Journal of North Khorasan University of Medical Sciences No 58, Volume 15, Issue 2



Research Article

How to Cite this 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 Firouzeh³

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

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	Abstract
Accepted: 07 Feb 2023	Introduction: Tetracycline is an antibiotic that is widely used around the world.
Keywords: Antibacterial properties Photo-Fenton Silver nanoparticles Tetracycline	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 nanonarticle 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
	activation and could also be used to minibil and destroy resistant bacterial strains.



مقاله پژوهشی

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

سیده نسترن اسدزاده 🔍، علی پاسبان 🍽، مهدی قربانیان۲۰۳، نیما فیروزه 🕷

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

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

۳استادیار، 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

چکیدہ	تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲
مقدمه : تتراسایکلین آنتیبیوتیکی است که بهطور گسترده در جهان استفاده میشود. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بهدلیل	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۸
پتانسیل اکسیداسیون بالا برای تخریب آلایندههای آلی مقاوم در محلولهای آبی کاربرد زیادی دارند. هدف این پژوهش تخمین	
عملكرد فرايند اشعه فرابنفش/ پراكسيدهيدروژن/نانوذرات نقره در حذف آنتي بيوتيك تتراسايكلين بود.	واژگان کلیدی:
روش کار : در این مطالعه، تخریب آنتیبیوتیک تتراسایکلین توسط پراکسیدهیدروژن فعال،شده با نانوذرات بیوسنتزشده نقره تحت	تتراسايكلين
تاب و تابش امواج فرابنفش در شرایط مختلف بررسی شد. اثر عوامل مختلف، مانند غلظت نانوذره نقره (۱، ۲، ۴ و ۶ میلیمولار)، PH (۴، ۷	نانوذرہ نقرہ ضدیاکت یاد
و ۱۰)، پراکسیدهیدروژن (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلیمولار) و غلظت اولیه آنتیبیوتیک (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ میلیگرم بر لیتر) در	صاب تىريايى فتوفنتون
تخریب تتراسایکلین بررسی شد، در نهایت، خاصیت ضدباکتریایی نانوذره سنتزشده تعیین شد.	
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.	
اندازه و مورفولوژی نانوذرات نقره توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تعیین شد که شکل ذرات کروی و اندازه متوسط آن ها حدود	
۱ تا ۵۰ نانومتر بود. نانوذره بیوسنتزشده خواص ضدباکتریایی بالایی دارد.	
نتیجهگیری : نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرههای نقره سنتز سبزشده همراه با امواج فرابنفش خاصیت کاتالیستی زیادی برای	
فعالسازی اکسیدان دارند و همچنین دارای خواص ضدباکتریایی هستند.	

DOI: 10.32592/nkums.15.2.50

مقدمه

یکی از مشکلاتی که امروزه نظام های سلامت با آن روبهرو هستند، تجویز و مصرف بی رویه داروها است. در این میان، آنتیبیوتیکها به دلیل مقاومت میکروبی، از اهمیت ویژهای برخوردارند [۱-۴]. آنتیبیوتیک ها ازجمله مواد دارویی هستند که به طور گسترده ای 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 می شوند [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 می یابند و بقیه که شامل ۹۰ درصد است، بدون هیچ تغییری از بدن انسان

دفع میشوند [۱۲].

تتراسایکلین ها (TCs) در بین آنتیبیوتیکها، مصرف گسترده ای دارند. تتراسایکلین ها، ازجمله اکسیتتراسایکلین (OTC)، تتراسایکلین(TC) و کلرتتراسایکلین (CTC) گروه وسیعی از آنتیبیوتیک های 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 ۲/۳۰ میلیون کیلوگرم بود [۱۴].

یزدانبخش و همکاران (۲۰۱۲)، نشان دادند که آنتیبیوتیک ها تقریباً از نظر بیولوژیکی تجزیهناپذیر هستند و گروه مختلف آنتیبیوتیک ها

Copyright © 2023 The Author(s); Published by Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. This is an open access article, distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses /by-nc/4.0/) which permits others to copy and redistribute material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

