

Using Two and Three Parameter Isotherm Models to Describe the Adsorption Behavior of Ciprofloxacin in Calcareous Soil

Mahrokh Sharifmand¹, Ebrahim Sepehr^{2*}, MirHassan Rasouli-Sadaghiani³, Siamak Asri-Rezaei⁴

(Received: November 2024

Accepted: October 2025)

Abstract

The adsorption behavior of antibiotics plays a decisive role in their fate in soil and environmental pollution. In this study, the adsorption behavior of ciprofloxacin, a widely used antibiotic and emerging pollutant, was investigated in a calcareous soil sample using two- and three-parameter isotherm models. An experiment was conducted with different initial concentrations of ciprofloxacin (0 to 368 mg L⁻¹) in the soil, and the concentration of residual antibiotic was determined using high-performance liquid chromatography (HPLC). Two-parameter nonlinear equations of Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich, as well as three-parameter models of Redlich–Peterson, Sips, Toth, Radke–Prausnitz, and Hill, were fitted to the experimental data. The results showed that ciprofloxacin adsorption in the soil increased with increasing initial concentration, and the adsorption capacity reached 25 mg g⁻¹ soil. Among the two-parameter models, the Dubinin–Radushkevich isotherm ($R^2 = 0.995$, SE = 0.00, and RMSE = 0.00) and, among the three-parameter models, the Sips and Hill models ($R^2 = 0.998$, SE = 0.113, and RMSE = 0.095) provided better fits to the adsorption data because of their lower errors and higher coefficients of determination. The dimensionless exponent n in the Sips and Hill equations was less than one ($n = 0.72$), indicating the heterogeneity of the adsorbent surfaces. Furthermore, the value of the sorption energy parameter E in the Dubinin–Radushkevich equation was less than 8 kJ mol⁻¹ (5 kJ mol⁻¹), indicating the physical nature of the sorption process of ciprofloxacin in the calcareous soil sample.

Keywords: Adsorption data, Antibiotic, Dubinin-Radushkevich, Hill, Sips

Sharifmand M., Sepehr E., Rasouli-Sadaghiani M.H., Asri-Rezaei S. 2025. Using Two and Three Parameter Isotherm Models to Describe the Adsorption Behavior of Ciprofloxacin in Calcareous Soil. *Applied Soil Research*. 14(2): 33-45.

1. Ph.D. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

2 & 3. Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

4. Professor, Department of Clinical Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran.

* Corresponding Author Email: e.sepehr@urmia.ac.ir

استفاده از مدل‌های ایزوترمی دو و سه پارامتری برای توصیف رفتار جذب سیپروفلوکساسین در خاک آهکی

ماهرخ شریف‌مند^۱، ابراهیم سپهر^{۲*}، میرحسن رسولی صدقیانی^۳، سیامک عصری رضائی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۰۵)

(تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۲۴)

چکیده

رفتار جذب آنتی‌بیوتیک‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای بر سرنوشت آن‌ها در خاک و آلودگی محیط زیست دارد. در این مطالعه، رفتار جذب سیپروفلوکساسین به عنوان آنتی‌بیوتیک پرمصرف و آلاینده نوظهور، در یک نمونه خاک آهکی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی دو و سه پارامتری بررسی شد. برای این منظور، آزمایشی با غلظت‌های اولیه مختلف سیپروفلوکساسین (صفر تا ۳۶۸ میلی‌گرم در لیتر) در خاک انجام و غلظت باقیمانده آنتی‌بیوتیک با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) تعیین شد. معادلات غیرخطی دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین - رادشکوویچ، و سه پارامتری ردلیچ - پترسون، سیپس، توث، راک - پراونیتز و هیل روی داده‌های حاصل از آزمایش برازش داده شدند. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، میزان جذب آن در خاک افزایش یافت، به طوری که ظرفیت جذب ۲۵ میلی‌گرم بر گرم خاک به دست آمد. از میان مدل‌های دو پارامتری، مدل‌های دوبینین - رادشکوویچ ($R^2=0/995$ ، $SE=0/00$ و $RSME=0/00$) و از بین مدل‌های سه پارامتری، مدل‌های سیپس و هیل ($R^2=0/998$ ، $SE=0/113$ و $RSME=0/095$) به دلیل خطای کوچکتر و ضریب تعیین بزرگتر برازش بهتری به داده‌های جذبی نشان دادند. مقدار عددی توان بی‌بعد معادلات سیپس و هیل کمتر از یک ($n=0/72$) به دست آمد، در نتیجه سطوح جذب ناهمگن می‌باشند. همچنین، مقدار عددی پارامتر E در معادله دوبینین-رادشکوویچ کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده فیزیکی بودن فرآیند جذب سیپروفلوکساسین در نمونه خاک آهکی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آنتی‌بیوتیک، داده‌های جذب، دوبینین-رادشکوویچ، سیپس، هیل

شریف‌مند م، سپهر ا، رسولی صدقیانی م.ح، عصری رضایی س. ۱۴۰۴. استفاده از مدل‌های ایزوترمی دو و سه پارامتری برای توصیف رفتار جذب سیپروفلوکساسین در خاک آهکی. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۴، شماره ۲. صفحه: ۳۳-۴۵.

۱- دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۲ و ۳- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

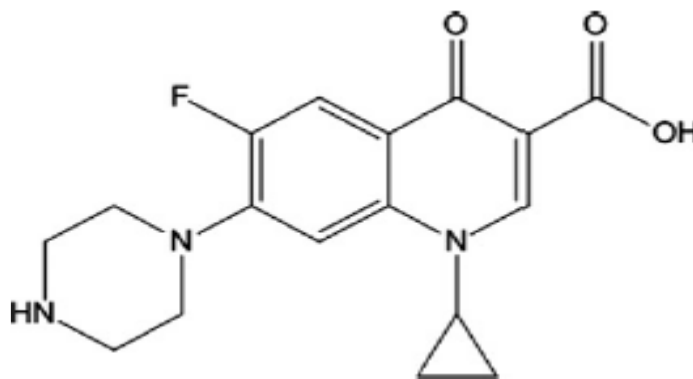
۴- استاد گروه علوم درمانگاهی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

* پست الکترونیک: e.sepehr@urmia.ac.ir

مقدمه

درمان عفونت‌های دستگاه ادراری، تنفسی و گوارشی با عملکرد بالا به کار می‌رود (Bushra *et al.*, 2013). در صورتی که این ترکیبات به طور کامل در بدن متابولیزه نشوند، وارد محیط زیست شده و مشکلات زیادی ایجاد می‌کنند (Peng *et al.*, 2012).

