

بررسی کارایی لیکای خام در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های سنتتیک

محمد نوری سپهر، سمیرا محبی، شیوا عبداللهی واحد، منصور ضرابی*
گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۲/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۴

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست می‌تواند در خاک و رسوبات تجمع پیدا کرده و از این طریق، باعث اثرات سوء بر روی عملکرد طبیعی اکوسیستم و همچنین کاهش میزان تجزیه طبیعی آلاینده‌ها، از طریق تولید آنتی ارگانسیم‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها شوند. علاوه بر آن، ژن‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها می‌توانند وارد منابع آب آشامیدنی شده و از این طریق، موجب تولید بیماری‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها گردند.

مواد و روش‌ها: لیکای خام از منابع محلی تهیه گردیده و بعد از شستشوی چندباره با آب بدون یون، به عنوان جاذب خام مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات جاذب توسط تکنیک‌های تخصصی اسکن میکروسکوب الکترونی (SEM)، اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه (FTIR)، اسپکتروسکوپی فلورانس اشعه ایکس (XRF) و اسپکتروسکوپی تفرق اشعه ایکس (XRD) تعیین گردید. کلیه آزمایشات، در راکتور جریان ناپیوسته انجام گرفت. پارامترهای مختلفی از قبیل میزان غلظت اولیه جاذب (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲، ۱، ۰، ۱۰۰، ۲۰۰ mg/L)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک‌ها (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ mg/L)، pH اولیه محلول (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) و زمان تماس (۱ تا ۲۱۰ دقیقه) بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج این تحقیق نشان داد که جاذب مورد استفاده، کارایی بالایی در جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی دارد. برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین، بیشترین راندمان حذف در pH معادل ۳، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، جاذب ۱۰ g/L و در ۲۰۰ mg/L از غلظت آنتی بیوتیک‌ها مشاهده شد. تحت شرایط فوق، بیش از ۴۹ درصد تتراسایکلین حذف گردید.

نتیجه‌گیری: بطور کلی نتایج این تحقیق اثبات کرد که جاذب لیکای خام به عنوان یک جاذب ارزان قیمت قادر است بطور موثر آنتی بیوتیک‌ها بخصوص تتراسایکلین را از محیط‌های آب حذف کند.

کلمات کلیدی: لیکای، تتراسایکلین، مقاومت باکتریایی، سیستم جریان ناپیوسته.

مقدمه

رس سبک منبسط شده (Light Expanded Clay Aggregate)، می‌باشد. این دانه‌ها، از انبساط خاک رس در کوره های گردان با حرارتی حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، به دست می‌آیند. دانه های لیکا، دارای شکل تقریباً گرد و سطح زبر و ناهموارند. رویه میکروسکوپی خارجی دانه‌ها، دارای خلل و فرج ریز و قهوه ای رنگ، و بخش داخلی دانه‌ها دارای بافت سلولی سیاه رنگ می‌باشد. مجموعه ای از ویژگی های قابل توجه مانند وزن کم، هدایت حرارتی پایین، افت صوتی مناسب، مقاومت در برابر آتش، دوام و پایداری شیمیایی و ... سبب گسترش کاربردهای این سنگدانه های مصنوعی در صنعت ساختمان، طرح های عمرانی، کشاورزی، محیط زیست، راهسازی و ... شده است^{۱۲}. بنابراین با توجه به مطالب گفته شده، در پژوهش حاضر قابلیت لیکای خام به عنوان یک ماده متخلخل و ارزان قیمت برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

روش تهیه لیکای خام

در این پژوهش، لیکای خریداری شده دارای اندازه ۳ میلی متر بوده و قبل از استفاده به روش زیر، مورد پردازش قرار گرفت. در ابتدا، دانه‌های لیکا خرد گردیده و از الک با مش ۲۰ عبور داده شد. سپس ذرات عبور داده شده، چندین بار با آب بدون یون شسته شده تا ذرات گرد و خاک آن از بین برود. در ادامه، دانه‌های شسته شده توسط اسید کلریدریک ۰/۵ نرمال شستشو داده شده تا ذرات سست و گل و لای آن حذف گردد. در نهایت لیکای مورد نظر در فور و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک گردید و به عنوان لیکای خام مورد قرار گرفت.

روش تهیه محلول آنتی بیوتیک‌ها

محلول آنتی بیوتیک تتراسایکلین، در آب بدون یون ساخته شد. جهت انحلال بیشتر آنتی بیوتیک، متانول به عنوان حلال