در آب های زیرزمینی، آب های سطحی، آب آشامیدنی و حتی خاک نیز یافت شدهاند[۴]. مطالعه Chen و همکاران (۲۰۱۱)، نشان داد که غلظت تتراسایکلین در آب های سطحی و زیرزمینی ۲۰۱۵، 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 میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون [۱۵] و فناوری های 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 كلى، فرايندهاى اكسيداسيون پيشرفته (AOP: Advanced) Oxidation Process) یکی از فناوریهای مؤثر و کارآمد برای تجزیه و حذف آلاینده های آلی خطرناک، مقاوم و تجزیهناپذیر بیولوژیکی در محیط های آبی هستند. از بین این فرایندها، فرایندهای فتوکاتالیستی، الكتروكواگولاسيون، ازن، پراكسيدهيدروژن، واكنش هاى فنتون و فوتوفنتون برای حذف آلاینده ها از محیط آبی استفاده شدهاند [۱۸-۲۰]. بهتازگی، 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 توليد راديكال هاي هيدروكسيل (OH) است. اين راديكال ها تقريباً قادرند اكثر تركيبات آلى را با سرعت و بهطور غير گزينشى اكسيد كنند. اكثر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، مثل فنتون و UV/H2O2 بر اساس فلزات، اشعه فرابنفش، فلزات H_2O_2 هستند که H_2O_2 می تواند همراه با حرارت، اشعه فرابنفش، فلزات واسطه و کاتالیست ها (یون های فلزی واسطه مثل Fe²⁺ ،Fe⁴ و...) فعال شود [۲۲]. به طور کلی، رادیکال هیدروکسیل توانایی تجزیه و اکسید کردن دامنه وسیعی از آلایندههای آلی را دارد. عمدتاً، رادیکال هيدروكسيل از طريق سه مكانيسم ربايش اتم هيدروژن، افزودن اتم هيدروژن و انتقال الكترون با تركيبات آلى واكنش مي دهد [٢٣].

معمولاً، یون های فلزی واسطه به عنوان کاتالیست 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 بهعنوان کاتالیست، از طریق انتقال الکترون، باعث تجزیه پراکسیدهیدروژن میشود و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند [۲۵]. نانوذرات نقره ویژگیهای منحصربه فردی دارند که دلیل این امر داشتن سطحی کارآمد برای خاصیت کاتالیستی، 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، هزینهی بالا و ایجاد خطر بالقوه برای محیط زیست، از این رو،

به روشی با قیمت کم و بدون تولید مواد سمی و همچنین، بدون آسیبهای زیستمحیطی روبهافزایش نیاز است. یکی از روش های تولید نانوذرات تولید بهروش زیستی (سبز) است. سنتز بیولوژیکی نانوذرات سنتزشده، نسبت به روش های شیمیایی متداول، مزایایی دارد؛ مانند مصرف انرژی کمتر و مصرف حلال شیمیایی کمتر. نانوذرات سنتزشده 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 سنتزشده به روش بیولوژیکی عبارتاند 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 سالهای اخیر، به ترکیب فرایند امواج فرابنفش با اکسیدان همراه با کاتالیزورهای اکسید فلزی، بهعنوان نوآوری و روش جایگزین بالقومای در تصفیه ترکیبات آلی خطرناک و مقاوم، بهطور چشمگیری توجه شده است. بنابراین، هدف اصلی مطالعه حاضر سنتز سبز نانوذرات نقره و تعیین خواص آنتیباکتریال نانوذرات و بررسی کارایی فرایندهای تلفیقی فتو/ پراکسیدهیدروژن/ نانوذره بیوسنتزشده نقره در حذف آنتیبیوتیک تراسایکلین از محیطهای آبی است. این مطالعه با استفاده از پراکسیدهیدروژن، بهعنوان منبع رادیکال هیدروکسیل و استفاده از امواج فرابنفش و کاتیون های فلزی (نقره)، بهعنوان فعال کننده در تجزیه و حذف آنتیبیوتیک 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 آزمایشها در رآکتوری استوانهای شکل (جنس استیل) به حجم یک لیتر و حاوی لامپ فرابنفش UV-U با قدرت ۱۶ وات بر روی ۳۰۰ میلی لیتر فاضلاب سنتتیک حاوی غلظتهای مختلف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد، با استفاده از رادیکال های تولیدی از فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات بیوسنتزشده نقره انجام گرفت.

مواد شيميايي 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)، پراکسیدهیدروژن ۳۰ درصد (H2O2) و اسید هیدروکلریک ۹۸ درصد (HCI) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

آنتیبیوتیک تتراسایکلین [(C22H25N2O8Cl (AR, 99%]) از شرکت سیگما-آلدریچ کشور انگلیس تهیه شد. تتراسایکلین دارای خواص شیمیایی با فرمول مولکولی TC، وزن مولکولی (۴۸۰/۹ گرم بر مول) و فرمول شیمیایی C22H24O8N2.HCl است[۱۴].

