

دراسة تفكيك بعض المضادات الحيوية في المياه العادمة باستخدام تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية «الجزء السابع»

ديمة شحادة و محمد شهير هاشم و فرانسوا قره بيت

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإبداع 2011/05/29

قبل للنشر في 2011/08/22

الملخص

تشكل المستحضرات الصيدلانية وبشكل خاص المضادات الحيوية، مشكلة بيئية جديدة فقد أدى ازدياد استخدامها إلى ازدياد تراكيزها في المياه العادمة، والتي تبدي مقاومة عالية للتحلل البيولوجي في الأوساط المائية. لذلك تعد تقانات الأكسدة المتقدمة إحدى الطرائق المقترحة لمعالجة المياه العادمة. درس التفكك الضوئي الحفزي بوجود أكسيد التيتانيوم لكل من المضادات الحيوية الآتية: الأمبيسيلين (Amp)، والأموكسيسيلين (Amx)، والسيفوتاكسيم (Cef)، والأوفلوكساسين (Ofi). كما قورن بين الخواص الامتزازية للمضادات الحيوية المدروسة والحركية الكيميائية للتفاعل، ووجد أنه من المرتبة الأولى من أجل المركبات المدروسة جميعها. وقد لوحظ أن النسبة المئوية للتحطيم في تفاعل التفكك الضوئي الحفزي للمضادات الحيوية المدروسة تخضع للترتيب الآتي: Amp < Amx < Cef < Ofi. وبينت النتائج انخفاضاً في قيمة الـ TOC بنسبة 82.5% وقيمة الـ COD بنسبة 48.43%. كما أن إضافة الماء الأكسجيني بتركيز 20mM أدت إلى إزدياد ملحوظ في النسبة المئوية للتحطيم لتصل إلى 99%.

الكلمات المفتاحية: مضادات حيوية، تحطيم، الحفز الضوئي، معالجة المياه

العادمة، COD, TOC, TiO₂.

Photocatalytic degradation of some antibiotics in wastewater

«Part 7»

D. Chehada; M. Ch. Hashem and F.Karabet,

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 29/05/2011

Accepted 22/08/2011

ABSTRACT

The growing use of pharmaceutical products, such as the antibiotics, is becoming a new environmental problem. Besides their High concentrations which reach wastewater treatment plants (WWTP), showed that these substances are quite resistant to biodegradation. A possible treatment by Advanced Oxidation Processes has to be investigated .

The photocatalytic degradation of the following antibiotics; Ampicillin (Amp), Amoxicillin (Amx), Cefotaxime (Cef), and Ofloxacin (OfI), in aqueous solution was investigated by using titanium dioxide (TiO₂) P25 Degussa. A comparison of the adsorption properties and the kinetics of reaction has been studied. The Photodegradation of these antibiotics demonstrated pseudo- first-order kinetics. Our results indicated that the photocatalytic degradation of these antibiotics were in the order of: OfI > Cef > Amx > Amp. However, the mineralization reached 82.5% in term of TOC, and (48.43%) in term of COD. The removal efficiency increased up to 99% when H₂O₂ was added up to 20mM.

Key words: Antibiotics, Degradation, Photocatalytic, Wastewater treatment, TOC, COD, TiO₂.

المقدمة

تعرف المستحضرات الصيدلانية (PhACs) بأنها مركبات كيميائية تستخدم في علاج الأمراض والوقاية منها وتشخيصها، فتحافظ على الصحة الفيزيائية والعقلية للإنسان والحيوان على حد سواء [1]. وتشكل هذه المستحضرات في وقتنا الحاضر تهديداً للإنسان والبيئة، حيث يتزايد وجودها في الأوساط المائية [2،4] ولو بتركيزات منخفضة التي هي من مرتبة (ppm)، وذلك نتيجة ازدياد إنتاجها الناجم عن الاستهلاك المفرط لها دون إجراء أي معالجة تذكر قبل إلقائها، إذ تخرج إلى مياه الصرف الصحي مع البول والبراز فضلاً عن المخلفات الصناعية لمعامل الأدوية. كما يزداد أثرها الملوثة للبيئة لدى وجود مزيج من هذه المواد مع نواتج استقلابه [3،5]. فقد أكدت الدراسات مؤخراً إدراج هذه المستحضرات بوصفها ملوثة، كونها تشكل خطراً على المياه الجوفية والمياه السطحية مسببة بذلك آثاراً ضارة في الحياة البرية والمائية [4،5]، ونذكر من هذه المواد على سبيل المثال: مضادات الالتهاب غير الستيروئيدية — خافضات الحرارة — مضادات الاكتئاب — المدرات البولية — المضادات الحيوية وأيضاً مضادات القرحة التي ينتج عن استقلابها مركبات جديدة تعدُّ بدورها ملوثة للبيئة، أمَّا المضادات الحيوية فتخرج مع البول بتركيز قليلة، كما تخرج نواتج استقلابها إمَّا مع البول أو مع البراز [8،10].

تعدُّ الطرائق التقليدية في معالجة مياه الصرف الصحي غير فعَّالة في إزالة الأثر الملوثة للمركبات الدوائية بسبب مقاومة بعضها أو منتجات استقلابها للتحلل البيولوجي [1،27]. كما أن ترسيب الملوثات العضوية، أو امتزازها على الفحم الفعال أو غيره من المواد المازة، سوف ينتقل بالمشكلة من شكل إلى آخر؛ يتمثل في صعوبة التخلص من الراسب الناتج أو تجديد المادة المازة [6،12]. وبعيداً عن الطرائق التقليدية في المعالجة اختيرت تقانات الأكسدة المتقدمة (Advanced Oxidation Processes AOPs) التي تلقى اهتماماً واسعاً في هذه الأيام، بوصفها إحدى الطرائق المرشحة لحل مثل هذه المشكلة [3،33] فقد بيَّنت الدراسات أن لها فعالية كبيرة في التخلص من العديد من الملوثات العضوية مثل الأصبغة والمبيدات والمركبات العطرية عامة [17، 19، 26]. تعتمد تقانات الأكسدة المتقدمة جميعها على توليد كواشف فعالة جداً أهمها جذور الهيدروكسيل OH[•] التي تقوم بأكسدة الملوثات العضوية بأنواعها المختلفة وبسرعة عالية [14،18]. ويلخص الجدول (1) هذه التقانات.