آلودگی محیط زیست توسط مواد آلی توجه زیادی را بخود جلب کرده است، چرا که این نوع آلاینده‌ها اثرات سوئی بر سلامتی انسان و محیط زیست دارند. مواد آلی که از طریق فعالیت‌های صنعتی و موارد انسانی وارد محیط زیست می‌شوند، ممکن است مشکلات جدی را در محیط زیست به وجود آورند، به این دلیل که برخی غیرقابل تجزیه بوده و برخی دیگر سمی می‌باشند^۱. آنتی بیوتیک‌ها، مواد آلی انسان ساختی می‌باشند که از قدیم برای جلوگیری از عفونت‌های انسانی و حیوانی مورد استفاده قرار می‌گرفتند^۲. تا این جای کار، آنتی بیوتیک‌ها به عنوان مواد سودمند برای انسان تلقی می‌شدند. مشکل از زمانی شروع شد که آنتی بیوتیک‌ها از طریق فاضلاب‌های کارخانجات داروسازی و یا استفاده نادرست در حیوانات، وارد محیط زیست شدند. آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست می‌تواند در خاک و رسوبات تجمع پیدا کرده و از این طریق باعث اثرات سوء بر روی عملکرد طبیعی اکوسیستم و همچنین کاهش میزان تجزیه طبیعی آلاینده‌ها، از طریق تولید آنتی ارگانسیم‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها، شوند^۳. علاوه بر آن، ژن‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها می‌توانند وارد منابع آب آشامیدنی شده و از این طریق تولید بیماری‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌ها کنند^۴. از طرف دیگر وجود مواد دارویی، محصولات آرایشی-بهداشتی و هورمون‌ها در آب خام و فاضلاب تصفیه شده ممکن است در طول فرآیندهای کلرزنی و ازن زنی محصولات ناخواسته و ناشناخته ای تولید کنند که ممکن است برخی از آنها برای انسان و محیط زیست سمی باشند^۵. بنابراین، حذف مواد دارویی، قبل از تخلیه به محیط، یک تلاش بسیار ارزشمند خواهد بود. در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی از جمله خاک کائولینت^۶، دانه‌های کیتوزان^۷، اکسید گرافن^۸، اکسید آلومینیوم^۹، ژئوتیت^{۱۰} و کوارتز پوشش داده شده با اکسید آهن^{۱۱} توسط محققان، برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. لیکا، به معنی دانه

(۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳) در میزان ثابت از غلظت آنتی بیوتیک و زمان تماس (مقادیر بهینه که در مرحله قبل به دست آمده اند) و دوز ثابت ۶ g/L مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله سوم، در شرایط بهینه از نظر زمان تماس، pH محلول و غلظت آنتی بیوتیک، راندمان حذف آنتی بیوتیک‌های در ۵ محدوده دوز جاذب (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

روش آنالیز آنتی بیوتیک‌ها در محلول

در این پژوهش، غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین با روش اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۶۱ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS سنجش گردید. برای این کار، اقدام به آماده سازی منحنی استاندارد آنتی بیوتیک گردیده و سپس جذب‌های قرائت شده در طول آزمایشات با استفاده از منحنی مورد نظر به صورت غلظت تعیین مقدار گردید.

یافته ها

تعیین مشخصات جاذب لیکای خام

آنالیز فلورانس اشعه ایکس جهت شناسایی ترکیبات موجود در لیکای خام در جدول ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱، اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای جاذب لیکای خام نشان داده شده است. در نمودار ۱، آنالیز تفرش اشعه ایکس برای لیکای خام نشان داده شده است.

استفاده گردید. برای این کار، مقدار مشخصی از آنتی بیوتیک در ۱۰ سی سی محلول متانول حل گردیده و سپس با آب بدون یون به حجم ۱۰۰۰ سی سی رسانده شد. محلول‌های مورد استفاده در آزمایشات راکتور جریان ناپیوسته، با رقیق سازی مناسب از محلول مادر و به صورت روزانه تهیه گردید.

روش تعیین مشخصات جاذب‌های مورد استفاده

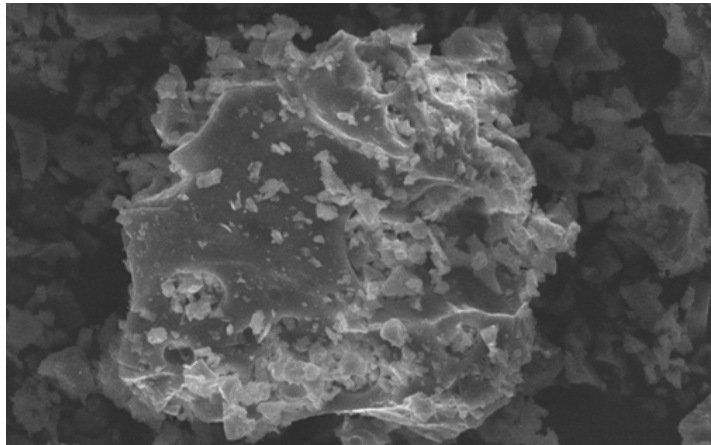
مشخصات جاذب لیکای خام با استفاده از تکنیک‌های تخصصی تفرق اشعه ایکس (X ray Diffractometer)، فلورانس اشعه ایکس (X-ray Fluorescence spectroscopy)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) و اشعه مادون قرمز فوریه (Fourier Transform Infrared spectroscopy) تعیین گردید. آزمایشات فوق در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گردید.

