

سلوك امتزاز السيبروفلوكساسين على البيلون الحلبى: تأثيرات القوة الشاردية ومركب الأوكسي تتراسيكلين

هشام أبظلي*

حسين جنيدى**

صبا حاتم***

(تاريخ الإيداع ٦ / ٦ / ٢٠٢٠ . قبل للنشر ٤ / ٨ / ٢٠٢١)

الملخص

إن دراسة إزالة السيبروفلوكساسين (CIP) في منظومة امتزاز أحادية لا يمكن أن تتنبأ بخصائص امتزاز عدة ملوثات والتفاعل فيما بينها خلال عملية الامتزاز. تبدي النظم عديدة المكونات عموماً ثلاثة أنماط محتملة من السلوك: تضافري/تآزري، تضادي ومعدوم. تسلط هذه الدراسة الضوء على تأثيرات القوة الشاردية ومركب الأوكسي تتراسيكلين (OTC) على إزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحلبى عبر تجارب الامتزاز بالطريقة الساكنة. أظهرت نتائج دراسة تأثير القوة الشاردية باستخدام كل من محلولي كلور الصوديوم NaCl، وكلور البوتاسيوم KCl بتركيزات مختلفة (0-500 mM)، انخفاض نسبة إزالة CIP مع زيادة القوة الشاردية، وكانت نسبة إزالة CIP بوجود شوارد البوتاسيوم أخفض نوعاً ما مقارنة بشوارد الصوديوم، حيث انخفضت نسبة إزالة CIP من (94.77%) في المحلول المائي لتصبح (50.1%, 46.9) من أجل تركيز (0.5 M) لكل من محلولي كلور البوتاسيوم وكلور الصوديوم على التوالي. من جهة أخرى، تبين التأثير المعدوم تقريباً لوجود OTC في المحلول على امتزاز CIP على البيلون الحلبى، إذ لم تتغير نسبة إزالته بشكل ملحوظ في منظومة الامتزاز الثنائية الحاوية على كلا الصادين.

كلمات مفتاحية: السيبروفلوكساسين، البيلون الحلبى، الامتزاز، القوة الشاردية، أوكسي تتراسيكلين.

*أستاذ في كلية العلوم / قسم الكيمياء - جامعة تشرين

**مدرس في قسم هندسة النظم البيئية في المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين

***طالبة دكتوراه في قسم الكيمياء البيئية في المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين

Adsorption Behavior of Ciprofloxacin on Aleppo bentonite: Effects of Ionic Strength & Oxytetracycline

Hicham Abazli*
Hussein Jneidi**
Siba Hatem***

(Received 6 / 6 / 2020 . Accepted 4 / 8 / 2021)

Abstract

A study of ciprofloxacin (CIP) removal in a single adsorption system cannot predict the adsorption properties of several contaminants and the interaction between them during the adsorption process. In general, multi-component systems exhibit three possible types of behavior: synergism, antagonism, and non-interaction..

This study highlights the effects of ionic strength and oxytetracycline (OTC) on removal of CIP from aqueous solution using Aleppo bentonite by batch adsorption experiments. The effect of ionic strength on CIP adsorption was investigated using electrolyte solutions (NaCl & KCl) at different concentrations (0 -500mM). The results showed that the presence of electrolytes reduced Aleppo bentonite efficiency in removing CIP, and the removal percentage of CIP in the presence of potassium ions was lower compared to sodium ions, as it decreased from 94.77 % without electrolytes to (46.9, 50.1%) at (0.5 M) for both the potassium chloride and sodium chloride solutions, respectively. On the other hand, there was no significant change in the removal percentage of CIP in the binary adsorption system with the presence of OTC, indicating almost no effect on CIP adsorption onto Aleppo bentonite.

Key Words: Ciprofloxacin, Aleppo Bentonite, Adsorption, Ionic Strength, Oxytetracycline

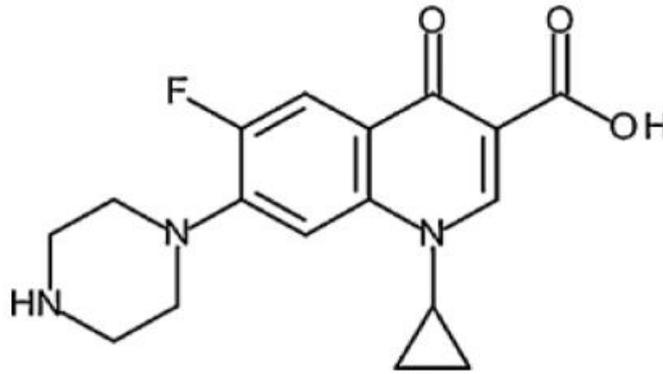
* Professor in Science Faculty/ Chemistry Department – Tishreen University

** Lecturer in High Institute for Environment Research/ Environmental Systems Engineering Department - Tishreen University

*** PhD student in Environmental Chemistry/ High Institute for Environment Research - Tishreen University (sibahatem@gmail.co

مقدمة

ينتمي السيبروفلوكساسين (CIP) إلى مجموعة الصادات الحيوية من فئة الفلوروكينولونات (FQs) من الجيل الثاني، وهو يعد من الصادات الأكثر استخداماً بالنظر لطيفه الواسع حيث يستهدف الجراثيم موجبة وسالبة الغرام، ويستخدم بشكل واسع النطاق في علاج العديد من الأحماج البكتيرية لدى الإنسان والحيوان [1] ويوضح الشكل (1) بنيته الكيميائية. وبالنظر للاستقلاب غير الكامل للسيبروفلوكساسين في أجسام البشر والحيوانات، فإنه يظهر بصورة مستمرة في البيئة المائية، حيث تم الكشف عنه في النفايات السائلة الخام والمعالجة، ودفوق المشافي والصناعات الدوائية والمياه الجوفية والسطحية ورسوبيات التربة بتركيز من رتبة نانوغرام (المياه السطحية والجوفية) وميكروغرام بالليتر (دفوق البلدية) وميلليغرام بالليتر (دفوق المشافي والصناعات الدوائية) وصلت حتى (31 mg/L) [2]. إن وجود تراكيز منخفضة للسيبروفلوكساسين في البيئة المائية يمكن أن يؤدي إلى تطور مقاومة جرثومية تجاه الصادات، علاوة على ذلك، فإن سقاية النباتات بالمياه الملوثة بالصادات قد يؤدي إلى انتقال التلوث بالصادات عبر السلسلة الغذائية [3].



