19th Iranian Soil Science Congress
16-18 September, 2025

نوزدهمین کنگره علوم خاک ایران
۲۵ تا ۲۷ شهریور ۱۴۰۴

مدیریت جامع‌نگر و هوشمند خاک و آب
Holistic and Smart Soil and Water Management
دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran

۰۴۲۵۰-۳۲۰۳۱

نقش pH، قدرت یونی و نوع الکترولیت بر جذب سیپروفلوکساسین در خاک

ماهرخ شریف‌مند[1*]، ابراهیم سپهر[2]، میرحسن رسولی صدقیانی[2]، سیامک عصری رضایی[3]

۱- دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه؛ * (m.Sharifmand@urmia.ac.ir)
۲- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه.
3 - استاد گروه بیماری‌های درونی و کلینیکال پاتالوژی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه ارومیه.

چکیده

استفاده از کودهای حیوانی در خاک‌های کشاورزی جهت افزایش حاصلخیزی خاک، منجر به آلودگی آنتی‌بیوتیک‌هایی مانند سیپروفلوکساسین در خاک و خطرات زیست‌محیطی زیادی می‌شود. جذب سیپروفلوکساسین در خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. در این مطالعه برای بررسی تاثیر pH (در محدوده ۴ تا ۹)، قدرت یونی (۰/۱ تا ۰/۰۱ مولار) و نوع یون (NaCl و $CaCl_2$) بر جذب این آنتی‌بیوتیک در یک نمونه خاک کشاورزی، از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. نتایج نشان داد که میل ترکیبی خاک مورد مطالعه به سیپروفلوکساسین قوی بوده و جذب سیپروفلوکساسین در حضور سدیم کلرید (NaCl) بیشتر از کلسیم کلرید ($CaCl_2$) بود که نشان‌دهنده اثر رقابتی بین یون‌های محلول و سیپروفلوکساسین در حضور$CaCl_2$ می‌باشد. همچنین براساس یافته‌های پژوهش، بهترین pH برای جذب این آنتی‌بیوتیک pH حدود ۶/۵ می‌باشد. براساس نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل رگرسیونی درجه دو (P-value <0.0001) پیشنهاد گردید که با مقادیر بالای R^2 جذب سیپروفلوکساسین را در هر دو محلول زمینه به خوبی توصیف کرد. بطور کلی سیپروفلوکساسین خطر زیست‌محیطی بیشتری در خاک‌های کشاورزی ایجاد می‌کند، اما کاهش قدرت یونی خاک و کاربرد NaCl می‌تواند خطر انتقال این آلاینده را کاهش دهد.

واژگان کلیدی: آنتی‌بیوتیک، الکترولیت، pH، قدرت یونی

مقدمه

سیپروفلوکساسین، آنتی‌بیوتیک رایج گروه فلوروکینولون (Zhang et al., 2023)، که به طور گسترده برای پیشگیری و درمان بیماری‌های حیوانات و افزایش رشد آنها استفاده می‌شوند (European Medicines Agency, 2021; Chen et al., 2022). با این حال حدود ۳۰ تا ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌هایی که استفاده می‌شوند، جذب نشده و از طریق مدفوع وارد خاک می‌شوند (Li et al., 2022). این آنتی‌بیوتیک‌های جذب نشده می‌توانند از طریق زنجیره غذایی در بدن انسان تجمع یابند. به دلیل خواص شیمیایی پایدار فلوروکینولون‌ها، این آنتی‌بیوتیک‌ها می‌توانند به راحتی در خاک تجمع یابند، زیرا وجود گروه‌های کربوکسیل تشکیل کمپلکس آنها را با خاک افزایش می‌دهد (Zhao et al., 2017). رفتار آنتی‌بیوتیک‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی در انواع مختلف خاک قرار می‌گیرد (Kong et al., 2024).