روش انجام آزمایشات ستون ناپیوسته

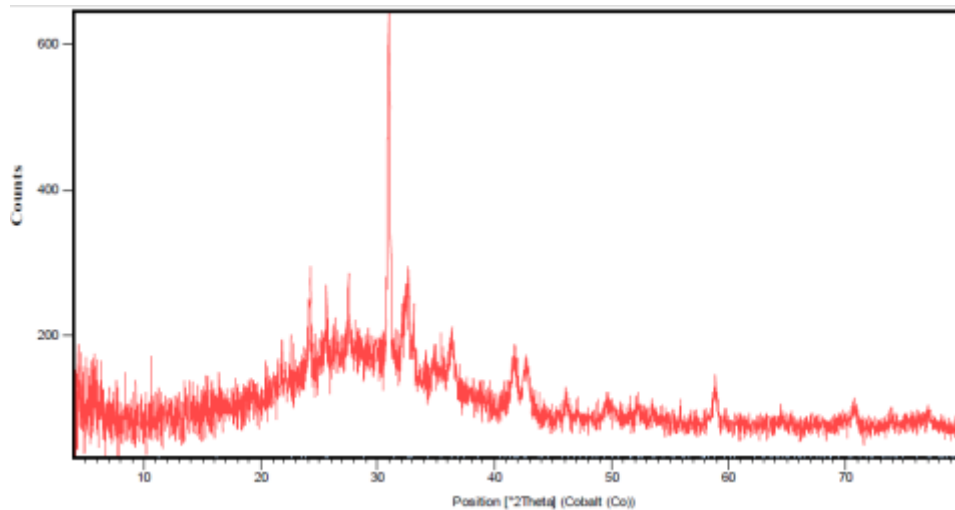
در این پژوهش پارامترهای مورد بررسی شامل pH (۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳)، میزان جاذب (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ گرم بر لیتر)، زمان واکنش (۲۰۰-۱ دقیقه) و غلظت آنتی بیوتیک‌ها (۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر) می‌باشد. جهت تعیین تاثیر پارامترهای مورد پژوهش، ابتدا راندمان حذف آنتی بیوتیک‌های مورد نظر در pH برابر ۵، میزان دوز جاذب برابر ۶ g/L و در زمان تماس ۱ تا ۲۰۰ دقیقه در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت تا زمان تعادل مشخص گردد. در مرحله دوم، اثر pH محلول در ۵ محدوده

جدول ۱: اجزای تشکیل دهنده جاذب مورد استفاده

جزا	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SrO	Na ₂ O
لیکای خام	۶۱/۶۷	۱۸/۵۱	۳/۹۷	۰/۱۹	۰/۲۳	۳/۲۸	۳/۵۰	۰/۶۵	۶/۱۴	۰/۱۳	۱/۵۴



شکل ۱: آنالیز SEM برای جاذب لیکای خام



نمودار ۱: آنالیز تفرش اشعه ایکس برای لیکای خام

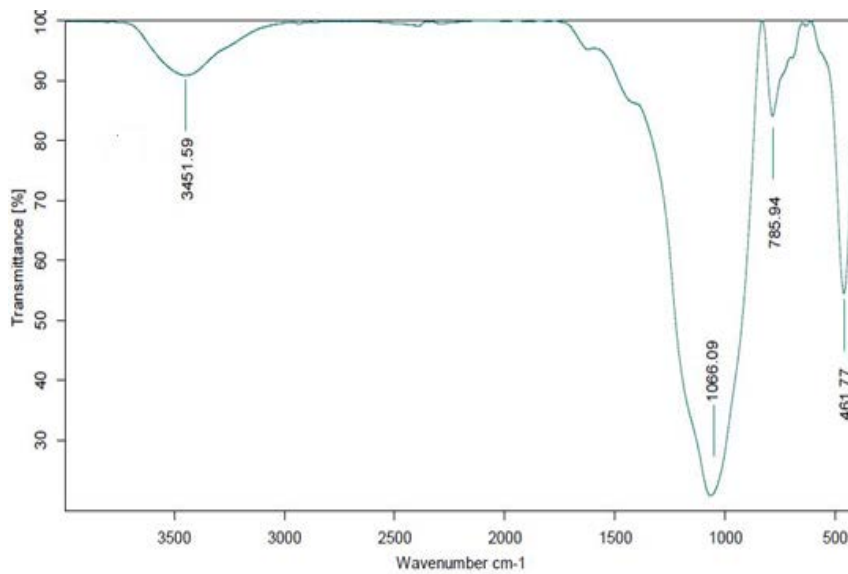
اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین بر روی کارایی حذف توسط لیکای خام نشان داده شده است. به طور کلی، نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک در محلول کارایی حذف افزایش می یابد.

در نمودار ۲، آنالیز اشعه مادون قرمز فوریه برای جاذب لیکای خام نشان داده شده است.