الشكل (١). بنية CIP

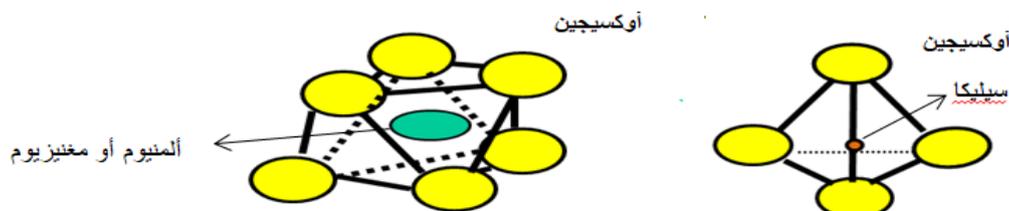
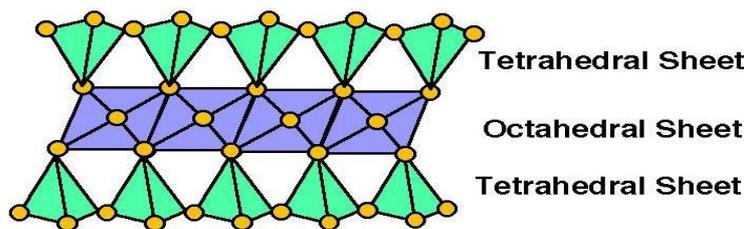
صنف السيبروفلوكساسين كمادة عالية الخطورة على البيئة وفقاً لقيمة حاصل الخطورة (Risk Quotient). وقد ذكر وجوده في ٧٥% من عينات النفايات السائلة المتوسطة كواحد من المواد الدوائية الأكثر خطورة [١]. وهو يعد من المركبات السامة جينياً بالنظر لبنيته الكيميائية [١، ٤]. وفي دراسة رصدت العلاقة بين الصادات الحيوية والمعادن الثقيلة في البيئة المائية، تبين وجود تفاعل بين السيبروفلوكساسين ومجموعة من المعادن الثقيلة تشمل النحاس والزنك والكلور واليود الذي أدى إلى تشكل معقدات أكثر سمية من المركبات المتفاعلة [5].

استناداً إلى ما سبق يمكن القول إن CIP ذو تأثيرات بيئية سلبية الأمر الذي يستدعي إزالته من الدفوق ومنع وصوله إلى النظم البيئية، وذلك عبر معالجة هذه الدفوق في وحدات معالجة النفايات السائلة بما يتيح إمكانية إعادة استخدامها أو التصريف الآمن لها في البيئة، تلبية لمتطلبات حماية البيئة والتنمية المستدامة. إن تكنولوجيا معالجة التقليدية للمياه والنفايات السائلة التي تستند إلى المعالجة الحيوية والترشيح والترسيب لم تكن فاعلة في إزالة الصادات بما فيها السيبروفلوكساسين، ويمكن أن تحقق إزالة جزئية فقط بالنظر لكونها مركبات صعبة التأكسد، وقد تم اللجوء إلى طرائق فاعلة في عملية الإزالة تشمل كلاً من الأكسدة الكيميائية (الأكسدة بالكلورة والمعالجة بالأوزون) والمعالجة الفيزيائية المحفزة بالضوء والأشعة فوق البنفسجية، والتفكك الأنزيمي والمعالجة الحيوية والامتزاز، إلا أن معظم هذه التقنيات تتميز بالكلفة التنفيذية العالية والقدرة المنخفضة على تأمين جودة مياه معتبرة، ويستثنى من ذلك عمليات

الامتزاز التي تبدي عموماً أداء جيداً ومرضياً في إزالة تلوث المياه الناجم عن ملوثات عديدة كالصادات [3] والمعادن الثقيلة [6]. وتعد عملية الامتزاز في هذا الإطار إحدى طرائق المعالجة الأكثر أهمية باعتبارها طريقة فاعلة وبسيطة ومنخفضة الكلفة وسهلة التصميم والتنفيذ والتشغيل مقارنة بالطرائق الأخرى [7]. إن التنفيذ الفاعل لعملية الامتزاز يتطلب اختيار المادة المازة بعناية وفقاً لاعتبارات عديدة تتضمن توافرها وسعرها المعقول بالإضافة إلى فاعلية أدائها في امتزاز الملوثات الهدف [8].

البيلون الحلبي/ البنتونايت عبارة عن سيليكات الألمنيوم المائية، ويتكون بشكل رئيس من فلزات السميكتيت وفي مقدمتها المونتموريلونيت (80-90 % وزناً). وبالنظر لخصائصه المميزة، فهو مادة مطلوبة ومرغوبة في العديد من التطبيقات الصناعية [9]، إضافة إلى استخدامه في مجال السيطرة على الملوثات البيئية [10].

تتألف بنية البنتونايت من طبقات مكونة من بنية 2:1 (الشكل 2)، أي تحوي اثنين من صفائح السيليكات الرباعية (Tetrahedral) التي تحصر فيما بينها صفيحة ألمنيوم ثمانية مركزية (Octahedral) (T-O-T). تشغل Al^{3+} المواقع الثمانية بشكل رئيس، بينما تحتوي المواقع الرباعية Si^{4+} كذرات مركزية، ونتيجة الاستبدال المتماثل ضمن الطبقات (أي Al^{3+} محل Si^{4+} في الصفيحة الرباعية، و Fe^{3+} و Mg^{2+} محل Al^{3+} في الصفيحة الثمانية)، تمتلك طبقات الغضار شحنة بلورية سالبة تتوازن مع الكاتيونات القابلة للتبادل مثل Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} في الطبقة الداخلية [9-10].