سیپروفلوکساسین^۱ آنتی‌بیوتیکی از گروه فلوروکینولون‌ها^۲ بوده که در برابر طیف گسترده‌ای از باکتری‌های گرم مثبت و منفی فعال می‌باشد (Sani *et al.*, 2011). این دارو با فرمول شیمیایی $C_{17}H_{18}FN_3O_3.HCl$ و وزن مولکولی ۳۶۷/۸ گرم بر مول (Wu *et al.*, 2013) (شکل ۱)، برای



شکل ۱- ساختار شیمیایی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (Khoshnamvand *et al.*, 2017)

Figure 1. Chemical structure of ciprofloxacin antibiotic

با مدل‌های ایزوترمی مختلفی توصیف می‌گردد. در مطالعه‌ای رفتار جذب دو نوع سولفانامید در خاک‌های کشاورزی با قانون هنری توصیف شده است (Hu *et al.*, 2019). داده‌های جذب آنتی‌بیوتیک تری‌متوپریم هم با معادله فروندلیچ برازش بهتری نشان داد (Rodríguez-Cela *et al.*, 2022). سلا-دابلاکا و همکاران (Dablanca *et al.*, 2022) فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین را در خاک‌های کشاورزی مختلفی بررسی و گزارش کردند که در بین مدل‌های ایزوترمی، فروندلیچ تناسب بهتری با نتایج تجربی داشت.

ایزوترم سیپس (Sips, 1948) که ترکیبی از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد برای پیش‌بینی سیستم‌های جذب سطحی غیرهمگن به کار می‌رود (Gunary, 1970) و محدودیت مربوط به مدل فروندلیچ را مرتفع می‌سازد. این مدل در غلظت‌های کم ماده جذب شونده به ایزوترم فروندلیچ تبدیل می‌شود، درحالی‌که در غلظت‌های زیاد ویژگی ظرفیت جذب سطحی تک لایه ایزوترم لانگمویر را پیش‌بینی می‌کند. همانند سایر معادلات، پارامترهای معادله

حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در آب آشامیدنی موجب سردرد، تهوع، استفراغ، اسهال و واکنش‌های آلرژیک در انسان می‌شوند (Lin *et al.*, 2009). در خاک نیز، بر جمعیت و فعالیت ریزجانداران و آنزیم‌ها تاثیر گذاشته و موجب تداخل در فتوسنتز و ایجاد ناهنجاری مورفولوژیکی در گیاهان زراعی می‌گردد (Lin *et al.*, 2009). در این میان، جذب یک فرایند مهم و تاثیر گذار در تحرک و انتقال آنتی‌بیوتیک‌ها است.

جذب مجموعه‌ای از واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی است که توسط آن یون‌ها و مولکول‌های موجود در محلول خاک با ذرات جامد برهم‌کنش ایجاد می‌کنند، از این رو جذب یکی از فرآیندهای اصلی مؤثر بر حمل و نقل آلاینده‌ها است (Sparks, 2003). شریف‌مند و همکاران (Sharifmand *et al.*, 2023) بیان کردند، سرنوشت آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک وابسته به فرآیندهای جذب و تجزیه بوده و با کمک این فرآیندها می‌توان این آلاینده‌ها را در محیط حذف و یا کنترل کرد. فرآیند جذب آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک اغلب به نوع آنتی‌بیوتیک و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک بستگی دارد (Hu *et al.*, 2019). رفتار جذب این ترکیبات در خاک

مواد و روش‌ها

یک نمونه خاک سطحی واقع در دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه (۳۷/۵۳ درجه شمالی، ۴۵/۰۸ درجه شرقی و ۱۳۲۰ متر بالاتر از سطح دریا) نمونه‌برداری شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری گردید. این ویژگی‌ها شامل، تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1986)، pH و هدایت الکتریکی در سوسپانسیون ۱:۵ آب و خاک، کربن آلی به روش والکلی و بلک (Nelson & Summers, 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون با اسید (Rayment & Higgison, 1992) می‌باشند.

برای بررسی جذب سیپروفلوکساسین در خاک، آزمایشی با یک گرم خاک در ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی سیپروفلوکساسین (با ۷ سری غلظتی شامل صفر، ۳۶/۸، ۷۳/۶، ۱۴۷/۲، ۲۲۰/۸، ۲۹۴/۴، ۳۶۷/۸ میلی گرم در لیتر) در سه تکرار انجام شد. پس از ۴ ساعت شیک (۱۸۰ rpm) و ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (۴۰۰۰ rpm)، محلول رویی با فیلتر سرسنگی جدا و غلظت آن‌تی‌بیوتیک با دستگاه HPLC قرائت گردید. میزان سیپروفلوکساسین جذب شده با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$q_e = (C_i - C_e) \times V/m \quad (1)$$

در معادله فوق، q_e میزان سیپروفلوکساسین جذب شده (میلی گرم در کیلوگرم)، V و m به ترتیب حجم محلول (لیتر) و جرم خاک (کیلوگرم)، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی جذب شونده (میلی گرم در لیتر) می‌باشد. سپس نتایج آزمایش روی معادلات ایزوترم‌های جذب لانگمویر (۲)، فروندلیچ (۳)، تمکین (۴)، دوبین-رادشکوویچ (۵)، ردلیچ-پترسون (۶)، سیپس (۷)، توث (۸)، راک-پرائونیتز (۹) و هیل (۱۰) برازش داده شد. در جدول ۱ به فرم ریاضی این معادلات و پارامترهای آن‌ها اشاره شده است.

سیپس نیز به طور مستقیم از شرایط آزمایش مانند pH، دما و غلظت پیروی می‌کنند (Pérez-Marín et al., 2007).

