مقاله تحقیقی

مجله دانشگاه علوم پزشکی بابل
سال ۱۳۹۹، دوره ۲۲، صفحه ۵۲-۴۵

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

عبدالایمان عموئی (PhD)[۱،۲]، داریوش نقی پور (PhD)[۳*]، کامران تقوی (PhD)[۳]، مهدی استاجی (MSc)[۳]

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 بیوتیک‌ها در بیمارستان‌ها و ورود این ترکیبات آلاینده به داخل منابع آب، یکی از چالش‌های جدی بر سلامت افراد جامعه و محیط زیست می‌باشد. حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب‌های بیمارستانی و سایر محیط‌های آبی توسط فرآیند جذب سطحی امکان‌پذیر است. این مطالعه به منظور ارزیابی حذف آنتی‌بیوتیک با استفاده از چوب درخت چنار به علت ارزانی و طبیعی بودن انجام شد.

مواد و روش‌ها: 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 (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم 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 اندازه‌گیری 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 $25^{o}C$ و بیشترین ظرفیت جذب (۱۱/۳۸ میلی‌گرم 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 خودبه‌خودی 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 محیط‌های آبی را دارا می‌باشد.

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 پرداخته‌اند (۳-۱). مهم‌ترین دلیل بررسی و پایش آلودگی‌های دارویی در محیط زیست، ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی و تاثیرات مخرب آنها بر سلامت انسان است (۵و۴). امروزه بیش از ۸۰ نوع از مواد دارویی فعال در محیط‌زیست، در غلظت‌های میکروگرم، از خروجی واحدهای تصفیه فاضلاب، آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و آب آشامیدنی ردیابی شده است (۷و۶). آنتی بیوتیک مترونیدازول، جهت درمان بیماری‌های عفونی ناشی از باکتری‌های غیر هوازی و انواع تک‌یاخته‌ها در انسان مورد استفاده قرار می‌گیرد (۸). حذف این ترکیب از محلول‌های آبی و فاضلاب‌های بیمارستانی، به عنوان یک آنتی‌بیوتیک پر مصرف و به علت عدم قابلیت تجزیه زیستی و احتمال زیاد سرطان‌زایی، 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 می‌باشد (۱۱و۱۰). جهت حذف مواد آلی موجود در آب و فاضلاب، از جاذب‌های مختلف نظیر کربن فعال، جاذب‌های تولیدی از پسماندهای طبیعی و کشاورزی و ترکیبات زائد معدنی استفاده شده است (۱۶-۱۲). در تحقیق Zazouli و همکاران، از پوست درخت اوکالیپتوس به عنوان بیوجاذب برای حذف ماده آلاینده متیلن بلو از محلول‌های آبی استفاده شد. در این مطالعه، زمان تعادل جذب برای غلظت‌های مختلف این ترکیب ۶۰ دقیقه بدست آمد (۱۷). در مطالعه Belhassen و همکاران، در خصوص حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از محلول‌های 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: ۲۲۳۳۴۳۶۶- ۰۱۳
E-mail: dr.naghipour@gmail.com

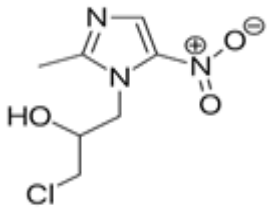
[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

دما، غلظت اولیه محلول و زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت (۱۸). در تحقیق Fang و همکاران، کارآیی حذف مترونیدازول از محیطهای آبی توسط نانوذرات آهن عنصری مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، حذف کامل این آنتی‌بیوتیک 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 آنتی‌بیوتیک‌های مترونیدازول و دیمیتریدازول 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 محلول‌های 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 اقلیم‌های مختلف یافت می‌شود. در کشور ما نیز این گونه گیاهی در شهرهای مختلف کاشت می‌شود. لذا در این تحقیق، از چوب درخت چنار به علت ارزانی و قابلیت دسترسی زیاد به عنوان بیوجاذب در حذف آنتی‌بیوتیک 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 آنتی‌بیوتیک مترونیدازول از محیطهای آبی و بررسی سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی در بیوجاذب تولیدی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه آزمایشگاهی پس از تصویب کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی گیلان با کد اخلاق IR.GUMS.Rec.1397.309 انجام شد. ابتدا نمونه‌های درخت چنار تهیه و خورد گردیده و چند بار با آب مقطر شسته شد. ماده تولیدی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت کربنیزه و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز دی‌اکسید کربن فعال‌سازی 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) می‌باشد (۲۳و۸). ساختمان مولکولی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول در زیر نشان داده شده است (شکل ۱).