الشكل (2). بنية طبقات المونتموريلونيت

تحتوي مياه الصرف بمختلف أنواعها بما فيها مياه الصرف الناجمة عن المشافي على العديد من الملوثات عموماً والتي تملك خصائص فيزيائية وكيميائية مختلفة. وإن دراسة إزالة CIP باستخدام البيلون الحلبي في منظومة امتزاز أحادية لا يمكن أن تنتبأ بخصائص امتزاز عدة ملوثات والتفاعل فيما بينها خلال عملية الامتزاز. وبالتالي، فإن الامتزاز التنافسي استقصاء هام لأنه يوفر المزيد من المعلومات عن عملية الامتزاز وينبئ عن انتقائية المادة المازة تجاه المادة الممتزة في ضوء وجود أنواع منافسة أخرى في المحلول. وهذا هام جداً من أجل الاستقصاءات التي يتم فيها تحديد أداء المادة المازة قبل الاستخدام المحتمل لها من أجل دفع المشافي الحاوية على مواد دوائية. علاوة على ذلك تستخدم دراسات الامتزاز التنافسي في استقصاءات علم تلوث المياه من أجل تحديد حركية الملوثات في التربة والمياه الجوفية في ظل وجود أنواع منافسة أخرى مثل حمضي الهيوميك والفولفيك. ويتم في مثل هذه الدراسات، استخدام

الصخر أو الطين/الغضار أو الحالة العضوية للتربة كمادة مازة. وتجدر الإشارة إلى استخدام مصطلح التخلل (Intercalation) عادة من أجل فلزات الغضار، حيث يتم امتزاز CIP بين طبقات الغضار [11].

هدف البحث

يهدف البحث إلى بيان تأثير وجود الأنواع المنافسة على إزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحليبي عبر:

- دراسة تأثير القوة الشارديّة (ممثلة بكل من ملحي كلور الصوديوم وكلور البوتاسيوم)
- دراسة تأثير وجود صاد حيوي هو الأوكسي تتراسيكلين (OTC) في منظومة امتزاز ثنائية تحوي كلا الصادين (CIP+OTC) مع البيلون الحليبي

مواد وطرائق البحث

المواد

جرى العمل في هذا البحث على عينات للبيلون الحليبي، من منطقة تل رفعت في شمال حلب (الشكل ٣)، وقد استخدمت في حالتها الطبيعية بدون إضافات كيميائية حيث تم طحنها ونخلها باستخدام المناخل الحبيبية. واستخدم الحجم الحبيبي الواقع في المجال (٠,٥٣-١٠٠ ميكرون). ويبين الشكل (٤) البيلون الحليبي قبل وبعد الطحن. كما يوضح الجدول (رقم 1) بعض مواصفات البيلون المستخدم في هذه الدراسة [10].



الشكل (٣) منطقة توضع البيلون في حلب



الشكل(٤) البيلون الحليبي قبل وبعد الطحن

الجدول 1. مواصفات البيلون الحلبى [10]

سعة التبادل الكاتيوني بطريقة أسيتات الصوديوم (Sodium acetate method)	مساحة السطح النوعي بطريقة إيتلين غليكول مونو إيتيل إيتير (EGME method)	نقطة الشحنة الصفريّة بطريقة دريفت (Drift Method)	pH
87meq/100g	291 m ² /g	8.7	7.8

تم الحصول على مادة سيبروفلوكساسين هيدروكلوريد (CIP) بنقاوة (98.9%) من شركة (ZHEJIANG GUOBANG PHARMACEUTICAL CO,LTD) عن طريق شركة الأدوية السورية (هيومان فارما) دون مقابل، كما تم الحصول على مادة أوكسي تتراسيكلين هيدروكلوريد / OTC (C₂₂H₂₄N₂O₉·HCl) من شركة الفارابي السورية لصناعة الأدوية البيطرية، وذلك دون مقابل خدمة للبحث العلمي.

تجارب الامتزاز

أجريت تجارب الامتزاز جميعها عبر إضافة (0.15 g) من البيلون الحلبى إلى حجم (50 mL) من المحاليل المحضرة لأنواع المنافسة مع تركيز ثابت للسيبروفلوكساسين، في قارورة بحجم (100 mL) ملفوفة برقاقة ألمنيوم لتفادي التخريب الضوئي لمادة CIP. وقد تم رج المحاليل بجهاز الرجاج الميكانيكي بسرعة (200 rpm) لمدة ساعة واحدة، وهي زمن التوازن الذي تم الحصول عليه لدى دراسة تأثير زمن التماس على إزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحلبى (ضمن نتائج الدراسة التي قبلت للنشر في مجلة بغداد للعلوم Baghdad science journal)، ومن ثم ترشيحها باستخدام قمع بوخزر مع مرشحات من السللوز بحجم (0.45 μm)، وتحليلها لمعرفة تركيز CIP المتبقي في المحلول. تجدر الإشارة إلى أنه لم يتم ضبط قيمة pH محلل CIP والتي كانت تساوي (pH= 5.5)، إذ تم الحصول على كمية الامتزاز الأعلى عند pH موافقة واقعة في المجال [5-6] لدى دراسة تأثير pH على امتزاز CIP على البيلون الحلبى (ضمن نتائج الدراسة التي قبلت للنشر في مجلة بغداد للعلوم Baghdad science journal) وقد أجريت جميع التجارب مرتين واعتمدت القيمة الوسطية.

