







Research Article

Investigation of the Effectiveness of Tetracycline Antibiotic Removal from Aqueous Solutions by Photo-Fenton Process using Biosynthesized Silver Nanoparticles

Seyedeh Nastaran Asadzadeh¹ , Ali Pasban² , Mehdi Ghorbanian^{2,3} , Nima Firouzeh^{3*} 

¹ Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran and Scholar of Student Research Committee, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

² Assistant Professor of Environmental Health Engineering, School of Health North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran

³ Assistant Professor of Vector-borne Diseases Research Center, School of Health North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran

*Corresponding author: Nima Firouzeh, Vector-borne Diseases Research Center, School of Health North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran. E-mail: nimafirouzeh@gmail.com

DOI: [10.32592/nkums.15.2.50](https://doi.org/10.32592/nkums.15.2.50)

How to Cite this Article:

Asadzadeh SN, Pasban A, Ghorbanian M, Firouzeh N. Investigation of the Effectiveness of Tetracycline Antibiotic Removal from Aqueous Solutions by Photo-Fenton Process using Biosynthesized Silver Nanoparticles. J North Khorasan Univ Med Sci. 2023;15(2):50-60. DOI: 10.32592/nkums.15.2.50

Received: 13 Jul 2022

Accepted: 07 Feb 2023

Keywords:

Antibacterial properties

Photo-Fenton

Silver nanoparticles

Tetracycline

Abstract

Introduction: Tetracycline is an antibiotic that is widely used around the world. Advanced oxidation processes are used for the degradation of resistant organic pollutants in aqueous solutions due to their high oxidation potential. This study aimed to estimate the performance of the ultraviolet rays/hydrogen peroxide/silver nanoparticles (UV/Ag/H₂O₂) in removing tetracycline antibiotics.

Method: In this study, the degradation of tetracycline by the UV/Ag/H₂O₂ process was investigated under various conditions. The effects of different parameters, such as silver nanoparticles (1, 2, 4, and 6 mM), hydrogen peroxide concentration (10, 30, 50, 80, and 100 mM), pH (4, 7, and 10), and initial antibiotic concentration (15, 30, 45, and 60 mg/L) were investigated in the degradation of tetracycline. Finally, the antibacterial property of the synthesized nanoparticle was determined.

Results: Under optimal conditions, within 90 min, the efficiency of tetracycline removal reached above 85% following pseudo-first-order kinetics. The obtained optimum conditions were as follows: tetracycline concentration (15 mg/L), oxidant concentration (80 mM), silver catalyst concentration (4 mM), and pH equal to 4. The size and morphological properties of nanoparticles were assessed by TEM, which showed that particles had a spherical shape with a diameter of about 1-50nm. The biosynthesized nanoparticle had high antibacterial properties.

Conclusion: The results of this study showed that green synthesized silver nanoparticles with ultraviolet waves had great catalytic properties for oxidant activation and could also be used to inhibit and destroy resistant bacterial strains.



بررسی کارایی حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی توسط فرایند فتوفنتون با استفاده از نانوذرات نقره بیوسنتز شده

سیده نسترن اسدزاده^۱، علی پاسبان^۲، مهدی قربانیان^{۲،۳}، نیما فیروزه^{۳*}

^۱ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران، دانش‌آموخته کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

^۳ استادیار، مرکز تحقیقات بیماری‌های منتقله به‌وسیله ناقلین، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

* نویسنده مسئول: نیما فیروزه، مرکز تحقیقات بیماری‌های منتقله به‌وسیله ناقلین، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد،

ایران. ایمیل: nimafirouzeh@gmail.com

DOI: 10.32592/nkums.15.2.50

<p>چکیده</p> <p>مقدمه: تتراسایکلین آنتی‌بیوتیکی است که به‌طور گسترده در جهان استفاده می‌شود. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا برای تخریب آلاینده‌های آلی مقاوم در محلول‌های آبی کاربرد زیادی دارند. هدف این پژوهش تخمین عملکرد فرایند اشعه فرابنفش/پراکسید هیدروژن/نانوذرات نقره در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بود.</p> <p>روش کار: در این مطالعه، تخریب آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط پراکسید هیدروژن فعال‌شده با نانوذرات بیوسنتز شده نقره تحت تابش امواج فرابنفش در شرایط مختلف بررسی شد. اثر عوامل مختلف، مانند غلظت نانوذره نقره (۱، ۲، ۴، ۶ میلی‌مولار)، pH (۴، ۷ و ۱۰)، پراکسید هیدروژن (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار) و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر) در تخریب تتراسایکلین بررسی شد، در نهایت، خاصیت ضدباکتریایی نانوذره سنتز شده تعیین شد.</p> <p>یافته‌ها: تحت شرایط بهینه، طی ۹۰ دقیقه کارایی حذف تتراسایکلین با تبعیت از سینتیک شبه درجه اول به بیش از ۸۵ درصد رسید. شرایط بهینه مطلوب به‌دست‌آمده عبارت‌اند از: غلظت تتراسایکلین ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اکسیدان ۸۰ میلی‌مولار، غلظت کاتالیست نقره ۴ میلی‌مولار و pH برابر با ۴.</p> <p>اندازه و مورفولوژی نانوذرات نقره توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تعیین شد که شکل ذرات کروی و اندازه متوسط آن‌ها حدود ۱ تا ۵۰ نانومتر بود. نانوذره بیوسنتز شده خواص ضدباکتریایی بالایی دارد.</p> <p>نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذره‌های نقره سنتز شده همراه با امواج فرابنفش خاصیت کاتالیستی زیادی برای فعال‌سازی اکسیدان دارند و همچنین دارای خواص ضدباکتریایی هستند.</p>	<p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸</p>
<p>واژگان کلیدی:</p> <p>تتراسایکلین نانوذره نقره ضدباکتریایی فتوفنتون</p>	

مقدمه

یکی از مشکلاتی که امروزه نظام‌های سلامت با آن روبه‌رو هستند، تجویز و مصرف بی‌رویه داروها است. در این میان، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مقاومت میکروبی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱-۴]. آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به‌طور گسترده‌ای در پزشکی و دام‌پزشکی به‌منظور پیشگیری و درمان بیماری‌ها استفاده می‌شوند [۵-۸]. آنتی‌بیوتیک‌ها از مسیرهای مختلفی، مانند رواناب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه‌خانه‌های شهری و... وارد محیط‌های آبی می‌شوند [۹، ۱۰]. همچنین، آن‌ها اثرهای پایداری در محیط زیست دارند [۱۱]. نکته مهم درباره مصرف مواد دارویی این است که کمتر از ۱۰ درصد مواد دارویی در بدن تغییر شکل می‌یابند و بقیه که شامل ۹۰ درصد است، بدون هیچ تغییری از بدن انسان

دفع می‌شوند [۱۲]. تتراسایکلین‌ها (TCs) در بین آنتی‌بیوتیک‌ها، مصرف گسترده‌ای دارند. تتراسایکلین‌ها، از جمله اکسی‌تتراسایکلین (OTC)، تتراسایکلین (TC) و کلرتتراسایکلین (CTC) گروه وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌های استفاده‌شده در دامداری هستند [۱۳]. طبق گزارش‌ها، سالانه ۱۰۰،۰۰۰ تا ۲۰۰،۰۰۰ تن آنتی‌بیوتیک در پزشکی و دام‌پزشکی تولید می‌شود [۱۳]. به طوری که در ایالات متحده آمریکا، در سال ۱۹۹۰، مصرف سالیانه تتراسایکلین در خوک و طیور به ترتیب ۲/۳ و ۰/۶۳ میلیون کیلوگرم بود [۱۴]. یزدانبخش و همکاران (۲۰۱۲)، نشان دادند که آنتی‌بیوتیک‌ها تقریباً از نظر بیولوژیکی تجزیه‌ناپذیر هستند و گروه مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها

در آب های زیرزمینی، آب های سطحی، آب آشامیدنی و حتی خاک نیز یافت شده اند [۴]. مطالعه Chen و همکاران (۲۰۱۱)، نشان داد که غلظت تتراسایکلین در آب های سطحی و زیرزمینی ۰/۱۵، کودهای مایع ۴ و تالاب ها ۳ میکروگرم بر لیتر است [۱۳]. فرایندهای اصلی حذف آنتی بیوتیک ها از آب و فاضلاب شامل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه بیولوژیکی، شامل لجن فعال و فرایندهای غشایی، شامل میکرو فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون [۱۵] و فناوری های جداسازی با فشار بالا، مثل نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس است [۱۶]. کاربرد تبادل یون و فرایندهای غشایی غالباً مستلزم احیا و تعویض بستر و تصفیه پساب های شور تولیدی هستند؛ علاوه بر این، فرایندهای میکروبی به طور کلی آهسته هستند و در برخی از موارد، در مقایسه با کاهش شیمیایی ناقص هستند [۱۷].

