



Study of the Ciprofloxacin Hysteresis Phenomenon in Soil

Mahrokh Sharifmand¹ | Ebrahim Sepehr² | MirHassan Rasouli-Sadaghiani³ | Siamak Asri-Rezaei⁴

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: m.sharifmand@urmia.ac.ir

2. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: e.sepehr@urmia.ac.ir

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: m.rsadaghiani@urmia.ac.ir

4. Department of Clinical Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran. E-mail: s.asri@urmia.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Aug. 20, 2023

Revised: Oct. 7, 2023

Accepted: Oct. 22, 2023

Published online: Dec. 23, 2023

Keywords:

Adsorption,
Antibiotic,
Desorption,
Hysteresis,
Reversibility.

ABSTRACT

Antibiotics as emerging pollutants, potentially affect the environment and human health and their entry into the environment has created great concerns. To study the ciprofloxacin hysteresis phenomenon in the soil, the adsorption process was done with different concentrations of ciprofloxacin (0–1 mmol L⁻¹) on a calcareous soil system. Then, the reversibility of the adsorption process was assessed through desorption experiments of ciprofloxacin-loaded soil samples. The concentration of ciprofloxacin was determined using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC–MS/MS). The experimental data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson isotherms. The results demonstrated the experimental data followed the Redlich-Peterson isotherm model due to the lowest value of error (SE= 0.24) and the highest value of correlation coefficient (R²=0.99). The exponent value of this equation (g) was less than one, so the adsorption surfaces are heterogeneous. Ciprofloxacin adsorption increased with increasing initial concentrations. The highest adsorption and desorption efficiency of ciprofloxacin was obtained at concentration 1 mmol L⁻¹, 96% and 2%, respectively. The hysteresis index was 0.89 indicating low reversibility of the adsorption process or hysteresis phenomenon. The strong bind of the ciprofloxacin to the soil components leads to less degradability in soil and forms stable residues in the soil environment.

Cite this article: Sharifmand, M., Sepehr, E., Rasouli-Sadaghiani, M. H., & Asri-Rezaei, S. (2023). Adsorption and Desorption of Ciprofloxacin in Calcareous Soil. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 54 (10), 1597-1608. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.364096.669554>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.336573.669170>



بررسی پدیده پسماند سیپروفلوکسازین در خاک

ماهرخ شریف‌مند^۱ | ابراهیم سپهر^۲ | میرحسین رسولی صدقیانی^۳ | سیامک عصری رضائی^۴

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: m.sharifmand@urmia.ac.ir
۲. نویسنده مسئول، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: e.sepehr@urmia.ac.ir
۳. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: m.rsadaghiani@urmia.ac.ir
۴. گروه علوم درمانگاهی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: s.asri@urmia.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۵/۲۹

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۷/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۷/۳۰

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۰/۱

واژه‌های کلیدی:

آنتی‌بیوتیک،

برگشت‌پذیری،

پسماند،

جذب،

وا جذب.

آنتی‌بیوتیک‌ها به عنوان آلاینده‌های نو ظهور تاثیر بالقوه‌ای بر محیط زیست و سلامت انسان دارند و ورود آن‌ها به محیط زیست نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده است. برای مطالعه پدیده پسماند سیپروفلوکسازین در خاک، فرایند جذب با غلظت‌های مختلف سیپروفلوکسازین (صفر تا یک mmol L^{-1}) در یک نمونه خاک آهکی انجام و سپس برگشت‌پذیری فرایند جذب از طریق آزمایش‌های واجذب نمونه‌های خاک آلوده به سیپروفلوکسازین ارزیابی شد. غلظت سیپروفلوکسازین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC-MS/MS) تعیین شد. داده‌های حاصل از آزمایش با معادلات لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون برازش داده شدند. مدل ردلیچ-پترسون با کمترین میزان خطا ($SE=0.24$) و بیشترین ضریب همبستگی ($R^2=0.99$) داده‌های تعادلی را به خوبی توصیف کرد. مقدار عددی توان این معادله (g) کمتر از یک و در نتیجه سطوح جذب نا همگن می‌باشد. جذب سیپروفلوکسازین با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در خاک افزایش یافت، به طوری که بالاترین راندمان جذب و واجذب سیپروفلوکسازین در غلظت یک mmol L^{-1} به ترتیب ۹۶ و ۲ درصد بود. ضریب هیسترسیس ۰/۸۹ به دست آمد که نشان‌دهنده برگشت‌پذیری کم فرایند جذب یا پدیده پسماند است. اتصال محکم آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکسازین به اجزای خاک منجر به تجزیه‌پذیری پایین و پایداری این آلاینده آلی در محیط خاک می‌گردد.

استناد: شریف‌مند، ماهرخ؛ سپهر، ابراهیم؛ رسولی صدقیانی، میرحسین؛ و عصری رضائی، سیامک (۱۴۰۲). جذب و واجذب سیپروفلوکسازین در خاک آهکی، مجله تحقیقات

<https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.364096.669554>. ۱۵۹۷-۱۶۰۸، ۵۴ (۱۰)، ۱۶۰۸-۱۵۹۷

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران. © نویسندگان.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2023.364096.669554>

مقدمه

آلاینده‌های نوظهور شامل طیف گسترده‌ای از ترکیبات دارویی به‌خصوص آنتی‌بیوتیک‌ها هستند (Khan et al., 2020). آنتی‌بیوتیک‌ها علاوه بر درمان بیماری‌های عفونی، به عنوان محرک رشد و مکمل غذایی در پرورش دام و طیور مورد استفاده قرار می‌گیرند (Cycon et al., 2019). این ترکیبات به طور کامل در روده جذب نمی‌شوند و مقدار قابل توجهی از آن‌ها (تا ۹۰ درصد) از طریق ادرار و مدفوع دفع می‌گردند (Duan et al., 2021). بنابراین کاربرد کود حیوانی در کشاورزی منجر به انتقال این ترکیبات دارویی به مزارع می‌شود. این آلاینده‌ها می‌توانند به بخش‌های مختلف محیط زیست منتقل شوند و اثرات نامطلوبی در خاک ایجاد کنند (Santás-Miguel et al., 2020)، از جمله ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی (Krzeminski et al., 2019, Salam et al., 2019)، جذب توسط گیاهانی که برای مصارف انسان یا حیوان استفاده می‌شوند و نهایتاً وارد زنجیره غذایی انسان می‌شوند (Azanu et al., 2016).