شکل ۱. ساختار مولکولی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

پودر آزمایشگاهی مترونیدازول (۹۸ درصد خلوص) با فرمول "$C_6H_9N_3O_3$" و وزن مولکولی g/mol ۱۷۱/۱۵ تولیدی از شرکت سیگما و از طریق شرکت بهورزان تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. ماده مترونیدازول در غلظت ۱ گرم بر لیتر (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در آب مقطر با کمک اتانول به صورت محلول استوک و سپس با آب مقطر دیونیزه، محلول‌های استاندارد در غلظت‌های مورد نظر در ارلن مایر ۵۰ میلی لیتری تهیه شد. آزمایش تعیین PH_{pzc} بیوجاذب توسط روش مستقیم PH اندازه‌گیری شد، به‌طوری‌که ۵۰ میلی‌لیتر از محلول۰/۱مولار کلرید سدیم در ارلن‌های ۱۵۰ میلی‌لیتر ریخته و PH نمونه‌ها توسط محلول‌های هیدروکسید سدیم و اسیدکلریدریک در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس مقدار ۰/۰۴ گرم از جاذب به محلول‌ها اضافه و دهانه ظروف را بسته و به مدت ۴۸ ساعت توسط همزن الکتریکی هم زده و PH پایانی اندازه‌گیری و منحنی آن در برابر PH اولیه ترسیم شد.

نقطه‌ای از منحنی که نیمساز را قطع کرد، به‌عنوان PH_{pzc} کربن فعال مشخص شد (۲۲و۲۱). در هر آزمایش، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول مترونیدازول دارای غلظت‌های مختلف به‌طور جداگانه در داخل ارلن‌ها ریخته شد. PH محلول نیز با سود یا اسیدکلریدریک 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، نمونه‌ها توسط دستگاه سانتریفوژ در ۵۰۰۰ دور در دقیقه صاف و غلظت مترونیدازول باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 مدل Hack در طول‌موج ۳۲۰ نانومتر با کمک منحنی استاندارد اندازه‌گیری 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 Excel نسخه ۲۰۱۹ انجام شد.

رابطه ۱:

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

C_0 = غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، C_t = غلظت آنتی‌بیوتیک پس از زمان تماس t

رابطه ۲:

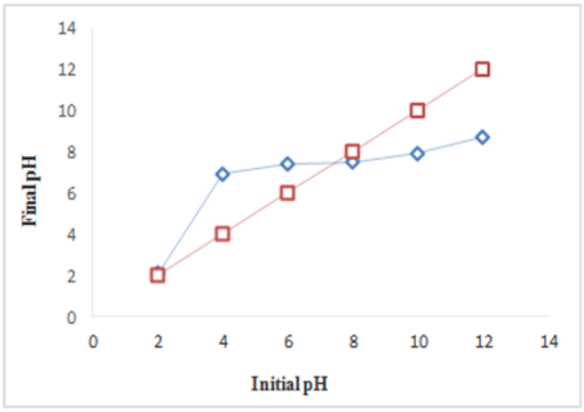
$$\text{ظرفیت جذب مترونیدازول } (mg/g) = \frac{V(C_0-C_t)}{M}$$

V= حجم محلول آنتی‌بیوتیک موجود در راکتور، M= جرم کربن ریخته شده در راکتور

یافته ها

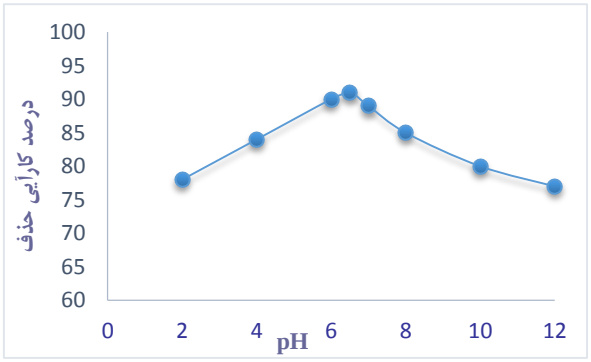
بررسی اثر PH محلول، بر کار آیی جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی: در این مطالعه، PH_{pzc} بیوجاذب تولیدی برابر ۷/۵ بوده است (شکل ۲). کار آیی بهینه جذب مترونیدازول (۹۱ درصد) توسط بیوجاذب، در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول، زمان ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و PH= ۶/۵ به 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).