به طور کلی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced: AOP Oxidation Process) یکی از فناوری های مؤثر و کارآمد برای تجزیه و حذف آلاینده های آلی خطرناک، مقاوم و تجزیه ناپذیر بیولوژیکی در محیط های آبی هستند. از بین این فرایندها، فرایندهای فتوکاتالیزتی، الکتروکاتالیزتی، ازن، پراکسید هیدروژن، واکنش های فنتون و فوتوفنتون برای حذف آلاینده ها از محیط آبی استفاده شده اند [۱۸-۲۰].

به تازگی، به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید رادیکال هیدروکسیل در حذف آلاینده های آلی مقاوم از محیط های آبی، به طور چشمگیری توجه شده است [۲۱]. مکانیسم اصلی این فرایندها بر اساس تولید رادیکال های هیدروکسیل (OH^\bullet) است. این رادیکال ها تقریباً قادرند اکثر ترکیبات آلی را با سرعت و به طور غیرگزینشی اکسید کنند. اکثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، مثل فنتون و $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ بر اساس H_2O_2 هستند که H_2O_2 می تواند همراه با حرارت، اشعه فرابنفش، فلزات واسطه و کاتالیزت ها (یون های فلزی واسطه مثل Fe^{2+} ، Ag^+ و...) فعال شود [۲۲]. به طور کلی، رادیکال هیدروکسیل توانایی تجزیه و اکسید کردن دامنه وسیعی از آلاینده های آلی را دارد. عمدتاً، رادیکال هیدروکسیل از طریق سه مکانیسم ربایش اتم هیدروژن، افزودن اتم هیدروژن و انتقال الکترون با ترکیبات آلی واکنش می دهد [۲۳].

معمولاً، یون های فلزی واسطه به عنوان کاتالیزت و فعال کننده های اکسیدان شیمیایی، به دلیل فراوانی آن ها در خاک، آب و رسوبات و ماهیت سازگاری آن ها با محیط زیست به کار می روند [۲۴].

یون نقره یکی از فلزات واسطه است که به عنوان کاتالیزت، از طریق انتقال الکترون، باعث تجزیه پراکسید هیدروژن می شود و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند [۲۵]. نانوذرات نقره ویژگی های منحصر به فردی دارند که دلیل این امر داشتن سطحی کارآمد برای خاصیت کاتالیزتی، داشتن اندازه مناسب، داشتن ساختار نوری و داشتن خواص کاتالیزوری و دهندگی الکترون است [۲۶]. به منظور سنتز این نانوذرات، از روش های متعددی استفاده شده است که معایبی دارند؛ مانند زمان بر بودن، هزینه ی بالا و ایجاد خطر بالقوه برای محیط زیست، از این رو،

به روشی با قیمت کم و بدون تولید مواد سمی و همچنین، بدون آسیب های زیست محیطی روبه افزایش نیاز است. یکی از روش های تولید نانوذرات تولید به روش زیستی (سبز) است. سنتز بیولوژیکی نانوذرات سنتز شده، نسبت به روش های شیمیایی متداول، مزایایی دارد؛ مانند مصرف انرژی کمتر و مصرف حلال شیمیایی کمتر. نانوذرات سنتز شده به مدت یک سال، در شرایط آزمایشگاهی و دمای ۲۸ درجه سانتی گراد، بدون هیچ گونه کاهشی در فعالیت آنتی باکتریایی، بسیار پایدار بودند [۲۷، ۲۸].

مزایای نانوذرات سنتز شده به روش بیولوژیکی عبارتند از: پایداری بسیار بالا، فعالیت ضدباکتریایی بالا و سریع، سازگاری با محیط زیست، مقاوم در برابر حرارت و گرما و صرفه جویی در هزینه تولید و نگهداری. [۲۹].

در سال های اخیر، به ترکیب فرایند امواج فرابنفش با اکسیدان همراه با کاتالیزورهای اکسید فلزی، به عنوان نوآوری و روش جایگزین بالقوه ای در تصفیه ترکیبات آلی خطرناک و مقاوم، به طور چشمگیری توجه شده است. بنابراین، هدف اصلی مطالعه حاضر سنتز سبز نانوذرات نقره و تعیین خواص آنتی باکتریال نانوذرات و بررسی کارایی فرایندهای تلفیقی فتو/پراکسید هیدروژن/نانوذره بیوسنتز شده نقره در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی است. این مطالعه با استفاده از پراکسید هیدروژن، به عنوان منبع رادیکال هیدروکسیل و استفاده از امواج فرابنفش و کاتیون های فلزی (نقره)، به عنوان فعال کننده در تجزیه و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی انجام شد.

روش کار

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در دمای اتاق (۲۳ تا ۲۶ درجه سانتی گراد) انجام گرفت. تمام آزمایش ها در راکتوری استوانه ای شکل (جنس استیل) به حجم یک لیتر و حاوی لامپ فرابنفش UV-C با قدرت ۱۶ وات بر روی ۳۰۰ میلی لیتر فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت های مختلف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد، با استفاده از رادیکال های تولیدی از فرایند امواج فرابنفش/هیدروژن پراکسید/نانوذرات بیوسنتز شده نقره انجام گرفت.

مواد شیمیایی لازم

در این مطالعه، تمام مواد شیمیایی درجه آزمایشگاهی داشتند و بدون هیچ گونه خالص سازی استفاده شدند. تمام محلول ها با آب دیونیزه تهیه شدند. هیدروکسید سدیم (NaOH)، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد (H_2O_2) و اسید هیدروکلریک ۹۸ درصد (HCl) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

آنتی بیوتیک تتراسایکلین [$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}$ (AR, 99%) از شرکت سیگما-آلد ریچ کشور انگلیس تهیه شد. تتراسایکلین دارای خواص شیمیایی با فرمول مولکولی TC، وزن مولکولی (۴۸۰/۹ گرم بر مول) و فرمول شیمیایی $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2\text{HCl}$ است [۱۴].

روش آزمایش

در این آزمایش تجربی، دوزهای مختلف نانوذره نقره به عنوان کاتالیست و سپس، مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان به سیستم اضافه شدند و pH محلول سریعاً با اسید هیدروکلریک و سود یک نرمال تنظیم شد، سپس، از محتویات راکتور که بر روی شیکر (SK-L180) Pro ساخت کمپانی DLAB چین) با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار دارد، در فواصل زمانی معین نمونه برداری شد. برای اندازه گیری تتراسایکلین از اسپکتروفتومتر UV (Shimadzu، ژاپن) در ۲۶۱ nm = نانومتر استفاده شد و به محض نمونه گیری، تجزیه و تحلیل شد. آزمایش‌ها دو بار تکرار شدند.