جذب آنتی‌بیوتیک‌ها توسط خاک تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله ویژگی‌های شیمیایی آنتی‌بیوتیک‌ها و خواص فیزیکوشیمیایی خاک قرار دارد (Conde-Cid et al., 2020). تحقیقات نشان داده است که قدرت یونی و نوع یون می‌تواند به طور قابل توجهی بر جذب آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک تأثیر بگذارد. فلوروکینولون‌ها دارای خواص آمفوتریک بوده و می‌توانند به شکل کاتیون، آنیون یا خنثی باشند، بنابراین فرآیند جذب آن‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر عواملی مانند pH و قدرت یون‌های فلزی قرار می‌گیرد (Harrower et al., 2021). Chen و همکاران (۲۰۲۲) گزارش کردند که به دلیل رقابت بین کاتیون‌ها و مولکول‌های سیپروفلوکساسین، یون‌های محلول اثرات بازدارندگی بر جذب سیپروفلوکساسین روی مونتموریلونیت دارند. میزان تأثیر بازدارندگی یون‌های محلول بر جذب این آنتی‌بیوتیک روی فری‌هیدریت با افزایش pH محلول از ۵ به ۹ کاهش یافت. تأثیر pH و قدرت یونی بر جذب آنتی‌بیوتیک در خاک‌های مختلف متفاوت است.

درک محدودی از تأثیر pH و قدرت یونی بر رفتار زیست‌محیطی آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک‌ها و خطرات مرتبط با آن برای سلامت انسان و محیط زیست وجود دارد. هدف از این مطالعه، پرداختن به این شکاف و کنترل آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک‌های کشاورزی است. بنابراین این مطالعه رفتار جذب سیپروفلوکساسین را در یک نمونه خاک زراعی تحت تاثیر pH و قدرت یونی متفاوت در دو نوع الکترولیت (NaCl و $CaCl_2$) با هدف روشن کردن عوامل تاثیرگذار بر مکانیسم جذب و کنترل مؤثر حضور این آنتی‌بیوتیک در خاک‌های کشاورزی بررسی می‌کند.

مواد و روش‌ها

این مطالعه بر روی یک نمونه خاک زراعی در شمال غربی ایران (دانشگاه ارومیه) به عنوان خاک مورد آزمایش تمرکز دارد که از نظر pH خنثی تا کمی قلیایی، براساس طبقه بندی فائو غیر سدیمی (ESP < 15%)، آهکی (CCE > 5%) و غیر شور، با کربن آلی ۰/۶۵ درصد، دارای بافت لوم سیلتی و ظرفیت تبادل کاتیونی براساس درصد رس و ماده آلی، حدود 7/5 می‌باشد.

نرم افزار Design-Expert 7.0 برای تعیین تعداد آزمایش‌ها و آنالیز داده‌های به دست آمده استفاده شد. پارامترهای مورد مطالعه pH (در محدوده ۴ تا ۹)، قدرت یونی (0/1 تا 0/01 مولار) و دو محلول زمینه NaCl و $CaCl_2$ بود. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و تحلیل فرآیند است که در آن پاسخ مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای مختلف قرار می‌گیرد (Khayet et al., 2008). در مطالعه حاضر از طرح RSM تصادفی به نام طرح مرکب مرکزی برای ارزیابی متغیرهای جذب سیپروفلوکساسین استفاده شد. کامپوزیت مرکزی برای دو متغیر (pH و قدرت یونی) در دو سطح (مقادیر حداقل و حداکثر)، به عنوان مدل طراحی آزمایشی استفاده شد (Myers and Montgomery, 2002). بعد از طراحی و تعیین تعداد آزمایش‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ، مقدار یک گرم خاک و ۲۰ mL محلول آنتی‌بیوتیکی با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط طراحی شده در داخل لوله آزمایش ریخته و پس از اتمام زمان تماس، نمونه ها توسط دستگاه HPLC آنالیز شد. pH با محلول‌های اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال تنظیم گردید.

