

ارزیابی حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب های بیمارستانی توسط بیوجاذب تولیدی از چوب درخت چنار

عبدالایمان عمویی^۱ (PhD)، داریوش نقی پور^۲ (PhD)*، کامران تقوی^۳ (PhD)، مهدی استاجی^۴ (MSc)

- ۱- مرکز تحقیقات سلامت محیط، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
- ۲- مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
- ۳- مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

دریافت: ۹۷/۱۱/۱۴، اصلاح: ۹۸/۳/۱۳، پذیرش: ۹۸/۶/۳۰

خلاصه

سابقه و هدف: مصرف زیاد آنتی بیوتیک ها در بیمارستان ها و ورود این ترکیبات آلاینده به داخل منابع آب، یکی از چالش های جدی بر سلامت افراد جامعه و محیط زیست می باشد. حذف آنتی بیوتیک ها از فاضلاب های بیمارستانی و سایر محیط های آبی توسط فرآیند جذب سطحی امکان پذیر است. این مطالعه به منظور ارزیابی حذف آنتی بیوتیک با استفاده از چوب درخت چنار به علت ارزانی و طبیعی بودن انجام شد.

مواد و روش ها: در این مطالعه آزمایشگاهی، تاثیر پارامترهای PH (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه مترونیدازول (۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و مقدار دوز بیوجاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲ و ۱/۴ گرم) بر میزان حذف مترونیدازول در محلول مصنوعی، همچنین نتایج ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی در این تحقیق بررسی شد. میزان غلظت مترونیدازول در محلول آبی، توسط دستگاه اسپکتروفتومتری DR 5000 مدل Hack اندازه گیری شد.

یافته ها: حداکثر حذف مترونیدازول (۹۱ درصد)، در PH= ۶/۵، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۸ گرم و دمای ۲۵°C بیشترین ظرفیت جذب (۱۱/۳۸ میلی گرم بر گرم) در دوز ۰/۱ گرم به دست آمد. در این تحقیق، سرعت واکنش از مرتبه شبه درجه دوم و ایزوترم جذب از معادله لانگمویر پیروی نمود. نتایج ترمودینامیک جذب نشان داد که فرآیند جذب از نوع فیزیکی و یک واکنش گرماگیر خودبه خودی است.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد که بیوجاذب تهیه شده از چوب درخت چنار، یک ماده طبیعی بوده و قابلیت حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب های بیمارستانی و سایر محیط های آبی را دارا می باشد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، بیوجاذب، مترونیدازول، فاضلاب بیمارستانی، سینتیک، ایزوترم.

مقدمه

در دهه اخیر، شمار زیادی از دانشمندان به بررسی وجود داروها در محیط زیست و اثرات منفی آنها بر روی موجودات زنده پرداخته اند (۱-۳). مهم ترین دلیل بررسی و پایش آلودگی های دارویی در محیط زیست، ورود این آلاینده ها به چرخه غذایی و تاثیرات مخرب آنها بر سلامت انسان است (۴و۵). امروزه بیش از ۸۰ نوع از مواد دارویی فعال در محیط زیست، در غلظت های میکروگرم، از خروجی واحدهای تصفیه فاضلاب، آب های سطحی، آب های زیرزمینی و آب آشامیدنی ردیابی شده است (۶و۷). آنتی بیوتیک مترونیدازول، جهت درمان بیماری های عفونی ناشی از باکتری های غیر هوازی و انواع تک باخته ها در انسان مورد استفاده قرار می گیرد (۸). حذف این ترکیب از محلول های آبی و فاضلاب های بیمارستانی، به عنوان یک آنتی بیوتیک پر مصرف و به علت عدم قابلیت تجزیه زیستی و احتمال زیاد سرطان زایی، همواره

مورد توجه محققین محیط زیست قرار دارد (۹). فرآیند جذب سطحی، یک روش کارآمد و اقتصادی در جدا سازی و حذف ترکیبات آلاینده آلی و معدنی از منابع آب می باشد (۱۰و۱۱). جهت حذف مواد آلی موجود در آب و فاضلاب، از جاذب های مختلف نظیر کربن فعال، جاذب های تولیدی از پسماندهای طبیعی و کشاورزی و ترکیبات زائد معدنی استفاده شده است (۱۲-۱۶). در تحقیق Zazouli و همکاران، از پوست درخت اوکالیپتوس به عنوان بیوجاذب برای حذف ماده آلاینده متیلن بلو از محلول های آبی استفاده شد. در این مطالعه، زمان تعادل جذب برای غلظت های مختلف این ترکیب ۶۰ دقیقه بدست آمد (۱۷). در مطالعه Belhassen و همکاران، در خصوص حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول های آبی با استفاده از کربن فعال پودری، تاثیر پارامترهای PH،

این مقاله حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد مهدی استاجی دانشجوی رشته مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی گیلان می باشد.