طريقة التحليل

تم استخدام جهاز السبيكتروفوتومتر (UV-1700, SHIMADZU) الموجود في المعهد العالي لبحوث البيئة/جامعة تشرين، لتحديد تراكيز CIP في المحلول عند طول الموجة (279 nm)، حيث تم إنشاء منحنى المعايرة باستخدام سلسلة مكونة من 9 تراكيز للمحلول العياري (0.1-40 mg/L) مع معامل ارتباط أكبر من 0.99. وتجدر الإشارة إلى أنه تم اختيار طريقة التحليل هذه بالنظر لبساطتها وسرعتها بالإضافة إلى دقتها وموثوقيتها، عدا عن كونها تستخدم محلاً رخيص الثمن وصديقاً للبيئة وأظهر امتصاصية عالية هو الماء المقطر.

حساب كمية CIP الممتزة ونسبة الإزالة

تم حساب كمية CIP الممتزة على البيلون الحلبى (q_t) من المعادلة (1) [7]:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

حيث C_t و q_t هما كمية CIP الممتزة (mg/g) وتركيز CIP في المحلول (mg/L) عند زمن محدد t ، على التوالي،

C_0 تركيز CIP البدئي (mg/L)،

V حجم محلول CIP (L)،

و m هي كتلة البيلون الحلي (g).

كما حسبت النسبة المئوية للإزالة (R%) من المعادلة (2) [7]:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

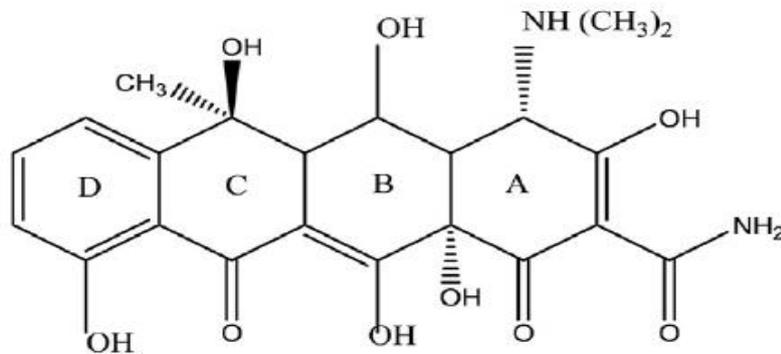
تجدر الإشارة إلى أنه تم إجراء البحث في مخابر قسم الكيمياء البيئية في المعهد العالي لبحوث البيئة في الربع الأول من عام ٢٠٢١.

تأثير القوة الشارديّة

نظراً لأن عملية امتزاز CIP على المونتموريلونيت (المكون الأساسي للبيلون الحلي) تعتمد على التبادل الكاتيوني وفقاً لنتائج دراسات سابقة [12]، فمن المتوقع أن يؤثر وجود أشكال شاردية أخرى على امتزاز CIP على البيلون الحلي. تم استخدام كل من محلولي كلور الصوديوم NaCl، وكلور البوتاسيوم KCl بتركيزات مختلفة 0-500 (mM) لدراسة تأثير القوة الشارديّة على امتزاز CIP على البيلون الحلي، حيث حضرت محاليل الملح المذكورين بتركيزات مختلفة (0, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mM) مع تركيز ثابت للسبيروفلوكساسين (300 mg/L)، وأجريت تجربة الامتزاز عبر إضافة (0.15 g) من البيلون الحلي إلى حجم (50 mL) من المحاليل الملحية المحضرة، وتم رج المحاليل بجهاز الرجّاج الميكانيكي بسرعة (200 rpm) لمدة ساعة واحدة ومن ثم ترشيحها وتحليلها لمعرفة تركيز CIP المتبقي في المحلول وفقاً لما ذكر أعلاه.

تأثير الامتزاز التنافسي بوجود OTC

درس التأثير التنافسي لصاد حيوي آخر هو الأوكسي تتراسيكلين على امتزاز CIP على البيلون الحلي، والأوكسي تتراسيكلين عضو بارز في زمرة التتراسيكلينات، واسع الطيف حيث يستخدم بشكل واسع في الطب البشري والبيطري لمعالجة أنواع عديدة من الأخمّاج الناتجة عن الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام [13]. ويبين الشكل (٥) بنية الأوكسي تتراسيكلين. وقد حضر محلول مشترك لكل من الصادين بالتركيز نفسه، وأجريت تجربة الامتزاز بالشروط السابقة نفسها.



الشكل ٥. بنية الأوكسي تتراسيكلين OTC

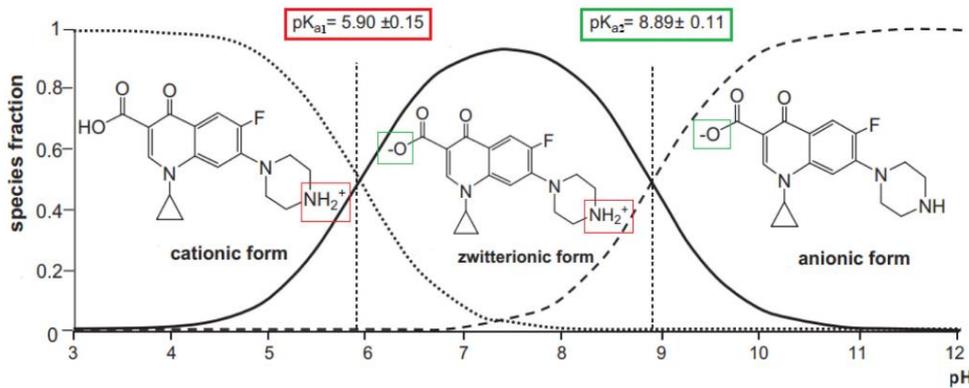
النتائج والمناقشة

تعتمد آلية الامتزاز بشكل كبير على كيمياء المحلول، حيث تساهم المعلومات الرئيسية حول كل من نقطة الشحنة الصفريّة للمادة المازة (pH_{pzc}) ومعامل تفكك الحمض (pKa) للمادة الممتزة و pH المحلول، في تحديد ماهية التفاعلات الكيميائية التي يمكن أن تحدث في نظم pH محددة. إذ تختلف تفاعلات المادة المازة-الممتزة باختلاف pH المحلول، وتذكر عادة آلية التفاعل التي تحدث عند درجة pH المثالية [11]. وفي هذا الإطار تجدر الإشارة إلى النقاط الرئيسية التالية فيما يتعلق بإزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحليبي في منظومة امتزاز أحادية (Single Adsorption system):