روش آزمایش

در این آزمایش تجربی، دوزهای مختلف نانوذره نقره بهعنوان کاتالیست و سپس، مقادیر مختلف پراکسیدهیدروژن بهعنوان اکسیدان به سیستم اضافه شدند و Hq محلول سریعاً با اسید هیدروکلریک و سود یک نرمال SK-L180 بند، سپس، از محتویات رآکتور که بر روی شیکر (-SK-L180 wro ساخت کمپانی DLAB چین) با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار دارد، در فواصل زمانی معین نمونه برداری شد. برای اندازه گیری Amax ۲۶۱ زا اسپکتروفتومتر UU (Shimadzu، ژاپن) در ۲۶۱ شد. = نانومتر استفاده شد و به محض نمونه گیری، تجزیهوتحلیل شد. آزمایشها دو بار تکرار شدند.

محلول ذخیره آنتی بیوتیک تتراسایکلین با غلظت (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) به صورت هفتگی تهیه و در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد، سپس، محلول های لازم با غلظت مدنظر، از محلول ذخیره موجود ساخته شد. بر اساس مطالعات، اثر نانوذره نقره (۱، ۲، ۴ و ۶ میلی مولار)، غلظت پراکسیدهیدروژن (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی مولار)، غلظت تتراسایکلین (۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ میلی گرم برلیتر)، pH (۴، ۷ و ۱۰) و در نهایت، میزان معدنی سازی در زمان تماس ۹۰ دقیقه بررسی شد. برای تعیین اثر رادیکال های موجود و فعال در فرایند از رادیکال خوارهای ترت بوتیل الکل و بنزوکینون با غلظت یک میلی مولار استفاده شد. داده ها از مراحل مختلف آزمایش به دست آمدند و نتایج با استفاده از نرمافزار Excel نشخه ۲۰۱۶ تجزیه و تحلیل شد. برای بازده حذف تتراسایکلین از فرمول ۱ استفاده شد.

 $(C_0-C_e / C_0) * 100 = R$.۱ فرمول

C_e و C_b بهترتیب، غلظت نهایی و اولیه تتراسایکلین برحسب میلی گرم بر لیتر است [<u>۱۳]</u>. بهمنظور 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 بیوسنتزشده نقره

روش عصارهگیری

ابتدا ۱۰ گرم گلبرگ رز با استفاده از ترازوی حساس Keran and ابتدا ۱۰ گرم گلبرگ رز با استفاده از ترازوی حساس Gumby, D-72336) دیونیزه شسته شد تا گرد و غبار از سطح گلبرگ ها پاک شود و در ادامه، به ظروف ارلن حاوی ۱۰۰ سی سی آب در حال جوش یونیزه شده اضافه شد. نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه جوشانده شدند و سپس، به آرامی، در دمای اتاق سرد شدند. در نهایت، نمونه صاف شد و گلبرگ ها 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 میلی لیتر از محلول نیترات نقره با غلظتهای مختلف ۱۰، ۱، ۳، ۵ و ۱۰ میلی مولار به ۲۵ میلی لیتر عصاره استخراج شده اضافه شد، سپس، روی همون

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

بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات بیوسنتزشده نقره بهمنظور 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 (Xrasizer M ساخت انگلیس) برای مطالعه اندازه و مورفولوژی نانوذرات استفاده شد. آنسالیزCRN ماهایزدات با پراش اشعه ایکس (Holland and PAN)

تعيين خواص ضدباكتريايي نانوذرات بيوسنتزشده نقره

برای بررسی اثر ضدمیکروبی نانوذرات بیوسنتزشده از روش ماکرودیلوشن براث، طبق استاندارد مؤسسه استاندارد بالینی و آزمایشگاهی (CLSI)، استفاده شد [۳۱]. بدین منظور، سویه های میکروبی استاندارد *اشریشیا کلی* (ATCC 11303)، *سودوموناس أئروژینوزا* (ATCC 3423)، *استافیلوکوکوس اورئوس* (ATCC 6538) و *باسیلوس سرئوس*(RTCC 12817) از سازمان پژوهشهای علمی صنعتی ایران (IROST) تهیه شدند (جدول ۱).