* مسئول مقاله: دکتر داریوش نقی پور

آدرس: رشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، گروه مهندسی بهداشت محیط. تلفن: ۰۱۳-۲۲۳۳۴۲۶۶

E-mail: dr.naghypour@gmail.com

بهورزان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. ماده مترونیدازول در غلظت ۱ گرم بر لیتر (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) در آب مقطر با کمک اتانول به صورت محلول استوک و سپس با آب مقطر دیونیزه، محلول های استاندارد در غلظت های مورد نظر در ارلن مایر ۵۰ میلی لیتری تهیه شد. آزمایش تعیین PH_{pzc} بیوجاذب توسط روش مستقیم PH اندازه گیری شد، به طوری که ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مولار کلرید سدیم در ارلن های ۱۵۰ میلی لیتر ریخته و PH نمونه ها توسط محلول های هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس مقدار ۰/۰۴ گرم از جاذب به محلول ها اضافه و دهانه ظروف را بسته و به مدت ۴۸ ساعت توسط همزن الکتریکی هم زده و PH پایانی اندازه گیری و منحنی آن در برابر PH اولیه ترسیم شد.

نقطه ای از منحنی که نیمساز را قطع کرد، به عنوان PH_{pzc} کربن فعال مشخص شد (۲۱ و ۲۲). در هر آزمایش، ۵۰ میلی لیتر از محلول مترونیدازول دارای غلظت های مختلف به طور جداگانه در داخل ارلن ها ریخته شد. PH محلول نیز با سود یا اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال در سطح مورد نظر تنظیم شد. مقادیر غلظت از پیش تعیین شده مترونیدازول به محلول آبی و بیوجاذب اضافه شده و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه مخلوط گردید. پس از اختلاط کامل مخلوط، نمونه ها توسط دستگاه سانتریفوژ در ۵۰۰۰ دور در دقیقه صاف و غلظت مترونیدازول باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 مدل Hack در طول موج ۳۲۰ نانومتر با کمک منحنی استاندارد اندازه گیری شد. محاسبه مقدار جذب مترونیدازول بر روی بیوجاذب تولیدی، بر اساس درصد حذف و ظرفیت جذب، مطابق روابط زیر به دست آمد (۲۴). رسم نمودارها و اشکال نیز توسط نرم افزار Excell نسخه ۲۰۱۹ انجام شد.

رابطه ۱:

$$\% \text{ درصد حذف مترونیدازول} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

$$C_0 = \text{غلظت اولیه آنتی بیوتیک} \quad C_t = \text{غلظت آنتی بیوتیک پس از زمان تماس } t$$

رابطه ۲:

$$\text{ظرفیت جذب مترونیدازول (mg/g)} = \frac{V(C_0 - C_t)}{M}$$

$$V = \text{حجم محلول آنتی بیوتیک موجود در راکتور، } M = \text{جرم کربن ریخته شده در راکتور}$$

یافته ها

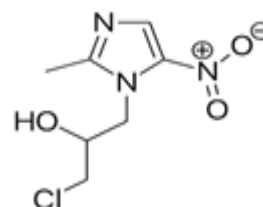
بررسی اثر PH محلول، بر کار آبی جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی: در این مطالعه، PH_{pzc} بیوجاذب تولیدی برابر ۷/۵ بوده است (شکل ۲). کار آبی بهینه جذب مترونیدازول (۹۱ درصد) توسط بیوجاذب، در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و $PH = ۶/۵$ به دست آمد. درصد حذف مترونیدازول در گستره PH بین ۲ تا ۶/۵ در حال افزایش و سپس با افزایش PH در بالاتر از ۶/۵ این مقدار کاهش یافت (شکل ۳).

دما، غلظت اولیه محلول و زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت (۱۸). در تحقیق Fang و همکاران، کارایی حذف مترونیدازول از محیط های آبی توسط نانوذرات آهن عنصری مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، حذف کامل این آنتی بیوتیک از محلول آبی با غلظت ۸۰ میلی گرم در لیتر در مدت ۵ دقیقه، $PH = ۵/۶$ و دوز جاذب نانوذرات آهن ۰/۱ گرم در لیتر به دست آمد (۱۹). در مطالعه Flores-Cano و همکاران، میزان جذب آنتی بیوتیک های مترونیدازول و دیمتریدازول توسط بیوجاذب تولیدی از پسماندهای قهوه و پوسته بادام مورد بررسی قرار گرفت (۲۰).

