بررسی ایزوترم جذب تتراسایکلین در مونت موریلونایت در حضور ماده آلی

علی لطفی [۱]، امیر فتوت [۲]، امیر لکزیان [۳]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد ۲-دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد ۳- استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده
کاربرد کود های دامیباعث تجمع تتراسایکلین در خاک ها ی کش اورزی می گردد. جذب تتراس ایکلین در رس به طور گسترده تحرک این ماده را تحت تاثیر قرار می دهد. این تحقیق به منظور بررسی جذب تتراسایکلین در مونت موریلونایت در حضور هیومیک اسید و فولویک اسید انجام شد.نتایج آزمایش همبستگی بالایی را با هر دو مدل جدب لانگمویر و فروندلیچ نشان دادند. مقایسه بین مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که مدل فروندلیچ نسبت به مدل لانگمویر برای نشان دادن فرایند جذب مناسب تر است. حد اکثر ظرفیت جذب برای تتراسایکلین به ترتیب برای تیمارهایبدون ماده آلی ، دارای هیومیک اسید و دارای فولویک اسید به ترتیب برابر با ۰۹/۲۳۸، ۱۸/۱۸۵ و ۶۳/۱۱۳ بوده است.مشاهدات حاصل از آزمایش نشان داد که ماده آلی در محدوده pH خنثی جذب تتراسایکلین را کاهش داده و تحرک آن را در محیط افزایش می دهد.

واژه های کلیدی: مدل لانگمویر، مدل فروندلیچ، آنتی بیوتیک، رس

مقدمه
سالانه هزاران تن از انواع آنتی بیوتیک درسراسر جهان جهت اهداف درمانی و غیردرمانی مورد استفاده قرار می گیرند. بیشتر این ترکیبات جذب اندکی در سیستم گوارش انسان و دام داشته به طوری که حدود ۷۵-۲۵% آنها در نهایت به صورت هضم نشده دفع می گردند. در این میان صنعت دامپروری دومین مصرف کننده عمده آنتی بیوتیک در جهان می باشد(سارما و همکاران، ۲۰۰۶).
استفاده بیش از حد آنتی بیوتیک ها باعث بروز نگرانی هایی در این مورد گردیده است چرا که مقادیر بالای این ترکیبات چه به شکل اولیه و چه به صورت ترکیبات متابولیز شده می تواند به صورت پخش سطحی کود های دامی و یا دفع مستقیم آنها توسط دام ها در هنگام چرا به خاک و محیط زیست وارد شوند (سارما و همکاران، ۲۰۰۶). از طرفی دیگر این مسئله شک و تردید هایی در مورد احتمال ظهور گونه های جهش یافته باکتری های مقاوم به آنتی بیوتیک که حاصل آن بیماری های غیرقابل درمان دامی و در پی آن احتمال انتقال آنها به انسان است را بوجود آورده است (کومار و همکاران، ۲۰۰۶).
لازم به ذکر است آنتی بیوتیک های موجود در فضولات دامی نه تنها باعث صدمات زیست محیطی در خاک و تهدید سلامت انسان از این طریق می باشند بلکه کیفیت پیکره های مختلف آب نظیر آب رودخانه ها، دریاچه ها و آب های زیرزمینی را نیز در طی فرایند انتقال توسط سیلاب ها و زهکشی تحت تاثیر قرار می دهد (کالپین و همکاران، ۲۰۰۲).
یکی از موثر ترین راه ها به منظور جلوگیری از انتشار آلودگی آنتی بیوتیک ها از محیط خاک فراهم آوردن شرایط بهینه جذب و تثبیت آن ها توسط اجزاء خاک می باشد که تحرک و فعالیت زیستی آن ها را به طور قابل ملاحظه ای کاهش می دهد (تیل، ۲۰۰۳).
تتراسایکلین یکی از مهمترین آنتی بیوتیک ها می باشد و رتبه دوم تولید در جهان را در این گروه دارا می باشد.تتراسایکلین ها قادر به تشکیل کلات با یون فلزات دو ظرفیتی و بتا- دی کتون ها می باشند و نیز پیوند قدرتمندی با پروتئین ها ایجاد می کنند (اوکا و همکاران، ۲۰۰۰). تتراسایکلین ها تحت شرایط اسیدی تا خنثی به راحتی طی مکانیسم های تبادل کاتیونی و واکنش های کمپلکس سطحی جذب خاک می گردند (گو و کارتیکیان، ۲۰۰۸). این تحقیق به منظور بررسی ایزوترم های جذب تتراسایکلین در حضور فلز سنگین مس و دو ماده آلی هیومیک و فولویک اسید در رس مونت موریلونایت انجام پذیرفت.