- يوجد شحنتان لدى المونتموريلونيت (المكون الرئيس للبيلون)، شحنة بنيوية سالبة دائمة ناتجة عن الاستبدالات المتماثلة في الصفائح الرباعية والثمانية للمونتموريلونيت، حيث تحقق الكاتيونات القابلة للتبادل التوازن في هذه الشحنة، وشحنة متغيرة تعتمد على درجة pH المحلول وتتجم عن برتنة أو إزالة البروتونات عن المواقع الطرفية الأمفوتيرية [14]. وقد قيست نقطة الشحنة الصفريّة لهذه المواقع الطرفية بطريقة دريفت (Drift) حيث وجد أنها تساوي 8,7 [10]. إلا أن هذه السطوح الطرفية تشكل في الواقع جزءاً صغيراً من كامل المساحة السطحية [15] وبالبالغة ($291 \text{ m}^2/\text{g}$) [10]، كما أن مقدار هذه الشحنة ضئيل وذو أهمية صغيرة جداً بالنسبة للتبادل الكاتيوني [16] (والتبادل الكاتيوني هو الآلية المقترحة من قبل العديد من الباحثين لامتزاز CIP على المونتموريلونيت). بناء على ما ذكر، تغدو الأشكال الشارديّة للجزيئات القابلة للامتزاز في المحلول تبعاً لقيم pH مختلفة العامل المسيطر الرئيس الذي يؤثر على إزالة CIP.

- إن وجود مجموعات قابلة للبرتنة في بنية CIP يؤدي إلى قيمتين لثابت تفكك الحمض pKa (6.1 و 8.7) توافقان كلاً من مجموعة حمض الكربوكسيليك والمجموعة الأمينية على التوالي، وبالتالي يكون هناك ثلاثة أشكال شارديّة في المحلول (الشكل الكاتيوني CIP^+ ، والمتعادل CIP^{\pm} ، والأنيوني CIP^-) عند درجات pH مختلفة (الشكل 6). وإن عمليات البرتنة وإزالة البروتونات التي تحدث تبعاً لقيمة pH هي التي تتحكم بوجود هذه الأشكال. تؤدي برتنة المجموعة الأمينية في وسط حامضي ($pH < 6.1$)، إلى وجود جزيئات CIP بالشكل الكاتيوني بشكل رئيس [15]. وعند $pH > 8.7$ ، تكون جزيئات CIP على شكل أنيونات نتيجة إزالة بروتون مجموعة الكربوكسيليك. وعندما تكون pH واقعة في المجال (6,1-8,7)، تسود الأشكال المتعادلة لجزيئات CIP في المحلول المائي نتيجة التوازن بين شحنتي كلتا المجموعتين، الكربوكسيلات المشحونة سلباً الناتجة عن إزالة البروتون من مجموعة الكربوكسيليك لأن مجال pH هذا أعلى من قيمة pKa_1 لمجموعة الكربوكسيليك، والمجموعة الأمينية المبرتنة أصلاً والمشحونة إيجاباً باعتبار أن مجال pH أخفض من قيمة pKa_2 لهذه المجموعة (الشكل 6) وهو ما أكدته دراسات عديدة سابقة [15، 17، 18].

- في دراسة سابقة لتأثير قيمة pH على إزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحليبي، تم الحصول على كمية الامتزاز الأعلى عند pH واقعة في المجال [5-6].



الشكل (٦). الأشكال الشارديّة لجزء CIP عند قيم pH مختلفة

تأثير القوة الشارديّة

يستخدم تأثير القوة الشارديّة على الامتزاز في الغالب لتوفير معلومات حول تعقيد السطح، حيث يقترح التأثير الضئيل أو المعدوم للقوة الشارديّة على الامتزاز آلية تعقيد المجال الداخلي (Inner-sphere surface complexation) من خلال تشكيل روابط تساهمية، في حين يقترح تأثير القوة الشارديّة المثبط للامتزاز آلية تعقيد المجال الخارجي (Outer-sphere surface complexation) [19].

يوضح الشكل (٧) تأثير القوة الشارديّة على نسبة إزالة CIP بوجود كل من محلولي كلور الصوديوم (NaCl)، وكلور البوتاسيوم (KCl) بتركيزات مختلفة (0-500 mM) في محلول CIP بتركيز (300 mg/L) بوجود البيلون الحلبي (0.15 g).

يلاحظ من الشكل المذكور أن نسبة إزالة CIP من المحلول المائي الخالي من الأملاح بلغت (94.77 %)، حيث يمكن تفسير نسبة الإزالة العالية بوجود CIP بالشكل الكاتيوني عند (pH < 6.1) والذي يفضل الامتزاز على سطح البيلون المشحون سلباً، وقد انخفضت نسبة إزالة السبيروفلوكساسين بتأثير القوة الشارديّة من القيمة (94.77 %) لتصبح (78.8, 59.3, 55.7, 50.1%) بوجود محلول كلور الصوديوم و(77.3, 55.5, 50.7, 46.9%) بوجود محلول كلور البوتاسيوم، وذلك عند التراكيز المقابلة (100, 300, 400, 500 mM) على التوالي. وعند تركيز بدئي للسبيروفلوكساسين (CIP_{initial} = 500 mg/L)، انخفضت نسبة إزالة CIP بتأثير القوة الشارديّة لمحلول كلور الصوديوم من القيمة (89.9%) في المحلول الخالي من الأملاح إلى (53.21%) عند تركيز (0.5 M) من كلور الصوديوم (ضمن نتائج الدراسة التي قبلت للنشر في مجلة بغداد للعلوم Baghdad science journal).

