J. Soil Plant Interact. 2025; 15(4): 53–64. https://doi.org/10.47176/jspi.15.4.17672

Journal of Soil and Plant Interactions

Journal homepage: https://jspi.iut.ac.ir/

ISSN: 2783-5014 EISSN: 2783-5286

Research Article

The Effect of Using Leonardite on Uptake of Antibiotic Ciprofloxacin by Leek *(Allium iranicum)*

Mahrokh Sharifmand[1], Ebrahim Sepehr*[1], MirHassan Rasouli-Sadaghiani[1] and Siamak Asri-Rezaei[2]

1- Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran
2- Department of Clinical Sciences, Faculty of Veterinary Medicine, Urmia University, Urmia, Iran
* Corresponding author, Email: e.sepehr@urmia.ac.ir

(Received: 17 October 2024; Revised: 5 December 2024; Accepted: 4 January 2025)

Abstract

Ciprofloxacin, one of the fluoroquinolone antibiotics, accumulates as a pollutant in the soil environment and is taken up by plants due to the widespread use in human and veterinary medicine and its long half-life. Therefore, this study investigated the effect of a type of organic material called leonardite on ciprofloxacin adsorption. This was considered as a method to reduce the mobility of this pollutant in the soil environment and its uptake by plants. For this purpose, an experiment was carried out with a concentration of ciprofloxacin (0.8 mmol L^{-1}) at different levels of leonardite (0, 2 and 5%) in a calcareous soil. Leek (*Allium iranicum*) was grown in a factorial experiment based on a randomized complete block design with the treatments of leonardite (0, 2 and, 5 %) and ciprofloxacin (0 and 2 mmol L^{-1}) in three replications. The plants were harvested 42 days after planting and the concentration of ciprofloxacin in the plants were determined using the high performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that application of leonardite increased the ciprofloxacin adsorption in the soil; the adsorption amount (q_e) of ciprofloxacin reached from 5102 to 5756 mg kg^{-1} with the use of 5% leonardite. In addition, the distribution coefficient (K_d) of ciprofloxacin in the presence of 5% leonardite increased five times compared to the control, which indicates the immobilization of ciprofloxacin due to its strong adsorption by leonardite. The concentration of ciprofloxacin in leek plants was significantly reduced through the use of leonardite, and it decreased from 4.5 to 3.2 and 1.7 µg g^{-1}, respectively, in the presence of 2 and 5% leonardite compared to the control. In general, it seems that leonardite usage can be effective to stabilize ciprofloxacin in polluted soil and to reduce its entry into crops, especially vegetables.

Keywords: Adsorbent, Distribution coefficient, Pollutant, Soil.

Background and Objective: Antibiotics are used in treating a wide spectrum of diseases, and are extensively employed to promote animal growth (Cycon et al., 2019). As many of those pharmaceuticals are only partially absorbed by the digestive system, a considerable fraction is excreted in its original active form or only partially metabolized. Therefore, the use of animal excrement in agriculture represents one of the principal routes of insertion of antibiotics into the environment. Within that context, plants, principally those of agricultural interest, will be exposed to those compounds when present in the soil (Rocha et al., 2021). Hence the present study investigated the effect of organic material of leonardite on ciprofloxacin uptake by leek (*Allium iranicum*).

Methods: Soil (0–20 cm) was collected from an agricultural farm in Urmia University, and air-dried. After removal of large pieces of plant materials by screening through a 2-mm sieve, the soil was mixed well and stored at 4 °C until use. Pot experiment had two treatments with leonardite (0, 2 and 5%), and ciprofloxacin (0 and 2 mmol L^{-1}) in three replicates. Seeds of leek (*Allium Iranicum*) were sown at a depth of 0.5 cm in the pots. During the test period, the

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT Press. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

treated pots were placed in a greenhouse at a temperature of 25 °C and the soil water content was maintained at 0.8 of field capacity (20%w/w), every day by adding appropriate amount of water. The plants were harvested at the 42th day after planting and the ciprofloxacin concentration in the plants was measured using the HPLC (Liu et al., 2009).

Results: The results showed that the application of leonardite increased adsorption of ciprofloxacin in the calcareous soil, and decreased concentration of ciprofloxacin in the leek plants. The adsorption amount (q_e) of ciprofloxacin reached from 5102 to 5756 mg kg^{-1} with the use of 5% leonardite. In addition, the distribution coefficient (K_d) of ciprofloxacin in the presence of 5% leonardite increased five times compared to the control, which indicates the immobilization of ciprofloxacin due to its strong adsorption by leonardite. The uptake of ciprofloxacin by leek plants was significantly reduced through the use of leonardite, and it decreased from 4.5 to 3.2 and 1.7 µg g^{-1}, respectively, in the presence of 2 and 5% leonardite compared to the control.

Conclusions: Leonardite application is a good choice for controlling ciprofloxacin in the soil environment and preventing its entry into crops, especially vegetables. The solution to reduce pollution caused by ciprofloxacin is to use efficient and low-cost adsorbents such as leonardite. It will be necessary, however, to consider the co-occurrence of antibiotics in existing environmental matrices (instead of focusing on only a single contaminant).