تتميز كل من طريقتي: الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل والأكسدة الضوئية المتجانسة بواسطة تفاعل الفوتوفيتون بقابلية أكثر للتطبيق من الناحية العملية؛ وذلك لأن أشعة الشمس قادرة على تزويدهما بالطاقة اللازمة [40]. لذلك وقع اختيارنا على تقانة الأكسدة الضوئية الحفزية اللامتجانسة بوجود أنصاف النواقل نظراً إلى ما يتمتع به TiO₂ من ثباتية عالية وعدم سمية والذي يعدُّ من أفضل أنصاف النواقل لهذه العملية [30].

الجدول (1) تقانات الأكسدة المتقدمة

H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺ (photo assisted Fenton)	(كاشف الفوتوفينتون)
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	(كاشف الفنتون)
Ozone/UV(also applicable in the gas phase)	(مطبقة أيضا في الطور الغازي)
Ozone/H ₂ O ₂	
Ozone /UV/H ₂ O ₂	
Ozone/TiO ₂ /Electron-beam irradiation	(التشعيع بالقذف بحزمة إلكترونية)
Ozone/TiO ₂ /H ₂ O ₂	
Ozone + electron-beam irradiation	(التشعيع بالقذف بحزمة إلكترونية)
Ozone/ultrasonics	(الأمواج فوق صوتية)
H ₂ O ₂ /UV-TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV	

مواد البحث و طرائقه

استخدمت المضادات الحيوية الآتية:

أموكسيسيلين Amoxicillin.3H₂O (Amx)، أمبيسيلين الصوديوم Ampicillin Sodium (Amp)، سيفوتاكسيم الصوديوم Cefotaxime Sodium (Cef)، أوفلوكساسين Ofloxacin (Ofi) جميعها من شركة HARBIN PHARMACEUTICAL GROUP CO.LTD ويبيّن الشكل (1) الصيغ الكيميائية للمضادات الحيوية المدروسة.

Ofloxacin (Ofi)	Cefotaxime sodium (Cef)
Ampicillin sodium(Amp)	Amoxicillin (Amx)

الشكل (1) الصيغ الكيميائية للمضادات الحيوية المدروسة

استعملت المضادات الحيوية المذكورة آنفاً دون تنقية. كما استخدم الماء الأكسجيني (35% W/W) من شركة Fluka. ويضبط pH الوسط باستخدام HCl (0.1N) أو NaOH (0.1N) بواسطة جهاز Sartorius. ويستخدم جهاز HAMILTON لتقطير الماء

المستخدم في تحضير المحاليل. استخدمنا ثنائي أكسيد التيتانيوم P25 Titanium Dioxide Degussa الحاوي على 70% من الشكل anatase وفقاً للشركة الصانعة [21]. تأخذ الجسيمات البدائية في المسحوق الجاف تقريباً شكلاً كروياً يبلغ قطرها بحدود 20nm، وأجري عليها قياساً لمساحة السطح النوعي بواسطة امتراز N_2 عند الدرجة 77k على جهاز Gemini 2375 V5 Instrument ID 1476، بلغت مساحة السطح النوعي $48.3m^2 g^{-1}$ ، وهذه النتيجة تتفق مع النتائج العالمية [24].

طريقة العمل

تعالج الصفيحة الزجاجية قبل ترسيب المحلول المعلق عليها بالرمل للحصول على سطح خشن مما يزيد من التصاق الحفاز على سطحها فضلاً عن زيادة سطح التماس مع المحلول، ثم تغسل بالماء المقطر وتعالج ثانية بمحلول قلوي من NaOH وذلك بهدف زيادة مجموعات OH^- الحرة على سطح الصفيحة الزجاجية. يحضر محلول معلق من ثنائي أكسيد التيتانيوم في الماء المقطر بتركيز 7.5g/l، وتعديل قيمة الحموضة لهذا المحلول إلى pH= 3. يحرك المحلول المعلق باستمرار باستخدام جهاز تحريك بالأموح فوق الصوتية، يصب حجم محدد بدقة من المحلول المعلق على الصفيحة الزجاجية، ثم تتحرك الصفيحة الزجاجية لتجف في درجة حرارة الغرفة، ثم تدخل الصفيحة الزجاجية إلى فرن مبرمج حرارياً للتجفيف عند الدرجة $100^\circ C$ مدة ساعة والمعالجة الحرارية عند الدرجة $450^\circ C$ مدة 4 ساعات. يحدث خلال المعالجة الحرارية تفاعل بين مجموعة OH^- من طبقة الحفاز السطحية والداعم الزجاجي ينتج عنه خسارة جزيء ماء وتتشكل جسور أكسجينية، وهكذا تزداد درجة التصاق الحفاز على الصفيحة الزجاجية [23].