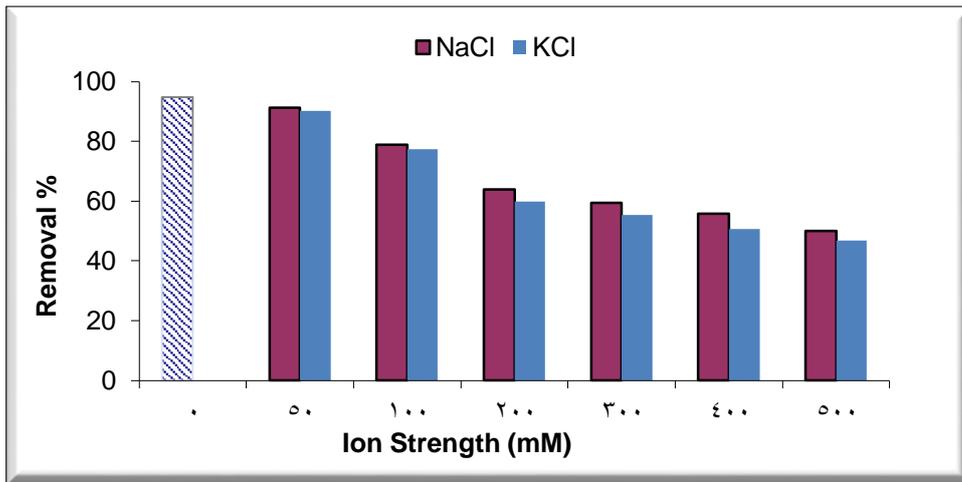
يمكن تفسير انخفاض نسبة الإزالة مع زيادة القوة الشارديّة بالتنافس على مواقع الامتزاز على سطح البيلون الحلبي بين كل من الشكل الكاتيوني CIP⁺ الذي يوجد في المحلول عند (pH > 6.1)، وشوارد الصوديوم Na⁺ (أو البوتاسيوم K⁺) المتشكلة في المحلول [20]. وإن انخفاض الألفة بين البيلون الحلبي وجزئيات CIP قد يكون ناجماً عن آلية التبادل الشاردي أو تعقيد السطح خارجي المدار حيث تكون كاتيونات Na⁺ (أو K⁺) أكثر قابلية للامتزاز بالنظر لحجمها الصغير مقارنة بجزئيات CIP [21].

كما يمكن أن يعزى انخفاض الامتزاز الناتج إلى تأثير القوة الشارديّة على تجمع جسيمات البيلون، فمن المعروف أن الثباتية الغروية لمعلق البنتونايت تتحدد بالتوازن بين قوى الجذب والتنافر لجسيمات البنتونايت، وإن قوى الجذب مستقلة عن القوة الشارديّة، في حين يمكن لزيادة القوة الشارديّة أن تقلل قوى التنافر الالكتروستاتيكي لتصبح قوى

التجاذب هي السائدة مؤدية إلى تجمع الجسيمات [21]، وهذا بدوره يخفض من كمية مواقع الامتزاز المتاحة مؤدياً بالنتيجة إلى انخفاض امتزاز CIP. وقد تم الحصول على نتائج مماثلة في دراسات سابقة [22، 23]. كما أظهرت النتائج وفقاً لما يبينه الشكل (٧) أن نسبة إزالة CIP بوجود شوارد البوتاسيوم كانت أخفض نوعاً ما مقارنة بشوارد الصوديوم، حيث كانت نسبة الإزالة (46.9, 50.1 %) من أجل تركيز (0.5 M) من محلولي كلور البوتاسيوم وكلور الصوديوم على التوالي، ويمكن تفسير الأمر بالاستناد إلى انتقائية تفاعلات التبادل الشاردي حيث يحكم تفضيل شاردة على أخرى عاملان هما شحنة وحجم الشاردة من أجل التركيز نفسه للشوارد المختلفة، وعندما يكون للشوارد الشحنة نفسها، كما هو الحال بالنسبة لشوارد الصوديوم والبوتاسيوم، تفضل الشوارد التي تمتلك القطر المميه الأصغر، وتملك شاردة البوتاسيوم القطر المميه الأصغر مقارنة بشاردة الصوديوم الأمر الذي يجعلها مفضلة أكثر في تفاعلات التبادل الكاتيوني [14].