محلول ذخیره آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با غلظت (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) به صورت هفتگی تهیه و در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد، سپس، محلول‌های لازم با غلظت مدنظر، از محلول ذخیره موجود ساخته شد. بر اساس مطالعات، اثر نانوذره نقره (۱، ۲، ۴ و ۶ میلی‌مولار)، غلظت پراکسید هیدروژن (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار)، غلظت تتراسایکلین (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۴، ۷ و ۱۰) و در نهایت، میزان معدنی سازی در زمان تماس ۹۰ دقیقه بررسی شد. برای تعیین اثر رادیکال‌های موجود و فعال در فرایند از رادیکال خوارهای ترت‌بوتیل‌الکل و بنزوکینون با غلظت یک میلی‌مولار استفاده شد. داده‌ها از مراحل مختلف آزمایش به دست آمدند و نتایج با استفاده از نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۱۶ تجزیه و تحلیل شد. برای بازده حذف تتراسایکلین از فرمول ۱ استفاده شد.

$$\text{فرمول ۱: } (C_0 - C_e / C_0) * 100 = R$$

C_0 و C_e به ترتیب، غلظت نهایی و اولیه تتراسایکلین برحسب میلی‌گرم بر لیتر است [۱۳]. به منظور بررسی مدل سینتیکی، تجزیه تتراسایکلین تحت شرایط بهینه به دست آمد در محدوده زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه بررسی شد.

pH محلول توسط pH متر (Hanna Instruments، ژاپن) اندازه گیری شد.

سنتز و تعیین مشخصات نانوذرات بیوسنتز شده نقره

روش عصاره‌گیری

ابتدا ۱۰ گرم گلبرگ رز با استفاده از ترازوی حساس Keran and Gumby, D-72336) ساخت ژاپن) وزن شد و دو بار با آب استریل دیونیزه شسته شد تا گرد و غبار از سطح گلبرگ‌ها پاک شود و در ادامه، به ظروف ارلن حاوی ۱۰۰ سی سی آب در حال جوش یونیزه شده اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه جوشانده شدند و سپس، به آرامی، در دمای اتاق سرد شدند. در نهایت، نمونه صاف شد و گلبرگ‌ها دور ریخته شد و مایع رویی با استفاده از کاغذ واتمن شماره ۴۰ فیلتر شد تا ذرات نامحلول جدا شوند. از عصاره گلبرگ رز فیلتر شده برای سنتز نانوذرات نقره استفاده شد. به منظور سنتز نیز ابتدا ۱ میلی‌لیتر از محلول نیترات نقره با غلظت‌های مختلف (۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌مولار به ۲۵ میلی‌لیتر عصاره استخراج شده اضافه شد، سپس، روی همزن

مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه قرار داده شد. تغییر رنگ از کرم به قهوه‌ای و کدر شدن نشانه‌های اول ساخته شدن نانوذرات بودند. مخلوط واکنش (عصاره گیاه + نیترات نقره) در تاریکی و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات بیوسنتز شده نقره

به منظور بررسی سنتز نانوذرات، از دستگاه اسپکتروفتومتری مرئی فرابنفش (China, 2100-uv, Rayleigh) استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscop, TEM) ساخت آلمان برای مطالعه ساختارهای سطحی یا نزدیک به سطح نمونه استفاده شد، همچنین، در این مطالعه، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (ZEISS ساخت آلمان) و دستگاه (DLS Zetasizer M) ساخت انگلیس) برای مطالعه اندازه و مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. آنالیز XRD نانوذرات با پراش اشعه ایکس (PAN analytical، XPERTPRO و Holland) انجام شد [۳۰].

تعیین خواص ضدباکتریایی نانوذرات بیوسنتز شده نقره

برای بررسی اثر ضد میکروبی نانوذرات بیوسنتز شده از روش ماکرودیلوشن براث، طبق استاندارد مؤسسه استاندارد بالینی و آزمایشگاهی (CLSI)، استفاده شد [۳۱]. بدین منظور، سویه‌های میکروبی استاندارد / شریشا کلی (ATCC 11303)، سودوموناس آئروژینوزا (ATCC342)، استافیلوکوکوس اورئوس (ATCC 6538) و باسیلوس سرئوس (ATCC 12817) از سازمان پژوهش‌های علمی صنعتی ایران (IROST) تهیه شدند (جدول ۱).

جدول ۱: مشخصات سویه‌های میکروبی استاندارد استفاده شده در مطالعه

شماره	نام میکروب	شماره کلکسیون کشت های میکروبی نوع فارسی	طبقه‌بندی گرم
۱	باسیلوس سرئوس	۱۲۳۷	مثبت
۲	سودوموناس آئروژینوزا	۱۶۰۳	منفی
۳	اشریشیا کلی	۱۵۵۲	منفی
۴	استافیلوکوکوس اورئوس	۱۴۳۱	مثبت

ابتدا، برای تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (Minimum Inhibitory Concentration: MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC: Minimum Bacteriocidal Concentration) نانوذرات سنتز شده، ده لوله حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات سنتز شده (۰/۷۸، ۱/۵۶، ۳/۱۲، ۶/۲۵، ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) آماده شد. از کشت یک‌روزه سویه باکتریایی مدنظر در محیط کشت مولر هینتون آگار، سوسپانسیون سلولی با کدورت نیم مک‌فارلند تهیه شد، سپس، به هر لوله یک میلی‌لیتر سوسپانسیون اضافه شد و لوله‌ها در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انکوباسیون شدند. به عنوان کنترل مثبت، یک لوله تنها حاوی مولر هینتون و کشت باکتریایی انکوباسیون شد. برای کنترل منفی و اطمینان از استریل بودن روش کار

(کمتر از ۵۰ نانومتر) و از نظر شکل، یکنواخت بود (شکل ۲-ب). به منظور بررسی دقیق تر، اندازه ذرات توسط دستگاه DLS نیز تعیین شد. نتایج نشان داد که بیشترین پراکندگی بین ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است (شکل ۲-ج). پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات نقره چهار پیک جذبی در قله های ۳۸، ۴۴، ۶۴ و ۷۷ و به ترتیب با صفحات کریستالی ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ داشتند (شکل ۲-د). **تأثیر غلظت کاتالیست بر کارایی فرایند امواج فرابنفش / هیدروژن پراکسید / نانوذرات بیوسنتز شده نقره**

تأثیر غلظت های مختلف نانوذره نقره بر تخریب تتراسایکلین بررسی شد. همان طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می شود، افزایش غلظت نانوذره نقره بر بازده حذف تأثیر مثبت دارد. افزایش غلظت نانوذره نقره تا ۴ میلی مولار، باعث افزایش درخورد توجهی در بازده حذف تتراسایکلین می شود. در غلظت های بیشتر از ۴ میلی مولار، بازده حذف تتراسایکلین با شیب بسیار کمی افزایش می یابد؛ لذا غلظت بهینه ۴ میلی مولار انتخاب شد.

تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند امواج فرابنفش / هیدروژن پراکسید / نانوذرات نقره

شکل ۳ (ب) نمودار بازده حذف تتراسایکلین را در مقابل غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن نشان می دهد. همان طور که در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است، بازده حذف تتراسایکلین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن (از ۱۰ تا ۸۰ میلی مولار) افزایش می یابد و سپس، کاهش می یابد؛ لذا، غلظت ۸۰ میلی مولار به عنوان غلظت بهینه اکسیدان انتخاب شد.

تعیین تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر کارایی فرایند امواج فرابنفش / هیدروژن پراکسید / نانوذرات نقره

تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر بازده فرایند نیز بررسی شد. غلظت تتراسایکلین در چهار غلظت ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر در محلول متفاوت بود. همان طور که در شکل ۳ (ج) مشاهده می شود، با افزایش غلظت آلاینده، بازده حذف فرایند کاهش می یابد؛ لذا، غلظت ۱۵ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

استفاده شده در این مطالعه و استریل بودن سوسپانسیون نانوذرات سنتز شده، یک میلی لیتر از محیط مولر هینتون براث به داخل یک لوله و یک میلی لیتر از محیط مولر هینتون براث و نانوذرات سنتز شده با غلظت ۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر به لوله دیگری اضافه شد. بعد از ۲۴ ساعت انکوباسیون، لوله های حاوی محیط باکتریایی با تابش غیرمستقیم نور خورشید برای تست کدورت رشد باکتریایی مطالعه شدند. برای اطمینان از مرگ سلول های باکتریایی و تخمین MIC، ۱۰۰ میکرولیتر از لوله های بدون کدورت گرفته شد و بر روی محیط کشت مولر هینتون آگار رشد داده شد. میزان رشد باکتری ها در محیط کشت های حاوی غلظت های مختلف نانوذرات نقره بررسی شد. کمترین غلظتی از نانوذرات که از رشد باکتری جلوگیری کرد، به عنوان حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و کمترین غلظتی که تمام سلول های باکتریایی را از بین برد، به عنوان حداقل غلظت کشندگی (Minimum Bactericide concentration - MBC) محاسبه شد [۳۲]. تست ها با دو بار تکرار انجام شدند و نتایج این مطالعه با روش واریانس یک طرفه (ANOVA) توسط نرم افزار SPSS نسخه ۲۲ (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) تجزیه و تحلیل شدند.