فلوروکینولون‌ها یکی از پرکاربردترین گروه‌های آنتی‌بیوتیکی هستند و سیپروفلوکساسین یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های این گروه و متابولیت اصلی انروفلوکساسین می‌باشد (Migliore et al., 2003). حضور اتم فلور در ترکیب این آنتی‌بیوتیک، باعث پایداری آن شده است (Zha et al., 2013). غلظت سیپروفلوکساسین در خاک‌های کشاورزی تا ۰/۷۵ میلی‌گرم در کیلوگرم (Martinez-Carballo et al., 2007) و در کود مرغی و گاوی به ترتیب ۰/۶۸ تا ۴۵/۵۹ و ۰/۴۹ تا ۲۹/۵۹ میلی‌گرم در کیلوگرم شناسایی شده است (Zhao et al., 2010). با توجه به غلظت بالای این آنتی‌بیوتیک در کودهای دامی و نیمه عمر طولانی آن (حدود ۱۰ سال)، اثرات مخربی بر محیط زیست و سلامت انسان می‌گذارد. بنابراین، شناسایی رفتار آن در محیط خاک مهم است. لذا پژوهش حاضر با هدف بررسی پدیده پسماند سیپروفلوکساسین در خاک انجام گرفت.

پیشینه پژوهش

کاربرد کود حیوانی در مزارع عامل اصلی آلودگی آنتی‌بیوتیکی در خاک‌های کشاورزی است (Hu et al., 2019). این ترکیبات ممکن است به طور بالقوه خطرات زیست محیطی جدی برای آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و خاک ایجاد کنند (شریف‌مند و همکاران، ۱۴۰۲). آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط خاک تحت تاثیر فرایندهای مختلف شامل تخریب و تجزیه، جذب و واجذب، رواناب، آبشویی و انتقال به آب‌های زیرزمینی قرار گیرند. فرایند جذب به دلیل اثرات آن بر سرنوشت و تحرک آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک یک فرآیند مهم است (Hu et al., 2019). خاک‌ها به دلیل وجود کلوئیدها در بخش رس، مواد آلی و دارا بودن ظرفیت بافری، پتانسیل بالایی در فیلترینگ و جلوگیری از آلودگی محیط زیست دارند (Xie et al., 2018). پویایی آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک به خواص فیزیکوشیمیایی آن‌ها و همچنین به خواص خاک، زمان استفاده از مواد باقیمانده و شرایط آب و هوایی بستگی دارد (Dong et al., 2021). فلوروکینولون‌ها از جمله آنتی‌بیوتیک‌هایی هستند که همراه با تتراسایکلین‌ها و سولفونامیدها بیشتر در لجن فاضلاب حضور دارند (Rath et al., 2018). نفوذ این آنتی‌بیوتیک‌ها به محصولات کشاورزی و زنجیره غذایی، به وضوح تحت‌تاثیر جذب قرار می‌گیرد. جذب زیاد و دفع کم باعث حفظ این ترکیبات در خاک می‌شود (Rodríguez-López et al., 2022). فرایند جذب داکسی‌سایکلین در خاک کشاورزی توسط Xu et al. (۲۰۲۱) مطالعه شد. نتایج نشان داد همه عوامل زیستی و غیرزیستی خاک بر جذب و تخریب آنتی‌بیوتیک تاثیر می‌گذارند ولی به طور کلی درصد ماده آلی و رس بالا منجر به افزایش جذب داکسی‌سایکلین می‌شود (Xu et al., 2021).

رفتار آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در خاک به شدت به pH و در نتیجه به یونیزاسیون ترکیب بستگی دارد (Vasudevan et al., 2009). سیپروفلوکساسین به دلیل وجود گروه‌های عاملی در ساختار خود، دارای خواص آمفوتریک است. به طوری که در pH های مختلف، ممکن است به صورت کاتیون، آنیون یا یون دوقطبی (زویتریون) ظاهر شود. Pavlovic et al. (2017) نشان دادند جذب سیپروفلوکساسین به رسوب به خواص فیزیکوشیمیایی رسوب از جمله pH بستگی دارد و جذب با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک افزایش می‌یابد. افزودن اصلاح‌کننده‌هایی مانند پوست درخت به عنوان جاذب زیستی جذب آموکسی‌سیلین را افزایش داد به طوری که واجذب ۶ درصد به دست آمد (Cela-Dablanca et al., 2022). به علت پیوند بین مولکول‌های آنتی‌بیوتیک و سطوح ذرات خاک، پدیده پسماند در جذب و واجذب سولفانامیدها نیز مشاهده شد (Hu et al., 2019). اتصال محکم آنتی‌بیوتیک‌ها به خاک و یا رسوبات خطر انتقال آن‌ها به آب‌های زیرزمینی را افزایش می‌دهد.

باتوجه به اینکه مطالعات محدودی در مورد رفتار جذب این آنتی‌بیوتیک در خاک به ویژه خاک‌های آهکی انجام شده از این رو، در این مطالعه، فرایند جذب و واجذب سیپروفلوکساسین در خاک آهکی بررسی و پارامترهای جذبی با بهره‌گیری از همدمای جذب لانگمویر،



فرندلیج و ردلیج- پترسون ارزیابی شد و در نهایت شاخص پسماند تعیین گردید.

روش‌شناسی پژوهش

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

در آبان ماه سال ۱۴۰۰، یک نمونه ترکیبی از خاک آهکی (عمق صفر تا ۲۰ سانتی متری سطح خاک) مزرعه کشاورزی تحت کشت گندم در دانشگاه ارومیه به وسعت یک هکتار تهیه شد. این منطقه در موقعیت جغرافیایی ۳۷/۵ درجه شمالی و ۴۵ درجه شرقی استان آذربایجان غربی واقع شده است. برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی متری، اندازه‌گیری گردید. این ویژگی‌ها شامل، تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ آب و خاک، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Nelson and Summers, 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون با اسید (Rayment and Higginson., 1992) می‌باشند.