در پژوهش Ding و همکاران، جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول های آبی با استفاده از یک نوع کانی معدنی سپیولایت اصلاح شده با آهن مورد ارزیابی قرار گرفت (۲۱). درخت چنار، از جمله درختانی است که در اکثر مناطق دنیا و در اقلیم های مختلف یافت می شود. در کشور ما نیز این گونه گیاهی در شهرهای مختلف کاشت می شود. لذا در این تحقیق، از چوب درخت چنار به علت ارزانی و قابلیت دسترسی زیاد به عنوان بیوجاذب در حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب بیمارستانی مورد استفاده قرار گرفت. هدف از این مطالعه، ارزیابی تاثیر پارامترهای PH ، زمان تماس، دوز بیوجاذب، غلظت اولیه مترونیدازول و دما بر حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محیط های آبی و بررسی سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی در بیوجاذب تولیدی می باشد.

مواد و روش ها

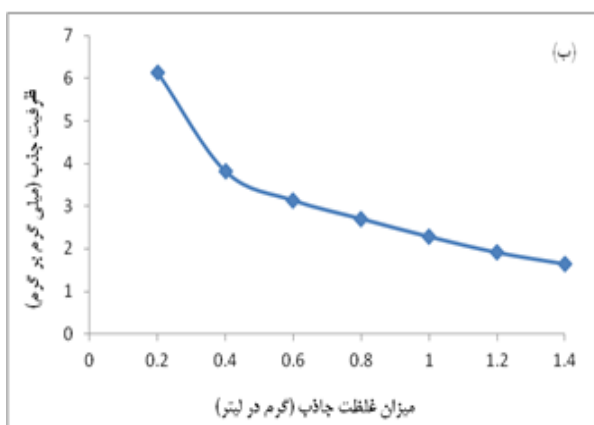
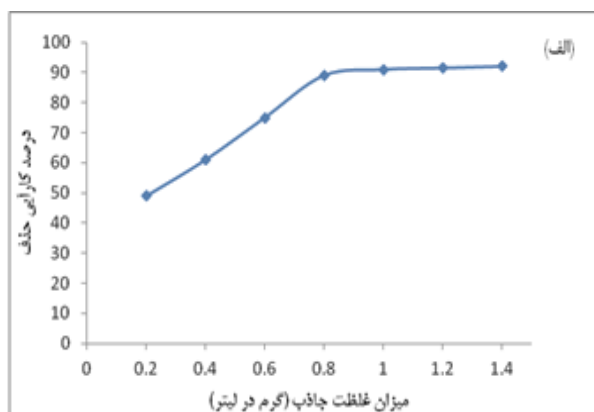
این مطالعه آزمایشگاهی پس از تصویب کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی گیلان با کد اخلاق IR.GUMS.Rec.1397.309 انجام شد. ابتدا نمونه های درخت چنار تهیه و خورد گردیده و چند بار با آب مقطر شسته شد. ماده تولیدی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کربنیزه و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز دی اکسید کربن فعال سازی شد (۲۲). مترونیدازول دارای وزن مولکولی ۱۷۱/۱۵ گرم بر مول، میزان قابلیت انحلال آن در آب ۷/۰۲ گرم در لیتر، ضریب سهم اکتانول-آب (pK_{ow}) برابر ۰/۰۲ و وضعیت یونیزاسیون آن ($pK_{a1} = ۲/۸۵$ و $pK_{a2} = ۱۴/۴۴$) می باشد (۲۳ و ۸). ساختمان مولکولی آنتی بیوتیک مترونیدازول در زیر نشان داده شده است (شکل ۱).



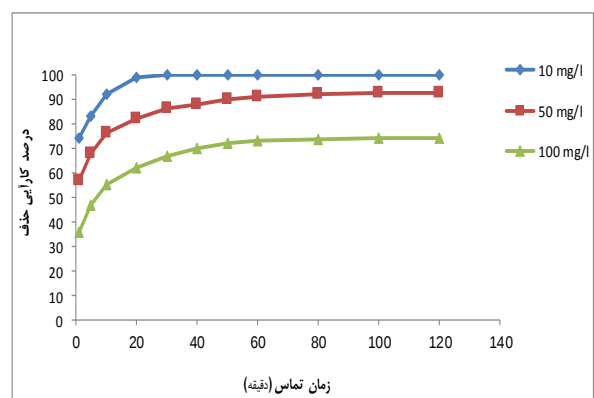
شکل ۱. ساختار مولکولی آنتی بیوتیک مترونیدازول

پودر آزمایشگاهی مترونیدازول (۹۸ درصد خلوص) با فرمول " $C_6H_9N_3O_3$ " و وزن مولکولی ۱۷۱/۱۵ g/mol تولیدی از شرکت سیگما و از طریق شرکت