استخدم لهذا الغرض جهاز من تصميم وطني يتسع داخله للصفيحة الزجاجية المرسب عليها TiO_2 (شكل 2) يدور 0.6 l من محلول المضاد الحيوي داخل الجهاز باستمرار بواسطة مضخة إعادة تدوير، ويتدفق بحرية فوق سطح الحفاز، ويحرك في حوالة زجاجية سعة 0.2l، ويحصل من خلال الحوالة توازن مع الهواء، ويبلغ تدفق المضخة $0.4lmin^{-1}$. يجري تشعيع الحفاز الضوئي بواسطة مصباح Hitachi 15W UV مصدر إشعاعات بطول موجة 360nm، ويوضع المصباح موازياً لسطح الحفاز. ويحدد متوسط التدفق الضوئي فوق الحفاز بقرابة $2 \times 10^{-3} E_{min^{-1}m^{-2}}$ [20].

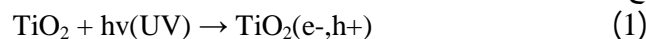
جرى قياس تركيز المضاد الحيوي في كل من الامتراز والتحطيم بأخذ عينة صغيرة من جهاز التفاعل وقياسها باستخدام جهاز الطيف المرئي وفوق البنفسجي من نوع Jasco طراز 7800. وذلك بقياس شدة الامتصاص عند طول الموجة الأعظمي، ويحسب التركيز بالإسقاط على منحنى معياري. ويحدد كل من المتطلب الكيميائي للأكسجين Chemical Oxygen Demand (COD)، ومحتوى الكربون العضوي الكلي (Total Organic Carbon (TOC)، باستخدام جهاز من نوع Hach طراز DR5000.



الشكل (2) الجهاز المستخدم في دراسة تفكيك المضادات الحيوية.

التفاعلات الحاصلة وفقاً للمراجع

عند تشعيع سطح حفاز TiO_2 بإشعاع يتمتع بطاقة تساوي (3.2 eV) أو أكبر منها، تنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل مكونة ثنائية (إلكترون - ثقب) على هذا السطح [31,11] حسب المعادلة:

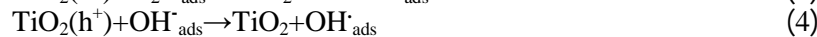
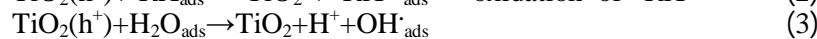
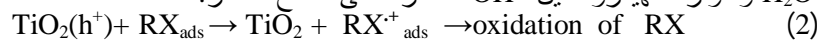


يتبع هذا التشكل انتشار سريع لحاملات الشحنة على سطح حبيبات الحفاز. تشارك كل من الإلكترونات والثقوب بتفاعلات أكسدة-إرجاع ينتج عنها تحطم كامل للمركبات.

- عند حزمة التكافؤ V_b :

تحدث تفاعلات أكسدة ناتجة عن انتقال إلكترون من RX (الملوث العضوي) وجزيئات

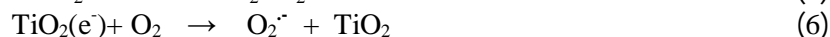
الماء H_2O وشوارد الهيدروكسيل OH^- الممتزة على سطح الحفاز:



- عند حزمة التوصيل C_b :

يشارك الأوكسجين الجزيئي بتفاعلات انتقال إلكترون من عصابة التوصيل للحفاز إلى

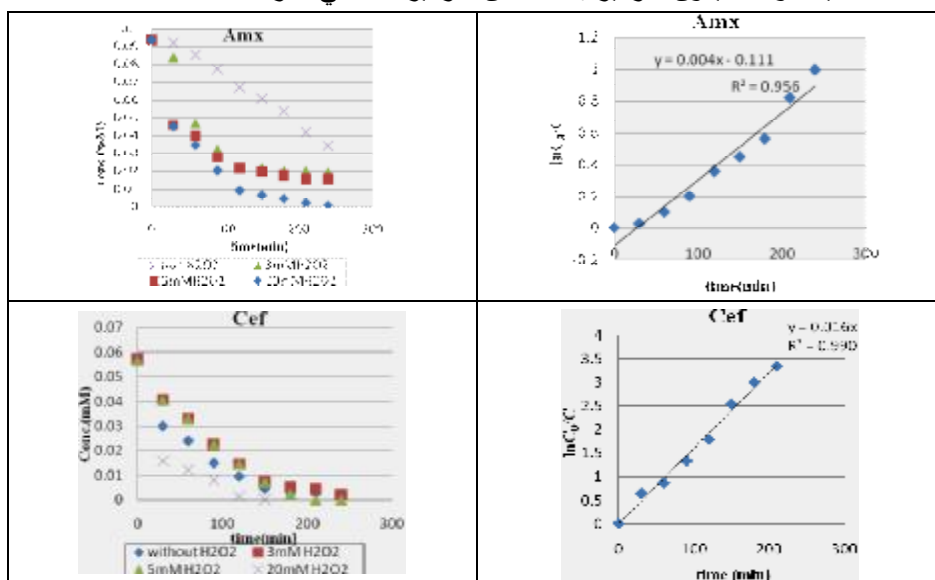
الأوكسجين الجزيئي وفق التفاعل الآتي:



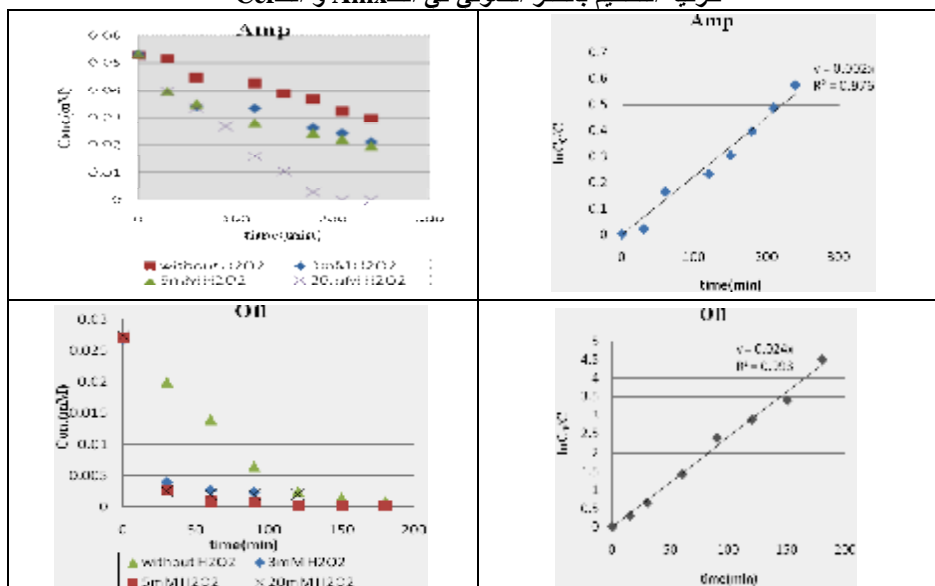
النتائج والمناقشة

توضح الأشكال (3) حركية التحطيم بالحفز الضوئي للمركبات الدوائية (المضادات الحيوية) وذلك كنتاقص في التركيز النسبي C_0/C للمركب المدروس مع مرور الزمن بتعرضه لإشعاع الـ uv إذ C التركيز عند الزمن t ، و C_0 التركيز عند بدء التشعيع، مع ملاحظة أنه

سمح للمحلول الدوائي بالوصول إلى التوازن مع الحفاز امتزاز / انتزاز قبل تشغيل المصباح مدة 60 دقيقة، وهكذا يكون التركيز C_0 أقل من التركيز الابتدائي للمركب C_i .

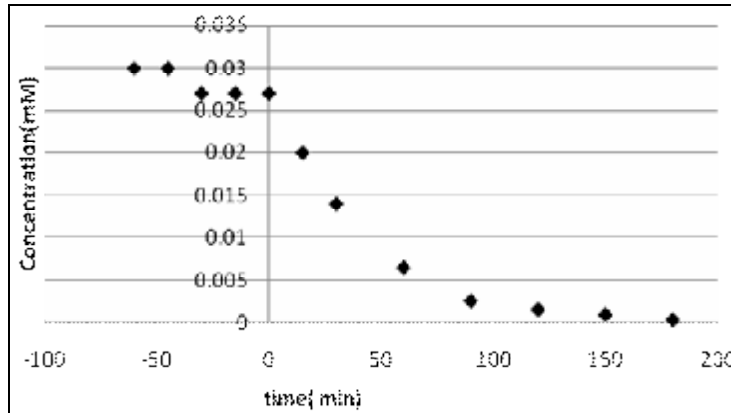


حركية التحطيم بالحفز الضوئي في الـAmx و الـCef



الشكل (3) حركية التحطيم بالحفز الضوئي في الـAmp و الـofi

ويوضح الشكل (4) نموذج امتزاز الأوفلوكساسين وتحطيمه.



الشكل (4) امتزاز المركب OfI على سطح الحفاز

يعد الامتزاز على سطح الحفاز أحد أهم العوامل المؤثرة في تفاعلات التحطيم الضوئي الحفزي، إذ يؤدي دوراً مهماً في زيادة سرعة التفاعل أو إنقاصها [13]. تبين من مقارنة التراكيز الابتدائية C_i لمختلف المركبات الدوائية المدروسة (جدول 2) قيماً مختلفة للتركيز C_0 لكل مركب دوائي، مما يشير إلى امتلاك كل من هذه المركبات خواص امتزازية مختلفة، ويعبر عن النسبة المئوية للامتزاز بالعلاقة:

$$A = [(C_i - C_0) / C_i] \times 100$$

الجدول (2) النسبة المئوية للامتزاز للمضادات الحيوية المختلفة

الزمرة الدوائية	البينيسيلين		السيفالوسبورينات	فلوروكينولونات
المضاد الحيوي	Ampicillin (Amp)	Amoxicillin (Amx)	Cefotaxime (Cef)	Ofloxacin (OfI)
λ_{max} (nm)	213	228	220	293
Ci (mmol/l)	0.054	0.0953	0.060	0.030
$A = [(C_i - C_0) / C_i] \times 100$	1.85	0.31	5	10
pH	5.5	5.5	5.5	6

يتضح من خلال الجدول (2)، أن النسبة المئوية للامتزاز تتبع الترتيب الآتي:

$$Amx < Amp < Cef < OfI$$

كان متوقعاً أن تكون النسبة المئوية للامتزاز عالية لأن هذه المركبات الدوائية لا تحتوي على مجموعات سلفونية تسمح بتشكيل الروابط الهيدروجينية، في حين تحتوي

أغلب هذه المركبات على مجموعة الأمين [31]. يبدي المركب Amx نسبة منخفضة من الامتزاز رغم احتواء هذا المركب على مجموعة هيدروكسيل ومجموعة أمين التي تمنح المركب كثافة إلكترونية تجعل منه أكثر ألفة على سطح الحفاز الموجب، ويعزى ذلك إلى عوامل بنيوية فراغية تؤدي دورها في عدم اتخاذ المركب بنية خطية بحيث ينسبط جزيء المركب على سطح الحفاز [34]، وأيضاً زيادة في الوزن الجزيئي، وكذلك الحال بالنسبة إلى المركب Amp إذ بلغت النسبة المئوية للامتزاز 1.85% وهي نسبة منخفضة، ويعزى ذلك أيضاً إلى عوامل بنيوية فراغية، ومن جانب آخر أظهر المركب Of1 نسبة مئوية مرتفعة للامتزاز 10% مقارنة ببقية المركبات، ويعزى ذلك إلى أن هذا المركب يملك حلقة كينولونية، ومجموعة البيبيرازيل، إذ تمنح هاتان المجموعتان كثافة إلكترونية عالية مما يسهل عملية الامتزاز على سطح الحفاز، في حين أن المركب Cef أبدى قيماً متوسطة للامتزاز، وهذا يعود إلى الكثافة الإلكترونية العالية لحلقة التيازين. وقد ذكر عدد كبير من الباحثين [12، 35، 38] أن الامتزاز هو مرحلة أولية، ضرورية في تفاعل التفكك الضوئي المحفز بوجود TiO_2 وتعدُّ المرحلة المحددة لسرعة التفكك.