جدول ۱: مشخصات سویه های میکروبی استاندارد استفاده شده در مطالعه

طبقەبندى گرم	شماره کلکسیون کشت های میکروبی نوع فارسی	نام میکروب	شماره
مثبت	1777	باسيلوس سرئوس	۱
منفى	18.2	سودوموناس آئروژينوزا	۲
منفى	1007	اشریشیا کلی	٣
مثبت	۱۴۳۱	استافيلوكوكوس اورئوس	۴

ابتدا، برای تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (Minimum Inhibitory) MBC: Minimum) و حداقل غلظت کشندگی (MIC :Concenteration (Bacteriocidal Concenteration) نانوذرات سنتزشده، ده لوله حاوی غلظت های مختلف نانوذرات سنتزشده (۲/۸، ۲/۱۶، ۲/۱۳، ۶/۲۵ ۸/۱۲، ۲۵، ۲۵، ۲۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر) آماده شد. از کشت یکروزه سویه باکتریایی مدنظر در محیط کشت مولرهینتون آگار، سوسپانسیون سلولی با کدورت نیم مکفارلند تهیه شد، سپس، به هر لوله یک میلی لیتر سوسپانسیون اضافه شد و لولهها در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد بهمدت ۲۴ ساعت انکوباسیون شدند. بهعنوان کنترل مثبت، یک لوله تنها حاوی مولرهینتون و کشت باکتریایی انکوباسیون شد. برای کنترل منفی و اطمینان از استریل بودن روش کار

استفادهشده در این مطالعه و استریل بودن سوسپانسیون نانوذرات سنتزشده، یک میلی لیتر از محیط مولر هینتون براث به داخل یک لوله و یک میلیلیتر از محیط مولرهینتون براث و نانوذرات سنتزشده با غلظت ۱/۵ میکروگرم بر میلیلیتر به لوله دیگری اضافه شد. بعد از ۲۴ ساعت انکوباسیون، لولههای حاوی محیط باکتریایی با تابش غیرمستقیم نورخورشید برای تست کدورت رشد باکتریایی مطالعه شدند. برای اطمینان از مرگ سلولهای باکتریایی و تخمین MIC، ۱۰۰ میکرولیتر از لولههای بدون کدورت گرفته شد و بر روی محیط کشت مولرهینتون 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، بهعنوان حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و کمترین غلظتی که تمام سلول های باکتریایی را از بین برد، به عنوان حداقل غلظت کشندگی (Minimum Bactriocide concentration - MBC) محاسبه شد [۳۲]. تست ها با دو بار تکرار انجام شدند و نتایج این مطالعه با روش واریانس یکطرفه(ANOVA) توسط نرمافزار SPSS Inc., Chicago, IL, USA)۲۲ نسخه SPSS تجزيەوتحليل شدند.

يافتهها

تعيين مشخصات نانوذرات بيوسنتزشده 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 مشاهدهشده اولین علامت مشاهده پذیر با چشم غیرمسلح است که نشان دهنده کاهش یونهای فلزی و تشکیل نانوذرات نقره در محیط است.

طیفسنجی Vis-UV روشی مهم برای تعیین حضور نانوذرات فلزی در محلول آبی است. در این طیفسنجی، نانوذرات نقره سنتزشده 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 سنتزشده با استفاده از گلبرگهای رز در مقیاس نانو

(کمتر از ۵۰ نانومتر) و از نظر شکل، یکنواخت بود (شکل ۲-ب). بهمنظور بررسی دقیقتر، 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 قلههای ۳۸، ۴۴، ۴۴ و ۷۷ و بهترتیب با صفحات کریستالی ۱۱۱، در قلههای ۲۸، ۴۴، ۴۴ و ۷۷ و بهترتیب با صفحات کریستالی ۱۱۱ در قلههای ۲۰۰ داشتند (شکل ۲-د). تأثیر غلظت کاتالیست بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات بیوسنتزشده نقره

تأثیر غلظتهای 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 درخور توجهی در بازده حذف تتراسایکلین می شود. در غلظتهای بیشتر از ۴ میلی مولار، بازده حذف تتراسایکلین با شیب بسیار کمی افزایش می بابد؛ لذا غلظت بهینه ۴ میلی مولار انتخاب شد.