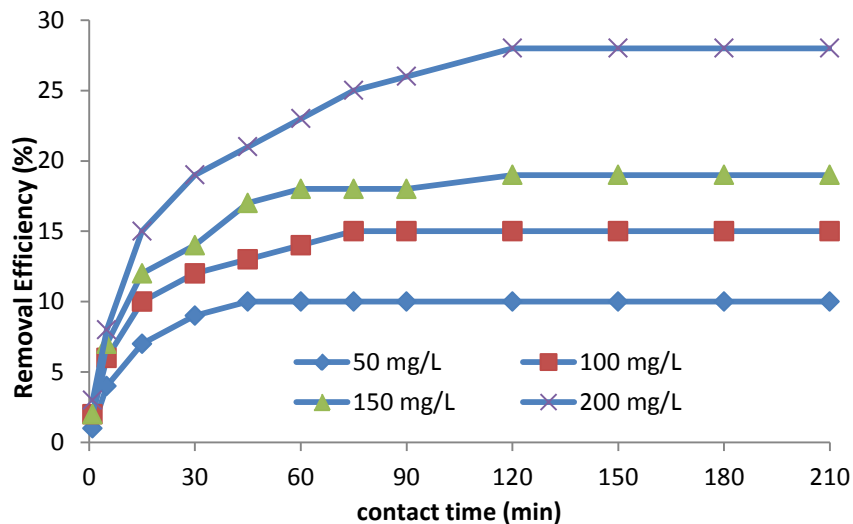
بررسی اثر همزمان غلظت اولیه آنتی بیوتیک ها و زمان تماس بر روی کارایی حذف

در نمودار ۳، نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس و غلظت

بررسی کارایی لیکای خام در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های سنتتیک



نمودار ۲: آنالیز اشعه مادون قرمز فوریه برای جاذب لیکای خام



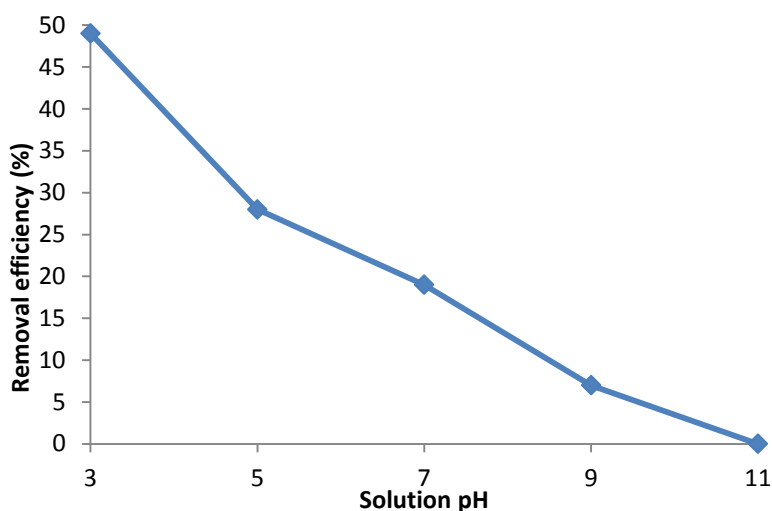
نمودار ۳: بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک در کارایی حذف لیکای خام برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین (pH=۵ و دوز جاذب ۶ g/L)

بررسی اثر میزان جاذب بر روی کارایی حذف

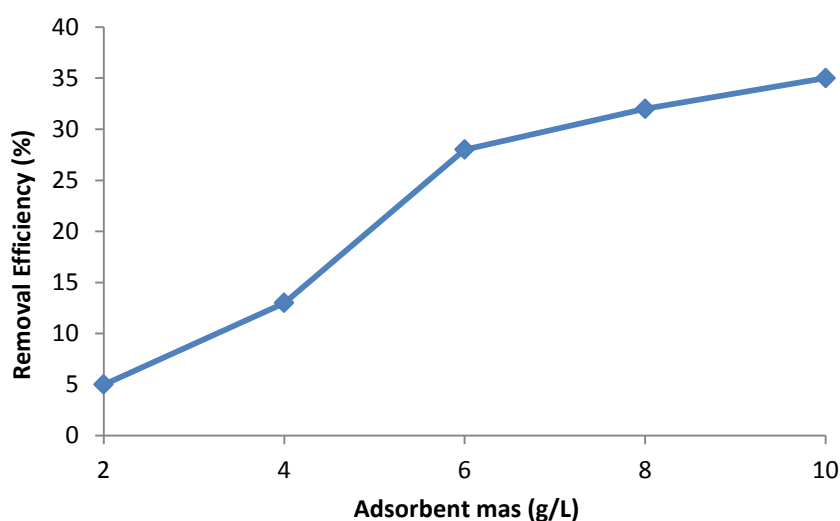
در نمودار ۵، اثر میزان دوز جاذب بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از لیکای خام نتایج نشان داد که با افزایش میزان دوز جاذب کارایی حذف بطور چشمگیری افزایش می‌یابد.

بررسی اثر pH محلول بر روی کارایی حذف

در نمودار ۴، اثر pH اولیه محلول بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از لیکای خام نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول کارایی حذف آنتی بیوتیک کاهش می‌یابد و بنابراین بیشترین حذف آنتی بیوتیک در pH اسیدی (pH=۳) مشاهده شد.