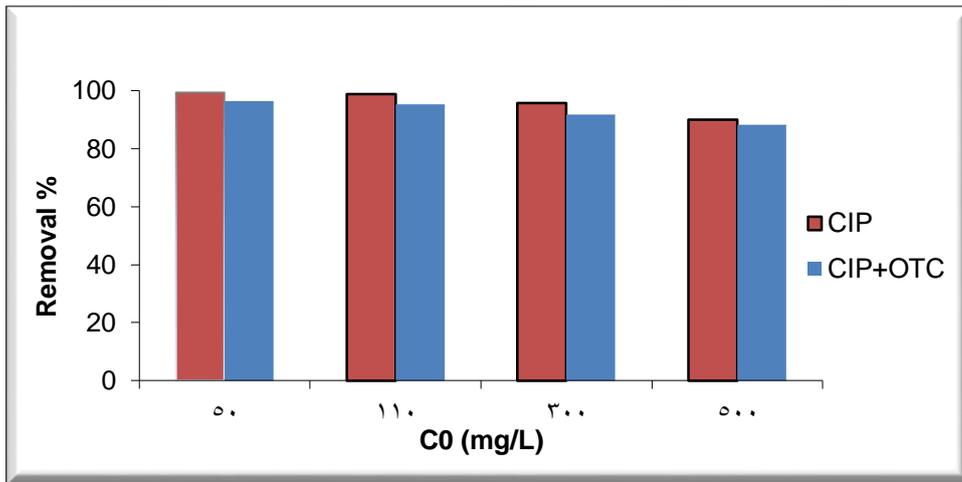
تأثير وجود OTC على إزالة CIP

أظهرت النتائج أن وجود OTC في المحلول ليس ذا تأثير على إزالة CIP باستخدام البيلون الحلبي (الشكل ٨)، وتجدر الإشارة هنا إلى أن وجود كل من مجموعة الهيدروكسيل الفينولية الحمضية، والمجموعة الأمينية القاعدية في بنية OTC (صاد حيوي أمفوتيري) يؤدي إلى ثلاث قيم ثابتة تفكك الحمض ($pK_a = 3.57, 7.49 \& 9.44$) اعتماداً على pH المحلول. وبالتالي يوجد OTC بأشكال شاردية مختلفة تبعاً لقيمة pH (الشكل ٩). إذ يكون بالشكل الكاتيوني عند ($pH < 3.57$) نتيجة برتنة مجموعة دي ميتيل أمين (البنية ١)، وبالشكل المتعادل عند ($3.57 < pH < 7.49$) نتيجة إزالة البروتونات من جزء تري كاربونيل أميد (البنية ٢)، وبالشكل الأنوني عند ($pH > 7.49$) نتيجة إزالة البروتونات من منظومة تري كاربونيل وثنائي كيتون الفينولي (البنية ٣) [13]. بناء على ما سبق، يكون OTC بالشكل المتعادل عند درجة pH المحلول الحاوي على كلا الصادين ($pH = 4.5$)، حيث يمتلك هذا الشكل المتعادل جزءاً أنيونياً مجاوراً للمجموعة الأمينية الكاتيونية، وبالتالي فإن انجذاب OTC إلى السطح المشحون سلباً عبر المجموعة الأمينية الكاتيونية تتم عرقلته بالضرورة من خلال قوى التنافر التي تنشأ بين المجموعة الأنيونية المجاورة والسطح المشحون سلباً، الأمر الذي يعيق امتزاز OTC على البيلون الحلبي [24]. وهذا يفسر التأثير المعدوم تقريباً لوجود OTC في المحلول على امتزاز CIP على البيلون الحلبي، إذ لم تتغير نسبة إزالته بشكل ملحوظ في منظومة الامتزاز الثنائية الحاوية على كلا الصادين (Binary adsorption system) في جميع التراكيز المدروسة.



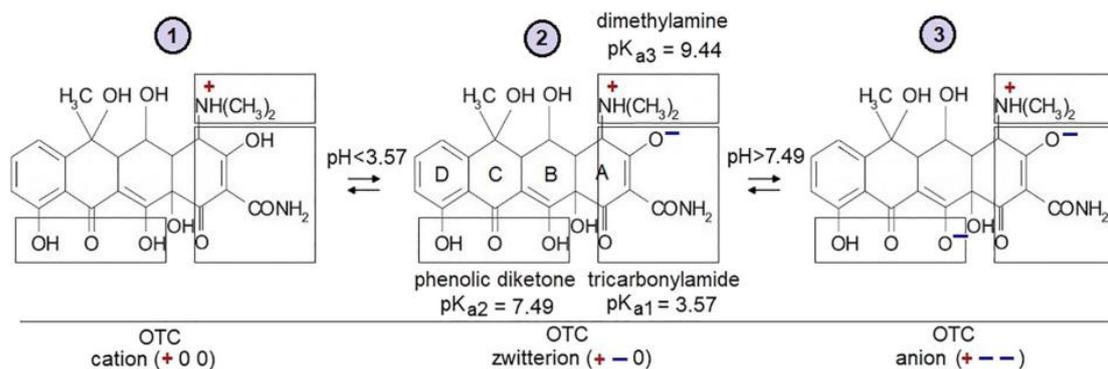
الشكل (٧) تأثير القوة الشارديّة على امتزاز CIP على البيلون الحلي

[pH= 5.5, V= 50 ml, m= 0.15 g, CIP_{initial}= 300 mg/L, particle size (53–100µm), T= 298 K]



الشكل ٨. تأثير وجود OTC في المحلول على إزالة CIP

[pH= 4.5, V= 50 ml, m= 0.15 g, particle size (53–100µm), T= 298 K]



الشكل ٩. الأشكال الشارديّة لجزء OTC عند قيم pH مختلفة

الاستنتاجات والتوصيات

بهدف تقييم تأثير القوة الشارديّة على إزالة CIP من المحلول المائي باستخدام البيلون الحلبي، تم استخدام كل من محلولي كلور الصوديوم (NaCl)، وكلور البوتاسيوم (KCl) بتركيزات مختلفة ((0-500mM))، كما درس التأثير التنافسي لصاد حيوي آخر هو الأوكسي تتراسيكلين على امتزاز CIP. أظهرت النتائج انخفاض نسبة الإزالة مع زيادة القوة الشارديّة من القيمة (94.77) في المحلول الخالي من الكهليليات إلى (78.8, 59.3, 55.7, 50.1%) بوجود محلول كلور الصوديوم و(77.3, 55.5, 50.7, 46.9%) بوجود محلول كلور البوتاسيوم، وذلك عند التراكيز (100, 300, 400, 500 mM) على التوالي. ويقترح تأثير القوة الشارديّة المثبط لامتراز CIP آلية تعقيد المجال الخارجي أو التبادل الكاتيوني حيث تكون كاتيونات Na^+ (أو K^+) أكثر قابلية للامتزاز بالنظر لحجمها الصغير مقارنة بجزئيات CIP. كما أظهرت النتائج أن نسبة إزالة CIP بوجود شوارد البوتاسيوم كانت أخفض نوعاً ما مقارنة بشوارد الصوديوم، حيث تملك شاردة البوتاسيوم القطر المميّه الأصغر مقارنة بشاردة الصوديوم الأمر الذي يجعلها مفضلة أكثر في تفاعلات التبادل الكاتيوني.