ایران یکی از ۲۰ کشور نخست مصرف کننده دارو در جهان به شمار می‌رود و در آسیا بعد از چین مقام دوم را دارد، به‌طوری‌که سرانه کلی مصرف دارو در ایران سه برابر استاندارد جهانی و سرانه مصرف آن‌تی‌بیوتیک‌ها تقریباً ۱۵ برابر استاندارد جهانی می‌باشد (Zali, 2021). آن‌تی‌بیوتیک‌ها علاوه بر پزشکی در پرورش دام و طیور، ماهی و آبزیان نیز استفاده می‌شوند. دلیری و همکاران (Daliri et al., 2021) آلودگی بقایای ترکیبات دارویی را در فاضالب شهری بندرعباس گزارش کردند. تأثیرات منفی بقایای فعال آن‌تی‌بیوتیک‌ها بر موجودات زنده اثبات شده است و این نوع آلودگی یک عامل تهدید کننده زیستی بسیار جدی می‌باشد. همچنین بررسی وضعیت مصرف ترکیبات دارویی در اکثر مرغداری‌های کشور نشان داد، بیشترین فراوانی مصرف مربوط به فلوروکینولون‌ها می‌باشد. به‌طوری‌که بیشترین میزان مصرف در مزارع پرورش طیور استان تهران مربوط به انروفلوکساسین می‌باشد (Faghihi et al., 2006). در واحدهای طیور گوشتی استان قم نیز انروفلوکساسین در مرتبه دوم از نظر فراوانی مصرف قرار دارد (Faghihi et al., 2017).

به دلیل ضعیف بودن مکانیسم جذب، انروفلوکساسین و متابولیت اصلی آن، سیپروفلوکساسین، از بدن دفع می‌گردد (Lillenberg et al., 2010) و استفاده از کود دامی به عنوان کود آلی منجر به آلودگی خاک‌های کشاورزی می‌شود. با توجه به نیمه عمر طولانی سیپروفلوکساسین و گزارشات مبنی بر غلظت بالای آن در کودهای دامی و خاک (Selvam et al., 2012)، بررسی سرنوشت این آن‌تی‌بیوتیک در خاک ضروری می‌باشد. بنابراین مطالعه حاضر با هدف بررسی رفتار جذب آن‌تی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در یک نمونه خاک آهکی انجام و داده‌های حاصل روی معادلات ایزوترم‌های جذب دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ، و سه پارامتری ردلیچ-پترسون، سیپس، توث، راک-پرائونیتز و هیل برازش داده شد.

جدول ۱- معادلات ریاضی و پارامترهای مدل‌های ایزوترمی دو و سه پارامتری

Table 1. Mathematical equations and parameters of two- and three-parameter isothermal models

Isotherm models	Non-Linear form	Parameters
1. Langmuir	$q_e = \frac{(K_L C_e q_m)}{(1 + K_L C_e)}$	q_m : Adsorption capacity (mg g^{-1}) K_L : Coefficient of the Langmuir equation
2. Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F : Empirical coefficient of the Freundlich equation n : Empirical coefficient of the Freundlich equation
3. Temkin	$q_e = B \ln (C_e \times K_T)$	K_T : Coefficient of the Temkin equation B : Coefficient of the Temkin equation
4. Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta_{DR} \times \varepsilon_{DR}^2)$ $E = 1/\sqrt{-2\beta_{DR}}$	q_e : The amount of adsorbate taken up per unit mass of the adsorbent (mol g^{-1}) q_m : Adsorption capacity (mol g^{-1}) β : Equation coefficient and the adsorption free energy (mol J^{-1})
5. Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$	A : Redlich-Peterson isotherm constant (1 g^{-1}) B : Redlich-Peterson isotherm constant (1 mg^{-1}) g : Power of the Redlich-Peterson equation
6. Sips	$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}}$	q_m : Adsorption capacity (mg g^{-1}) K_S : Sips isotherm constant (mg g^{-1}) n : Dimensionless power of isotherm
7. Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/n}}$	a_T : Toth isotherm constant (mg g^{-1}) K_T : Toth isotherm constant (mg g^{-1}) n : Dimensionless power of isotherm
8. Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{q_m K_{RP} C_e}{(1 + K_{RP} C_e)^n}$	q_m : Adsorption capacity (mg g^{-1}) K_{RP} : Radke-Prausnitz isotherm constant (mg g^{-1}) n : Dimensionless power of isotherm
9. Hill	$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K_H + C_e^n}$	q_m : Adsorption capacity (mg g^{-1}) K_H : Hill isotherm constant (mg g^{-1}) n : Dimensionless power of isotherm

$$SE = \left(\frac{\sum (q_{model} - q_{exp})^2}{n-2} \right)^{0.5} \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{mod})^2}{n}} \quad (4)$$

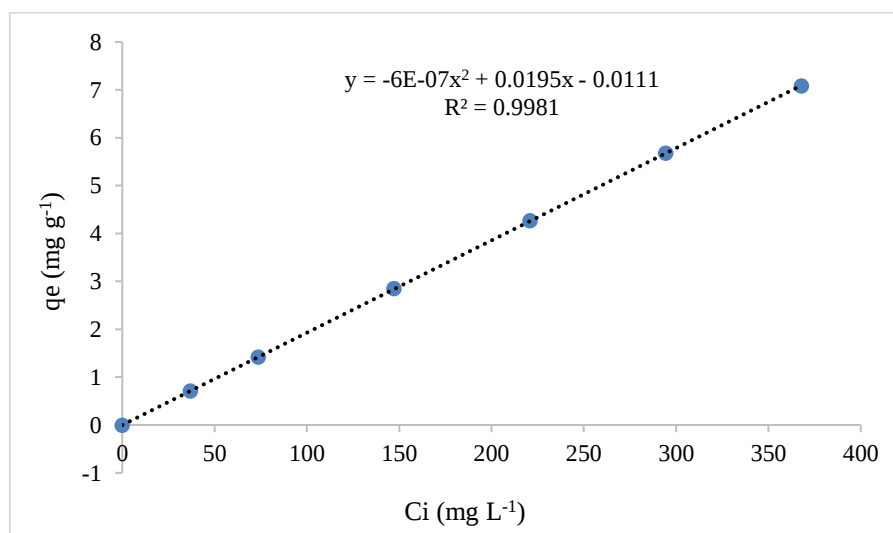
q_{exp} و q_{mod} به ترتیب مقدار عنصر جذب شده براساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی می‌باشد.

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه دارای ۰/۳۸ درصد کربن آلی، pH ۷/۸۹، هدایت الکتریکی ۰/۸۶ دسی زیمنس در متر بود. میزان کربنات کلسیم معادل ۲۰ درصد بود که ماهیت آهکی خاک را نشان داد. بافت خاک نیز به عنوان لوم سیلته طبقه‌بندی شد (USDA, 2022). براساس نتایج، جذب سیپروفلوکساسین با افزایش غلظت اولیه در خاک افزایش یافت (شکل ۲). با توجه به pH قلیایی خاک، کاتیون‌های تبادل می‌توانند در جذب سیپروفلوکساسین به ذرات خاک موثر باشند. همچنین امکان جذب سیپروفلوکساسین از طریق ایجاد پل‌های کاتیونی در خاک وجود دارد. بنابراین، می‌توان گفت جذب آنتی‌بیوتیک‌ها به خصوصیات فیزی‌کوشیمیایی خاک بستگی دارد، به عبارت دیگر نوع خاک، ظرفیت جذب را تعیین می‌کند (Hu et al., 2019).