نمودار ۴: بررسی اثر pH محلول در کارایی حذف لیکای خام برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین [زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، میزان آنتی بیوتیک ۲۰۰ mg/L و دوز جاذب ۶ g/L]



نمودار ۵: بررسی اثر میزان جاذب در کارایی حذف لیکای خام برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین [زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، میزان آنتی بیوتیک ۲۰۰ mg/L و pH=۵]

بحث

تعیین مشخصات جاذب

جاذب مورد استفاده شامل اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) و اکسید سیلیس (SiO_2) می باشد که میزان اکسیدسیلیس برای لیکای خام برابر با ۶۱/۶۷٪ اندازه گیری شد. همچنین میزان اکسید آلومینیوم برای جاذب لیکای خام، برابر با ۵۱٪ اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که لیکا، یک ترکیب آلومینوسیلیکاته

آنالیز XRF جاذب مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شد. بر اساس این جدول، بیشترین میزان مواد تشکیل دهنده

می‌باشد که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ تقریباً برابر با ۳/۳۳ می‌باشد. آنالیز اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که سطح لیکای خام حاوی دانه‌های ریز و لبه تیز می‌باشد همچنین سطح دانه‌های آن صاف مشاهده می‌گردد^{۱۲}. آنالیز XRD بخوبی ترکیب کانی شناسی جاذب لیکای خام را نشان داد. پیک‌های بسیار بلند و مرتفع نشان دهنده ساختار بی نظم (آمورفوس) نمونه لیکا می‌باشد. جدا از فاز آمورفوس جاذب لیکا، پیک‌های مربوط به کانی‌های کوارتز، آنورلیت، کلسیت و دولومیت نیز در فاز کریستال نمونه در این شکل دیده می‌شود. آنورلیت یک کانی غنی از کلسیم که مربوط به سری‌های محلول‌های جامد پلاژیوکلاز (plagioclase solid solution) با فرمول کلی $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ می‌باشد. بر اساس الگوی پراش اشعه ایکس بیشترین فاز معدنی که احتمالاً در فرآیند جذب دخالت خواهد داشت، کانی‌های حاوی کلسیم و منیزیم از قبیل کلسیت (CaCO_3)، آنورلیت ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) و دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) خواهد بود^{۱۲}. آنالیز اشعه مادون قرمز برای جاذب لیکای خام در نمودار ۲ نشان داده شده است. پیک بسیار گسترده خمیده و ارتعاش کششی مشاهده شده در باند ۱۰۶۶ نشان دهنده وجود باند Si-O-Si (گروه سیلیکوسان) می‌باشد. مدل خمشی و کششی مولکول‌های آب جذب شده بر روی جاذب لیکای خام به ترتیب در باندهای ۳۴۵۱ و ۱۶۰۴ مشاهده می‌شود. علاوه بر آن پیک کششی مشاهده شده در محدوده باند ۳۶۵۰-۳۶۰۰ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. باند جذبی مشاهده شده در ۱۶۴۰ مربوط به ارتعاشات خمشی گروه H-O-H مولکول‌های آب می‌باشد. پیک تیز مشاهده شده در باند ۴۶۱ نیز می‌تواند مربوط به وجود کوارتز در جاذب لیکای خام باشد^{۱۲}.

بررسی اثر همزمان غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک‌ها و زمان

تماس بر روی کارایی حذف

نتایج حاصل از بررسی زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتک نشان داد که با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه آنتی

بیوتیک، کارایی حذف افزایش چشمگیری می‌یابد. با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف با شیب تندی افزایش یافته و بعد از ۱۲۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه، کارایی حذف با شیب مسطحی ادامه می‌یابد. با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۲۱۰ دقیقه، کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در غلظت 200 mg/L ، از ۳ درصد در زمان تماس ۱ دقیقه به ۲۸ درصد در زمان تماس ۲۱۰ رسید. همان طوری که اشاره شده، کارایی حذف آنتی بیوتیک مورد نظر تا زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با شیب تندی ادامه می‌یابد و بعد از آن، شیب خط حذف بصورت مسطح در می‌آید. با این اوصاف می‌توان زمان تماس ۱۲۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با لیکای خام در نظر گرفت. در این زمان تماس، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین از 50 mg/L به 200 mg/L ، کارایی حذف از ۱۰ درصد به ۲۸ درصد افزایش یافت. آنچه که می‌توان از بررسی نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک برداشت نمود این است که اولاً سرعت جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین بر روی لیکای خام به کندی پیش رفته، به طوری که زمان تعادل در ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. ثانیاً، بیشترین میزان جذب آنتی بیوتیک در غلظت‌های بالای آنتی بیوتیک مشاهده گردید. در فرآیند جذب سطحی، به دلیل اینکه حذف آلاینده از طریق جذب بر روی جاذب صورت می‌گیرد، بنابراین بر روی سطح جاذب محل‌های تبادل یون مشخصی وجود خواهد داشت که آلاینده با آنها پیوند برقرار خواهد کرد. این امر زمانی به وقوع می‌پیوندد که میزان آلاینده در اطراف جاذب ثابت باقی بماند. با افزایش غلظت آلاینده در محلول، نیروی رانش در اثر گرادیان غلظت بوجود خواهد آمد که باعث رانش آلاینده به منافذ درونی جاذب خواهد شد. بنابراین علاوه بر سطح جاذب، قسمت‌های درونی جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفته و به این ترتیب راندمان حذف افزایش خواهد یافت^{۱۵-۱۳}. با این اوصاف می‌توان این طور نتیجه گیری کرد که با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک نفوذ

تخلخل بالای جاذب لیکا با سایر جاذب‌ها دانست.