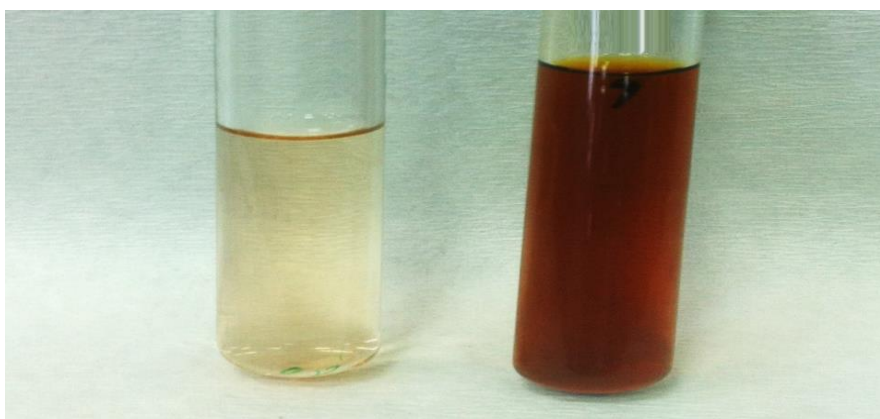
یافته ها

تعیین مشخصات نانوذرات بیوسنتز شده نقره

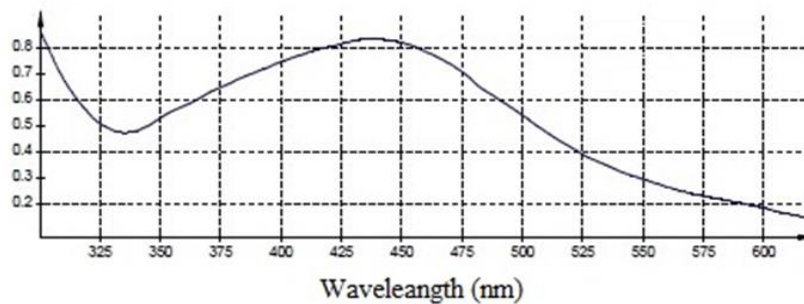
مشاهده تغییر رنگ مخلوط واکنش عصاره گلبرگ های رز از کرم روشن به قهوه ای مایل به قرمز، اولین نشانه وجود نانوذرات نقره در نمونه است (شکل ۱). تغییر رنگ مشاهده شده اولین علامت مشاهده پذیر با چشم غیرمسلح است که نشان دهنده کاهش یون های فلزی و تشکیل نانوذرات نقره در محیط است.

طیف سنجی Vis-UV روشی مهم برای تعیین حضور نانوذرات فلزی در محلول آبی است. در این طیف سنجی، نانوذرات نقره سنتز شده یک پیک قوی در ناحیه ۴۴۳ نانومتر نشان دادند که نشان دهنده سنتز نانوذرات است (شکل ۲-الف).

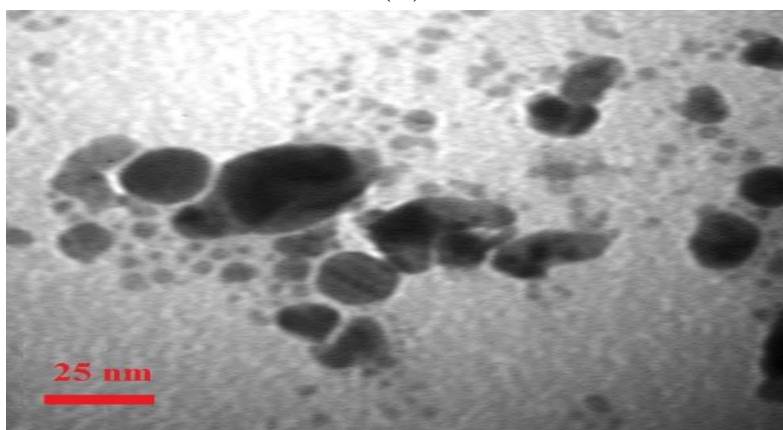
تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که اندازه نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از گلبرگ های رز در مقیاس نانو



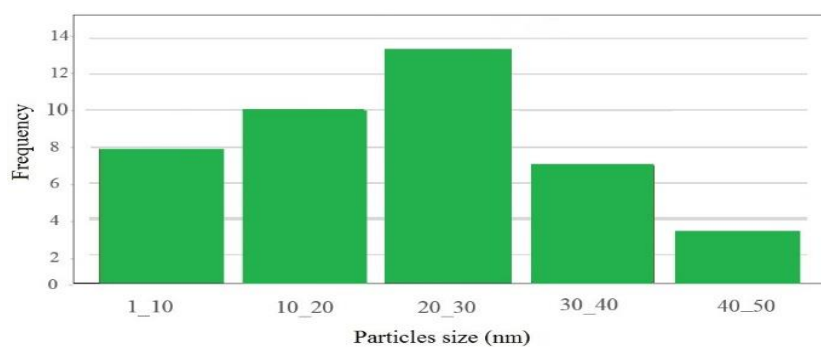
شکل ۱. تغییر رنگ مخلوط واکنش پس از بیوسنتز نانوذرات نقره



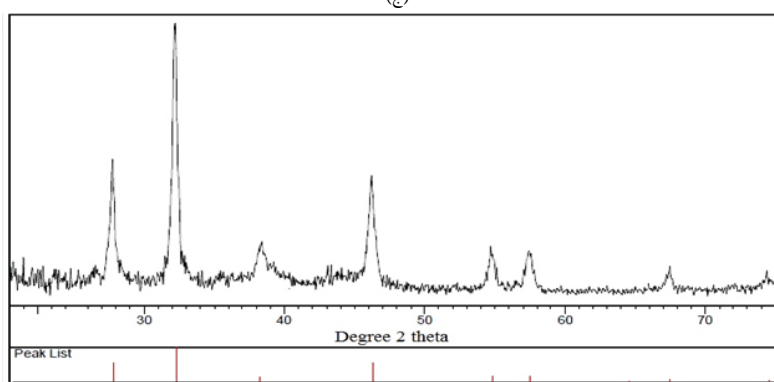
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۲. تعیین خصوصیات نانوذرات بیوسنتز شده نقره: (الف) طیف جذب UV-Vis; (ب) تصاویر TEM; (ج) تصاویر DLS; (د) الگوی پراش اشعه ایکس.