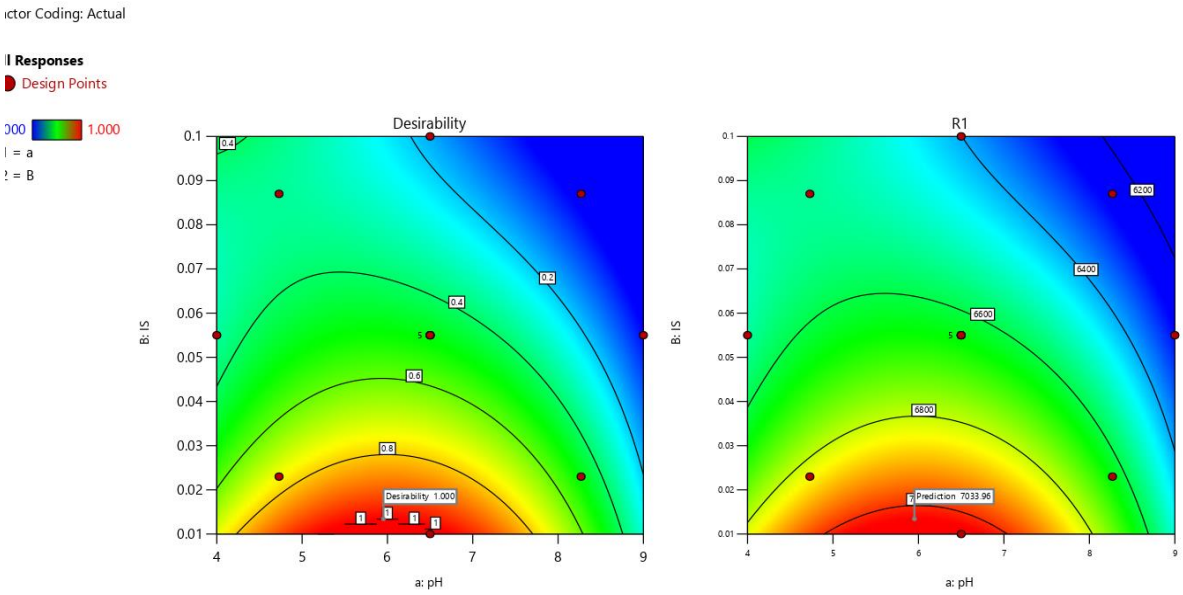
میزان جذب و دفع سیپروفلوکساسین با استفاده از روابط زیر به دست آمد:

$$q_e = (Ci - Ce) \times V/m \qquad (۱)$$

در معادله فوق، V و m به ترتیب حجم محلول (لیتر) و وزن خاک (گرم)، Ci و Ce به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر) و qe وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد.

نتایج و بحث

قدرت یونی و pH نقش مهمی در فرآیندهای جذب دارد (Zhang et al., 2015). تاثیر pH و قدرت یونی در حضور دو الکترولیت سدیم کلرید (NaCl) و کلسیم کلرید ($CaCl_2$) بر جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک آهکی در شکل ۱ نشان داده شده است. کاهش pH باعث کاهش جذب سیپروفلوکساسین می‌شود در حالی که افزایش قدرت یونی باعث کاهش ضریب جذب سیپروفلوکساسین شد. روند مشابهی برای جذب سولفامتازین در خاک (Mutavdžić Pavlović et al., 2014) و نورفلوکساسین در رسوبات مشاهده شد (Cao et al., 2015).



B A

شکل ۱- نمودارهای سطح پاسخ برای جذب سیپروفلوکساسین (q_e) تحت تاثیر pH و قدرت یونی در حضور الکترولیت‌های NaCl (A) و $CaCl_2$ (B)

با افزایش قدرت یونی، کاتیون‌هایی مانند کلسیم به صورت الکترواستاتیکی به سطح خاک متصل می‌شوند. یون‌های کلسیم در خاک‌های آهکی، جایگزین یون‌های هیدروژن گروه‌های اسیدی مانند COOH یا OH می‌شوند و مقدار مکان‌های جذب اولیه را کاهش می‌دهند (Xu et al., 2014). بنابراین گروه‌های COOH یا OH مسدود شده‌ی مواد آلی برای اتصال مولکول‌های سیپروفلوکساسین از طریق پیوندهای هیدروژنی در این نوع جذب در دسترس نیستند. کاتیون‌های موجود در محلول می‌توانند جذب سیپروفلوکساسین را از طریق جذب رقابتی در سطح فعال جاذب مهار کنند (Cao et al., 2015). ضرایب جذب کاتیون‌های تک ظرفیتی به‌طور مشخص بزرگتر از کاتیون‌های دو ظرفیتی (K_d (NaCl)> K_d ($CaCl_2$)) است. بنابراین می‌توان گفت، جذب سیپروفلوکساسین در حضور NaCl بیشتر از $CaCl_2$ بود. این می‌تواند به‌دلیل افزایش قدرت یونی و در نتیجه اثر رقابتی بین یون‌های محلول و سیپروفلوکساسین در حضور $CaCl_2$ باشد.