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]



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

بررسی اثر مقدار دوز بیوجاذب تولیدی بر کار آیی 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 کاهش‌یافته است (شکل ۴- ب).

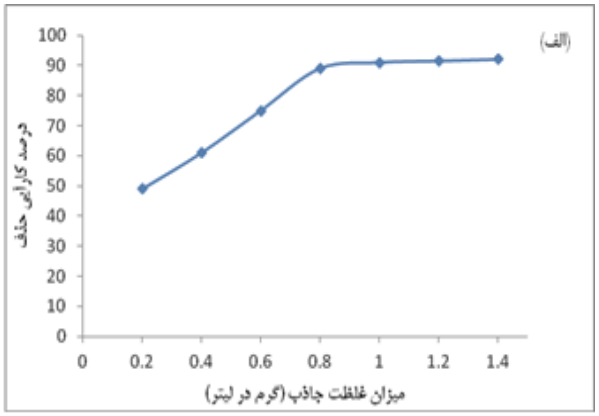


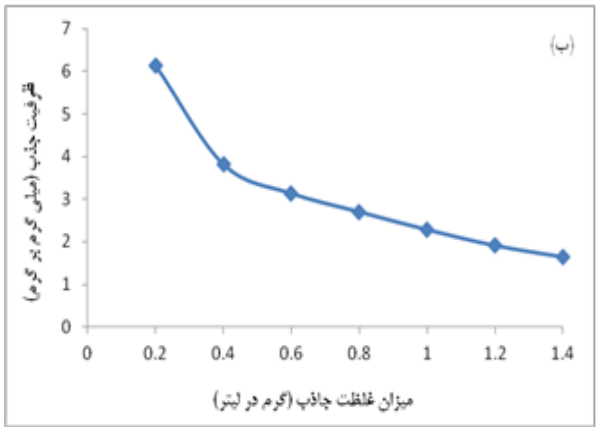
شکل ۳. اثر PH محلول بر میزان حذف مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی
(غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

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

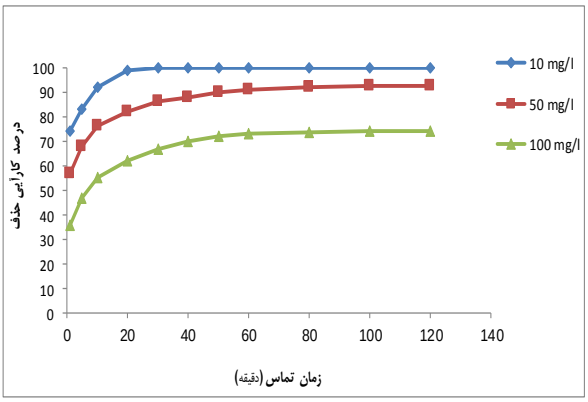
بررسی مدل سینتیکی جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی: در این مطالعه، پارامترهای سینتیکی جذب آنتی‌بیوتیک مترونیدازول بر سطح بیوجاذب در غلظت های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مترونیدازول ارائه شده است (جدول ۱). با توجه به ضریب همبستگی ($R2$)، سرعت واکنش جذب مترونیدازول در غلظت‌های مختلف، از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

بررسی ایزوترم جذب سطحی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول توسط جاذب تولیدی: در این پژوهش، میزان کارآیی جذب مترونیدازول بر اساس ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شده است (۲۵). با توجه به مقدار بیشتر ضریب همبستگی جذب در ایزوترم لانگمویر (R^2= ۰/۹۹۲) (شکل ۶) نسبت به ایزوترم فروندلیچ (R^2=۰/۹۳۹) (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= ۶/۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

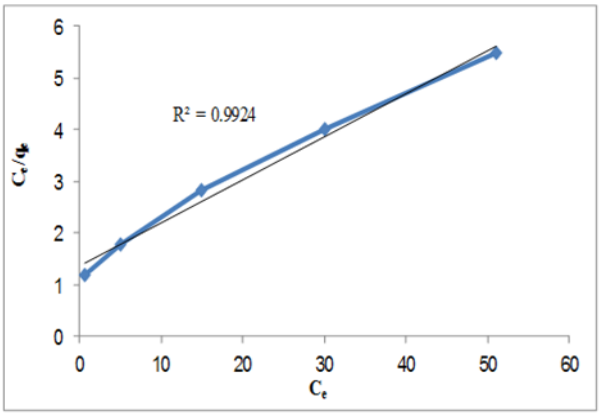


شکل ۵. اثر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی (PH= ۶/۵، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