حركية تفاعل تحطيم المضادات الحيوية بالحفز الضوئي

اعتمد تناقص تركيز المضاد الحيوي خلال زمن التفاعل بوصفه معياراً لمعدل سرعة تحطيمه بتفاعل التفكك الضوئي المحفز. استمر تفاعل التحطيم في هذه الدراسة مدة أربع ساعات. وضحت الدراسة على هذه المضادات الحيوية أن مرتبة التفاعل هي من المرتبة الأولى (جدول 3)، وذلك عند رسم C أو $\ln C_0/C$ بدلالة الزمن، وتوضح منحنيات (الشكل 3) صحة مرتبة التفاعل.

يُظهر المذاب من وجهة نظر الحركية الكيميائية علاقة خطية واضحة مع زمن التشعيع، ويمكن عدُّ هذا السلوك متوافقاً مع الشكل المعدل لمعادلة لانغومير-هينشلوود Langmuir-Hinshelwood، استخدمت هذه المعادلة بنجاح لوصف تفاعلات صلب-سائل [16، 22]، أي إنَّ سرعة تفاعل أحادية الجزيء على سطح الحفاز تتناسب مع سطح التغطية مع الافتراض بأن المادة المتفاعلة تمتاز بقوة على سطح TiO_2 أكثر من المنتجات.

$$r_{LH} = -dC/dt = kKC/(1+KC) \quad (7)$$

إذ: C تركيز المضاد الحيوي في الزمن t، k: ثابت سرعة التحطيم، K: ثابت الامتزاز.

وتصبح المعادلة (7) بعد إجراء التكامل من الشكل:

$$t = [\ln(C_0/C)]/Kk + (C_0 - C)/k \quad (8)$$

ونظراً إلى كون تركيز الملوثات صغيراً جداً، يصبح الحد الثاني من المعادلة (8) صغيراً جداً مقارنة بالحد الأول، وعند هذه الشروط يهمل وتصبح العلاقة:

$$\ln(C_0/C) \approx kKt = k't \quad (9)$$

وعندما تكون درجة الامتزاز بدرجة ضئيلة يصبح معدل سرعة التفاعل r مساوياً kKC والتفاعل من المرتبة الأولى.

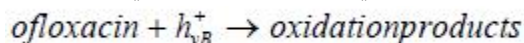
وعندما تكون درجة الامتزاز بدرجة كبيرة يصبح معدل سرعة التفاعل r مساوياً k والتفاعل من المرتبة صفر. يعطي الجدول (3) كلاً من مرتبة التفاعل، وثوابت سرعة التحطيم k_{deg} ، وسرعة التحطيم r_{deg} والنسبة المئوية للتحطيم:

الجدول(3)

المضاد الحيوي	Ampicillin	Amoxicillin	Cefotaxime	Ofloxacin
C_i (mmol/l)	0.054	0.0953	0.060	0.030
C_o (mmol/l)	0.053	0.095	0.057	0.027
مرتبة التفاعل	1	1	1	1
k_{deg} (min ⁻¹)	0.002	0.004	0.016	0.024
r_{deg} (mmol.l ⁻¹ min ⁻¹)x10 ⁴	1.06	3.80	9.12	6.48
التحطيم %	43.77	63.89	95.78	98.88

وعلى العموم لا نستطيع إيجاد علاقة واضحة بين مرتبة التفاعل والامتزاز في النتائج المعطاة في الجدول (3) وعبر Hashem [20] عن إمكانية وجود مواقع فعالة متميزة نوعية على سطح الحفاز، تؤدي إلى تشكيل جذور الهيدروكسيل الحرة، وهذه المراكز الفعالة المتميزة النوعية تكون قليلة نسبياً بالنسبة إلى المواقع الكلية على السطح، ولهذا لا يعكس الامتزاز الكلي الامتزاز على هذه المراكز الفعالة المتميزة.

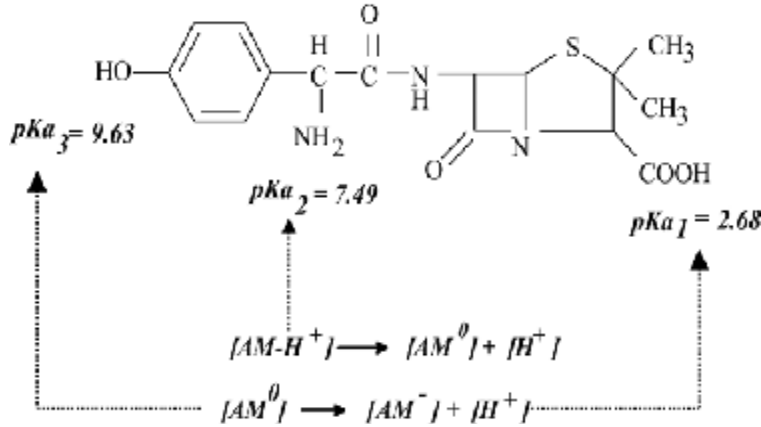
يظهر المركب OfI، كما هو متوقع، نسبة تفكك عالية تبلغ % 98.88 ويعزى ذلك إلى النسبة المئوية المرتفعة للامتزاز فضلاً عن أن OfI يملك مراكز حمضية ذات قيم pK_a مختلفة (5.97، pK_{a1} و7.65، pK_{a2}) فيكون OfI كاتيونياً (عند ذرة الأروت N-4 في زمرة البيبيرازيل) عند pH أقل من pK_{a1} وأنيونياً (6-زمرة الكربوكسيل) عند قيم pH أكبر من pK_{a2} ويكون المركب غير مشحون (معتدل الشحنة) بين pK_{a1} و pK_{a2} [9]، وقد أجريت دراستنا عند pH=6 لمركب OfI جدول(3)، فإن الثقب h^+ هو الشكل المؤكسد المسيطر على عملية التفكك، أما عند قيم $pH < 6.8$ (معتدل أو قلوي) فإن جذور الهيدروكسيل هي الشكل المؤكسد في تفاعل التفكك الضوئي الحفزي [12، 25]:



وأيضاً يبدي المركب Cef الذي ينتمي إلى الجيل الثالث للسيفالوسبورينات من مجموعة المضادات الحيوية، نسبة تفكك عالية تبلغ % 95.78 إذ يسهم تفاعل الحممة الذي يحدث لحلقة البيتا لاكتام فضلاً عن النسبة المئوية المرتفعة للامتزاز، وأيضاً احتواء المركب على الرابطة -NH- التي تخضع أولاً لهجوم جذور الهيدروكسيل بوصفها أسهل

تفككاً من الحلقات العطرية [25,38]، كما أن هناك احتمالاً لإمكانية هجوم الكتروليفيلي لجذور الهيدروكسيل على مجموعة الـ NH_2 [7].

ومن طرف آخر ينتمي كل من الأمبيسيلين Amp والأموكسيسيلين Amx إلى زمرة البينيسيلين، وكانت نسبة التفكك 43.77%، 63.89% على التوالي. ويعزى انخفاض نسبة تفكك هذين المركبين إلى انخفاض النسبة المئوية للامتزاز. ومن جانب آخر يسهم تفاعل الحلمهة الذي يحدث لحلقة البيتا لآكتام β -lactam [28,39] عند $pH = 5.5-6$ (الشكل 5) في تعزيز تفاعلات التفكك المؤكسد على سطح أكسيد التيتانيوم التي تحدث لاحقاً لكلا المركبين عما هو متوقع من النسبة المئوية للامتزاز، وزيادة على ذلك احتواء المركبين على كل من مجموعة أمين و NH - التي تخضع أولاً للهجوم بواسطة جذور الهيدروكسيل المتولدة عن أكسدة جزيئات الماء الممتزة على سطح الحفاز [20].



الشكل (5) قيم الـ pKa المختلفة للأموكسيسيلين.

بينت إحدى الدراسات [38] أن التشعيع يغير الطريق المفضل للامتزاز، إذ يحدث قبله امتزاز لكل مركب على حدة، ثم يحدث تفاعل التفكك في حين تتشكل جذور الهيدروكسيل في أثناء التشعيع على سطح الحفاز، وهي بدورها تقوم بجذب المركب العضوي إلى السطح وتتفاعل معه؛ وهذا يفسر سرعة تفكك بعض المركبات على الرغم من امتزازها المنخفض نسبياً قبل التشعيع. ويمكن تفسير ارتفاع النسبة المئوية لتفكك الـ Amx (63.86%) عن Amp (43.77%) رغم أن للمركبين البنية الكيميائية نفسها، بوجود مجموعة الهيدروكسيل في الأموكسيسيلين التي تعمل على تنشيط الحلقة العطرية وزيادة الكثافة الإلكترونية على الحلقة، ومن ثم توجيه نحو الموقعين أورثو وبارا [37]، وهذا يفسر زيادة نسبة التفكك المئوية، إذ تشير الأدبيات [19,27] أن الخطوة الأولى في التفكك الضوئي الحفزي للعطريات هي تشكيل مشتقات ضم الهيدروكسيل.

وقد أُضيف الماء الأوكسجيني لزيادة سرعة التحطيم الضوئي الحفزي لأنه يعزز عدد جذور الهيدروكسيل الحرة المتشكلة [9،18]، وهذا ما أشارت إليه النتائج من أجل كل من المركبات المدروسة.

وعند إضافة كميات بسيطة من الماء الأوكسجيني 3mM أو 5mM أو 20mM (جدول 4) كانت هذه الكميات كافية لتفكيك كامل المركبات المدروسة، إذ بلغت نسبة التفكك بإضافة 20 mM من الماء الأوكسجيني إلى المضادات الحيوية المدروسة كلها نحو 99.9%، وهكذا يكون التغيير في سرعة التحطيم كبيراً جداً عند تركيز للماء الأوكسجيني يراوح بين 5-20mM، وأشارت النتائج إلى أن زيادة الكاشف تؤدي في الحالات كلها إلى زيادة سرعة التفاعل، وهذا بخلاف النتائج التي حصلنا عليها في بحث سابق [35] من أن زيادة الكاشف تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل إلى حد معين، بل على العكس يحدث تناقص في سرعة التفاعل، لم تسبب إضافة الكاشف أي تغيير في الحركية، مثل مرتبة التفاعل، ويعود هذا التأثير فقط إلى زيادة تركيز جذور الهيدروكسيل الحرة المتشكلة.

الجدول (4) تأثير تركيز H_2O_2 في نسبة التحطيم

المضاد الحيوي	Ampicillin	Amoxicillin	Cefotaxime	Ofloxacin
التحطيم % دون H_2O_2	43.77	63.89	95.78	98.88
التحطيم % مع $H_2O_2(3mmol/l)$	60.66	79.61	96.51	99.2
التحطيم % مع $H_2O_2(5mmol/l)$	62.61	82.94	99	99.2
التحطيم % مع $H_2O_2(20mmol/l)$	99.9	99.1	99	99.2

للتأكد من تفكك المضادات الحيوية المدروسة بتقانة التفكك الضوئي الحفزي، وتحولها إلى غاز ثاني أكسيد الكربون والماء Mineralization [22،16] جرى قياس COD، TOC، للمركبات الدوائية المدروسة قبل تفاعل التفكك الضوئي الحفزي وبعده، وأيضاً بعد استعمال الكاشف H_2O_2 (الجدول 5).