آزمایش جذب و واجذب

پس از تهیه محلول پایه، سیپروفلوکساسین با ۷ سری غلظتی (صفر تا ۱ میلی مول بر لیتر) در سه تکرار به یک گرم خاک اضافه گردید و پس از ۴ ساعت شیک با دور ۱۵۰ rpm و ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm، مقدار آنتی‌بیوتیک باقی‌مانده در محلول صاف شده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) قرائت شد (Hu et al., 2019). برای اندازه‌گیری میزان واجذب نیز به خاک باقی مانده در لوله‌های آزمایش 0.01M CaCl₂ اضافه گردید و دوباره پس از ۴ ساعت شیک و ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ، محلول‌های رویی قرائت شدند.

برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه HPLC مدل Knauer با دکتور فلورسانس (برانگیختگی در طول موج ۲۸۰ نانومتر و طول موج نشری در ۴۵۰ نانومتر) متصل به رایانه استفاده گردید. فاز متحرک شامل اسید فسفریک ۰/۰۵ مولار (تنظیم pH با تری اتیل آمین) و استونیتریل با نسبت حجمی ۸۲:۱۸، با سرعت جریان ۰/۲ میلی لیتر در دقیقه می‌باشد. حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر و سرعت بود. دمای ستون در طول آنالیز کنترل گردید.

میزان جذب، درصد جذب و واجذب به ترتیب از فرمول‌های ۱، ۲ و ۳ محاسبه و نتایج به دست آمده توسط معادلات همدمای جذب لانگ‌مویر (۴)، فروندلیج (۵) و ردلیج-پترسون (۶) برازش داده شد (Rodríguez-López et al., 2022):

$$q = \frac{V}{m} (C_i - C_e) \quad \text{رابطه ۱}$$

$$\text{Adsorption ratio} = \frac{(C_i - C_{e_{ads}})}{C_i} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

$$\text{Desorption ratio} = \frac{C_{e_{des}}}{(C_i - C_{e_{ads}})} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

$$q_e = \frac{(K_L C_e q_m)}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{رابطه ۴}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{رابطه ۵}$$

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad \text{رابطه ۶}$$

C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)، q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی گرم بر کیلوگرم)، K_L ضریب لانگمویر و نشان دهنده قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (میلی گرم در کیلوگرم) می‌باشد. K_F و n ضرایب رابطه فروندلیج به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب، A و B ثابت‌های هم دمای ردلیج-پترسون هستند و g نشان‌دهنده درجه ناهمگنی ماده جاذب است.

آنالیز آماری داده‌ها

بهینه‌سازی پارامترهای مدل‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver انجام و نمودارها در نرم‌افزار Excel ترسیم گردید. ضریب رگرسیونی (R^2) و خطای استاندارد برآورد (SE) به ترتیب با استفاده از فرمول‌های ۷ و ۸ به دست آمد؛

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mod} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum(q_{mod} - \overline{q_{exp}})^2 + \sum(q_{exp} - \overline{q_{mod}})^2} \quad \text{رابطه ۷}$$

$$SE = \left(\frac{\sum(q_{model} - q_{exp})^2}{n - 2} \right)^{0.5} \quad \text{رابطه ۸}$$

q_{mod} و q_{exp} به ترتیب مقدار عنصر جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) براساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی می‌باشد. مقادیر R^2 بالاتر و SE پایین‌تر تناسب بهتری را بین داده‌های اندازه‌گیری شده و برآورد شده نشان می‌دهد.

تعیین شاخص پسماند (هیستریس)

هیستریس به دلیل جذب غیرقابل برگشت کسری از یک ماده شیمیایی است. برخی از مصنوعات تجربی نیز ممکن است به هیستریس کمک کنند (Celis and Koskinen, 1999). ضریب هیستریس، H ، برای ایزوترم‌های جذب/واجذب طبق معادله زیر محاسبه شد (Barriuso et al., 1994):

$$H = \frac{\left(\frac{1}{n} \text{ desorption}\right)}{\left(\frac{1}{n} \text{ sorption}\right)} \quad \text{رابطه ۹}$$

در فرمول فوق، $1/n$ desorption و $1/n$ sorption، ثابت‌های فروندلیچ به ترتیب برای ایزوترم‌های دفع و جذب هستند. درصد گونه‌های سیپروفلوکساسین (HA و H^+ ، A^-) به عنوان تابعی از pH محلول و pKa آنتی‌بیوتیک، از فرمول هندرسون هاسلباخ محاسبه گردید:

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad \text{رابطه ۱۰}$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

شوری خاک (ECs) 0.189 دسی زیمنس بر متر بود، در نتیجه براساس طبقه بندی فائو که برای ارزیابی شوری خاک استفاده می‌شود، خاک به عنوان غیر سدیم ($ESP < 15\%$)، آهکی ($CCE > 5\%$) و خاک غیر شور طبقه بندی شد (Abrol et al., 1988). نمونه‌های خاک مورد مطالعه از نظر pH خنثی تا کمی قلیایی (7.98) و میزان کربنات کلسیم معادل آن از 12.5 تا 19.9 درصد متغیر بود که ماهیت آهکی خاک را نشان می‌دهد. کربن آلی خاک 0.65 درصد و بافت خاک به عنوان لوم سیلتی طبقه بندی شد.