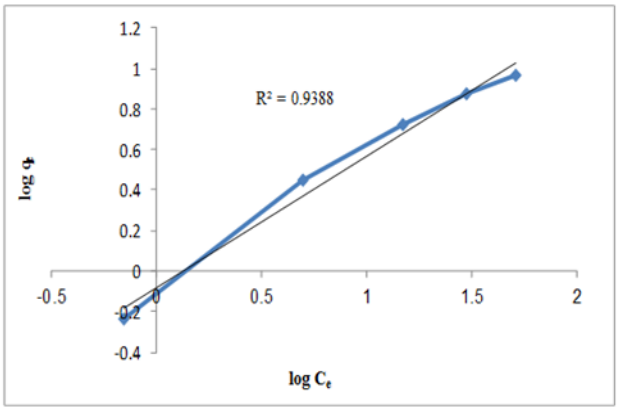
[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

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

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



شکل ۶. منحنی ایزوترم لانگمویر در فرآیند جذب سطحی آنتی بیوتیک مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی



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

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه، حداکثر درصد حذف مترونیدازول توسط بیوجاذب تولیدی در PH= ۶/۵، ۹۱ درصد به دست آمد. با توجه به میزان PH_{pzc} بیوجاذب (۷/۵=PH_{pzc})، مشخص می‌شود که در PH برابر ۷/۵، جاذب از لحاظ بار الکتریکی خنثی می‌باشد. اما در PH های پایین‌تر از ۷/۵ (PH= ۶/۵)، بارهای مثبت بر روی سطح جاذب افزایش یافته و در این حالت، با توجه به pK_{a1} محلول مترونیدازول (مثلاً pK_{a1}< ۷)، گروه‌های عاملی با بار منفی در محلول غالب شده و در این صورت به علت ایجاد نیروی جاذبه واندروالسی میان گروه‌های عاملی دارای بار مثبت موجود در سطح جاذب و بارهای منفی موجود در محلول آلاینده، کارآیی حذف در فرآیند جذب سطحی افزایش یافت. به طوری که نتایج سایر پژوهش‌ها نیز در این زمینه با یافته‌های این مطالعه همسویی دارد (۲۷و۲۶).

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 (PH> ۷/۵) 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 آنتی‌بیوتیک های 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 (۲۹و۲۸). افزایش دوز جاذب در این تحقیق سبب افزایش کار آیی 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 کارآیی 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 (۲۸و۲۷). 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 تعیین‌شده است. بر اساس نتایج این مطالعه، در غلظت ۱۰ میلی‌گرم 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 موردنظر می باشد (۳۰و۲۹).

در غلظت ۵۰ میلی‌گرم 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 باگذشت زمان، درصد حذف مترونیدازول افزایش‌یافته، اما نرخ تغییرات درصد حذف مترونیدازول در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است. علت این پدیده نیز ناشی از غلظت زیاد آلاینده و اشغال مکان‌های خالی و میکروپورهای بیوجاذب توسط مولکول‌های آنتی‌بیوتیک مترونیدازول می‌باشد (۳۲و۳۱). معادلات سینتیک جذب جهت بررسی مکانیسم‌های کنترل‌کننده فرآیند جذب نظیر انتشار، جذب سطحی، نفوذ با جذب درون‌مولکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌شوند (۳۳). در صورتی‌که عامل کنترل‌کننده جذب، نفوذ در لایه‌مرزی 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، کنترل‌کننده فرآیند جذب بوده و سرعت اشغال سایت‌های جذب،

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

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) تبعیت کرد (۹). با توجه به مقدار بیشتر ضریب همبستگی جذب در ایزوترم لانگمویر (R^2= ۰/۹۹۲) نسبت به ایزوترم فروندلیچ (R^2=۰/۹۳۹)، 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 (۲۰و۱۹). 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 (۱۱/۳۸میلی‌گرم 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 سانتی گراد، دوز جاذب ۰/۸ گرم در لیتر و در 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 تائید 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.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

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 cheapn 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.

***Corresonding 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

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

References

1. Petrovic M, Gonzalaez S, Barcelo D. Analysis and removal of emerging contaminats 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 (IPCAs). 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, Llompart 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, Poulios 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/TiO_2 and UV/H_2O_2/TiO_2 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.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]

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 prerared 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 benthonite 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-Garcaa 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.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1399.22.1.7.9]
[DOI: 10.22088/jbums.22.1.45]