الجدول (5) النسبة المئوية لإزالة الـ COD، TOC للمضادات الحيوية المدروسة

المضاد الحيوي	COD%			TOC%		
	دون H_2O_2	H_2O_2 (3mmol/l)	H_2O_2 (5mmol/l)	دون H_2O_2	H_2O_2 (3mmol/l)	H_2O_2 (5mmol/l)
Ampicillin	46.93	54.76	71.42	37.5	59.18	97.95
Amoxicillin	48.43	56.25	-	16.25	29.95	-
Cefotaxime	36	40	45.45	43.8	56.68	63.1
Ofloxacin	13.5	20	30.1	82.5	91.33	-

وتشير نتائج الـ COD إلى انخفاض COD بين 30.1% إلى 71.42%، من ناحية أخرى تشير نتائج الـ TOC إلى انخفاض كبير جداً في نسبة الكربون العضوي في المياه الملوثة صناعياً بين 63.1% إلى 97.95%. ويعلل ارتفاع النسبة المئوية لقيم الـ TOC عن قيم الـ COD إلى تشكل مركبات الأزوت الرباعية التي تستعصي على الأكسدة بثاني كرومات البوتاسيوم [36].

الاستنتاجات

أظهرت تقانة التفكك الضوئي الحفزي فعالية عالية جداً في إزالة المضادات الحيوية من المياه الملوثة صناعياً، يؤدي الامتزاز دوراً أساسياً في عملية تحطيم المضادات الحيوية، ويعد من أهم العوامل المؤثرة في تفاعلات التحطيم الضوئي الحفزي، إذ أدى دوراً مهماً في زيادة سرعة هذا التفاعل أو إنقاصها، وتأخذ مرتبة التفاعل المرتبة الأولى. كما تزيد إضافة الماء الأكسجيني من سرعة التفكك، إذ يؤدي إلى زيادة التفكك بنسب عالية جداً. وقد أشارت نتائج الـ COD و الـ TOC إلى الإزالة العالية للكربون العضوي من المياه الملوثة صناعياً.

وأخيراً: يجب ملاحظة أن الإشعاع يقع ضمن مجال فوق البنفسجي القريب والمتاح من أشعة الشمس، مما يتيح لنا إجراء تقانة الحفز الضوئي بواسطة المفاعل نصف الصناعي الموجود في قسم الكيمياء بكلية العلوم بجامعة دمشق، وإجراء مقارنة بين النتائج التي حصلنا عليها في المخبر مع المفاعل نصف الصناعي الذي يعمل بالطاقة الشمسية.

المراجع REFERENCES

- 1- Backhaus, T. Sumpter, J. Blanck, H., 2008. On the Ecotoxicology of Pharmaceutical Mixtures. *Aquat. Toxicol*, V. 49, pp.257-276.
- 2- Bound, J. P. Voulvoulis N., 2004. Pharmaceuticals in the aquatic environment - a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere*.V. 56,pp. 1143-1155.
- 3-Daughton, C. G. Ruhoy, I. S., 2009. Environmental footprint of pharmaceuticals: the significance of factors beyond direct excretion to sewers". *Environ. Toxicol. Chem.* 2009.V.28, pp. 2495-2521.
- 4- Zwank, L. Lickes, J. Bayerle, M and Gallé, T., 2009. Phytosanitary Substances and Their Metabolites In Groundwater - Development, Validation And Application Of An Online Concentration Technique Coupled To Hplc-Ms/Ms". *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th – 13th March 2009, Cyprus
- 5- Gonçalves, C. Cunha, E. Sousa, M.A. Jerónimo, P.C.A. And Alpendurada M.F., 2009. Analysis Of Pharmaceutical Residues In Water Samples By New Polymeric Solid-Phase Extraction And Short Column Lc-Ms-Ms". *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th – 13th March 2009, Cyprus
- 6- Wu, J. Eiteman, MA. Law. SE. 1998. Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater. *J. Environ. Eng.*, v. 124,pp.272-7.
- 7- Calza, P. Sakkas, V.A. Medana, C. Baiocchi, C. Dimou, A. Albanis E., 2009. Photocatalytic Degradation Study Of The Pharmaceutical Agent Diclofenac Using Titanium Dioxide Suspensions . *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th–13th March 2009," Cyprus
- 8- Tuerk, J. Sayder, V. Vitz, H. Kiffmeyer, T.K. And Kabasci, S., 2009. Assessment Of Direct Treatment Processes Regarding The Removal Of Pharmaceuticals From Waste Water *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th – 13th March 2009, Cyprus
- 9- Hapeshi, E. Achilleos, A. Michael, C. Xekoukoulotakis, N. P. Mantzavinos, D. Kassinos D., 2009. Photocatalytic Degradation Of Ofloxacin And Atenolol In Aqueous Tio₂ Suspensions. *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th – 13th March 2009, Cyprus
- 10-,Antoniou, M.G Nicolaou , P.A. De La Cruz A. and Dionysiou, D.D. , 2009. Detoxification Of Water Contaminated With The Cyanotoxin, Microcystin-Lr, By Utilizing Thin Tio Photocatalytic Films. *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle* 11th – 13th March 2009, Cyprus
- 11- Vosooghian, H. And Habibi, M. H., 2007. Photooxidation Of Some Organic Sulfides Under UV Light Irradiation Using Titanium Dioxide Photocatalyst. *International Journal of Photoenergy* V. 2007, Article ID 89759, 7 Pages.
- 12- Hoffman, M. R. Martin, S. T. Choi, w. Bahnemann, D., 1995. Environmental Application Of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.Rev*,pp. 69-96 .