مواد و روش‌ها
نمک تتراسایکلین هیدروکلراید با درجه خلوص ۹۶% از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شد. پودر کانی مونت موریلونایت با خلوص بالا از شرکت سیگما آلدریچ تهیه گردید. هیومیک اسید و فولویک اسید نیز با خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.برای تهیه تمامی محلول ها در تمامی مراحل آزمایش از آب دوبار تقطیر استفاده شد.
به منظور یکسان سازی یونی، ۱۰ گرم رس مونت موریلونایت ۵ بار و هر بار به مدت ۱ ساعت با محلول کلسیم کلرید ۱ مولار شستشو داده شد تا رس تیمار شده با کلسیم حاصل آید و سپس چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا کلسیم کلرید اضافی موجود در محیط حذف گردد. به منظور کسب اطمینان از عدم وجود کلسیم کلرید، محلول پس از هر بار شستشو با آب مقطر توسط تیتراسیون کلر با نقره نیترات کنترل می گردید و شستشو تا زمان حذف کامل کلر ادامه یافت.
در بررسی تاثیر حضور ماده آلی در جذب تتراسایکلین تحت تاثیر مس به منظور جلوگیری از ایجاد اختلال در روش طیف سنجی تتراسایکلین با اسپکتروفتومتر ناشی از حضور ماده آلی آزاد در محلول، نخست رس اشباع شده با کلسیم ۵ بار و هر بار به مدت ۲۰

دقیقه با محلول ۱۵۹ میلی گرم بر لیتر فولویک اسید یا هیومیک اسید شستشتو داده شد و سپس نمونه رس چندین بار و تا حذف کامل اثرات و رسوبات فولویک و هیومیک اسید از محیط، با آب مقطر شستشو داده شد. به منظور تهیه نمونه ها، ۵/۷ میلی لیتر محلول تتراسایکلین با غلظتهای مختلف (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر) به هر لوله سانتریفیوژ حاوی ۰۵۶/۰ گرم مونت موریلونایت اضافه شد. pH تمامی محلول ها به وسیله NaOHو یا HClدر محدوده خنثی ۷pH=ثابت گردیدند. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد شیک گردیدند و سپس با دور ۴۰۰۰ g به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و محلول رویی به منظور اندازه گیری مقدار جذب تتراسایکلین توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مورد استفاده قرار گرفت. طول موج مورد استفاده به منظور انجام طیف سنجی ۳۶۰nm بود. مقدار جذب تتراسایکلین توسط رس از اختلاف غلظت اولیه و غلظت تعادلی تتراسایکلین بدست آمد.

به منظور توصیف داده ها از مدل های ایروترم جذب لانگمویر و فروندلیچ که معادلات آن در زیر توضیح داده شده اند استفاده گردید.

مدل لانگمویر:

$$x/m=\frac{K\,Cb}{1+Kb}$$

که در اینجا x/m میزان یون جذب شده در واحد وزن جذب کننده، b حداکثر جذب، C غلظت تعادلی و K ضریب ثابت می باشند. معادله بالا را می توان بدین روش به شکل خطی تبدیل نمود :

$$\frac{C}{x/m}=\frac{1}{Kb}+\frac{1C}{b}\quad(۲)$$

مدل فروندلیچ

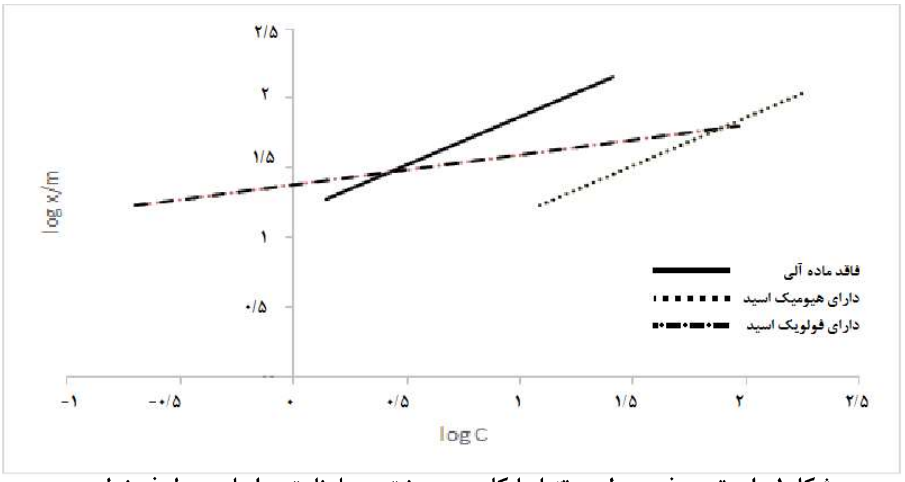
$$x/m=KC^{\frac{1}{n}}\quad(۳)$$

که در این معادله x/mمیزان یون جذب شده در واحد وزن جذب کننده، C غلظت تعادلی و Kو n ثابت های فروندلیچ می باشند که نشان دهنده ظرفیت و شدت جذب هستند. معادله لگاریتمی فروندلیچ عبارت است از:

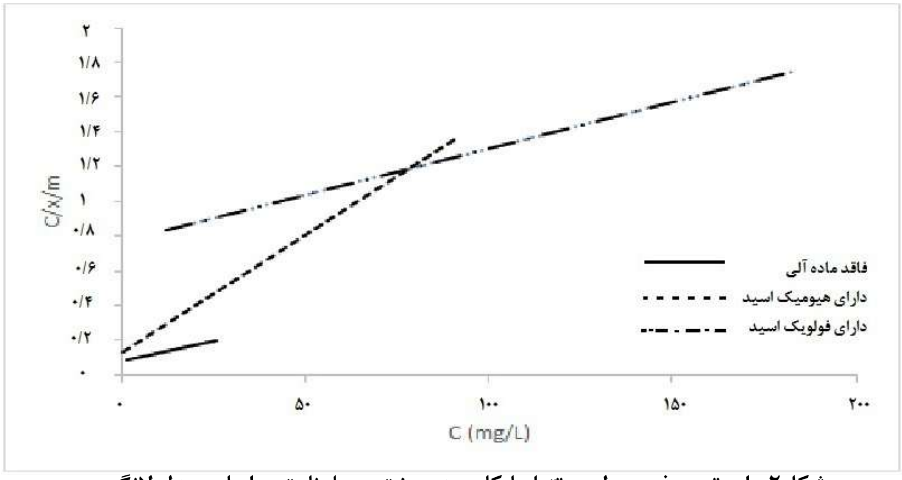
$$\log x/m=\frac{1}{n}\log C+\log\quad(۴)$$

نتایج و بحث

نتایج آزمایش جذب با دو مدل مرسوم جذب به منظور بررسی توزیع تتراسایکلین بین محلول و جاذب مونت موریلونایت که عبارت از مدل جذب ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ می باشند آنالیز گردید. در میان بسیاری ار مدل های مختلف جذب مدل های لانگمویر و فروندلیچ به طور گسترده ای به منظور توصیف چگونگی جذب مورد استفاده قرار می گیرند. ایزوترم جذب تتراسایکلین در مونت موریلونایت در حضور و عدم حضور ماده آلی بر اساس مدل های فروندلیچ و لانگمویر به ترتیب در شکل ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. مقدار تتراسایکلین جذب شده توسط مونت موریلونایت با افزایش غلظت تتراسایکلین در محلول تعادلی افزایش یافت.



شکل ۱- ایزوترم جذب سطحی تتراسایکلین در مونت موریلونایت بر اساس مدل فروندلیچ



شکل ۲- ایزوترم جذب سطحی تتراسایکلین در مونت موریلونایت بر اساس مدل لانگمویر

همانگونه که در جدول ۱ نشان داده شده است ضریب bدر مدل لانگمویر برای تیمار فاقد ماده آلی بیشتر از بقیه تیمارها بوده است و در مرحله بعد تیمار دارای هیومیک اسید بیشتر از تیمار دارای فولویک اسید بوده است. نتایج آزمایش نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب تتراسایکلین بر روی مونت موریلونایت محاسبه شده با مدل لنگمویر به ترتیب برای تیمار فاقد ماده آلی، تیمار دارای هیومیک اسید و تیمار دارای فولویک اسید به ترتیب برابر با ۲۷/۲۲۷، ۱۸/۱۸۵ و ۵۲/۷۳ بوده است.

جدول ۱- ضرایب معادله فروندلیچ و لانگمویر برای جذب تتراسایکلین

	فروندلیچ			لانگمویر		تیمار
	R^2	K	n/۱	R^2	K	b	
فاقد ماده آلی	۹۹/۰	۹۳/۱۴	۷/۰	۹۶/۰	۰۵۳/۰	۲۷/۲۲۷	
هیومیک اسید	۹۹/۰	۹۷/۲	۲۲/۰	۹۳/۰	۰۰۷/۰	۱۸/۱۸۵	
فولویک اسید	۹۵/۰	۷۳/۲۳	۲۱/۰	۹۵/۰	۱/۰	۵۲/۷۳	

ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب تتراسایکلین شامل تیمار فاقد ماده آلی، تیمار دارای هیومیک اسید و تیمار دارای فولویک اسید در جدول ۱ نشان داده شده اند. بر اساس نظریه های آماری جذب، مقادیر n/۱برای تمامی تیمارها کمتر از واحد می باشد که بیانگر سطح نا همگن با حداقل برهمکنش بین مواد جذب شده می باشد.