تأثیرغلظت پراکسیدهیدروژن بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

شکل ۳ (ب) نمودار بازده حذف تتراسایکلین را در مقابل غلظتهای مختلف پراکسیدهیدروژن نشان میدهد. همان طور که در شکل۳ (ب) نشان داده شده است، بازده حذف تتراسایکلین با افزایش غلظت پراکسیدهیدروژن (از ۱۰ تا ۸۰ میلیمولار) افزایش مییابد و سپس، کاهش مییابد؛ لذا، غلظت ۸۰ میلیمولار بهعنوان غلظت بهینه اکسیدان انتخاب شد.

تعیین تأثیر غلطت 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، ۲۰، 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 بهعنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



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





شكل۲. تعيين خصوصيات نانوذرات بيوسنتزشده نقره: (الف) طيف جذب UV-Vis؛ (ب) تصاوير TEM؛ (ج) تصاوير \$ULS؛ (د) الكوى پراش اشعه ايكس.

تأثیرpH بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

بررسی تأثیر pH محلول بر تخریب آنتیبیوتیک تتراسایکلین در مقادیر pH اولیه ۴، ۷ و ۱۰ انجام شد. مقادیر pH با اسیدهیدروکلریک و

سديمهيدروكسيد تنظيم 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 فتوفنتون بر تخریب تتراسایکلین تحت تأثیر (الف) غلظت نانوذرات نقره، (ب) غلظت پراکسیدهیدروژن، (چ) غلظت تتراسایکلین و (د) محلول pH

بررسى اثر راديكال خوارها بر بازده حذف تتراسا يكلين برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره از بهدامانداز رادیکال ترتبوتيل الكل (TBA) و بنزوكينون (BQ) استفاده شد.

كاهش بازده حذف تتراسايكلين توسط ترتبوتانول و بنزوكينون

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

تعيين خواص آنتى باكتريال نانوذرات بيوسنتزشده نقره نتایج حاصل تأثیر خاصیت آنتیباکتریال نانوذرات بیوژنیک نقره را بر سویههای باکتری گرم منفی و گرم مثبت نشان میدهد.



شکل ۴. بررسی اثر رادیکالخوارها بر کارایی حذف تتراسایکلین در فرایند امواج فرابنفش/ پراکسیدهیدروژن/ نانوذرات نقره تحت شرایط بهینه: غلظت پراکسیدهیدروژن ۸۰ میلیمولار، غلظت تتراسایکلین ۱۵ میلیگرم بر لیتر، غلظت کاتالیست ۴ میلیمولار و pH برابر با ۴

جدول۲. نتایج تستهای ضدباکتریایی نانوذرات نقره

حداقل غلظت کشندگی (µg/mL))	حداقل غلظت بازدارندگی از رشد (µg/mL)	سویه باکتری
• /۵	٠/١٢۵	اشریشیا کلای
• /۲۵	• • ۶	استافیلو وکوس اورئوس
٠/٢۵	•/•۶	باسیلوس سرئوس
•/۵	۰/۱۲۵	سودوموناس آئروژينوزا

بحث

تعيين 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 روش ها ممکن است که خطرهای جبران انپذیری برای سلامت انسان و محیط زیست داشته باشند [۲۹]. روش سنتز ارائهشده در این پژوهش با استفاده از گلبرگ های رز (منابع بیولوژیکی) بود که با توانایی بالا در تولید نانوذرات پایدار میتواند جایگزین روش های مضر شود.

تغییر رنگ مشاهده شده اولین علامت مشاهده پذیر 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 مشاهده شده 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 شده اند [۳۴]. تأثیر غلظت کاتالیست بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

همان طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می شود، افزایش غلظت نانوذره نقره بر بازده حذف تأثیر مثبت دارد که این امر به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل توسط اثر فعال کنندگی 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 میلی مولار) انجام شد، غلظت بهینه ۳/۵ میلی مولار به دست آمد. افزودن نقره تا حد معینی، باعث افزایش فعال سازی پر سولفات و تولید رادیکال های سولفات و حذف بیشتر آنتی بیوتیک تتراسایکلین می شود و در مقادیر بیشتر از حد معین، نتیجه معکوس خواهد شد [۳۶].

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

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر حضور کاتالیستها، افزودن پراکسیدهیدروژن بهعنوان اکسیدان تولیدکننده رادیکال آزاد

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

این امر را میتوان به واکنش اکسیدان بیش از حد با رادیکال هیدروکسیل مطابق با واکنش های 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].