به منظور تعیین بهترین ایزوترم برازش یافته، داده‌های تجربی با استفاده از مدل‌های ایزوترمی به روش خطی و غیرخطی تجزیه و تحلیل می‌شوند. روش رگرسیون غیرخطی روشی ریاضی و دقیق برای تعیین پارامترهای جذب با استفاده از شکل اصلی معادلات ایزوترمی می‌باشد (Kumar et al., 2008). برخلاف رگرسیون خطی، رگرسیون غیرخطی معمولاً شامل کمینه‌سازی توزیع خطا بین داده‌های تجربی و ایزوترم پیش‌بینی شده بر اساس معیارهای همگرایی آن است (Ayawei et al., 2017). مقایسه روش‌های رگرسیون خطی و غیرخطی برای پیش‌بینی ایزوترم‌های بهینه با استفاده از داده‌های تجربی جذب یون‌های سرب روی خاک رس نشان داد که روش غیرخطی روش بهتری برای بدست آوردن پارامترهای ایزوترم توصیف‌کننده جذب است (Benmessaoud et al., 2020). بهینه‌سازی پارامترهای مدل‌های جذب به روش غیر خطی با استفاده از نرم افزار Solver انجام و نمودارها در نرم‌افزار Excel ترسیم گردید. سپس ضریب تعیین (R^2)، خطای استاندارد برآورد (SE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) به ترتیب با استفاده از فرمول‌های ۲، ۳ و ۴ به دست آمد؛

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



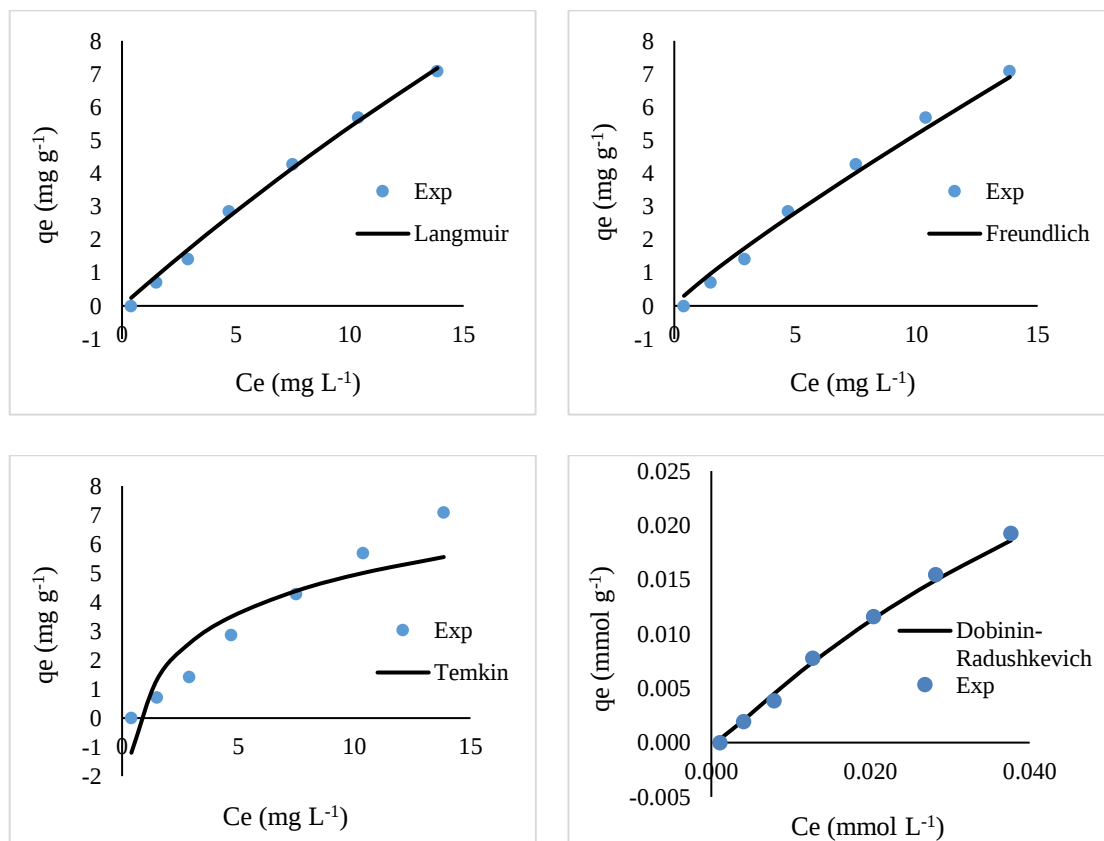
شکل ۲- تاثیر غلظت اولیه بر جذب سیپروفلوکساسین در نمونه خاک آهکی

Figure 2. Effect of initial concentration on ciprofloxacin adsorption in calcareous soil sample

مدل‌های دو پارامتری جذب

ایزوترم‌های دو پارامتری جذب سیپروفلوکساسین در شکل ۳ و پارامترهای جذب آن‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، ایزوترم دوبینین-رادشکوویچ در بین مدل‌های دو پارامتری، برازش بهتری با داده‌های آزمایش داشت و معادله تمکین نسبت به سایر مدل‌ها برازش ضعیف‌تری نشان داد. در معادله دوبینین-رادشکوویچ، نیز پارامتر E نشان‌دهنده نوع فرآیند جذب است (Özcan et al., 2006). فرآیندهای جذب فیزیکی و شیمیایی به ترتیب با $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ مشخص می‌شوند. اگر مقادیر E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، فرایند جذب از طریق تبادل یونی خواهد بود (Chowdhury & Das, 2012). در این مطالعه، مقدار پارامتر E کمتر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده جذب فیزیکی

سیپروفلوکساسین در نمونه خاک آهکی است. بنابراین ممکن است جذب سیپروفلوکساسین با تشکیل پل کاتیونی با اجزای خاک رخ دهد. بسیاری از مطالعات قبلی تبادل کاتیونی و کمپلکس سطحی سیپروفلوکساسین به فلزهای معدنی خاک را گزارش کرده‌اند (Leal et al., 2013). موتاوژیچ پاولوویچ و همکاران (Mutavdžić Pavlović et al., 2014) داده‌های تجربی جذب سولفامتازین را با استفاده از مدل دو پارامتری دوبینین-رادشکوویچ تجزیه و تحلیل کردند و مقادیر انرژی جذب سولفامتازین را روی ۸ نمونه خاک مختلف، از ۰/۱ تا ۴/۸ کیلوژول بر مول به دست آوردند. همچنین در مطالعه دیگر، میانگین انرژی جذب برای آنتی-بیوتیک تتراسایکلین ۰/۰۲۹ کیلوژول بر مول محاسبه شد (Zhang et al., 2011) که بیانگر ماهیت فیزیکی فرآیند جذب این آنتی‌بیوتیک‌ها است.