نتایج آزمایش ایزوترم جذب تتراسایکلین در تمامی تیمارها با هر دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ سازگاری داشتند ولیکن همبستگی بالاتری را با مدل فروندلیچ نشان دادند.

با توجه به نتایج آزمایش تیمارهای دارای اسید هیومیک و اسید فولویک جذب کمتری را نسبت به تیمار فاقد ماده آلی نشان داده اند. مشاهدات حاصل از این آزمایش با نتایج حاصل از آزمایش تالز (۲۰۰۱) که بیان داشت اسیدهای آلی می توانند تحرک تتراسایکلین را در خاک افزایش دهند همخوانی دارد همچنین کولشرستا و همکاران (۲۰۰۴) بیان داشتند که کاهش جذب تتراسایکلین در حضور ماده آلی می تواند به علت افزایش نیروی دافعه بین ماده آلی و فرم آنیونی تتراسایکلین باشد. عدم وجود پیوند هیدروژنی نیز می تواند عامل دیگری برای این رخداد فرض شود.

جذب تتراسایکلین در رس با مکانیسم های فیزیکی نظیر پیوند هیدروژنی، نیرو های وان در والسی و یا مکانیسم های شیمیایی مانند تبادل کاتیونی، هیدروژن دار شدن، برهم کنش های الکترو استاتیک، کوردیناسیون و تشکیل کمپلکس انجام می پذیرد) بیلی و وایت، ۱۹۷۰). تراسایکلین میتواند از طریق تبادل کاتیونی با H^+و Na^+ و یا از طریق تشکیل کمپلکس با Ca^{2+}موجود در سطح رس جذب مونت موریلونایت گردد.

به طور کلی بر اساس نتایج حاصل از این بررسی می توان چنین بیان کرد که حضور ماده آلی در محدوده pH خنثی می تواند در جذب با تتراسایکلین رقابت کرده و جذب آن را کاهش دهد علاوه بر آن وجود بارهای منفی در ماده آلی باعث افزایش نیروی دافعه شده و باعث کاهش جذب تتراسایکلین می گردد از این رو باید در به کار بردن کودهای دامی حاوی آنتی بیوتیک تتراسایکلین در خاک هایی با سطوح بالای ماده آلی تجدید نظر کرد.

منابع

Bailey, G. W. ; White, L. Residue Rev. ۱۹۷۰, ۳۲, ۲۹-۳۲.

Gu, C., Karthikeyan, K.G., ۲۰۰۸. Sorption of the antibiotic tetracycline to humicmineral complexes. Journal of Environmental Quality ۳۷, ۷۰۴e۷۱۱.

Kolpin, D. W., Furlong, E.T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., and Buxton, H. T. (۲۰۰۲): Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, ۱۹۹۹-۲۰۰۰: A national reconnaissance. Environ. Sci. Technol. ۳۶, ۱۲۰۲-۱۲۱۱.

K. Kumar, S.C. Gupta, Y. Chander, A.K. Singh, Adv. Agron. ۸۷ (۲۰۰۶) ۱-۵۴.

Kulshrestha, P., Giese Jr., R.F., Aga, D.S., ۲۰۰۴. Investigating the molecular interactions ofoxytetracyclinein clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil.Environ. Sci. Technol. ۳۸, ۴۰۹۷-۴۱۰۵.
Oka, H., lto, Y., and Matsumoto, H. (۲۰۰۰): Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. J. chromatogr. A ۸۸۲, ۱۰۹-۱۳۳.
Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A., ۲۰۰۶. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. Chemosphere ۶۵ (۵), ۷۲۵-۷۵۹.
Thiele-Bruhn, S., ۲۰۰۳. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils e a review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science ۱۶۶, ۱۴۵e۱۶۷.
Tolls, J., ۲۰۰۱. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. Environ. Sci. Technol. ۳۵ (۱۷), ۳۳۹۷-۳۴۰۶.

Abstract

Use of manurelead to accumulation of tetracycline in agricultural soils. Adsorption of tetracycline on clay strongly affects its mobility. This study was conducted to evaluate the adsorption isotherm of tetracycline in montmorillonite in the presence ofhumic and fulvic acids. Results were fitted with both Langmuir and Freundlich isotherms with high correlation. Comparing the Langmuir and Freundlich isotherm for tetracycline adsorption showed that Freundlich isotherm was more fitted than Langmuir isotherm in describing adsorption processes. maximum adsorption capacity for tetracycline without organic matter, tetracycline with humic acid and tetracycline with fulvic acid were ۲۳۸.۰۹, ۱۸۵.۱۸ and ۱۱۳.۶۳, respectively. Results showed that the presence of organic matter at pH=۷ may reduces the adsorption of tetracycline and increases its mobility.