ویژگی‌های سیپروفلوکساسین

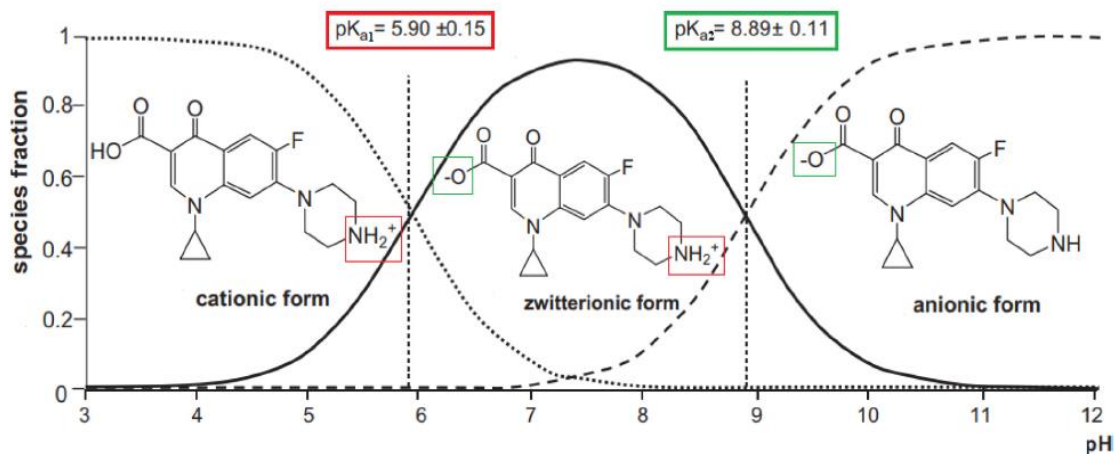
برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیپروفلوکساسین در جدول ۱ ارائه شده است. سیپروفلوکساسین با درجه خلوص بالا ($\text{purity} > 98\%$) دارای ساختار شیمیایی cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazine-1-ylquinoline-3 carboxylic acid است. K_{ow} عبارت است از نسبت غلظت یک ترکیب شیمیایی در مخلوطی از دو فاز امتزاج شده در حالت تعادل. این شاخص برای سنجش تفاوت انحلال پذیری ترکیبات شیمیایی در دو فاز آب و اکتانول به کار می‌رود (James, 1997). فلوروکینولون‌ها دارای مقادیر K_{ow} پایینی هستند، از این رو در خاک‌هایی با pH تقریباً خنثی دارای خاصیت آبگریزی بوده که منجر به حلالیت کم و در نتیجه تسهیل فرایند جذب این گروه آنتی‌بیوتیکی می‌گردد (Rodríguez-López et al., 2022).

گونه بندی سیپروفلوکساسین به عنوان تابعی از pH محلول و pKa ترکیب، در شکل ۱ نشان داده شده است (Igwegbe et al., 2019). سیپروفلوکساسین حاوی NH و OH است بنابراین می‌تواند با H^+ و $-OH$ در محلول ترکیب شود و به سه شکل کاتیون، آنیون و زویتریون (فرم خنثی) وجود داشته باشد.

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیپروفلوکساسین (Igwegbe et al., 2019, Cycon et al., 2019)

پKa ₂	پKa ₁	logK _{ow}	وزن مولکولی (g mol ⁻¹)	فرمول مولکولی	ساختار شیمیایی
۸/۸۹	۵/۹۰	۰/۲۸	۳۳۱/۳۴	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	

LogKow و pKa به ترتیب لگاریتم ضریب تقسیم اکتانول / آب و لگاریتم منفی ثابت تفکیک اسید می‌باشند.

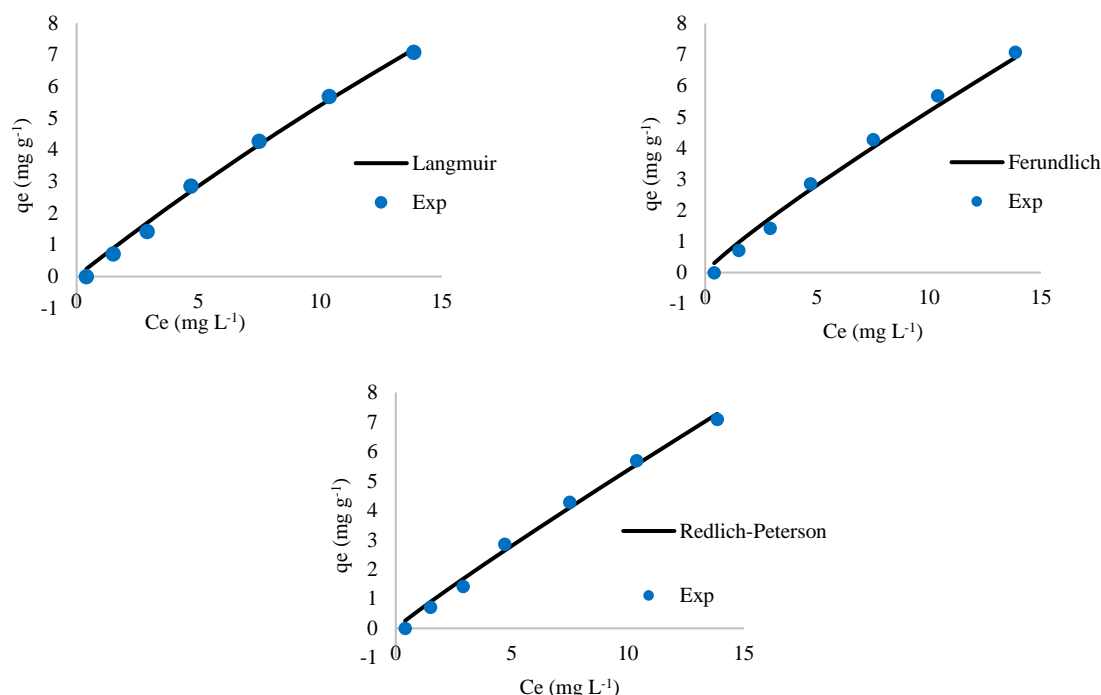


شکل ۱. گونه بندی سیپروفلوکساسین (Igwegbe et al., 2019)