شکل ۳- ایزوترم‌های دو پارامتری جذب سیپروفلوکساسین تحت تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف

Figure 2. Two-parameter isotherms of ciprofloxacin adsorption under the influence of different initial concentrations

جدول ۲- پارامترهای معادلات دو پارامتری لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادشکوویچ

Table 1- Parameters of the two-parameter equations of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich

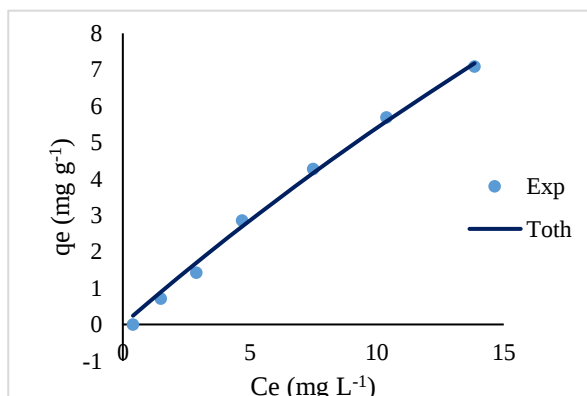
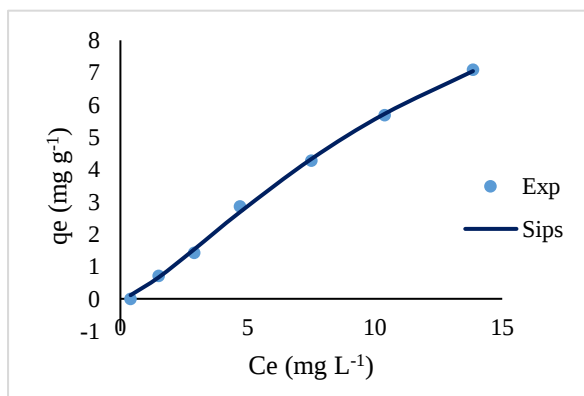
Models	Parameters	Values
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	24.97
	K_L (L mg^{-1})	0.02
	R^2	0.994
	SE	0.215
	RMSE	0.182
Ferundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	0.68
	$1/n$	0.88
	R^2	0.986
	SE	0.318
	RMSE	0.269
Temkin	A	1.97
	K_T	1.33
	R^2	0.853
	SE	1.114
	RMSE	0.941
Dubinin-Radushkevich	q_m (mmol g^{-1})	0.065
	B ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	0.018
	R^2	0.995
	SE	0.001
	RMSE	0.000

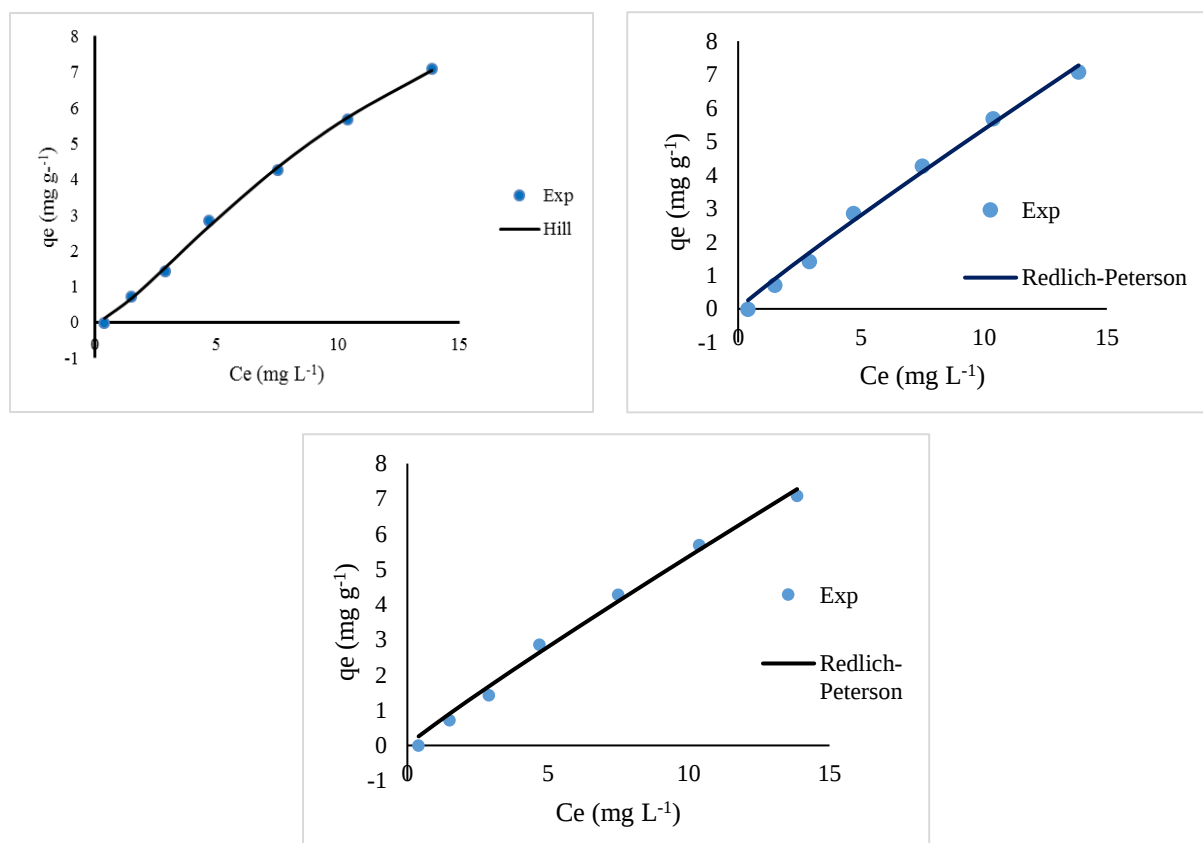
سیس داده‌های جذب نیکل توسط پوست پسته در محیط آبی را بهتر توصیف می‌کند.