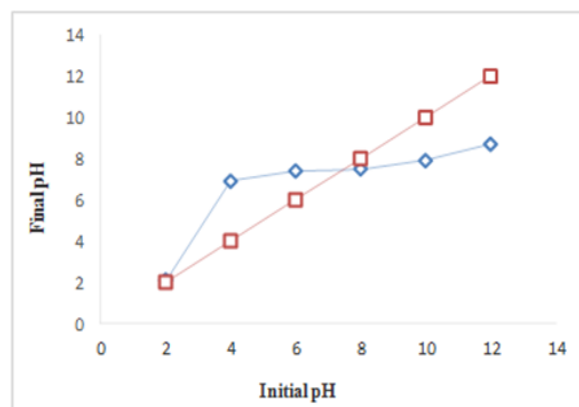
بررسی ایزوترم جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط جاذب تولیدی: در این پژوهش، میزان کارایی جذب مترونیدازول بر اساس ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شده است (۲۵). با توجه به مقدار بیشتر ضریب همبستگی جذب در ایزوترم لانگمویر ($R^2 = 0.992$) (شکل ۶) نسبت به ایزوترم فروندلیچ ($R^2 = 0.939$) (شکل ۷)، فرآیند جذب مترونیدازول توسط بیوجاذب، با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری دارد.



شکل ۴. اثر مقدار غلظت جاذب، بر میزان حذف مترونیدازول (شکل الف) و ظرفیت جذب (شکل ب) توسط بیوجاذب تولیدی ($PH = 6/5$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

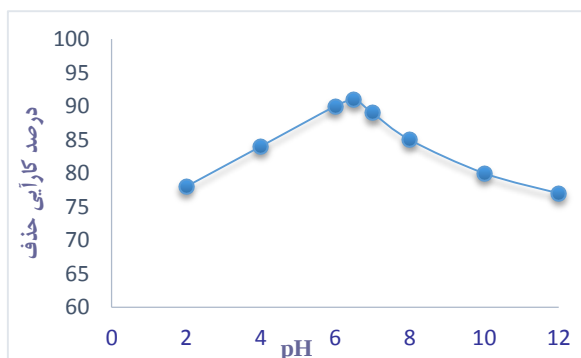


شکل ۵. اثر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی ($PH = 6/5$ ، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)



شکل ۲. نمایش تعیین PH_{pzc} بیوجاذب تولیدی از چوب درخت چنار

بررسی اثر مقدار دوز بیوجاذب تولیدی بر کارایی جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول: در این پژوهش، اثر مقدار دوز بیوجاذب بر میزان حذف مترونیدازول و ظرفیت جذب بیوجاذب در گستره ۰/۲ تا ۱/۴ گرم در لیتر بررسی شده است. با افزایش میزان دوز جاذب، میزان درصد حذف مترونیدازول افزایش (شکل ۴-الف) و میزان ظرفیت جذب بیوجاذب کاهش یافته است (شکل ۴-ب).



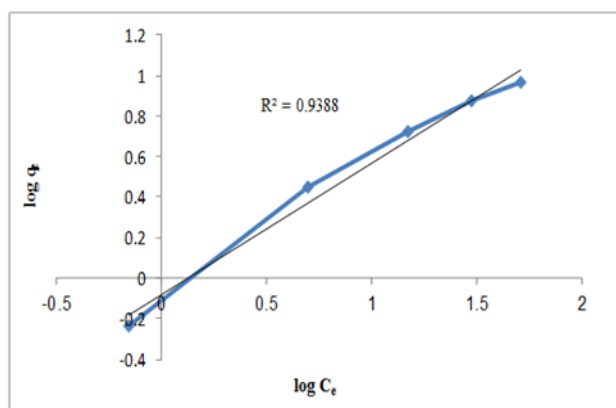
شکل ۳. اثر PH محلول بر میزان حذف مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی (غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

بررسی اثر غلظت و زمان تماس بر کارایی جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی: در این مطالعه، اثر غلظت های مختلف مترونیدازول (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) بر کارایی بیوجاذب تولیدی در شرایط معین بررسی شده است. میزان کارایی حذف مترونیدازول توسط بیوجاذب در غلظت های اولیه ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مدت ۶۰ دقیقه و دوز ۰/۸ گرم، به ترتیب ۹۱ و ۷۳ درصد به دست آمد. در حالی که در در همان شرایط و در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، حذف ۹۹ درصد مترونیدازول در زمان ۲۰ دقیقه اتفاق افتاد (شکل ۵).