- 13- Galindo, C. Jacques, P. Kalt, A., 2000. Photodegradation of the amino azo benzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes. *J. Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, v. 130, pp. 35-47.
- 14- Munter, R., 2001. Advanced Oxidation Processes – Current Status And Prospects. *59 Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, v. 2 pp. 59–80
- 15- Alinsafi, A. Evenou, F. Abdulkarim E.M. Pons, M.N, Zahraa, O. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine, A., 2007. Treatment Of Textile Industry Wastewater By Supported Photocatalysis. *Dyes And Pigments*, v. 74, pp. 439-445.
- 16- Kallel, M. Belaida, C. Mechichib, T. Ksibia, M. Elleucha, B., 2009. Removal Of Organic Load And Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater By Fenton Oxidation With Zerovalent Iron Chemical. *Engineering Journal*, v. 150, pp. 391–395
- 17- Khataee, A.R. Pons, M.N. Zahraa, O., 2009. Photocatalytic Degradation Of Three Azo Dyes Using Immobilized TiO₂ Nanoparticles On Glass Plates Activated By UV Light Irradiation: Influence Of Dye Molecular Structur. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 168, pp. 451–457
- 18- Achilleos, A. Hapeshi, E. Xekoukoulotakis, N. Mantzavinos, D. and Kassinos D., 2009. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *International Conference On Xenobiotics In The Urban Water Cycle 11th – 13th March 2009, Cyprus.*
- 19- Legrini, O. Oliveros, E. Braun, A. M., 1993. Photochemical Processes for water treatment. *Chem. Rev.*, pp. 671-698 .
- 20- Hashem, C. Bocquillon, F. Zahraa, O. Bouchy, M., 2001. Decolourization of textile industry waste water by the photocatalytic degradation process . *Dyes and Pigments*, V. 49, pp. 117-125 .
- 21- Degussa Crop. Technical bulletin pigments No. 56. 5 thed. Degussa AG Frankfurt; 1990.
- 22- Matthews R.W., 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J. phys. chem.*, V. 91, pp. 3328-33.
- 23- Matthews, R.W. Mcevoy, S.R., 1992. Comparison of 254 nm and 35 nm. Excitation of TiO₂ in Simple photocatalytic reactors. *J. photochem. photobiol A; chem.*, V. 66, pp. 355-66.
- 24- Chen, Hy. Zahraa, O. Bouchy, M., 1997. Inhibition by inorganic ions of the adsorption and the photocatalytic degradation of organic contaminants in TiO₂ aqueous suspension. *J. photochem. photobiol A: Chem.*, V. 108, pp. 37-44
- 25- Sakkas, V. A. Calza, P. Medana, C. Villioti, A. E. Baiocchi, C. Pelizzetti, E. Albanis T., 2007. Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 77, pp. 135–144.
- 26- Goi, A. Trapido, M., 2001. Comparison of Advanced Oxidation Processes for the Destruction of 2,4-dinitrophenol. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* V. 1, pp. 5-17.
- 27- Yang, H. Ana, G. Li, T. Gao, Y. Fu, J., 2010. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. *Catalysis Today*, V. 153, pp. 200–207.

- 28- Andreozzi, R. Canterino, M. Marotta, R. Paxeus, N., 2005. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.*, V. 122, pp. 243–250.
- 29- Trovo, A. G. Melo, S. A. S. Nogueira, R. F. P., 2008. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, V. 198, pp. 215–220.
- 30- Hsien, Y. H. F. Chang, C. Chen, Y. H. Cheng, S., 2001. "Photodegradation of Aromatic Pollutants In Water Over TiO₂ Supported on Molecular Sieves. *Applied Catalysis B: Environmental.*, V. 3, pp. 241-249.
- 31- Serpone, N. and Pelizzetti, E., 1989. *Photocatalysis: Fundamentals and applications*. 1989 Wiley: New York.
- 32- Galindo, C. Jacques, p. Kaltm A., 1999. Total mineralization of an azo dye(acid orange7)by UV\H₂O₂. oxidation *J.Adv.oxid technol.*V.4,pp.400-7.
- 33- Singh, H. K. Muneer, M. and Bahnemann, D., 2003. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Photochem. Photobiol. Sci.*, V.2, pp.151–156.
- 34- Trotman, E. R., *Dyeing and Chemical technology of textile fibres CHARLES GRIFFIN and company LTD.* meyer.p.433.
- 35- Aessa, M. Hashem, C. Mounajed, A. Karabet, F., 2004. Decolourization of textile industry wastewater by photocatalytic degradation processes. *Damascus univ.j. for basic sciences.*20-1-2004.
- 36- Shahrour, k. Hashem, C. Karabet, F., 2008. Treatment of dyeing wastewater by Advanced Oxidation Processes. Master Thesis, Damascus university-faculty of science.
- 37- ترجمة: القادري، قنديل، سليمان، ضبيط، طعمة، قره بيت، 2001. الكيمياء العضوية. الطبعة السادسة، المركز العربي للتعريب والتأليف والترجمة والنشر بدمشق.
- 38- Yamazaki, S. Hori, K., 1999. Density functional study of the primary events on TiO₂ photocatalyst. *Catalysis letters*, V. 59, pp. 191-194.
- 39- Elmolla, E. S. Chaudhuri, M., 2009. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process *J. Hazard. Mater.* V.172, pp.1476–1481.
- 40- Malato, S. Fernández-Ibáñez, P. Maldonado, M. I. Blanco, J. Gernjak., W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, V. 147, pp. 1-59.