جذب سیپروفلوکساسین

نتایج جذب سیپروفلوکساسین در خاک و پارامترهای جذب به ترتیب در شکل ۲ و جدول ۲ نشان داده شده است. براساس نتایج، جذب سیپروفلوکساسین با افزایش غلظت اولیه در خاک افزایش یافت. مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون فرآیند جذب سیپروفلوکساسین را به خوبی توصیف می‌کنند و پارامترهای این مدل‌ها با داده‌های آزمایش مطابقت دارند. با توجه به R^2 و SE مدل‌ها، مدل ردلیچ-پترسون با کمترین میزان خطا ($SE=0/246$) و بیشترین ضریب همبستگی ($R^2=0/999$) برازش بهتری با داده‌های آزمایش نشان داد (جدول ۲). مدل سه پارامتری ردلیچ پترسون ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد. در این مدل اگر پارامتر g مساوی صفر باشد معادله خطی شده و بیانگر پوشش سطحی خیلی کم است. اگر g کوچکتر از یک باشد نشان دهنده پوشش سطحی زیاد است و معادله شبیه مدل فروندلیچ خواهد بود و اگر $g=1$ باشد معادله ردلیچ - پترسون به معادله لانگمویر شباهت خواهد داشت (Vasanth et al., 2008). در این مطالعه مقدار g ، ۰/۱۳ به دست آمده است بنابراین معادله ردلیچ-پترسون شباهت بیشتری به فروندلیچ دارد و این نشان دهنده جذب چند لایه‌ای است.

خاک مورد مطالعه ظرفیت بالایی برای جذب سیپروفلوکساسین دارد به طوری که میانگین راندمان جذب ۹۶ درصد به دست آمد. با توجه به pH خاک و pK_a های سیپروفلوکساسین (شکل ۱)، این آنتی‌بیوتیک ۸۸ درصد به شکل خنثی، ۱۱ درصد به فرم کاتیون و ۱ درصد به شکل آنیونی تبدیل شده است. در حالت خنثی گروه آمینه (NH_2^+) آنتی‌بیوتیک جذب کلئیدهای خاک شده و بخش کمی از آن که به فرم آنیونی می‌باشد از طریق کاتیون‌های تبادلی جذب ذرات خاک می‌گردد. یون‌های کلسیم در خاک با ایجاد پل‌های کاتیونی می‌توانند جذب سیپروفلوکساسین را افزایش دهند. بنابراین می‌توان گفت، جذب آنتی‌بیوتیک‌ها به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک بستگی دارد، به عبارت دیگر نوع خاک، ظرفیت و شدت جذب را تعیین می‌کند (Hu et al., 2019).



شکل ۲. ایزوترم‌های جذب سیپروفلوکساسین تحت تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف

با توجه به جدول ۲ ضرایب مدل‌های جذب بالا بود، به طوری که مقادیر ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ بیشتر از مقادیر گزارش شده برای جذب سولفونامیدها در خاک کشاورزی است (Conde-Cid et al., 2020)، این نشان می‌دهد که فعل و انفعالاتی که باعث جذب سیپروفلوکساسین در خاک می‌شوند قوی‌تر از برهمکنش‌هایی است که بر سولفونامیدها تأثیر می‌گذارند. در مطالعه دیگری نیز سیپروفلوکساسین جذب بالاتری نسبت به آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین نشان داد (Githinji et al., 2011). فلوروکینولون‌ها به دلیل خاصیت آمفوتری ظرفیت بالایی برای جذب در خاک دارند. آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از طریق گروه عاملی آمین کاتیونی به سطح خاک با بار منفی جذب می‌شوند (Hari et al., 2005). همچنین تشکیل پل کاتیونی از طریق برهمکنش بین گروه کربوکسیلی فلوروکینولون‌ها و کاتیون‌های تبادلی منجر به جذب این گروه آنتی‌بیوتیکی به خاک می‌گردد (Trivedi and Vasudevan, 2007). علاوه بر این، برهمکنش‌های کمپلکس سطحی بین گروه‌های عاملی آنتی‌بیوتیک و اکسیدهای فلزی در خاک تا حد زیادی به فرآیند جذب کمک می‌کند (Hu et al., 2019).

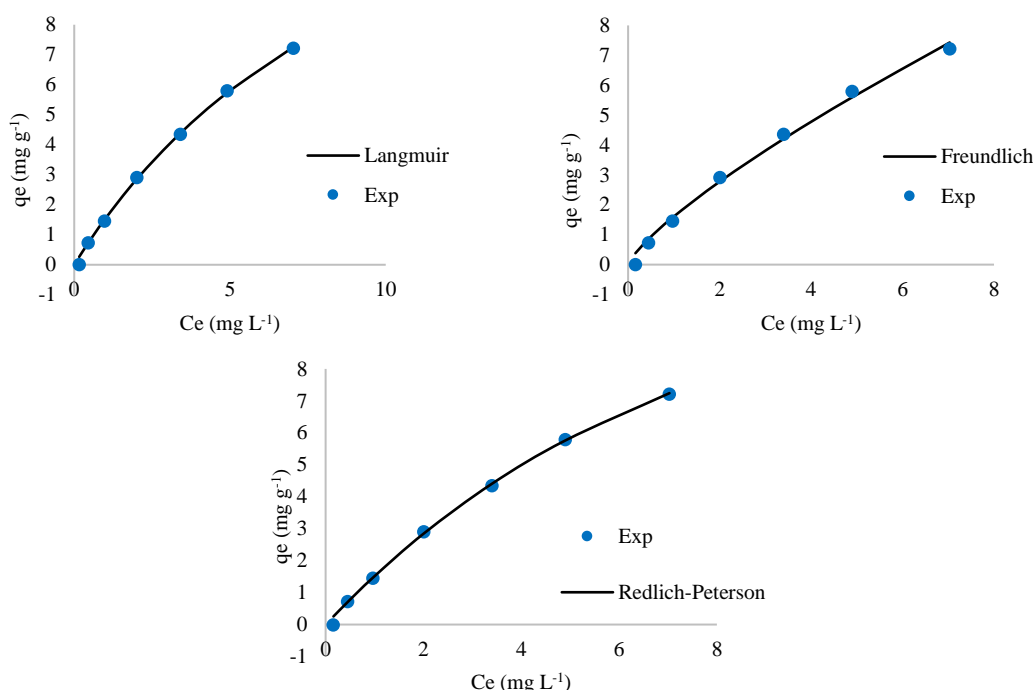
جدول ۲. پارامترهای معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون

مقادیر	پارامترها	مدل‌های جذب
۲۴/۹۷۹	$(\text{mg g}^{-1}) q_m$	لانگمویر
۰/۰۲۶	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
۰/۹۸۴	R^2	
۰/۳۲۶	SE	
۰/۶۸۰	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	فروندلیچ
۰/۸۸۲	$1/n$	
۰/۹۸۶	R^2	
۰/۳۱۸	SE	
۱/۰۲۵	A	ردلیچ-پترسون
۰/۶۷۰	B	
۰/۱۳۳	g	
۰/۹۹۲	R^2	
۰/۲۴۷	SE	

واجذب سیپروفلوکساسین

شکل ۳ ایزوترم‌های واجذب سیپروفلوکساسین در غلظت‌های مختلف را در خاک آهکی نشان می‌دهد. براساس نتایج با افزایش غلظت اولیه سیپروفلوکساسین میزان واجذب نیز افزایش می‌یابد. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون به خوبی با داده‌های واجذب برازش داده شدند. در فرایند واجذب مدل ردلیچ-پترسون و مدل لانگمویر تطابق بیشتری با داده‌های آزمایش داشتند ($R^2=0/998$). بیشترین جذب تک لایه‌ای لانگمویر در غلظت ۱ میلی مول بر لیتر (۱۷/۸۵ میلی گرم بر گرم) به دست آمد (جدول ۳). تقریباً ۲ درصد از کل آنتی‌بیوتیک‌های جذب شده از خاک واجذب شده است. نتایج مشابهی برای تتراسایکلین‌ها گزارش شده که در آن واجذب ۱۲ درصد به دست آمد (Conde-*Cid et al.*, 2020). در مطالعه‌های Chauhan و همکاران (۲۰۲۰) برای جذب آموکسی سیلین، ایمپیرامین، دیکلوفناک سدیم و پاراستامول از مواد رسی به عنوان جاذب استفاده کرد و از این طریق میزان واجذب را کاهش داد.

به طور کلی در مورد ترکیبات آلی فرایند جذب فقط تا حدی قابل برگشت بوده و مقادیر قابل توجهی از ترکیبات جذب شده به آسانی واجذب نمی‌گردند. این به دلیل اتصال قوی گروه‌های آمینه و گروه‌های کربوکسیل آنتی‌بیوتیک‌ها به ذرات خاک است (Sukul *et al.*, 2008).



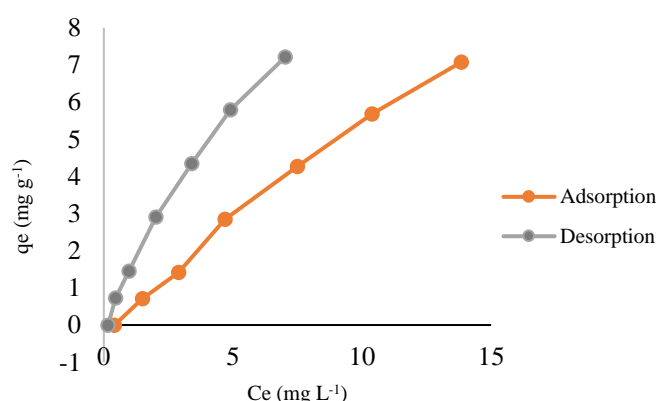
شکل ۳. ایزوترم‌های واجذب سیپروفلوکساسین تحت تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف

جدول ۳. پارامترهای معادلات واجذب لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ-پترسون

مقادیر	پارامترها	مدل‌های واجذب
۱۷/۸۵۳	$(\text{mg g}^{-1}) q_m$	لانگمویر
۰/۰۹۷	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
۰/۹۹۸	R^2	
۰/۱۳۵	SE	
۱/۶۵۹	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	فروندلیچ
۰/۷۶۸	$1/n$	
۰/۹۹۲	R^2	
۰/۲۴۹	SE	
۱/۵۶۵	A	ردلیچ-پترسون
۰/۰۴۴	B	
۱/۲۶۸	g	
۰/۹۹۸	R^2	
۰/۱۲۱	SE	

شاخص پسماند

شاخص پسماند یا هیستریس $0/89$ به دست آمد که نشان‌دهنده برگشت‌پذیری بسیار پایین سیپروفلوکساسین در خاک مورد مطالعه می‌باشد. این شاخص برای سیستم‌های کاملاً برگشت پذیر صفر است و زمانی که روند به سمت برگشت ناپذیری کامل می‌رود به عدد یک نزدیک می‌شود (Sander et al., 2005). مقادیر ثابت K_F و n هم‌دمای جذب کمتر از مقادیر متناظر هم‌دمای واجذب بودند، K_L جذب نیز کوچکتر از K_L واجذب بود (جداول ۲ و ۳). همچنین با توجه به شکل ۴، مقدار سیپروفلوکساسین دفع شده بسیار کمتر از مقدار کل سیپروفلوکساسین جذب شده بود که نشان‌دهنده پدیده پسماند است. بدین معنی که مقدار قابل توجهی از آنتی‌بیوتیک‌ها محکم به ذرات خاک متصل شده و به راحتی واجذب یا دفع نمی‌گردد. نتایج مشابهی برای آفت کش‌های مختلف گزارش شده است (Sukul and Spiteller, 2000). پدیده هیستریس نشان می‌دهد که طیف متفاوتی از نیروها در جذب آنتی‌بیوتیک در خاک نسبت به دفع دخیل هستند. اتصال برگشت ناپذیر آنتی‌بیوتیک‌ها به خاک به دلیل محتوای مواد آلی بالا (Seybold and Mersie, 1996) یا تغییرات در ترکیب محلول ممکن است منجر به چنین تفاوت‌هایی در ایزوترم‌های جذب و دفع شود (Sukul et al., 2008).