بررسی اثر pH محلول بر روی کارایی حذف

نتایج حاصل از تاثیر pH محلول بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین نشان داد که راندمان حذف تتراسایکلین توسط لیکای خام با افزایش pH محلول، کاهش می‌یابد. با افزایش pH محلول از ۳ به ۱۱، راندمان حذف تتراسایکلین از ۴۹ درصد به صفر کاهش یافت. در توجیه این پدیده می‌توان به اثر pH محلول بر روی بار سطحی جاذب و همچنین اثر آن بر نوع گونه‌های آنتی بیوتیک تتراسایکلین در محیط پرداخت. زمانی که pH محیط اسیدی می‌باشد، سطح جاذب توسط یون‌های H^+ بمباران می‌شود. پس این نوع سطح برای جذب یون‌های دارای بار منفی بسیار مناسب می‌باشد. علاوه بر آن، تتراسایکلین در محیط‌های اسیدی، خنثی و قلیائی دارای گروه‌های عاملی از قبیل آمینی، کربوکسیلیک، فنولیک، الکلیک و کتونی می‌باشد. بر همین اساس، تتراسایکلین دارای سه نوع ثابت تجزیه اسیدی (pK_a) شامل ۳/۳، ۷/۷ و ۹/۷ بوده و در شرایط اسیدی (pH کمتر از ۳/۳) به دلیل بمباران پروتونی گروه‌های دی متیل آمین به شکل کاتیونی ($^{+}$)، در شرایط خنثی (pH بین ۳/۳ تا ۷/۷) به شکل یک مولکول خنثی دارای بارهای مثبت و منفی ($^{\pm}$) می‌باشد. این نوع مولکول تتراسایکلین در شرایط خنثی به دلیل این امر می‌باشد که میزان پروتون گروه‌های نیمه اشباع فنولیک دی کتون از بین رفته باشد. در نهایت اینکه در pH قلیائی، مولکول‌های تتراسایکلین بصورت آنیونی در محلول وجود خواهند داشت^{۲۰}. علاوه بر آن، pH نقطه صفر لیکای خام برابر ۵/۷ می‌باشد^{۱۲}. این بدان معنی می‌باشد که در pH کمتر از pH نقطه صفر، سطح جاذب دارای بار مثبت و در مقادیر pH بالاتر از pH نقطه صفر، سطح جاذب دارای بار منفی خواهد بود. با توجه توضیحات فوق می‌توان اثر pH محلول بر روی کارایی حذف تتراسایکلین توسط جاذب لیکای خام را این طور تفسیر کرد: در pH کمتر از حدود ۵/۵، بیشتر گونه‌های غالب تتراسایکلین در محلول

مولکول‌های آنتی بیوتیک به داخل منافذ لیکا افزایش یافته و باعث افزایش کارایی حذف می‌گردد. مطالعات مشابهی با استفاده از جاذب‌های مختلف بر روی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین انجام گرفته است که در آن مطالعات به بررسی زمان تماس و غلظت اولیه آنتی بیوتیک پرداخته شده است. در مطالعه ای نشان داده شده است که جذب تتراسایکلین بر روی خاک غیر متورم ایلیت، در مدت زمان ۲۴ ساعت به تعادل می‌رسد که این مدت زمان در مقایسه با جاذب مورد استفاده در این پژوهش زمان بسیار طولانی می‌باشد. همچنین در این مطالعه نشان داده شده است که میزان جذب تتراسایکلین با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین از ۲۰۰ mg/L به ۵۰۰ mg/L افزایش ۵۰ درصدی را شامل می‌شود^{۱۶}. در مطالعه دیگری، از پالوگریسکیت (palygorskite) برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده اند. در این مطالعه گزارش شده است که زمان تعادل برای جذب تتراسایکلین بر روی پالوگریسکیت در حدود ۲ ساعت می‌باشد^{۱۷}. همچنین در مطالعه دیگری از کائولین برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده اند که زمان تعادل در حدود ۵ ساعت گزارش گردیده است^{۱۸}. در مطالعه دیگری، محققان از ژئوتیت برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده اند که در آن مطالعه، زمان تعادل ۲۰ ساعت ذکر گردیده است^{۱۹} که در مقایسه با جاذب لیکا زمان بسیار بالایی می‌باشد. در مطالعه مشابهی، محققان از اکسید گرافن برای جذب تتراسایکلین استفاده کرده اند. در این مطالعه محققان اعلام کرده اند که زمان تعادل در جذب تتراسایکلین در حدود در حدود ۹۰ دقیقه بوده و همچنین با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد^۸ که با نتایج مطالعه حاضر مشابهت دارد. بدین ترتیب، با توجه به مطالعات اشاره شده در بالا و مقایسه آن با جاذب لیکای خام، می‌توان این طور نتیجه گیری کرد که جاذب مورد استفاده در این پژوهش نسبت به جاذب‌های استفاده شده توسط سایر محققین کارایی بالاتری در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان به