براساس ضرایب تعیین (جدول ۳) ترتیب برازش مدل‌های سه پارامتری به صورت ردلیچ-پترسون > راک-پرائونیتز > هیل = سیس به دست آمد که این روند مشابه جذب > هیل = سیس به دست آمد که این روند مشابه جذب سیروفلوکسازین در محلول‌های آبی می‌باشد (Khuamlo *et al.*, 2024). سایر پارامترهای مدل‌ها نیز نشان‌دهنده ظرفیت بالای خاک مورد مطالعه برای جذب این آنتی‌بیوتیک است که احتمالاً به دلیل وجود کربنات کلسیم معادل، شرایط قلیایی خاک و خاصیت آمفوتری سیروفلوکسازین می‌باشد.

مدل‌های سه پارامتری جذب

با توجه به شکل ۴، مدل‌های سه پارامتری ردلیچ-پترسون، سیس، توت، راک-پرائونیتز و هیل فرآیند جذب سیروفلوکسازین را به خوبی توصیف می‌کنند و پارامترهای این مدل‌ها با داده‌های آزمایش مطابقت دارند (جدول ۳). با توجه به R^2 و SE مدل‌ها، مدل سیس و هیل با کمترین میزان خطا ($SE=0.113$ و $RSME=0.095$) و بیشترین ضریب همبستگی ($R^2=0.998$) برازش بهتری با داده‌های آزمایش نشان داد. به عبارت دیگر می‌توان گفت مدل‌های سیس و هیل بر هم منطبق شدند و برازش یکسانی بر داده‌های تجربی دارند. شامحمدی و سالاری (Shamohamadi & Salari, 2013) نیز بیان کردند مدل





شکل ۴- ایزوترم‌های سه پارامتری جذب سیپروفلوکساسین تحت تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف

Figure 3. Three-parameter isotherms of ciprofloxacin adsorption under the influence of different initial concentrations

جدول ۳- پارامترهای معادلات سه پارامتری جذب ردلیچ-پترسون، سیپس، توث، راک-پرائونیتز و هیل

Table 2. Parameters of the three-parameter equations of Redlich-Peterson, Sips, Toth, Radke-Prausnitz and Hill

Models	Parameters	Values	Error Analysis	Values
Redlich-Peterson	$A(1 \text{ g}^{-1})$	1.01	R^2	0.992
	$B(1 \text{ mg}^{-1})$	0.67	SE	0.247
	g	0.13	RMSE	0.208
Sips	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	13.40	R^2	0.998
	K_S	0.08	SE	0.113
	n	0.72	RMSE	0.095
Toth	$A_T(\text{mg g}^{-1})$	81.96	R^2	0.994
	K_T	18.15	SE	0.215
	n	0.37	RMSE	0.182
Radke-Prausnitz	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	0.95	R^2	0.993
	K_{RP}	0.67	SE	0.240
	n	0.08	RMSE	0.203
Hill	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	13.40	R^2	0.998
	K_H	33.57	SE	0.113
	1/n	1.38	RMSE	0.095

ایزوترم ردلیج-پترسون ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیج بوده که در آن g توان معادله، با مقدار عددی بین صفر و یک 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 فروندلیج خواهد بود و اگر $g=1$ باشد، معادله ردلیج-پترسون به معادله لانگمویر شباهت خواهد داشت (Vasanth et al., 2008). در این مطالعه مقدار g ۰/۱۳، به دست آمده است؛ بنابراین معادله ردلیج-پترسون شباهت بیشتری به فروندلیج دارد و این نشان دهنده جذب چند لایه‌ای است.

ایزوترم ردلیج-پترسون، گونه‌ای از ایزوترم سیپس است که اغلب برای توصیف ویژگی‌های جذب آلاینده‌های آب استفاده می‌شود (Chu et al., 2023). همچنین لاک و همکاران (Lach et al., 2021) به منظور ارزیابی امکان استفاده از کربن‌های فعال تجاری و اصلاح‌شده برای حذف اکسی تتراسایکلین از محلول‌های آبی، داده‌های جذب این آنتی‌بیوتیک را روی ایزوترم‌های مختلف برازش داده و گزارش کردند، بهترین نتایج تطبیق برای مدل‌های ردلیج-پترسون و توت به دست آمد. اگر چه مدل‌های رایج‌تر فروندلیج و لانگمویر نیز تطابق خوبی با نتایج داشتند ولی ضرایب تعیین این مدل‌ها نسبت به مدل‌های سه پارامتری پایین‌تر بود.

در مدل سیپس $1/n$ ، توان معادله و شاخصی از ناهمگنی بوده که در این مطالعه مقدار آن بیشتر از یک (۱/۳) و نشان‌دهنده ناهمگنی سطح ماده جاذب می‌باشد. پارامتر q_m یا ظرفیت جذب مدل نیز بیانگر تعداد مکان‌های جذب تعادلی فعال روی سطح خاک می‌باشد. مقدار این پارامتر نشان می‌دهد که حداکثر جذب سطحی برای جذب سیپروفلوکساسین در بیشترین غلظت اولیه اتفاق می‌افتد. پارامترهای این معادله بیانگر افزایش جذب و در نتیجه خطر آلودگی این آنتی‌بیوتیک در خاک آهکی می‌باشد. بررسی فرآیند حذف نیترات از آب نشان داد که مدل سیپس برازش بهتری با داده‌های جذب دارد (Moussavi et al., 2011). حسینی و همکاران (Hosseini et al., 2016) نیز نتایج مشابهی در مورد جذب سرب توسط پوست میگو گزارش کردند. استفاده از دانه‌های هیدروژل کیتوزان-نانولوله

کربنی برای جذب آموکسی‌سیلین، سیپروفلوکساسین و سولفامتوکسازول از محلول آبی نشان داد که داده‌های تجربی در جذب تکی با مدل ایزوترم غیرخطی فروندلیج بهتر برازش می‌شوند، در حالی که داده‌های تجربی سیستم دوتایی و سه‌تایی با مدل‌های ایزوترم جذب رقابتی غیرخطی سیپس بهتر برازش می‌شوند (Khuamlo et al., 2024). مدل ایزوترمی توت (Toth, 1971) مدل تجربی دیگری است که برای بهبود برازش ایزوترم لانگمویر به داده‌های تغییر یافته و مناسب توصیف سیستم‌های جذب سطحی غیرهمگن می‌باشد که در شرایط مرزی با غلظت کم و زیاد نتایج رضایت بخشی ارائه می‌دهد (Vijayaraghavan et al., 2006). همبستگی این مدل مستلزم توزیع انرژی شبه گاوسی نامتقارن می‌باشد و بایستی بسیاری از مکان‌ها دارای انرژی جذب کمتر از بیشینه و یا متوسط باشند (Ho, 2004). مقدار بالای A_T بیانگر جذب سیپروفلوکساسین بر سطح غیریکنواخت و ناهمگن می‌باشد.