شکل ۴. نمودار هیستریس سیپروفلوکساسین

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

مطالعه حاضر نشان داد که سیپروفلوکساسین به شدت در خاک‌های آهکی جذب می‌گردد و مدل ایزوترمی ردلیچ-پترسون ($R^2=0/99$) می‌تواند داده‌های جذب را توصیف کند. خاصیت آمفوتری سیپروفلوکساسین امکان جذب را آن از طریق گروه‌های عاملی آمین به کلونیدهای خاک فراهم می‌کند. جذب سیپروفلوکساسین با برگشت‌پذیری بسیار پایین، منجر به مثبت شدن ضریب هیستریس گردید که نشان‌دهنده پایداری این آنتی‌بیوتیک در محیط خاک می‌باشد و در نتیجه می‌تواند مانع از انتقال آن به آب‌های زیرزمینی گردد. نتایج حاصل از این مطالعه برای درک رفتار جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در سیستم خاک‌های آهکی مفید است و می‌تواند به ارزیابی خطر زیست محیطی ناشی از فلوروکینولون‌ها کمک کند. همچنین برگشت‌پذیری فرآیند جذب، تصمیم‌گیری در مواجهه با آلودگی ناشی از این آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک کشاورزی را تسهیل می‌کند. پیشنهاد می‌گردد در مطالعات بعدی به موضوع جذب این آنتی‌بیوتیک از محیط خاک توسط گیاه پرداخته شود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

شریف‌مند، ماهرخ؛ سپهر، ابراهیم؛ رسولی صدقیانی، میرحسن و عصری رضائی، سیامک (۱۴۰۲). بقایای آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک؛ تهدیدی بر سلامت انسان. *تحقیقات کاربردی خاک*. ۱۱ (۱)، ۵۸-۷۲.

REFERENCES

- Abrol, I. P., Yadav, J. S. P., & Massoud, F. I. (1988). Salt-affected soils and their management. *FAO Soils Bulletins* 39. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Rome.
- Azanu, D., Mortey, C., Darko, G., Weisser, J. J., Styryshave, B., & Abaidoo, R. C. (2016). Uptake of antibiotics from irrigation water by plants. *Chemosphere*, 157, 107-114.



<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.035>.

- Barriuso, E., Laird, A., Koskinen, W. C., & Dowdy, R. H. (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58(6), 1632–1638. <https://doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800060008x>.
- Cela-Dablanca, R., Barreiro, A., Rodríguez-López, L., Santás-Miguel, V., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., & Núñez-Delgado, A. (2022). Amoxicillin Retention/Release in Agricultural Soils Amended with Different Bio-Adsorbent Materials. *Materials*, 15, 3200. <https://doi.org/10.3390/ma15093200>.
- Celis, R., & Koskinen, W. C. (1999). An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption–desorption in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(2), 782–790. <https://doi.org/10.1021/jf980763u>.
- Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenacsodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832–122845. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>.
- Conde-Cid, M., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Calviño, D., & Arias-Estévez, M. (2020). Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics in Soils: *Presence, Fate and Environmental Risks. Processes*, 8(11), 1479–1519. <https://doi.org/10.3390/pr8111479>.
- Cycon, M., Mroziak, A., & Piotrowska-Seget, Z. (2019). Antibiotics in the Soil Environment-Degradation and Their Impact on Microbial Activity and Diversity. *Frontiers of Microbiologist*, 338(10), 1-45. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00338>.
- Dong, J., Xie, H., Feng, R., Lai, X., Duan, H., Xu, L., & Xia, X. (2021). Transport and fate of antibiotics in a typical aqua-agricultural catchment explained by rainfall events: Implications for catchment management. *Journal of Environmental Management*, 293, 112953–112963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112953>.
- Duan, H., Li, X., Mei, A., Li, P., Liu, Y., Li, X., Li, W., Wang, C., & Xie, S. (2021). The diagnostic value of metagenomic next-generation sequencing in infectious diseases. *BMC Infectious Diseases*, 21(1), 62–69. <https://doi.org/10.1186/s12879-020-05746-5>.
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-Size Analysis. In: Klute, A., Ed., *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, Agronomy Monograph No. 9, 2nd Edition, *American Society of Agronomy/Soil Science Society of America*, Madison, WI, 383-411.
- Githinji, L. J. M., Musey, M. K., & Ankumah, R. O. (2011). Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. *Water, Air & Soil Pollution*, 219(1), 191–201. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0697-1>.
- Hari, A. C., Paruchuri, R. A., Sabatini, D. A., & Kibbey, T. C. (2005). Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material. *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2592-8. <https://doi.org/10.1021/es048992m>.
- Hu, S., Zhang, Y., Shen, G., Zhang, H., Yuan, Z., & Zhang, W. (2019). Adsorption/desorption behavior and mechanisms of sulfadiazine and sulfamethoxazole in agricultural soil systems. *Soil and Tillage Research*, 186, 233-241. <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.10.026>.
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2019). Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>.
- James, S. (1997). Octanol-Water Partition Coefficients: *Fundamentals and Physical Chemistry*. (Secondary). Wiley Series in Solution Chemistry. Vol. 2. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. p. 178.
- Khan, N. A., Khan, S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A. A., & Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants—A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122, 115744–115759. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>.
- Krzeminski, P., Tomei, M. C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C. M. R., Felis, E., Gritten, F., Andersen, H. R., Fernandes, T., Manaia, C. M., et al. (2019). Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment*, 648, 1052–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.130>.
- Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S., & Gans, O. (2007). Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution*, 148(2), 570–579. doi: 10.1016/j.envpol.2006.11.035. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.035>.
- Migliore, L., Cozzolino, S., & Fiori, M. (2003). Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants.