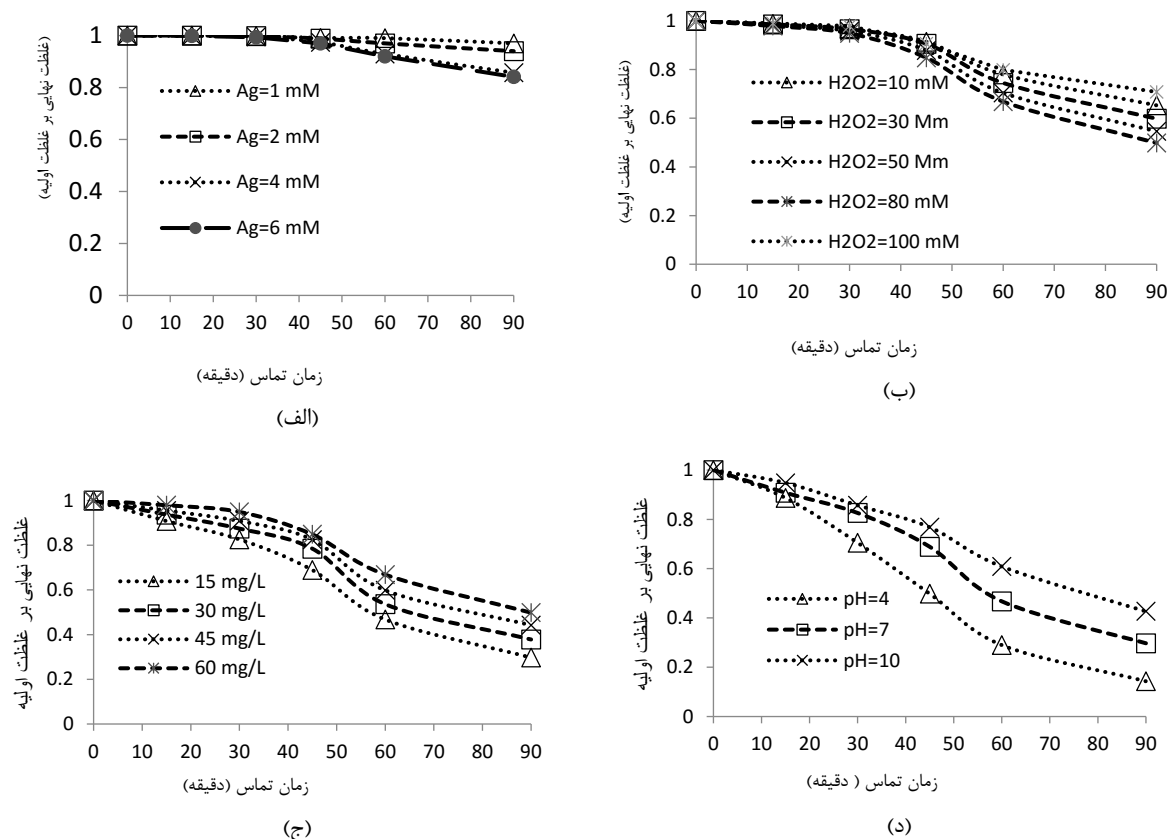
تأثیر pH بر کارایی فرایند امواج فرابنفش / هیدروژن پراکسید /

نانوذرات نقره

بررسی تأثیر pH محلول بر تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین در مقادیر pH اولیه ۴، ۷ و ۱۰ انجام شد. مقادیر pH با اسید هیدروکلریک و

سدیم هیدروکسید تنظیم شد.

همان طور که در شکل شماره ۳ (د) مشاهده می شود، نرخ تخریب تتراسایکلین با کاهش pH افزایش می یابد؛ لذا، pH برابر ۴ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل ۳. کارایی فرایند فوتوفنتون بر تخریب تتراسایکلین تحت تأثیر (الف) غلظت نانوذرات نقره، (ب) غلظت پراکسید هیدروژن، (ج) غلظت تتراسایکلین و (د) محلول pH

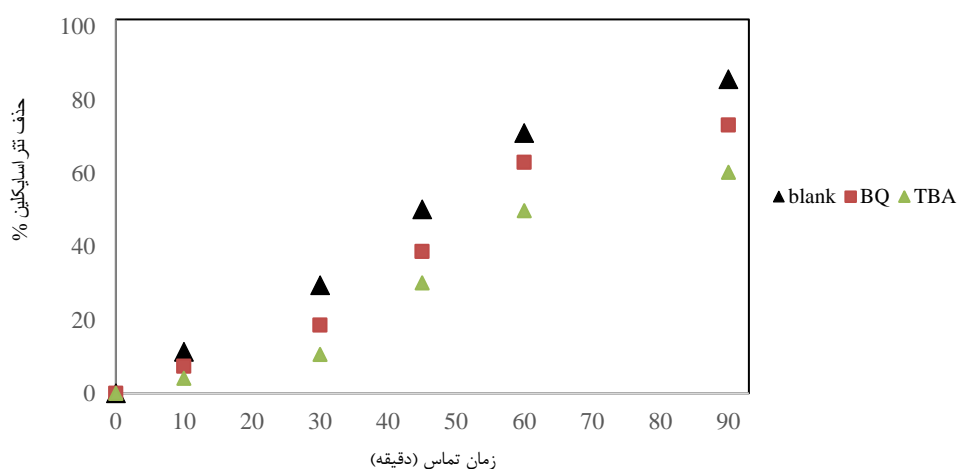
به ترتیب پس از پایان واکنش، ۶۰/۲۸ و ۷۳/۱۸ درصد بود (شکل ۴).

تعیین خواص آنتی باکتریال نانوذرات بیوسنتز شده نقره

نتایج حاصل تأثیر خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات بیوژنیک نقره را بر سویه های باکتری گرم منفی و گرم مثبت نشان می دهد.

بررسی اثر رادیکال خوارها بر بازده حذف تتراسایکلین

برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره از به دام انداز رادیکال ترت بوتیل الکل (TBA) و بنزوکینون (BQ) استفاده شد. کاهش بازده حذف تتراسایکلین توسط ترت بوتانول و بنزوکینون



شکل ۴. بررسی اثر رادیکال خوارها بر کارایی حذف تتراسایکلین در فرایند امواج فرابنفش/ پراکسید هیدروژن/ نانوذرات نقره تحت شرایط بهینه: غلظت پراکسید هیدروژن ۸۰ میلی مولار، غلظت تتراسایکلین ۱۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۴ میلی مولار و pH برابر با ۴

جدول ۲. نتایج تست‌های ضدباکتریایی نانوذرات نقره

سویه باکتری	حداقل غلظت بازدارندگی از رشد ($\mu\text{g/mL}$)	حداقل غلظت کشندگی ($\mu\text{g/mL}$)
اشریشیا کلاهی	۰/۱۲۵	۰/۵
استافیلوکوکوس اورئوس	۰/۰۶	۰/۲۵
باسیلوس سرئوس	۰/۰۶	۰/۲۵
سودوموناس آئرروژینوزا	۰/۱۲۵	۰/۵

بحث

تعیین مشخصات نانوذرات نقره

اکثر فرایندهای شیمیایی و فیزیکی که به طور معمول برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شوند، نیازمند استفاده از ترکیبات شیمیایی مضر برای محیط زیست و انسان هستند و همچنین، به استفاده از تجهیزات گران قیمت با مصرف انرژی بالا نیاز دارند. این روش‌ها ممکن است که خطرهای جبران‌ناپذیری برای سلامت انسان و محیط زیست داشته باشند [۲۹]. روش سنتز ارائه‌شده در این پژوهش با استفاده از گلبرگ‌های رز (منابع بیولوژیکی) بود که با توانایی بالا در تولید نانوذرات پایدار می‌تواند جایگزین روش‌های مضر شود.

تغییر رنگ مشاهده‌شده اولین علامت مشاهده‌پذیر با چشم غیرمسلح است که نشان دهنده سنتز نانوذرات است. اوج جذب در مخلوط نمونه، در محدوده ۴۴۵۰ نانومتر، نشان دهنده سنتز نانوذرات نقره است. پیک جذب مشاهده‌شده مربوط به ارتعاش پلاسمون سطحی (SPR) نانوذرات نقره است [۳۳].

صفحات کریستالی مشاهده‌شده وجود نانوبلورهای نقره را نشان می‌دهد که در ساختار FCC (مراکز سلولی کریستالی مکعبی) متبلور شده‌اند [۳۴].