برازش بهتر داده‌های جذب اکسی تتراسایکلین بر روی کربن‌های فعال تجاری و اصلاح‌شده با ایزوترم‌های توت به دلیل ناهمگنی سطح و ایزوترم ردلیج-پترسون، به عنوان ترکیبی از ایزوترم‌های فروندلیج و لانگمویر، برای هر دو نوع سطح همگن و ناهمگن جاذب قابل استفاده است (Lach et al., 2021). بنابراین R^2 مشابه ایزوترم‌ها ممکن است به دلیل سطوح بسیار متنوع خاک باشد که بحث در مورد یک مکانیسم جذب واحد را دشوار می‌سازد. محققان دیگر نیز در تحقیقات خود ضرایب همبستگی مشابهی برای مدل‌های مختلف به دست آورده‌اند (Chowdhury et al., 2021; Hasanzadeh et al., 2020). مدل راک-پرائونیتز معمولاً به داده‌های جذب به خوبی برازش می‌یابد و مقادیر RMSE و مجذور کای^۳ معمولاً بالا می‌باشند (Vijayaraghavan et al., 2006). این مدل با داشتن چندین ویژگی منحصر به فرد، برای مدل کردن اغلب سیستم‌های جذب مناسب است. در غلظت‌های پایین به یک مدل خطی و در غلظت‌های بالا به ایزوترم فروندلیج و در حالت $n=1$ به ایزوترم لانگمویر تبدیل می‌شود (Radke & Prausnitz, 1972). بنابراین این مدل با پوشش دادن بازه وسیعی از غلظت‌ها، نسبت به ایزوترم‌های دو پارامتری لانگمویر و فروندلیج برتری دارد. بررسی مدل غیرخطی راک-پرائونیتز در جذب فازهای جامد-مایع

تطابق بهتری با داده‌های آزمایش دارد (Yeo *et al.*, 2023). برای یک توده ناهمگن پیچیده مانند خاک، مطالعه مدل‌های با پارامتر بالاتر با استفاده از تحلیل غیرخطی نسبت به مدل‌های با پارامتر پایین‌تر و خطی‌شده ارجحیت بیشتری دارد (Subramanyam & Ashutosh, 2012).

نتیجه‌گیری کلی

مدل دو پارامتری دوبینین-رادشکوویچ، و مدل‌های سه پارامتری سیپس و هیل با مقادیر R^2 بالاتر، RSME و SE پایین‌تر نسبت به سایر مدل‌ها برازش بهتری با داده‌های آزمایش نشان دادند. اما به طور کلی مدل‌های ایزوترمی سه پارامتری نسبت به مدل‌های دو پارامتری تطابق بهتری با داده‌های تجربی داشتند و فرآیند جذب سیپروفلوکساسین را در خاک به خوبی توصیف کردند. مقدار پارامتر n در مدل‌های سیپس و هیل کمتر از یک بوده ($1/n = 1/38$) و بیانگر ناهمگنی سطح ماده جاذب می‌باشد. مقدار عددی ظرفیت جذب در مدل‌های سیپس و هیل $13/4 \text{ mg g}^{-1}$ به دست آمد. یافته‌های این پژوهش حاکی از فیزیکی بودن فرایند جذب سیپروفلوکساسین در خاک آهکی هستند؛ بنابراین امکان رها شدن آن به محلول خاک و در نتیجه جذب توسط گیاه وجود دارد.

نشان داد که این مدل زمانی معتبر است که توان β در محدوده $0 \leq \beta \leq 1$ باشد (Tran *et al.*, 2023). همچنین اخیراً ثابت تعادل مدل راک-پرائونیتز برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی فرآیندهای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضرایب مدل‌های راک-پرائونیتز و ردلیچ-پترسون تقریباً با هم برابر هستند و نسبت به مدل‌های سه پارامتری دیگر ضریب تعیین پایین‌تری دارند. این روند مشابه نتایج ایزوترم جذب سیپروفلوکساسین بر روی کامپوزیت‌های هیدروژل نانولوله‌های کربنی کیتوزان است (Khuamlo *et al.*, 2024). معادله هیل (Hill, 1910) نیز که منشا آن مدل جذب رقابتی غیرایده‌آل می‌باشد، برای توصیف پیوند گونه‌های مختلف در سوبستراهای همگن فرض شده است و مدل جذب سطحی را یک پدیده مشارکتی فرض می‌کند. این مدل از نظر ریاضی مشابه مدل سیپس می‌باشد که در این مطالعه نیز مقادیر پارامترهای این دو مدل (n و q_m) یکسان به دست آمد و هر دو مدل با داده‌های جذب سیپروفلوکساسین بر روی خاک آهکی مطابقت داشتند. در مطالعه‌ای داده‌های جذب آموکسی سیلین، آمپی سیلین و دوریپنم توسط بنتونیت بر روی ایزوترم‌های مختلف از جمله مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر، توت، هیل و دوبینین-رادشکوویچ برازش داده شدند و نتایج نشان داد مدل هیل

Reference

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11.
- Benmessaoud, A., Nibou, D., Mekatel, E. H., & Amokrane, S. (2020). A Comparative Study of the Linear and Non-Linear Methods for Determination of the Optimum Equilibrium Isotherm for Adsorption of Pb^{2+} Ions onto Algerian Treated Clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39(4), 153-171.
- Bushra, M. U., Huda, M. N., Mostafa, M., Sultan, M. Z., & Rahman, A. (2013). Study of forced degradation of ciprofloxacin HCl indicating stability using RPHPLC method. *Der Pharmaceutical Chemistry Journal*, 5, 132-7.
- 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.
- Chowdhury, S., & Das-Saha, P. (2012). Bio sorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers. *Applied Water Science*, 2, 209-219.
- Chowdhury, A., Kumari, S., Khan, A. A., Chandra, M. R., & Hussain, S. (2021). Activated carbon loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption. *Colloids and Surfaces A*, 611, 125868.
- Chu, K. H., Hashim, M. A., Costa Santos, Y. T., & Debord, J., Harel, M., et al. (2024). The Redlich-Peterson isotherm for aqueous phase adsorption: Pitfalls in data analysis and interpretation. *Chemical Engineering Science*, 285, 119573.