شیب ملایم تری ادامه می‌یابد. بنابراین می‌توان جاذب با غلظت 6 g/L را به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفت. با افزایش میزان جاذب از 2 g/L تا 6 g/L ، کارایی حذف از ۵ درصد به ۲۸ درصد افزایش یافت و با افزایش میزان جاذب از 6 g/L تا 10 g/L ، راندمان حذف از ۲۸ درصد به ۳۵ درصد افزایش یافت. در مورد افزایش راندمان جذب آنتی بیوتیک تتراسایکلین با افزایش میزان جاذب، می‌توان افزایش محل‌های تبادل در سطح جاذب با افزایش میزان جاذب را بیان کرد. به این ترتیب، هر قدر میزان جاذب در محلول افزایش می‌یابد به همان مقدار نیز محل‌های تبادل برای مولکول‌های آنتی بیوتیک‌ها نیز افزایش یافته و به دنبال آن کارایی حذف افزایش می‌یابد.^{۳۳}

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که لیکا خام قادر است آنتی بیوتیک تتراسایکلین را به میزان ۳۵ درصد از محلول‌های سنتتیک در شرایط مختلف آزمایشگاهی جذب نماید. با وجود اینکه ظرفیت جذب پائین بود ولی به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن جاذب لیکای خام می‌توان از آن به عنوان یک پیش تصفیه کننده برای پساب‌های حاوی آنتی بیوتیک‌ها بخصوص آنتی بیوتیک تتراسایکلین استفاده نمود.

تشکر و سپاسگزاری

مقاله حاضر از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه علوم پزشکی البرز به شماره ۲۲۹۴۸۶۵ استخراج گردیده است. بدین ترتیب نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی البرز به خاطر حمایت مالی از این طرح اعلام می‌دارند.

دارای بارهای منفی و کمی بار مثبت می‌باشد. این در حالی است که در این محدوده از pH، سطح جاذب دارای بارهای مثبت می‌باشد. بنابراین، جاذبه الکترواستاتیک فی مابین مولکول‌های منفی تتراسایکلین و سطح مثبت جاذب باعث افزایش راندمان جذب خواهد شد. به دنبال آن با افزایش pH محلول و رسیدن آن به مقادیر حدود ۹، سطح جاذب به دلیل غلظت بالای یون‌های OH^- دارای بار منفی شده و از طرف دیگر مولکول‌های تتراسایکلین نیز دارای بار منفی خواهند بود. بنابراین کارایی فرآیند کاهش خواهد یافت. نتایج مشابهی در حذف تتراسایکلین با استفاده از جاذب‌های مختلف و توسط محققان مختلفی گزارش شده است. در حذف تتراسایکلین توسط خاک مونت موریلنت آلی، محققان گزارش کرده اند که بیشترین میزان حذف تتراسایکلین در pH معادل ۳ اتفاق می‌افتد.^{۲۱} همچنین در تحقیق دیگری، بیوچار اصلاح شده با متانول برای حذف تتراسایکلین مورد استفاده قرار گرفته است که در این مورد نیز بیشترین میزان حذف در pH معادل ۳ گزارش شده است.^{۲۲} در تحقیق دیگری، محققان از اکسید گرافن برای حذف تتراسایکلین استفاده کرده اند که در این مورد نیز بیشترین راندمان حذف در pH معادل ۳ گزارش شده است.^۸ بنابراین مشاهده می‌گردد که حذف تتراسایکلین توسط جاذب‌های مختلفی که محققان گزارش کرده اند و براساس جاذبه الکترواستاتیک بین مولکول‌های منفی و سطح مثبت جاذب در pHهای اسیدی اتفاق می‌افتد.