- Chemosphere*, 52(7):1233-44. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00272-8).
- Mutavdžić Pavlović, D., Ćurković, L., Grčić, I., & Smoljo, I. (2017). Isotherm, kinetic, and thermodynamic study of ciprofloxacin sorption on sediments. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 10091–10106. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8461-3>.
- Nelson, D. W. & Sommer, L. E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties, 2nd Edition. ASA-SSSA, Madison, 595-579.
- Rath, S., Fostier, A.H., Pereira, L.A., Dioniso, A.C., Ferreira, F.D.O., Doretto, K.M., Peruchi, L.M., Viera, A., Neto, O.F.D.O., Bosco, S.M.D., et al. (2018). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>.
- Rayment, G. E. & Higginson, F. R. (1992). Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Method. Reed International Books Australia P/L, Trading as Inkata Press, Port Melbourne, 330 p.
- Rodríguez-López L., Santás-Miguel, V., Cela-Dablanca, R., Núñez-Delgado, A., Álvarez-Rodríguez, E., Pérez-Rodríguez, P., & Arias-Estévez, M. (2022). Ciprofloxacin and Trimethoprim Adsorption/Desorption in Agricultural Soils. *International Journal Environ Res Public Health*, 19(14), 8426. <https://doi.org/10.3390/ijerph19148426>.
- Salam, L. B., & Obayori, O. S. (2019). Structural and functional metagenomics analyses of a tropical agricultural soil. *Spanish Journal of Soil Science*, 9, 1–23. <https://doi.org/10.3232/SJSS.2019.V9.N1.01>.
- Sander, M., Lu, Y., & Pignatello, J. J. (2005). A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *Journal of Environmental Quality*, 34(3), 1063-72. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0301>.
- Santás-Miguel, V., Díaz-Raviña, M., Martín, A., García-Campos, E., Barreiro, A., Núñez-Delgado, A., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E., Arias-Estévez, M., & Fernández-Calviño, D. (2020). Medium-term influence of tetracyclines on total and specific microbial biomass in cultivated soils of Galicia (NW Spain). *Spanish Journal of Soil Science*, 10, 2017–2232. <https://doi.org/10.3232/SJSS.2020.V10.N3.05>.
- Seybold, C. A., & Mersie, W. (1996). Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine, Hydroxyatrazine, and Metolachlor in Two Soils from Virginia. *Journal of Environmental Quality*, 25(6), 1179-1185. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500060002x>.
- Sharifmand, M., Sepehr, E., Rasouli-Sadaghiani, M. H., & Asri-Rezaei, S. (2023). Antibiotic residues in the soil; a threat to human health. *Applied Soil Research*, 11(1), 58-72. (In Persian)
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S., & Spiteller, M. (2008). Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*, 73(8), 1344-50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.066>.
- Sukul, P., & Spiteller, M. (2000). Metalaxyl: persistence, degradation, metabolism, and analytical methods. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 164, 1-26.
- Trivedi, P., & Vasudevan, D. (2007). Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. *Environmental Science & Technology*, 41(9), 3153-8. <https://doi.org/10.1021/es061921y>.
- Vasanth, K., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>.
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH dependent ciprofloxacin sorption to soils: interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>.
- Xie, T., Wang, M., Su, C., & Chen, W. (2018). Evaluation of the natural attenuation capacity of urban residential soils with ecosystem-service performance index (EPX) and entropy-weight methods. *Environmental Pollution*, 238, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.013>.
- Xu, X., Ma, W., An, B., Zhou, K., Mi, K., et al. (2021). Adsorption/desorption and degradation of doxycycline in three agricultural soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 224, 112675. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112675>.
- Zha, S. X., Zhou, Y., Jin, X., & Chen, Z. (2013). The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. *Journal of Environmental Management*, 129, 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.032>.
- Zhao, L., Dong, Y. H., & Wang H. (2010). Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of the Total Environment*, 408(5), 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.014>.



Study of the Ciprofloxacin Hysteresis Phenomenon in Soil

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Antibiotics are used to prevent or treat bacterial infections and to promote growth on a global scale. Antibiotics are not completely metabolized in the body and a high percentage of them (between 17% and 90%) is excreted unchanged. The direct application of animal manure is one of the principal sources of antibiotic contamination of agricultural soils. In the soil environment, antibiotics may be subject to different processes, including transformation, degradation, sorption, desorption, uptake by plants, runoff and transport into groundwater. Ciprofloxacin is one of the most widely used antibiotics in the worldwide. It is a serious threat to human health due to its long half-life (about 10 years) and its resistance to degradation. Thus this study focused on the adsorption/desorption behavior of the ciprofloxacin and determination of the hysteresis index in a calcareous soil.

Methods

Surface soil (0–20 cm) used in these experiments was collected from an agricultural field in Western Azerbaijan province in 2021 and the physiochemical properties of the soil such as texture, EC, pH, organic carbon (OC%) and calcium carbonate equivalent were measured. Seven initial concentrations of ciprofloxacin (purity >98%) ($0-1 \text{ mmol L}^{-1}$) were prepared and 20 mL 0.01M CaCl_2 solution was added to 1 g dried soil. All the samples were shaken and centrifuged to reach equilibrium, then the supernatant was taken and filtered before HPLC analysis. After taking the supernatants, the same aliquot of 20 mL 0.01M CaCl_2 was added to each remaining soil sample for desorption experiments. The equilibrium concentration adsorbed on the soil was fitted by the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson equations. The reversibility of the adsorption process was also calculated using parameters $1/n$ adsorption and $1/n$ desorption of the Freundlich equation.

Results

The adsorption isotherms of the ciprofloxacin were indicated that Redlich-Peterson three-parameter model is suitable to depict the adsorption behaviors of ciprofloxacin ($R^2= 0.99$) in contaminated soil. The parameters values of the isotherm equations were high, suggesting that the ciprofloxacin has a stronger tendency to be adsorbed in the calcareous soil and potentially persist for extended periods. In this study, the exponent g of the Redlich-Peterson equation, was found 0.13 indicating that the equation is similar to Freundlich model. The results also suggested that the sorption of ciprofloxacin intensified by increasing initial concentration. Approximately 2% of the total amount of adsorbed antibiotics desorbed from soil. So that the hysteresis index was obtained 0.89 and the adsorption process was only partially reversible.

Conclusion

Hysteresis index of adsorption and desorption isotherms of the ciprofloxacin was positive, which indicates the strong bind of the ciprofloxacin to the components of calcareous soil. Therefore, these findings highlight limited mobility of ciprofloxacin in calcareous soil systems and lower risk of groundwater contamination. This study contributes substantially to our understanding the adsorption/ desorption behavior of the ciprofloxacin in calcareous soils its fate in the soil environment.

Keywords: Adsorption, Antibiotic, Desorption, Hysteresis, Reversibility.