- Daliri, M., Javdan, G., & Sharifinia, M. (2021). Erythromycin residues concentration in urban wastewater discharged into the Persian Gulf marine environment (a case study: Bandar Abbas city). *Iranian Journal of Health and Environment*, 14(3), 399-412.
- Faghihi, S. M., Kiaei, S. M. M., & Hassani Tabatabaei, A. (2006). A retrospective survey on antibacterial drugs usage in broiler poultry farms in Tehran province. *Veterinary Research & Biological Products*, 19(1), 91-96. (In Persian).
- Faghihi, S. M., Rassouli, A., & Vasfi Marandi, M. (2017). A survey on antibacterial drug use in broiler chicken farms in Qum province, Iran. *Journal of Veterinary Research*, 72(1), 1-6. (In Persian).
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-Size Analysis. In A. Klute (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, Agronomy Monograph No. 9 (2nd ed., pp. 383-411). American Society of Agronomy/Soil Science Society of America.
- Gunary, D. (1970). A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *Journal of Soil Science*, 21, 72-77.
- Hasanzadeh, V., Rahmanian, O., & Heidari, M. (2020). Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*, 152, 104261.
- Hill, A. V. (1910). The possible effects of the aggregation of the molecules of hemoglobin on its dissociation curves. *Journal of Physiology (London)*, 40, iv-vii.
- Ho, Y. S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42, 2113-2130.
- Hosseini, N., Hamidpour, M., & Mozafari, V. (2016). Lead biosorption using shrimp shell: Kinetics, isotherms and pH-dependent adsorption. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 47(1), 109-117. (In Persian).
- 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.
- Khoshnamvand, N., Ahmadi, S., & Kord Mostafapour, F. (2017). Kinetic and Isotherm Studies on Ciprofloxacin an Adsorption using Magnesium Oxide Nanoparticles. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 7(11), 079-083.
- Khuamlo, S., Bakare, B. F., & Rathilal, S. (2024). Single and Multicomponent Adsorption of Amoxicillin, Ciprofloxacin, and Sulfamethoxazole on Chitosan-Carbon Nanotubes Hydrogel Beads from Aqueous Solutions: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Parameters. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 13(9), 100404.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 794-804.
- Lach, J., Ociepa-Kubicka, A., & Mrowiec, M. (2021). Oxytetracycline Adsorption from Aqueous Solutions on Commercial and High-Temperature Modified Activated Carbons. *Energies*, 14(12), 3481.
- Leal, L. R. F., Alleoni, V. L., Tornisiello, et al. (2013). Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92, 979-985.
- Lillenberg, M., Litvin, S. V., Nei, L., Roasto, M., & Sepp, K. (2010). Enrofloxacin and Ciprofloxacin Uptake by Plants from Soil. *Agronomy Research*, 8(1), 807-814.
- Lin, A. Y., Lin, C. F., Chiou, J. M., & Hong, P. K. (2009). O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 452-8.
- Moussavi, A., Asadi, H., & Esfandbod, M. (2011). Ion Exchange Efficiency of Nitrate Removal from Water 1- Equilibrium Sorption Isotherms for Nitrate on Resin Purolite A-400. *Water and Soil Science*, 20(4), 185-200. (In Persian).
- Mutavdžić Pavlović, D., Ćurković, L., Blažek, D., & Župan, J. (2014). The sorption of sulfamethazine on soil samples: isotherms and error analysis. *Science of the Total Environment*, 497-498, 543-552.
- Nelson, D. W., & Sommer, L. E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. In *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (2nd ed., pp. 595-579). ASA-SSSA.
- Özcan, A., Öncü, E. M., & Özcan, A. S. (2006). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 277(1-3), 90-97.

- Peng, H., Pan, B., Wu, M., Liu, Y., Zhang, D., & Xing, B. (2012). Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity- and structure controlled process. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 89-96.
- Pérez-Marín, A. B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Llorens, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 122–131.
- Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1972). Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(4), 445-451.
- Rayment, G. E., & Higginson, F. R. (1992). *Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Method*. Inkata Press.
- 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 of Environmental Research and Public Health*, 19(14), 8426.
- Selvam, A., Zhao, Z., & Wong, J. W. (2012). Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin. *Bioresource Technology*, 126, 412-7.
- Shamohamadi, S., & Salari Bardsiri, M. (2013). Removal of Nickel from Aqueous Solution by Hard-Shell Pistachios. *Journal of Water and Wastewater*, 24(2), 80-87. (In Persian).
- Sharifmand, M., sepehr, E., Rasouli-Sadaghiani, M., & Asri-Rezaei, S. (2023). Antibiotic residues in the soil; a threat to human health. *Applied Soil Research*, 11(1), 58-72. (In Persian).
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 16, 490–495.
- Soil Survey Staff. (2022). *Keys to Soil Taxonomy* (13th ed.). USDA-Natural Resources Conservation Service.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press.
- Subramanyam, B., & Ashutosh, D. (2012). Adsorption Isotherm Modeling of Phenol onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. *International Journal of Environmental Research*, 6(1), 265-276.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid gas interface layer. *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*, 69, 311–317.
- Tran, H. N., Bollinger, J. C., Salvestrini, S., Chu, K. H., & Juang, R. S. (2023). Critical Review and Discussion of the Nonlinear Form of Radke–Prausnitz Model in Adsorption Solid–Liquid Phases. *Journal of Environmental Engineering*, 149.(۳)
- Vasanth, K., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum weightier*: application of two parameter and three parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133, 304–308.
- Wu, Q., Li, Z., Hong, H., Li, R., & Jiang, W. (2013). Desorption of ciprofloxacin from clay mineral surfaces. *Water research*, 47, 259-268.
- Yeo, J. Y. J., Khaerudini, D. S., Soetaredjo, F. E., Waworuntu, G., Ismadji, S., Sunarso, J., & Liu, S. (2023). Isotherm data for adsorption of amoxicillin, ampicillin, and doripenem onto bentonite. *Data in Brief*, 48, 109159.
- Zali, A. R. (2019). Iran's consumption (per capita) of antibiotic products is 16 times the world standard. *Islamic Republic News Agency (Irna)*, News code 83630725. Retrieved from <https://www.irna.ir>
- Zhang, L., Song, X. Y., Liu, X. Y., Yang, L. J., Pan, F., & Lv, J. N. (2011). Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 26–33.