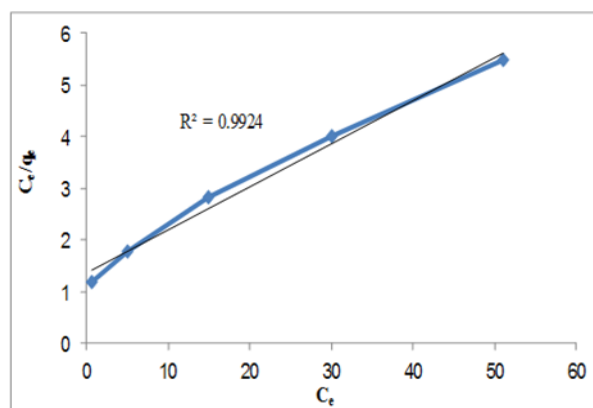
بررسی مدل سینتیکی جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی: در این مطالعه، پارامترهای سینتیکی جذب آنتی بیوتیک مترونیدازول بر سطح بیوجاذب در غلظت های ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول ارائه شده است (جدول ۱). با توجه به ضریب همبستگی (R^2)، سرعت واکنش جذب مترونیدازول در غلظت های مختلف، از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می کند.

جدول ۱. داده‌های سینتیکی جذب سطحی مترونیدازول بر روی بیوجاذب تولیدی

مدل سینتیکی شبه درجه دوم			مدل سینتیکی شبه درجه اول			میزان غلظت
$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	-----
۰/۰۰۵	۶۲/۱۱	۰/۹۹۸	۰/۰۴۳	۲۱/۶۶	۰/۹۷۱	۵۰ (میلی گرم در لیتر)
۰/۰۰۲	۹۷/۰۹	۰/۹۹۱	۰/۰۲۹	۵۴/۷۸	۰/۹۳۷	۱۰۰ (میلی گرم در لیتر)



شکل ۷. منحنی ایزوترم فروندلیچ در فرآیند جذب سطحی مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی



شکل ۸. منحنی ایزوترم لانگمویر در فرآیند جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه، حداکثر درصد حذف مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی در $\text{pH} = 6/5$ ، ۹۱ درصد به دست آمد. با توجه به میزان pH_{pzc} بیوجاذب (۷/۵) ($\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pK}_{\text{a1}}$)، مشخص می‌شود که در $\text{pH} = 7/5$ ، جاذب از لحاظ بار الکتریکی خنثی می‌باشد. اما در pH های پایین‌تر از ۷/۵ ($\text{pH} = 6/5$)، بارهای مثبت بر روی سطح جاذب افزایش یافته و در این حالت، با توجه به pK_{a1} محلول مترونیدازول (مثلاً $\text{pK}_{\text{a1}} < 7$)، گروه‌های عاملی با بار منفی در محلول غالب شده و در این صورت به علت ایجاد نیروی جاذبه و اندروالسی میان گروه‌های عاملی دارای بار مثبت موجود در سطح جاذب و بارهای منفی موجود در محلول آلاینده، کارایی حذف در فرآیند جذب سطحی افزایش یافت. به طوری که نتایج سایر پژوهش‌ها نیز در این زمینه با یافته‌های این مطالعه همسویی دارد (۲۶ و ۲۷).

در pH بالاتر از ۷/۵، جاذب مورد نظر، بارهای مثبت (H^+) خود را در اختیار محلول قرار داده و سطح جاذب در این حالت دارای بار منفی می‌شود. در این صورت اگر pK_{a2} محلول، در pH قلیایی باشد ($\text{pH} > 7/5$) و گروه‌های عاملی منفی در محلول غالب باشند، در آن صورت، دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای منفی در سطح جاذب و گروه‌های عاملی منفی در محلول، سبب کاهش راندمان فرآیند جذب سطحی خواهد شد (۱۸). در تحقیقی که توسط Çalışkan و همکاران در زمینه جذب آنتی‌بیوتیک‌های مترونیدازول و متوکسازول توسط کربن فعال انجام شد، نشان داد که تغییرات pH محلول، بر افزایش میزان درصد حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول، تاثیر چشمگیری نداشته است (۹). علت اختلاف این دو تحقیق، ممکن است ناشی از تفاوت نوع و خصوصیات بیوجاذب مورد استفاده، به ویژه اختلاف در میزان pH_{pzc} دو جاذب مزبور باشد. مقدار غلظت یا دوز جاذب نیز یک عامل تأثیرگذار بر میزان جذب سطحی یک ماده جذب شونده توسط جاذب می‌باشد (۲۸ و ۲۹). افزایش دوز جاذب در این تحقیق سبب افزایش کارایی حذف مترونیدازول و کاهش ظرفیت جذب این آلاینده شد. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که با