من جهة أخرى تبين أن وجود OTC في المحلول ليس ذا تأثير على إزالة CIP باستخدام البيلون الحلبي، إذ لم تتغير نسبة الإزالة بشكل ملحوظ في منظومة الامتراز الثنائية الحاوية على كلا الصادين. وتوصي الدراسة بإجراء المزيد من الاختبارات على الأنواع المنافسة للسيبروفلوكساسين في منظومات الامتراز الثنائية والكشف عن تأثيراتها التآزريّة، المضادة أو المستقلة.

المراجع

- 1- MOHAMMAD, M, F.; FAHMI, A, A.; AHMAD, R, M. 2020, *Ultimate Eradication of the Ciprofloxacin Antibiotic from the Ecosystem by Nanohybrid GO/O-CNTs*. ACS Omega, 5 (9), 4457-4468.
- 2- BHAGAT, C.; KUMAR, M.; TYAGI, V, K.; MOHAPATRA, P, K. 2020, *Proclivities for prevalence and treatment of antibiotics in the ambient water: a review*. npj Clean Water, 3, 42.
- 3- MAGED, A.; KHARBISH, S.; ISMAEL, I, S.; BHATNAGAR A. 2020, *Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms*

underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res Int*, 27(26), 32980–32997.

4- RIEMENSCHNEIDER, C.; AL-RAGGAD, M.; MOEDER, M.; SEIWERT, B.; SALAMEH, E.; REEMTSMA, T. 2016, *Pharmaceuticals, their metabolites, and other polar pollutants in field-grown vegetables irrigated with treated municipal wastewater. J. Agric. Food Chem*, 64, 5784–5792.

5- ZHANG, Y.; CAI, X.; LANG, X.; QIAO, X.; LI, X.; CHEN, J. 2012, *Insights into aquatic toxicities of the antibiotics oxytetracycline and ciprofloxacin in the presence of metal: complexation versus mixture. Environ. Pollut.* 166, 48–56.

6- ABU-DANSO, E.; PERANIEMI, S.; LEIVISKA, T.; KIM, T.Y.; TRIPATHI, K. M.; BHATNAGAR, A. 2020, *Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium. J Hazard Mater*, 381:120871.

7- RAHDAR, A.; RAHDAR, S.; AHMADI, S.; FU, J. 2019, *Adsorption of Ciprofloxacin from Aqueous Environment by Using Synthesized Nanoceria. ECOL CHEM ENG S*, 26(2): 299-311.

8- MOHAMMED, A, A.; AL-MUSAWI, T, J.; KAREEM, S, L.; ZARRABI, M.; AL-MA'ABREH A, M.. 2020, *Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry*, Volume 13, Issue 3, Pages 4629-4643.

9- ABDULLAHI, S. et al. *Comparative Analysis on Chemical Composition of Bentonite Clays Obtained from Ashaka and Tango Deposits in Gombe State. Chem Search Journal*, Nigeria, 8(2) 2017, pp: 35 – 40.

10- ABAZLI, H.; JNEIDI, H.; HATEM, S, S. 2020, *Characterization of Bentonite from Aleppo. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series TUJ-B*, 42(2).

11- IGWEGBE, C, A.; OBA, S.; ANIAGOR, C.; ADENIYI, A, G.; IGHALO, J, O. 2020, *Adsorption of Ciprofloxacin from Water: A Comprehensive Review* , *J. Ind. Eng.Chem*, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023>.

12- EUGENIA, R, M.; BASCHINI, M,T.; SAPAG M,K. 2015, *Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. Appl. Clay Sci*, 114: 69–76.

13- HARJA, M.; CIOBANU, G. 2018, *Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. Sci Total Environ*, Volumes 628-629, Pages:36-43

14- PARKS, D, L. 2003, *Environmental Soil Chemistry*. Second ed. USA: Academic Press.

15- WANG C, J.; LI, Z.; JIANG, W, T.; JEAN, J, S.; LIU, C, C. 2010, *Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite, J Hazard Mater B*, 183 (1-3): 309-314.

16- MCBRIDE, M, B. 1994, *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford: Oxford University Press.

17- CARABINEIRO, S, A, C.; THAVORN-AMORNSRIA, T.; PEREIRAA, M, F, R.; SERP, P.; FIGUEIREDO, J, L. 2012, *Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin. Catal. Today*, 186 (1): 29-34.

18- EL-SHAFFEY, S, I.; AL-LAWATI, H.; AL-SUMRI, A, S. 2012, *Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets*. *J Environ Sci*, 24 (9): 1579-1586.

19- LI, Y.; BI, E.; CHEN, H. 2017, *Sorption Behavior of Ofloxacin to Kaolinite: Effects of pH, Ionic Strength, and Cu(II)*. *Water Air Soil Pollut*, 228, 46.

20- GENC, N.; DOGAN, E, C.; YORTSEVER, M. 2013, *Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution*. *Water Sci. Technol*, 68 (4): 848-855.

21- RIZZI, V.; GUBITOSA, J.; FINI, P.; ROMITA, R.; AGOSTIANO, A.; NUZZO, S, et al. 2020, *Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable natural adsorbent for the Carbendazim removal/recover from water: overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations*. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 602: 125060.

22- AKPOMIE, K, G.; FAYOMI, O, M.; EZEOFOR, C, C.; SHA'ATO, R. 2019, *Insights into the use of metal complexes of thiourea derivatives as highly efficient adsorbents for ciprofloxacin from contaminated water*. *Trans R Soc*, 74 (2):180-188.

23- WANG, L.; CHEN, G.; LING, C.; ZHANG, J. 2017, *Adsorption of Ciprofloxacin onto bamboo charcoal: effects of pH, salinity, cations and phosphate*. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 36 (4).

24- CARRASQUILLO, A, J.; BRULAND, G, L.; MACKAY, A, A.; VASUDEVAN, D. 2008, *Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure*. *Environ Sci Technol*, 42(20):7634-42.