در محدوده pH ۴ تا ۶، سیپروفلوکساسین بیشتر به شکل کاتیونی است. هنگامی که pH کمتر از pKa_1 باشد، NH در سیپروفلوکساسین با H^+ محلول ترکیب شده و $CIPH^+$ را تشکیل می‌دهد، در نتیجه جذب سیپروفلوکساسین در سایت‌های سطحی با بار منفی خاک افزایش می‌یابد (Wu et al., 2013). با افزایش pH، کاتیون‌های سیپروفلوکساسین در محلول کاهش

می‌یابد، در حالی که یون‌های خنثی به تدریج افزایش می‌یابد. در مقادیر pH بیش از ۷، سیپروفلوکسین تقریباً از نظر بار الکتریکی خنثی می‌باشد (Gu and Karthikeyan, 2005). در چنین شرایطی جذب سیپروفلوکساسین در خاک عمدتاً از طریق تبادل کاتیونی انجام می‌شود (Wu, 2009). در شرایط خنثی نیز نیروی واندروالس به عنوان مکانیسم اصلی جذب شناخته شده است (Yu et al., 2016).

نتایج آزمایش جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک به مدل‌های خطی، درجه دو و درجه سه برای به دست آوردن مدل رگرسیونی مناسب برازش داده شدند که نهایتا مدل درجه دو (P-value <0.0001) پیشنهاد گردید. مقادیر آنالیز واریانس(ANOVA) برای مدل رگرسیون درجه دوم در جدول 1 آورده شده است. مقدار جذب سیپروفلوکساسین به عنوان پاسخ (Y) و pH و قدرت یونی به عنوان متغیرهای مستقل A= pH و B=IS در نظر گرفته شدند. نتایج نشان داد که معادلات ارائه شده به دلیل مقادیر بالای R^2 (مقادیر R^2 adj و R^2 pred) به خوبی جذب سیپروفلوکساسین را توصیف کردند. تأثیر متغیرها و اثرات متقابل آنها به جز AB در الکترولیت NaCl از نظر آماری معنی‌دار (p-value کمتر از 0/05) بود (جدول ۱). لذا می‌توان گفت این عوامل در جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک اهمیت دارند.

جدول ۱- آنالیز واریانس (ANOVA) جذب سیپروفلوکساسین در خاک

Electrolyte	Std. Dev	Adj- R^2	PRESS	Pred-R^2	R^2	A deq Precision	p-value
NaCl	7.99	0.998	2534.18	0.995	0.999	11.31	<0.0001
$CaCl_2$	8.67	0.997	88403.3	0.991	0.998	3.81	<0.0001

از معادلات رگرسیون بین متغیرهای مستقل و پاسخ براساس مدل درجه دوم برای پیش‌بینی رفتار جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک استفاده شد:

$$Y\ NaCl = +7227.18 + 37.31\ A - 805.28\ B + 43.42\ AB - 3.39\ A^2$$

$$Y\ CaCl_2 = +7828.14 - 374.78\ A - 4798.28\ B - 1955.39\ AB + 35.45\ A2 + 16485.3\ B^2$$

نتیجه‌گیری

از روش سطح پاسخ (RSM) مدل مرکب مرکزی (Central composite) برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل pH و قدرت یونی و برهمکنش آن‌ها بر جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک استفاده شد. بر اساس نتایج، جذب سیپروفلوکساسین به شدت به pH، قدرت یونی و نوع الکترولیت وابسته است و میزان جذب با افزایش pH و کاهش قدرت یونی افزایش یافت. بنابراین برای کاهش تحرک سیپروفلوکساسین در خاک‌های آهکی، توصیه می‌شود pH خاک در محدوده خنثی (حدود 6/5) حفظ شود و از کاربرد کودهای حاوی کلسیم که قدرت یونی را افزایش می‌دهند، همزمان با مصرف کودهای دامی آلوده، پرهیز گردد. این مطالعه به درک تأثیر pH و قدرت یونی بر رفتار زیست‌محیطی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در خاک آهکی و خطرات مرتبط با سلامت انسان و محیط زیست کمک می‌کند. در نهایت پیشنهاد می‌گردد رفتار جذب آنتی‌بیوتیک‌های پرمصرف دیگر نیز در خاک‌های زراعی کشورمان بررسی گردد.