افزایش مقدار جاذب، میزان سطوح فعال و تعداد سایت‌های مبادله کننده برای جذب ماده آلاینده افزایش می‌یابد. این امر منجر به افزایش کارایی در جداسازی و جذب مترونیدازول می‌شود. اما با توجه به رابطه ظرفیت جذب، افزایش مقدار جاذب، سبب بزرگ شدن مخرج رابطه مزبور و کاهش ظرفیت جذب می‌شود (۲۷ و ۲۸). در این مطالعه، اگرچه حداکثر میزان درصد حذف مترونیدازول در میزان دوز جاذب برابر ۱/۴ گرم به دست آمد، اما دوز بهینه و اقتصادی بیوجاذب تولیدی با توجه به راندمان حذف مناسب آن (۹۱٪)، ۰/۸ گرم تعیین شده است. بر اساس نتایج این مطالعه، در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر محلول مترونیدازول، ظرف مدت ۲۰ دقیقه، حداکثر راندمان حذف (۹۹٪) مترونیدازول به دست آمد. سطح ویژه زیاد و وجود فضاهای خالی در ساختار بیوجاذب تولیدی و غلظت کم مترونیدازول، از دلایل اصلی جذب کامل این آنتی بیوتیک توسط جاذب مورد نظر می‌باشد (۳۰ و ۲۹).

در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر مترونیدازول، با توجه به افزایش غلظت محلول و ثابت بودن مقدار دوز بیوجاذب، به مدت زمان بیشتری برای حصول به راندمان حذف بالا نیاز بوده است. اگرچه در این حالت با گذشت زمان، درصد حذف مترونیدازول افزایش یافته، اما نرخ تغییرات درصد حذف مترونیدازول در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است. علت این پدیده نیز ناشی از غلظت زیاد آلاینده و اشغال مکان‌های خالی و میکروپوره‌های بیوجاذب توسط مولکول‌های آنتی‌بیوتیک مترونیدازول می‌باشد (۳۱ و ۳۲). معادلات سینتیک جذب جهت بررسی مکانیسم‌های کنترل کننده فرآیند جذب نظیر انتشار، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون مولکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌شوند (۳۳). در صورتی که عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی باشد، سینتیک جذب از مدل شبه درجه اول تبعیت می‌کند، که در آن تغییرات در میزان جذب با زمان، متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است (۱۹). در مدل سینتیکی شبه درجه دوم، فرض بر آن است که واکنش جذب شیمیایی، کنترل کننده فرآیند جذب بوده و سرعت اشغال سایت‌های جذب،

متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده می‌باشد (۳۴). با توجه به ضرایب همبستگی دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، و بزرگ‌تر بودن ضریب همبستگی مربوط به مدل سینتیکی شبه درجه دوم (۰/۹۹۸، ۰/۹۹۱)، می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم جذب سطحی، از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌نماید. در مطالعه Çalışkan و همکاران با استفاده از کربن فعال، سینتیک جذب مترونیدازول و سولفامتوکسازول در دو غلظت ۲۰ و ۳۴ میلی‌گرم بر لیتر، از معادله شبه درجه دوم با ضریب همبستگی (۰/۹۹۵) $R^2 >$ تبعیت کرد (۹). با توجه به مقدار بیشتر ضریب همبستگی جذب در ایزوترم لانگمویر (۰/۹۹۲) $R^2 =$ نسبت به ایزوترم فروندلیچ (۰/۹۳۹) $R^2 =$ ، فرآیند جذب مترونیدازول توسط جاذب تهیه شده، با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری دارد. این بدان معنی است که جذب مولکول‌های مترونیدازول بر روی ذرات بیوجاذب تولیدی، با ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف شده و مولکول‌های مترونیدازول به‌صورت تک لایه در محل‌های جذب توزیع یکنواختی دارند (۱۹ و ۲۰). در این تحقیق، مقدار ΔH برابر ۱۱/۶۹ کیلوژول بر مول بوده که مثبت بودن این مقدار، نشانگر گرماگیر و فیزیکی بودن واکنش است. تغییرات آنتروپی یا ΔS نیز یکی دیگر از متغیرهای ترمودینامیکی می‌باشد. ΔS در این تحقیق برابر ۵/۵۶ بوده و مقدار مثبت آن نشان‌دهنده حالت منظم و مطلوب فرآیند جذب در فاز جامد-مایع در سطح جاذب