تأثیر غلظت کاتالیز بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/

هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نانوذره نقره بر بازده حذف تأثیر مثبت دارد که این امر به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل توسط اثر فعال‌کنندگی نانوذره نقره است [۳۵]. در مطالعه اسلامی و همکاران، بر روی حذف تتراسایکلین که با استفاده از فرایند Ag/US/PS در غلظت‌های مختلف نقره (۱ تا ۶/۵ میلی‌مولار) انجام شد، غلظت بهینه ۳/۵ میلی‌مولار به دست آمد. افزودن نقره تا حد معینی، باعث افزایش فعال‌سازی پرسولفات و تولید رادیکال‌های سولفات و حذف بیشتر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین می‌شود و در مقادیر بیشتر از حد معین، نتیجه معکوس خواهد شد [۳۶].

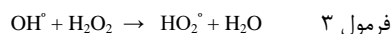
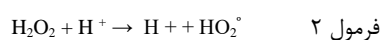
تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند امواج

فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر حضور کاتالیزورها، افزودن پراکسید هیدروژن به عنوان اکسیدان تولیدکننده رادیکال آزاد

هیدروکسیل، غالباً به افزایش نرخ کاتالیزتی منجر می‌شود. به منظور حفظ کارایی پراکسید هیدروژن اضافه‌شده، انتخاب غلظت اکسیدان متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. بازده حذف تتراسایکلین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا غلظت بهینه افزایش و سپس، کاهش می‌یابد؛ به عبارتی، پراکسید هیدروژن در مقادیر بالاتر از حد بهینه، نقش بازدارندگی تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل را دارد و سبب کاهش بازدهی حذف می‌شود (شکل ۳ ب).

این امر را می‌توان به واکنش اکسیدان بیش از حد با رادیکال هیدروکسیل مطابق با واکنش‌های معادله ۲ و ۳ و تشکیل رادیکال هیدروپراکسی نسبت داد که در مقایسه با رادیکال آزاد هیدروکسیل، قدرت اکسیدکنندگی ناچیزی دارد و دارای نقش رادیکال اسکاونجر است [۳۷، ۳۸].



در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، غلظت اکسیدان عامل مهمی است که بر تخریب مواد آلی تأثیر درخور توجهی می‌گذارد. در مطالعه کاکوندی که بر روی حذف تتراسایکلین انجام شد، افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۱ تا ۵ میلی‌مولار، باعث افزایش بازده حذف شد. حداکثر تخریب در غلظت ۵ میلی‌مولار به دست آمد [۳۹].

تعیین تأثیر غلظت اولیه تتراسایکلین بر کارایی فرایند امواج

فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

همان‌طور که در شکل ۳ (ج) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آلاینده، بازده حذف فرایند کاهش می‌یابد. از آنجایی که در شرایط ثابت، مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل ثابت باقی می‌ماند، با افزایش مقدار آلاینده در محیط، رادیکال موجود مصرف خواهد شد و بنابراین، با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرایند کاهش خواهد یافت [۴۰]. در غلظت‌های بالاتر تتراسایکلین، احتمال برخورد و واکنش بین مولکول‌های تتراسایکلین و رادیکال‌ها کاهش می‌یابد؛ علاوه بر این، محصولات میانی تشکیل‌شده توسط معدنی‌سازی تتراسایکلین با آلاینده‌های اصلی در واکنش با رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌کنند؛ بنابراین، بازده فرایند با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین کاهش می‌یابد [۴۱].

در غلظت‌های بالا نیز با افزایش آنتی‌بیوتیک، احتمال رقابت حد واسطه‌های تشکیل‌شده در اثر تجزیه با مولکول‌های اولیه وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حد واسطه‌های تولیدی (در غلظت‌های اولیه بالا) افزایش می‌یابد.

تأثیر pH بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/

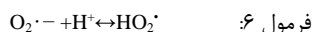
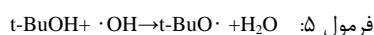
نانوذرات نقره

یکی از عوامل مهم و مؤثر در فرایندهای اکسیداسیون pH است؛ زیرا در اکسیداسیون ترکیبات آلی، به‌طور مستقیم و غیرمستقیم، اثر می‌گذارد؛ به عبارتی، مقادیر pH تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و کارایی

پیروی می کند [۴۷]. در مطالعه کاکاوندی و همکاران نیز تخریب تتراسایکلین توسط فرایند فتوفنتون از سینتیک شبه درجه اول پیروی کرد [۳۹].

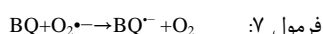
بررسی اثر رادیکال خوارها بر بازده حذف تتراسایکلین

ترت بوتونال از طریق واکنش با رادیکال هیدروکسیل، رادیکال هیدروپروکسی تولید می کند که این رادیکال نسبت به رادیکال هیدروکسیل، قدرت تخریب کنندگی کمتری دارد؛ برای همین باعث کاهش بازده حذف می شود (معادله ۵ و ۶) [۴۸].



به همین دلیل، این ترکیب در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان به دام انداز رادیکال برای تعیین نقش رادیکال هیدروکسیل به طور گسترده استفاده می شود. ترت بوتانول حلالیت بالا در آب و سرعت جذب پایین در کاتالیزورها دارد و به سرعت، با رادیکال های آزاد هیدروکسیل واکنش می دهد.

بنزوکینون (BQ) اسکالونجرهای رادیکال آنیون سوپراکسید $\text{O}_2^{\cdot-}$ هستند که از طریق انتقال سریع الکترون به تولید رادیکال های بنزوکینون منجر می شوند (معادله ۷) [۴۸].



کاهش بازده حذف تتراسایکلین در فرایند امواج فرابنفش/پراکسید هیدروژن/نانوذرات نقره به وسیله ترت بوتانول و بنزوکینون، حاکی از این است که رادیکال آزاد هیدروکسیل و سوپراکسید در این فرایند نقش مهمی در حذف تتراسایکلین دارد.

تعیین خواص آنتی باکتریال نانو ذرات بیوسنتز شده نقره

نتایج نشان داد که نانو ذرات سنتز شده اثر ضد باکتریایی بر باکتری های آزمایش شده دارد و حتی در غلظت کم، از رشد آن ها جلوگیری می کند، در حالی که عصاره گلبرگ رز هیچ اثر ضد باکتریایی نشان نداد، همچنین، باکتری های *استافیلوکوکوس اورئوس* و *باسیلوس سرئوس* نسبت به باکتری های *اشریشیا کلی* و *سودوموناس آئروژینوزا* حساسیت بیشتری به نانو ذرات نقره دارند. با توجه به این نتایج می توان بیان کرد که باکتری های *استافیلوکوکوس اورئوس* و *باسیلوس سرئوس* مقاومت کمتری را در مقابل نانو ذرات نقره نشان می دهند [۳۱]. مکانیسم مشخص و تعیین شده ای برای عملکرد این نانو ذرات در مقابل باکتری ها وجود ندارد. تاکنون، مکانیسم های متعددی برای این منظور پیشنهاد شده است که به صورت برهم کنش های فیزیکی، شیمیایی و فیزیکوشیمیایی بین نانو ذرات نقره و باکتری ها است. نانو ذره نقره پتانسیل غشایی پلاسما را ناپایدار می کند که نتیجه آن کاهش سطح آدنوزین تری فسفات درون سلول است. این عمل با هدف قرار دادن غشای سلول باکتری انجام می شود و مرگ باکتری را در پی دارد. نانو ذرت نقره با هدف قراردادن غشای خارجی باکتری منجر به آزاد شدن مولکول لیپوپلی ساکراید و پورین ها از غشای سیتوپلاسمی و

اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می دهد.

بازده حذف پایین در pH بالا می تواند به این دلیل باشد که خاصیت اکسید کنندگی پراکسید هیدروژن در pH قلیایی به شدت کاهش می یابد و به آب تبدیل می شود [۴۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط های اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیط های قلیایی خواهند داشت [۴۳].

همچنین، افزایش میزان حذف تتراسایکلین در شرایط اسیدی را می توان به این واقعیت نسبت داد که مولکول های تتراسایکلین واجد بار مثبت در شرایط اسیدی، در اینترفاز مایع حباب واجد بار منفی که در آن غلظت رادیکال های فعال و دما بالاتر است، تجمع می یابند و بنابراین، میزان حذف بالاتری اتفاق می افتد [۴۴].