بررسی اثر میزان جاذب بر روی کارایی حذف

اثر میزان جاذب بر روی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین نشان داد که با افزایش میزان جاذب از 2 g/L تا 6 g/L ، کارایی حذف افزایش چشمگیری می‌یابد و بعد از آن با افزایش میزان جاذب از 6 g/L تا 10 g/L ، کارایی حذف با

- Muthanna JA, Samar KT. Microporous activated carbon from Siris seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;99: 101-9
- María SL, Sandra S, Elena IB. Influence of pH on cephalixin adsorption onto SBA-15 mesoporous silica: theoretical and experimental study. *Appl Surf Sci* 2014;300: 37-42.
- Hai L, Weifeng L, Jian Z, Chenglu Z, Liang R, Ye L. Removal of cephalixin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2011;185: 1528-35.
- Wenjian Z, Kui C, Jiawen Z, Lijun J. A novel process for erythromycin separation from fermentation broth by resin adsorption-aqueous crystallization. *Sep Purif Technol* 2013;116: 398-404.
- Michael I, Rizzo L, McArdeall CS, Manaia CM, Merlin C, Schwartz T, Dagot C, Fatta-Kassinos D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Res* 2013;47: 957-95.
- Zhaohui L, Laura S, Caren A, Nancy F. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *J Colloid Interf Sci* 2010;351: 254-60.
- Jin K, Huijuan L, Yu-Ming Z, Jiuhui Q, J. Paul C. Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *J Colloid Interf Sci* 2010;344: 117-25.
- Yuan G, Yan L, Liang Z, Hui H, Junjie H, Syed Mazhar S, Xingguang S. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid Interf Sci* 2012;368: 540-6
- Wan-Ru C, Ching-Hua H. Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide. *Chemosphere* 2010;79: 779-85.
- Yanping Z, Fei T, Xueyuan G, Cheng G, Xiaorong W, Yan Z. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling. *Sci Total Environ* 2014;470-471: 19-25.
- Edwine T, Khalil H, Evens E. Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids Surf A* 2008;327: 57-63.
- Noori-Sepehr M, Kazemian H, Ghahramani E, Amrane A, Sivasankar V, Zarrabi M. Defluoridation of water via Light Weight Expanded Clay Aggregate (LECA): Adsorbent characterization, competing ions, chemical regeneration, equilibrium and kinetic modeling. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014;45(4):1821-34.
- Albadarin AB, Mangwandi C, Ala'a H, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MN. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chem Eng J* 2012;179: 193-202.
- Dumitru B, Laura B. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. *Bioresourc Technol* 2012;103: 489-93.
- Takaaki W, Yuta U, Shuji N, Katsuyasu S. Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent. *Desalination* 2009;249: 323-30.
- Po-Hsiang C, Zhaohui L, Jiin-Shuh J, Wei-Teh J, Chih-Jen W, Kao-Hung L. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *App Clay Sci* 2012;67-68: 158-63.
- Chang PH, Li Z, Yu TL, Munkhbayer S, Kuo TH, Hung YC, Jean JS, Lin KH. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *J Hazard Mater* 2009;165: 48-55.
- Li Z, Schulz L, Ackley C, Fenske N. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *J Colloid Interf Sci* 2010;351: 254-60.
- Yanping Z, Jinju G, Xiaorong W, Xueyuan G, Shixiang G. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances. *J Colloid Interf Sci* 2011;361: 247-51.
- Gang L, Dongsheng Z, ManW, Ji H, Lihui H. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions. *Ecotoxicol Environ Saf* 2013;98: 273-82.
- Niu L, Ming-Xia W, Ming-ming L, Fan L, Liping W, Luuk KK, Wen-feng T. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. *J Hazard Mater* 2012;225-226: 28-35.
- Xiang-Rong J, Yuan-Ying W, Wu-Jun L, Yun-Kun W, Hong J. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. *Chem Eng J* 2014;248: 168-74.
- Lei Z, Xiaoyan S, Xueyan L, Lijun Y, Fang P, Junna L. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2011;178: 26-33.

Removal of Tetracycline from Synthetic Solution by Natural LECA

Mohammad Noori Sepehr, Samira Mohebi, Shiva Abdollahi Vahed, Mansur Zarrabi*

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

E-mail: mansor62@gmail.com

Received: 2 Mar 2014 ; Accepted: 26 Jul 2014

ABSTRACT

Background: Antibiotic in environment can be accumulated in soil and sediment and then adversely affect the ecosystem function as well as decrease the natural degradation rate of pollutants by producing antibiotic-resistant microorganisms. The antibiotic-resistant genes can also transfer to drinking water resources and then, leading untreatable human disease.

Methods: Natural LECA was supported from rural resources and washed with deionized water for several time and then used as natural adsorbent. The adsorbents were characterized with a scanning electron microscope (SEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and X ray diffract meter (XRD). All experiments were conducted in a batch reactor. Various parameters such as initial adsorbent mass (2, 4, 6, 8 and 10 g/L), initial antibiotic concentration (50, 100, 150 and 200 mg/L), initial solution pH (3, 5, 7, 9, and 11) and contact time (1-210 min) were investigated.

Results: The Results of present work showed the high removal efficiency of the adsorbent for adsorption of Tetracycline from aqueous solution. Higher removal efficiency was observed for Tetracycline at pH 3, 180 min contact time, 10 g/L of adsorbent dose and 200 mg/L of initial antibiotic concentration. In optimum condition, up to 49% of tetracycline was removed.

Conclusion: Overall, the results of the present work well demonstrated that natural LECA as an inexpensive adsorbent could remove effectively the antibiotics namely Tetracycline from aqueous solution.

Keywords: LECA, Tetracycline, Antibacterial resistance, Batch system.