می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه، بیوجاذب تهیه شده از چوب درخت چنار، جاذبی کارآمد و ارزان بوده و پتانسیل مناسبی را برای حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از فاضلاب‌های بیمارستانی دارا خواهد بود. این جاذب تولیدی، در دوز ۰/۲ گرم حداکثر ظرفیت جذب (۱۱/۳۸ میلی‌گرم بر گرم) را در شرایط معین دارا می‌باشد. بیشترین میزان کارایی حذف آلاینده مترونیدازول (۹۱٪) در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول، زمان ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و در $\text{PH} = ۶/۵$ به دست آمد. با افزایش میزان دوز جاذب، بازده جداسازی و حذف مترونیدازول افزایش و میزان ظرفیت جذب آن کاهش یافت. در این پژوهش، معادله سینتیکی شبه درجه دوم و مدل ایزوترم لانگمویر به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۲ به خوبی با داده‌های تجربی مطابقت داشتند. نتایج به‌دست‌آمده از پارامترهای ترمودینامیکی ΔG ، ΔH و ΔS ، ماهیت فیزیکی و خود به خودی بودن واکنش و نیز جذب مطلوب بیوجاذب موردنظر را تأیید می‌نماید.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه های علوم پزشکی گیلان و بابل که شرایط انجام این تحقیق را فراهم نموده اند، تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

Removal of Metronidazole Antibiotic from Hospital Wastewater by Biosorbent Prepared from Plantain Wood

AI. Amouei (PhD)^{1,2}, D. Naghipour (PhD)^{*3}, K. Taghavi (PhD)³, M. Estaji (MSc)³

1.Environmental Health Research Center (EHRC), Health Research Institute, Babol University of Medical Sciences, Babol, I.R. Iran

2.Social Determinants of Health Research Center, Health Research Institute, Babol University of Medical Sciences, Babol, I.R. Iran

3.Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, I.R. Iran

J Babol Univ Med Sci; 22; 2020; PP: 45-52

Received: Feb 3rd 2019, Revised: Jun 3rd 2019, Accepted: Sep 21st 2019.

ABSTRACT

BACKGROUND AND OBJECTIVE: The overuse of antibiotics in hospitals and the entry of these pollutants into water resources is one of the major challenges to the health of the community and the environment. Removal of antibiotics from hospital wastewater and other aquatic environments is possible through the adsorption process. This study was performed to evaluate antibiotic removal using plantain wood due to being cheap and natural.

METHODS: In this in vitro study, the effect of pH (2, 4, 6, 8, 10 and 12), contact time (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 and 120 minutes), initial metronidazole concentration (10, 50 and 100 mg/L) and biosorbent dose (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2 and 1.4 g) on metronidazole removal rate in synthetic solution were evaluated, and the isothermal kinetic and thermodynamic results of the adsorption process were investigated in this study. Concentration of metronidazole in aqueous solution was measured by Hach DR 5000 UV-Vis Laboratory Spectrophotometer.

FINDINGS: Maximum removal of metronidazole (91%) was obtained at pH=6.5, 60 min, initial concentration of 50 mg/l, adsorbent dose of 0.8 g and 25 °C and maximum adsorption capacity (11.38 mg/g) was obtained at a dosage of 0.1 g. In this study, the reaction rate followed the pseudo-second order and adsorption isotherm followed Langmuir equation. The adsorption thermodynamic results showed that the adsorption process is physical in nature and is a spontaneous endothermic reaction.

CONCLUSION: The results of the study showed that biosorbent prepared from plantain wood is a natural material and has the ability to remove metronidazole antibiotics from hospital wastewater and other aquatic environments.

KEY WORDS: Adsorption, Biosorbent, Metronidazole, Hospital wastewater, Kinetics, Isotherms.

Please cite this article as follows:

Amouei AI, Naghipour D, Taghavi K, Estaji M. Removal of Metronidazole Antibiotic from Hospital Wastewater by Biosorbent Prepared from Plantain Wood. J Babol Univ Med Sci. 2020;22: 45-52.

*Corresponding Author: D. Naghipour (PhD)

Address: Environmental Health Department, Gilan University of Medical Sciences, Rasht, I.R.Iran