میزان معدنی سازی حذف تتراسایکلین طی فرایند امواج فرابنفش / هیدروژن پراکسید / نانو ذرات نقره

میزان حذف (COD: Chemical Oxygen Demand) تحت شرایط بهینه، پس از پایان انجام واکنش سنجیده شد. نتایج حاصل از آنالیز COD نشان داد که در تصفیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از فرایند UV/H₂O₂/Ag NPs پس از پایان واکنش، میزان معدنی سازی در حدود ۶۷،۳۱ درصد بود.

نتایج حاصل از بررسی میزان حذف COD در شرایط بهینه، نشان داد که در مقایسه با بازده حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین، میزان حذف COD کمتر بود. در واقع، طی فرایند اکسیداسیون، بخشی از آنتی بیوتیک تتراسایکلین به طور کامل تجزیه نشد و با تبدیل شدن به محصولات واسطه آلی، موجب کاهش بازده حذف COD در مقایسه با بازده حذف آنتی بیوتیک شد؛ به عبارتی، مقداری از آنتی بیوتیک به طور کامل به ترکیبات معدنی مورد انتظار آب و دی اکسید کربن تجزیه نشد و در مقابل، به محصولات فرعی آلی تبدیل شد [۴۵، ۴۶].

هرچه میزان معدنی سازی آلاینده بیشتر باشد، میزان خطرهای زیست محیطی ناشی از تخلیه پساب کاهش می یابد.

مکانیسم تجزیه

سینتیک تجزیه تتراسایکلین از سینتیک شبه درجه یک پیروی می کند و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه است (معادله ۴). ملاک انتخاب مناسب ترین و مطابق ترین مدل، ضریب رگرسیون خطی در نظر گرفته شده است.

$$\text{فرمول ۴:} \quad \ln(C_t / C_0) = -kt$$

در این معادله، C_0 و C_t به ترتیب غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین را در زمان t و زمان صفر نشان می دهند و k ثابت سرعت واکنش (یک بر دقیقه) است. مطالعات دیگر که حذف تتراسایکلین را با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته بررسی کرده اند، به نتایج مشابهی دست یافتند. در مطالعه ای که اورتون و همکاران، در آن به بررسی حذف تتراسایکلین با استفاده از فرایند الکتروفنتون و الکتروشیمیایی پرداختند، دریافتند که تخریب تتراسایکلین از سینتیک شبه درجه اول

این فرایند برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها با ساختار مشابه یا افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها استفاده کرد؛ علاوه بر این، نانوذرات نقره سنتز شده به‌روش سنتز سبز، علاوه بر خاصیت فتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده، خاصیت ضدباکتریایی بالایی در غلظت‌های پایین دارند. این نانوذرات می‌توانند برای مهار و از بین بردن باکتری‌های گرم مثبت و منفی و دیگر سویه‌های مقاوم باکتری‌ها استفاده شوند.

سیاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان با کد ثبت IR.KMU.REC.1398.343 است که در سال ۱۳۹۸ تصویب شده است. بدین وسیله، از تمام افرادی که در این پژوهش همکاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع

نویسندگان تصریح می‌کنند که هیچ گونه تضاد منافی در پژوهش حاضر وجود ندارد.

در نهایت از بین رفتن باکتری می‌گردد [۳۳]، همچنین، نانونقره فقط به سطح غشای سلولی نمی‌چسبد، بلکه به درون سلول‌ها هم نفوذ می‌کند. نانونقره پس از نفوذ به داخل سلول باکتری، آنزیم‌های آن را غیرفعال می‌کند و با تولید هیدروژن پراکسید، باعث مرگ باکتری می‌شود، همچنین، نانوذرات نقره بعد از چسبیدن به سطح غشای سلولی، سیستم تنفسی را به‌صورت برهم‌کنش آنزیم با زنجیره تنفسی باکتری با * Ag تخریب می‌کنند [۳۵].

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که فناوری سازگار با محیط زیست اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر رادیکال هیدروکسیل برای حذف آلاینده‌های دارویی در محیط‌های آبی، متأثر از عوامل مختلفی مانند غلظت کاتالیزور (۴ میلی مولار)، غلظت اکسیدان پراکسید هیدروژن (۸۰ میلی مولار)، PH برابر با ۴، غلظت اولیه آلاینده ۱۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه است. این مطالعه نشان داد که فرایند مذکور قادر به تجزیه و تخریب آلاینده‌های مقاوم آلی، مانند آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی است و می‌توان از

References

- Gao F, Xu Z, Dai Y. Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: A comparative study of performance based on the preparation method. *Environ Sci Pollut Res*. 2021;**24**:101916.
- Balakrishnan A, Chinthala M, Polagani RK, Vo DV. Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review. *Environ Res*. 2023;**216**(3):114660. DOI: 10.1016/j.envres.2022.1146603 PMID: 36368373
- Guler UA, Sarioglu M. Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ Health Sci Eng*. 2014;**12**(1):79. DOI: 10.1186/2052-336X-12-79 PMID: 24936305
- Yazdanbakhsh AR, Manshori M, Sheikhmohammadi A, Sardar M. Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by fenton process in the removal of clarithromycin antibiotic COD. *Nanotechnol J Water Wastewater*. 2012;**23**(2):22-29.
- Saadati F, Keramati N, Ghazi MM. Influence of parameters on the photocatalytic degradation of tetracycline in wastewater: a review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2016;**46**(8):757-782. DOI: 10.1080/10643389.2016.1159093
- Mohammed AA, Kareem SL. Adsorption of tetracycline from wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles: Equilibrium, kinetic and isotherm studies. *Alexandria Eng J*. 2019;**58**(3):917-928. DOI: 10.1016/j.aej.2019.08.006
- Kurwadkar S, Sicking V, Lambert B, McFarland A, Mitchell F. Preliminary studies on occurrence of monensin antibiotic in Bosque River Watershed. *J Environ Sci*. 2013;**25**(2):268-273. DOI: 10.1016/s1001-0742(12)60041-2 PMID: 23596945
- Norvill ZN, Toledo-Cervantes A, Blanco S, Shilton A, Guileysse B, Muñoz R. Photodegradation and sorption govern tetracycline removal during wastewater treatment in algal ponds. *Bioresour Technol*. 2017;**232**:35-43. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.011
- Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *J Arak Univ Med. Sci*. 2012;**15**(7):19-29.
- Kitazono Y, Ihara I, Yoshida G, Toyoda K, Umetsu K. Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method. *J Hazard Mater*. 2012;**243**:112-116. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.009 PMID: 23131502
- Hadi M, Shokoohi R, Ebrahimzadeh Namvar A, Karimi M, Solaimany Aminabad M. Antibiotic resistance of isolated bacteria from urban and hospital wastewaters in Hamadan City. *J Environ Sci Health*. 2011;**4**(1):105-114.
- Shao S, Wu X. Microbial degradation of tetracycline in the aquatic environment: a review. *Crit Rev Biotechnol*. 2020;**40**(7):1010-1018. DOI: 10.1080/07388551.2020.1805585 PMID: 32777939
- Chen H, Luo H, Lan Y, Dong T, Hu B, Wang Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *J Hazard Mater*. 2011;**192**(1):44-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.089
- Wang L, Ben W, Li Y, Liu C, Qiang Z. Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone. *Chemosphere*. 2018;**206**:184-191. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.180 PMID: 29751244
- Liu Z, Zhu M, Zhao L, Deng C, Ma J, Wang Z, et al. Aqueous tetracycline degradation by coal-based carbon electrocatalytic filtration membrane: effect of nano antimony-doped tin dioxide coating. *Chem Eng J*. 2017;**314**:59-68. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.093
- Košutić K, Dolar D, Ašperger D, Kunst B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. *Sep Purif Technol*. 2007;**53**(3):244-249. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.07.015
- Zhang G, Sui X, Xu Y, Jiao Y, Chang JS, Lee DJ. Efficient removal of tetracycline using U-type continuous-flow bioelectrochemical system without ion exchange membrane or cathodic catalyst. *Bioresour Technol*. 2022;**346**:126677. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.126677 PMID: 34999189
- Oluwole AO, Omotola EO, Olatunji OS. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC Chem*. 2020;**14**(1):1-29. DOI: 10.1186/s13065-020-00714-1 PMID: 33106789
- Yi XH, Wang TY, Chu HY, Gao Y, Wang CC, Li YJ, et al. Effective elimination of tetracycline antibiotics via photoactivated SR-