> $H_2O_2 + H^+ \rightarrow H^+ + HO_2^\circ$ ۲ فرمول ۲ $OH^\circ + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\circ + H_2O$ ۴ فرمول ۳

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، غلظت اکسیدان عامل مهمی است که بر تخریب مواد آلی تأثیر درخور توجهی می گذارد. در مطالعه کاکاوندی 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 غلطت اولیه تتراسایکلین بر کارایی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات نقره

همان طور که در شکل ۳ (ج) مشاهده می شود، با افزایش غلظت آلاینده، بازده حذف فرایند کاهش می یابد. از آنجایی که در شرایط ثابت، مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل ثابت باقی می ماند، با افزایش مقدار آلاینده در محیط، رادیکال موجود مصرف خواهد شد و بنابراین، با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرایند کاهش خواهد یافت [۴۰].

. در غلظت های بالاتر تتراسایکلین، احتمال برخورد و واکنش بین مولکول های تتراسایکلین و رادیکال ها کاهش می یابد؛ علاوه بر این، محصولات میانی تشکیلشده توسط معدنی سازی تتراسایکلین با آلاینده های اصلی در واکنش با رادیکال هیدروکسیل رقابت میکنند؛ بنابراین، بازده فرایند با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین کاهش می یابد [۴۱].

در غلظت های بالا نیز با افزایش آنتیبیوتیک، احتمال رقابت حد واسطه های تشکیلشده در اثر تجزیه با مولکول های اولیه وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حد واسطه های تولیدی (در غلظت های اولیه بالا) افزایش می یابد.

تأثیرpH 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 می گذارد؛ بهعبارتی، مقادیرpH تولید رادیکالهای هیدروکسیل و کارایی

اكسيداسيون را تحت تأثير قرار مىدهد.

بازده حذف پایین در pH بالا میتواند به این دلیل باشد که خاصیت اکسیدکنندگی پراکسیدهیدروژن در pH قلیایی بهشدت کاهش مییابد و به آب تبدیل میشود [۴۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیطهای اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیطهای قلیایی خواهند داشت [۴۲].

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 رادیکالهای فعال و دما بالاتر است، تجمع می یابند و بنابراین، میزان حذف بالاتری اتفاق می افتد [۴۴].

میزان معدنیسازی حذف تتراسایکلین طی فرایند امواج فرابنفش/ هیدروژن پراکسید/ نانوذرات 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 NPsپس 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 اکسیدکرین تجزیه نشد و در مقابل، به محصولات فرعی آلی تبدیل شد [۴۵، ۴۶].

هرچه میزان معدنیسازی آلاینده بیشتر باشد، میزان خطرهای زیستمحیطی ناشی از تخلیه پساب کاهش مییابد.

مكانيسم تجزيه

سینتیک تجزیه تتراسایکلین از سینتیک شبه درجه یک پیروی میکند 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.

فرمول ۴: Ln (C_t / C₀)= _kt

در این معادله، $C_0 e^{C_0}$ بهترتیب غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین را در زمان 1 و زمان صفر نشان می دهند و k ثابت سرعت واکنش (یک بر دقیقه) است. مطالعات دیگر که حذف تتراسایکیلن را با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته بررسی کردهاند، به نتایج مشابهی دست یافتند. در مطالعهای 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

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

بررسى اثر راديكالخوارها بر بازده حذف تتراسا يكلين

ترت بوتونال از طریق واکنش با رادیکال هیدروکسیل، رادیکال هیدروپروکسی تولید میکند 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].

t-BuOH+ \cdot OH \rightarrow t-BuO \cdot +H₂O \therefore فرمول ۵: \bullet

به همین دلیل، این ترکیب در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بهعنوان بهدامانداز رادیکال برای تعیین نقش رادیکال هیدروکسیل بهطور گسترده استفاده میشود. ترتبوتانول حلالیت بالا در آب و سرعت جذب پایین در کاتالیستها دارد و بهسرعت، با رادیکالهای آزاد هیدروکسیل واکنش میدهد.

بنزوکینون (BQ) اسکاونجرهای رادیکال آنیون سوپراکسید ⁻ O₂ هستند که از طریق انتقال سریع الکترون به تولید

رادیکال های بنزوکینون منجر میشوند (معادله۷) [۴۸].