فهرست منابع

1. Cao, X., Pang, H., Yang, G. (2015) Sorption behavior of norfloxacin on marine sediments. J Soils Sediments 15:1635–1643.
2. Chen, J., Xu, Y., Zheng, Z., Wei, Q. (2022). The mechanisms involved into the inhibitory effects of ionic liquids chemistry on adsorption performance of ciprofloxacin onto inorganic minerals Colloids Surf. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 648:129422. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129422.

3. Conde-Cid, M., Ferreira-Coelho, G., Arias-Estévez, M., Fernández-Calvinho, D., Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M.J., (2022). Adsorption/desorption of three tetracycline antibiotics on different soils in binary competitive systems. J Environ Manage. 15(262), 110337. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110337.
4. Gu, C., Karthikeyan, K.G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. Environ. Sci. Technol. 39, 9166–9173.
5. Harrower, J., McNaughtan, M., Hunter, C., Hough, R., Zhang, Z., Helwig, K. (2021). Chemical Fate and Partitioning Behavior of Antibiotics in the Aquatic Environment-A Review. Environ Toxicol Chem. 40(12), 3275-3298. https://doi.org/ 10.1002/etc.5191.
6. Kong, W., Wang, W., Jiang, Y., Wang, G., Ma, F., Wu, Y. (2024). Sorption of ciprofloxacin and enrofloxacin on alkaline cropland soil in semiarid regions: Roles of pH, ionic strength, and ion type. Journal of Environmental Management, 365, 121565. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121565.
7. Li, S., Yang, M., Wang, H., Jiang, Y. (2022). Adsorption of micro plastics on aquifer media: effects of the action time, initial concentration, ionic strength, ionic types and dissolved organic matter Environ. Pollut. 308, 119482. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119482.
8. Wu, L., Pan, X., Chen, L., Huang, Y., Teng, Y., Luo, Y., et al. (2013). Occurrence and distribution of heavy metals and tetracycline's in agricultural soils after typical land use change in east China. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 8342–8354. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1532-1.
9. Xu, X., He, J., Li, Y., Fang, Z. and Xu, S. (2014) Adsorption and Transport of Ciprofloxacin in Quartz Sand at Different pH and Ionic Strength. Open Journal of Soil Science, 4, 407-416. https://doi.org/10.4236/ojss.2014.412041.
10. Xu, X., He, J., Li, Y., Fang, Z., Xu, S. (2014) Adsorption and Transport of Ciprofloxacin in Quartz Sand at Different pH and Ionic Strength. Open Journal of Soil Science, 4, 407-416. https://doi.org/10.4236/ojss.2014.412041.
11. Yu, F., Sun, S., Han, S., Zheng, J., Ma, J. (2016). Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. Chem. Eng. J. 285, 588–595.

The role of pH, ionic strength, and electrolyte type on the adsorption of ciprofloxacin in soil

Mahrokh Sharifmand[1*], Ebrahim Sepehr[2], MirHassan Rasouli-Sadaghiani[2], Siamak Asri-Rezaei[3]

1. Ph.D. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran .
E-mail: m.sharifmand@urmia.ac.ir
2. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.
3. Professor, Department of Clinical Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran.

Abstract
The use of animal manures in agricultural soils to increase soil fertility leads to contamination of antibiotics such as ciprofloxacin in the soil and many environmental hazards. The absorption of ciprofloxacin in soil is affected by various factors. In this study, the response surface methodology (RSM) was used to investigate the effect of pH (4 to 9), ionic strength (0.1 to 0.01 M), and ion type (NaCl and $CaCl_2$) on the absorption of this antibiotic in an agricultural soil sample. The results showed that the affinity of the studied soil to ciprofloxacin was strong and the absorption of ciprofloxacin in the presence of sodium chloride (NaCl) was higher than that of calcium chloride ($CaCl_2$), indicating a competitive effect between soluble ions and ciprofloxacin in the presence of $CaCl_2$. Also, according to the findings of the study, the best pH for the absorption of this antibiotic is about pH 6.5. Based on the results of analysis of variance (ANOVA), a quadratic regression model (*P-value <0.0001*) was proposed, which described the absorption of ciprofloxacin in both substrate solutions well with high R^2 values. In general, ciprofloxacin poses a greater environmental risk in agricultural soils, but reducing the ionic strength of the soil and applying NaCl can reduce the risk of transfer of this contaminant.

Keywords: Antibiotics, electrolytes, ionic strength, pH