- AOP over vivianite: A new application approach of phosphorus recovery product from WWTP. *Chem Eng J*. 2022;**449**:137784.
20. Shao F, Wang Y, Mao Y, Shao T, Shang J. Degradation of tetracycline in water by biochar supported nanosized iron activated persulfate. *Chemosphere*. 2020;**261**:127844. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2020.127844](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127844) PMID: [33113647](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33113647/)
 21. Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater*. 2010;**179**(1-3):552-558. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.03.039](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039) PMID: [20371151](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20371151/)
 22. Guo W, Su S, Yi C, Ma Z. Degradation of antibiotics amoxicillin by Co3O4-catalyzed peroxymonosulfate system. *Environ Prog Sustainable Energy*. 2013;**32**(2):193-197. DOI: [10.1002/ep.10633](https://doi.org/10.1002/ep.10633)
 23. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem Eng J*. 2013;**224**:10-16. DOI: [10.1016/j.cej.2012.11.007](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.007)
 24. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol*. 2012;**84**:147-152. DOI: [10.1016/j.seppur.2011.06.023](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.023)
 25. Kumar A, Sharma G, Naushad M, Ahmadi T, Vess RC, Stadler FJ. Highly visible active Ag2CrO4/Ag/BiFeO3@ RGO nano-junction for photoreduction of CO2 and photocatalytic removal of ciprofloxacin and bromate ions: The triggering effect of Ag and RGO. *Chem Eng J*. 2019;**370**:148-165. DOI: [10.1016/j.cej.2019.03.196](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.196)
 26. Wang J, Svoboda L, Němečková Z, Sgarzi M, Henych J, Licciardello N, et al. Enhanced visible-light photodegradation of fluoroquinolone-based antibiotics and E. coli growth inhibition using Ag-TiO2 nanoparticles. *RSC Adv*. 2021;**11**(23):13980-13991.
 27. Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci*. 2009;**145**(1-2):83-96. DOI: [10.1016/j.cis.2008.09.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002) PMID: [18945421](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18945421/)
 28. Varghese Alex K, Tamil Pavai P, Rugmini R, Shiva Prasad M, Kamakshi K, Sekhar KC. Green synthesized Ag nanoparticles for bio-sensing and Photocatalytic applications. *ACS Omega*. 2020;**5**(22):13123-13129. DOI: [10.1021/acsomega.0c01136](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01136) PMID: [32548498](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32548498/)
 29. Sohrabnezhad S, Rassa M, Seifi A. Green synthesis of Ag nanoparticles in montmorillonite. *Mater Lett*. 2016;**168**:28-30. DOI: [10.1016/j.matlet.2016.01.025](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.025)
 30. Verma S, Abirami S, Mahalakshmi V. Anticancer and antibacterial activity of silver nanoparticles biosynthesized by Penicillium spp. and its synergistic effect with antibiotics. *J Microbiol Biotechnol Res*. 2013;**3**(3):54-571.
 31. Hamelian M, Zangeneh MM, Amisama A, Varmira K, Veisi H. Green synthesis of silver nanoparticles using Thymus kotschyanus extract and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects. *Appl Organomet Chem*. 2018;**32**(9):e4458. DOI: [10.1002/aoc.4458](https://doi.org/10.1002/aoc.4458)
 32. Parashar UK, Kumar V, Bera T, Saxena PS, Nath G, Srivastava SK, et al. Study of mechanism of enhanced antibacterial activity by green synthesis of silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 2011;**22**(41):415104. DOI: [10.1088/0957-4484/22/41/415104](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/41/415104) PMID: [21918296](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21918296/)
 33. Bose D, Chatterjee S. Biogenic synthesis of silver nanoparticles using guava (Psidium guajava) leaf extract and its antibacterial activity against Pseudomonas aeruginosa. *Appl Nanosci*. 2016;**6**(6):895-901. DOI: [10.1007/s13204-015-0496-5](https://doi.org/10.1007/s13204-015-0496-5)
 34. Veisi H, Kaviani M, Hekmati M, Hemmati S. Biosynthesis of the silver nanoparticles on the graphene oxide's surface using Pistacia atlantica leaves extract and its antibacterial activity against some human pathogens. *Polyhedron*. 2019;**161**:338-345. DOI: [10.1016/j.poly.2019.01.034](https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.034)
 35. Nasab NK, Sabouri Z, Ghazal S, Darroudi M. Green-based synthesis of mixed-phase silver nanoparticles as an effective photocatalyst and investigation of their antibacterial properties. *J Mol Struct*. 2020;**1203**:127411. DOI: [10.1016/j.molstruc.2019.127411](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127411)
 36. Eslami A, Bahrami H, Asadi A, Alinejad A. Enhanced sonochemical degradation of tetracycline by sulfate radicals. *Water Sci Technol*. 2016;**73**(6):1293-1300. DOI: [10.2166/wst.2015.607](https://doi.org/10.2166/wst.2015.607) PMID: [27003069](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27003069/)
 37. Ghaffari Y, Mahvi A, Alimohammadi M, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Kazemiza L. Evaluation of Fenton process efficiency in removal of tetracycline from synthetic wastewater. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2017;**27**(147):291-305.
 38. Yamal-Turbay E, Jaén E, Graells M, Pérez-Moya M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *J Photochem Photobiol*. 2017;**27**(147):291-305. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2013.05.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.05.008)
 39. Kakavandi B, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Azizi M, Mirzaei A, Azari A. Application of Fe3O4@ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. *J Photochem Photobiol*. 2016;**314**:178-188. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2015.08.008](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.08.008)
 40. Lindberg R, Jarnheimer PÅ, Olsen B, Johansson M, Tysklind M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere*. 2004;**57**(10):1479-1488. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2004.09.015](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.015) PMID: [15519392](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15519392/)
 41. Rivas F, Gimeno O, Borallho T. Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments. *Chem Eng J*. 2012;**192**:326-333. DOI: [10.1016/j.cej.2012.03.055](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.055)
 42. Lau AH, Lam NP, Piscitelli SC, Wilkes L, Danziger LH. Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives. *Clin Pharmacokinet*. 1992;**23**(5):328-364. DOI: [10.2165/00003088-199223050-00002](https://doi.org/10.2165/00003088-199223050-00002) PMID: [1478003](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1478003/)
 43. Salama F, El-Abasawi N, El-Olemy A, Hasan M, Kamel M. Application of high-performance thin-layer chromatographic method for simultaneous determination of co-formulated ofloxacin and racecadotril in their oral dosage form. *J Adv Pharm Res*. 2020;**4**(1):25-32. DOI: [10.21608/APRH.2020.68925](https://doi.org/10.21608/APRH.2020.68925)
 44. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Ghanbarain M, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicol Environ Chem*. 2013;**95**(10):1680-1689.
 45. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*. 2010;**78**(5):533-540. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2009.11.024](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.024) PMID: [20022625](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20022625/)
 46. Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *J Photochem Photobiol A*. 2007;**187**(1):33-39. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2006.09.009](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.09.009)
 47. Oturan N, Wu J, Zhang H, Sharma VK, Oturan MA. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. *Appl Catal B Environ*. 2013;**140**:92-97. DOI: [10.1016/j.apcatb.2013.03.035](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.035)
 48. Monteagudo JM, Durán A, San Martín I, Carnicer A. Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. *Appl Catal B Environ*. 2011;**106**(1-2):242-249. DOI: [10.1016/j.apcatb.2011.02.020](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.020)