$BQ+O_2\bullet-\rightarrow BQ^{\bullet-}+O_2$:۷ فرمول ۲

کاهش بازده حذف تتراسایکلین در فرایند امواج فرابنفش/ پراکسیدهیدروژن/ نانوذرات نقره بهوسیله ترتبوتانول و بنزوکینون، حاکی از این است که رادیکال آزاد هیدروکسیل و سوپراکسید در این فرایند نقش مهمی در حذف تتراسایکلین دارد.

تعيين خواص آنتىباكتريال نانوذرات بيوسنتزشده نقره

نتایج نشان داد که نانوذرات سنتزشده اثر ضدباکتریایی بر باکتری های آزمایششده دارد و حتی در غلظت کم، از رشد آن ها جلوگیری می کند، درحالی که عصاره گلبرگ رز هیچ اثر ضدباکتریایی نشان نداد، همچنین، باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سرئوس نسبت به باکتریهای *اشریشیاکلی* و سودوموناس آئروژینوزا، حساسیت بیشتری به نانوذرات نقره دارند. با توجه به این نتایج می توان بیان کرد که باکتری های *استافیلوکوکوس اورئوس و باسیلوس سرئوس* مقاومت کمتری را در مقابل نانوذرات نقره نشان میدهند [۳۱]. مکانیسم مشخص و تعیین شده ای برای عملکرد این نانوذرات در مقابل باکتری ها وجود ندارد. تاکنون، مکانیسم های متعددی برای این منظور پیشنهاد شده است که بهصورت برهم کنشهای فیزیکی، شیمیایی و فیزیکوشیمیایی بین نانوذرات نقره و باکتری ها است. نانوذره 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. نانوذرت نقره با هدف قراردادن غشای خارجی باکتری منجر به آزاد شدن مولکول لیپوپلی ساکارید و پورین ها از غشای سیتوپلاسمی و

درنهایت از بین رفتن باکتری می گردد [۳۳]، همچنین، نانونقره فقط به سطح غشای سلولی نمی چسبد، بلکه به درون سلول ها هم نفوذ می کند. نانونقره پس از نفوذ به داخل سلول باکتری، آنزیم های آن را غیرفعال میکند و با تولید هیدروژنپراکسید، باعث مرگ باکتری می شود، همچنین، نانوذرات نقره بعد از چسبیدن به سطح غشای سلولی، سیستم تنفسی را بهصورت برهمکنش آنزیم با زنجیره تنفسی باکتری با ⁺ Rgتخریب می کنند [۲۵].

نتيجهگيري

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 پراکسیدهیدروژن (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 آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیطهای آبی است و میتوان از

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-

این فرایند برای حذف آنتیبیوتیکها با ساختار مشابه یا افزایش زیست تخریب پذیری آن ها استفاده کرد؛ علاوه بر این، نانوذرات نقره سنتزشده بهروش سنتز سبز، علاوه بر خاصیت فتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده، خاصیت ضدباکتریایی بالایی در غلظت های پایین دارند. این نانوذرات می توانند برای مهار و از بین بردن باکتریهای گرم مثبت و منفی و دیگر سویههای مقاوم باکتریها استفاده شوند.

سپاسگزاری

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 می شود.

تعارض منافع

نویسندگان تصریح می کنند که هیچ گونه تضاد منافعی در پژوهش حاضر وجود ندارد.

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 form 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, Guieysse 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

AOP over vivianite: A new application approach of phosphorus recovery product from WWTP. *Chem Eng J.* 2022;**449**:137784.

- 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 PMID: 33113647
- 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 PMID: 20371151
- 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
- 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
- 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
- Kumar A, Sharma G, Naushad M, Ahamad T, Veses 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
- Wang J, Svoboda L, Němečková Z, Sgarzi M, Henych J, Licciardello N, et al. Enhanced visible-light photodegradation of fluoroquinolonebased antibiotics and E. coli growth inhibition using Ag–TiO 2 nanoparticles. *RSC Adv.* 2021;**11**(23):13980-13991.
- 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 PMID:18945421
- 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 PMID: 32548498
- 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
- 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.
- 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
- 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 PMID: 21918296
- 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
- Veisi H, Kavian 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

- 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
- 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 PMID: 27003069
- 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.
- 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
- 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
- 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 PMID: 15519392
- 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
- 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 PMID: 1478003
- 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
- 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.
- 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 PMID: 20022625
- 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
- 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
- Monteagudo JM, Durán A, San Martin 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: 10.3390/w11020205