Tel: +98 13 22334366

E-mail: dr.naghipour@gmail.com

References

1. Petrovic M, Gonzalaez S, Barcelo D. Analysis and removal of emerging contaminants in Wastewater and drinking Water. *TrAc-Trend Anal Chem*. 2003; 22(10):685-96.
2. Montgomery JM. Water treatment: Principles and design, 1st ed. Wiley-Interscience;1985.p.34-45.
3. Qasim SR, Motley EM, Zhu G. Water works engineering: Planning, design, and operation, 1st ed. Prentice Hall;2000.p.209-12.
4. Calsito V, Ferreira CIA, Oliveria JABP, Otero M, Esteves VI. Adsorptive removal of Pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *J Environ Manage*. 2015;152:83-90.
5. Ahmed MJ, Theydan SK. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto micro porous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. *J Taiwan Inst Chem E*. 2014;45(1):219–26.
6. Basha Sh, Keane D, Morrissey A, Nolan K, Oelgemaller M, Tobin J. Studies on the adsorption and kinetics of Photodegradation of Pharmaceutical compound, Indomethacin using novel Photocatalytic adsorbents (IPCA). *Ind Eng Chem Res*. 2010;49(22):11302-9.
7. Benitez FJ, Acero JL, Real FJ, Roldan G, Casas F. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected Pharmaceuticals in water matrices. *Chem Eng J*. 2011;168(3):1149-56.
8. Carballa M, Omil F, Lemma JM, Llopart M, García-Jares C, Rodriguez I, et al. Behavior of Pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res*. 2004;38(12):2918-26.
9. Çalışkan E, Göktürk S. Adsorption characteristics of sulfamethoxazole and metronidazole on activated carbon. *Separ Sci Technol*. 2010;45(2):244-55.
10. Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Res*. 2008;42(1-2):386-94.
11. Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon. *Environ Technol*. 2008;29(3):333-42.
12. Daughton CG, Ternes TA. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environ Health Perspect*. 1999;107(Suppl 6):907-38.
13. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ Photocatalysis. *Desalination*. 2010;252(1-3):46-52.
14. Aksu Z, Tunc O. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochem*. 2005;40(2):831-47.
15. Giraldo AL, Peñuela GA, Torres-Palma RA, Pino NJ, Palominos RA, Mansilla HD. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by Photocatalysis with TiO₂ in suspension. *Water Res*. 2010;44(18):5158-67.
16. Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Sci Total Environ*. 2010;408(24):6272-80.
17. Zazouli MA, Azari A, Dehghan S, Salmani Malekollaei R. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons developed from eucalyptus bark and Crataegus oxyacantha core. *Water Sci Technol*. 2016;74(9):2021-35.
18. Belhassen H, Ghorbel-Abid I, Rim L. Removal of metronidazole from aqueous solution using activated carbon. *Eur J Chem*. 2017;8(3):310-13.
19. Fang Zh, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*. 2011;268 (1-3):60-7.
20. Flores-Cano JV, Sanchez-Polo M, Messoud J, Velo-Gala I, Ocampo-Perez R, Rivera-Utriva J. Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizole on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *J Environ Manage*. 2016;169:116-25.

21. Ding H, Bian G. Adsorption of metronidazole in aqueous solution by Fe-modified sepiolite. *Desalin Water Treat.* 2015;55(6):1620-28
22. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual PHarmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int.* 2009;35(2):402-17.
23. Mohseni SN, Amooey AA, Tashakkorian H, Amouei AI. Removal of dexamethasone from aqueous solutions using modified clinoptilolite zeolite (Equilibrium and Kinetic). *Int J Environ Sci Technol.* 2016;13(9):2261-68.
24. Amooey AA, Amouei AI, Tashakkorian H, Mohseni SN. Performance of Clinoptilolite Zeolite in Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016;25(133):128-37.[In Persian]
25. Liu H, Liu W, Zhang J, Zhang C, Ren L, Li Y. Removal of cephalexin 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(2-3):1528-35.
26. Pouretedal HR, Sadegh N. Effective removal of amoxicillin, cephalexin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Process Eng.* 2014;1:64-73.
27. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherm and kinetics. *Water Res.* 2009;43(9):2419- 30.
28. Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sanchez-Polo M, Ferro-Garcia MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J Hazard Mater.* 2009;170(1):298-305.
29. Ternes TA, Bonerz M, Herrmann N, Teiser B, Andersen HR. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere.* 2007;66(5):894-904.
30. Liu P, Wang Q, Zheng Ch, He Ch. Sorption of sulfadiazine, norfloxacin, metronidazole and tetracycline by granular activated carbon: Kinetics, mechanisms and isotherms. *Water Air Soil Poll.* 2017;228(4):129-37.
31. Trovó AG, Nogueira RF, Agüera A, Fernandez-Alba AR, Malato S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by Photo- Fenton process- chemical and toxicological assessment. *Water Res.* 2011;45(3):1394-402.
32. Turkdogan FI, Yetilmezsoy K. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *J Hazard Mater.* 2009;166(1):297-308.
33. Mestre AS, Pires RA, Aroso I, Fernandes EM, Pinto ML, Reis RL, et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for PHarmaceutical compounds removal. *Chem Eng J.* 2014;253:408-17.
34. Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J Colloid Interface Sci.* 2014;436:276-85.