References:

1. Cycon, M., Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., 2019. Antibiotics in the soil environment-degradation and their impact on microbial activity and diversity. Front. Microbial. 338, 1–45.
2. Rocha, D.C., Rocha, C.S., Tavares, D.S., Calado, S.L.M., Gomes, M.P., 2021. Veterinary antibiotics and plant physiology: An overview. Sci. Total Environ. 767, 144902.
3. Liu, F., Ying, G., Tao, R., Zhao, J., Yang, J., Zhao, L., 2009. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. Environ. Pollut. 157(5), 1636–42.

How to Cite: Sharifmand, M., Sepehr, E., Rasouli-Sadaghiani, M.H., Asri-Rezaei, S., 2025. The effect of using leonardite on uptake of antibiotic ciprofloxacin by leek (*Allium iranicum*). J. Soil Plant Interact. 15(4), 53–64 (In Persian). https://doi.org/10.47176/jspi.15.4.17672

روابط خاک و گیاه ۱۴۰۳؛ (۴)۱۵: ۶۴-۵۳، https://doi.org/10.47176/jspi.15.4.17672

روابط خاک و گیاه

صفحه خانگی فصلنامه: https://jspi.iut.ac.ir/

شاپا: ۵۰۱۴-۲۷۸۳ شاپا الکترونیکی: ۵۲۸۶-۲۷۸۳

مقاله پژوهشی

تأثیر کاربرد لئوناردیت بر جذب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین توسط گیاه تره (*Allium iranicum*)

ماهرخ شریف‌مند[۱]، ابراهیم سپهر[۱*]، میرحسن رسولی صدقیانی[۱] و سیامک عصری رضائی[۲]

۱- گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- گروه علوم درمانگاهی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: e.sepehr@urmia.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲۶؛ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۹/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۱۵)

چکیده

سیپروفلوکساسین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های گروه فلوروکینولون‌ها، به دلیل نیمه‌عمر طولانی و استفاده گسترده در پزشکی و دامپزشکی، به‌عنوان آلاینده در محیط خاک تجمع یافته و توسط گیاه جذب می‌شود. از این‌رو در این پژوهش، تأثیر نوعی ماده آلی به نام لئوناردیت بر جذب سیپروفلوکساسین، به‌عنوان روشی برای کاهش تحرک این آلاینده در محیط خاک و کاهش ورود آن به گیاه بررسی شد. به این منظور آزمایشی با غلظت ۰/۸ mmol L^{-1} سیپروفلوکساسین در مقادیر مختلف لئوناردیت (صفر، ۲ و ۵ درصد وزنی) در یک خاک آهکی انجام گرفت. سپس تره (*Allium iranicum*) به‌صورت آرایش فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با تیمار لئوناردیت (صفر، ۲ و ۵ درصد) و سیپروفلوکساسین (صفر و ۲ mmol L^{-1}) در سه تکرار در گلخانه کشت شد. گیاهان پس از ۶ هفته برداشت شده و غلظت سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد با مصرف لئوناردیت، جذب سیپروفلوکساسین در خاک افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که با کاربرد ۵ درصد لئوناردیت میزان جذب (q_e) سیپروفلوکساسین از ۵۱۰۲ به ۵۷۵۶ mg kg^{-1} رسید. همچنین ضریب توزیع (K_d) سیپروفلوکساسین در حضور ۵ درصد لئوناردیت نسبت به شاهد ۵ برابر افزایش یافت که بیانگر کاهش تحرک سیپروفلوکساسین به‌علت جذب شدید آن توسط لئوناردیت است. غلظت سیپروفلوکساسین در گیاه تره در اثر کاربرد لئوناردیت به‌طور معنی‌داری کاهش یافت و در حضور ۲ و ۵ درصد لئوناردیت در مقایسه با شاهد از مقدار ۴/۵ µg g^{-1} به‌ترتیب به مقادیر ۳/۲ و ۱/۷ µg g^{-1} رسید. در کل، به‌نظر می‌رسد کاربرد لئوناردیت می‌تواند برای کنترل سیپروفلوکساسین در محیط خاک و کاهش ورود آن به گیاهان زراعی به‌ویژه سبزیجات مؤثر باشد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده، جاذب، خاک، ضریب توزیع.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۴ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:

Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها که از انواع آلاینده‌های نوظهور با منشاء آلی هستند، تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌روند (Abdi et al., 2022). مانده‌های ترکیبات دارویی در محیط بسته به نوع و مقدار مصرف‌شان در غلظت‌های مختلفی یافت می‌شوند. در بین گروه‌های مختلف آنتی‌بیوتیکی، تتراسایکلین‌ها، فلوروکینولون‌ها و سولفونامیدها در غلظت قابل توجهی در محیط خاک حضور دارند (Cycon et al., 2019). سیپروفلوکساسین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های گروه فلوروکینولون‌ها هستند که برای درمان عفونت‌های باکتریایی در پزشکی و دامپزشکی مصرف می‌شود (Samadi et al., 2016). این آنتی‌بیوتیک در دوزهای مختلف برای درمان عفونت دستگاه ادراری، تنفسی و گوارشی به‌کار می‌رود (Ji et al., 2014). سیپروفلوکساسین به‌دلیل نیمه‌عمر طولانی (۳۴۶۶ روز) در محیط یافت می‌شود (Cycon et al., 2019)، به‌طوری‌که غلظت آن در فضولات دامی برابر ۳۱/۷۸ $mg\ kg^{-1}$، در فاضلاب برابر ۳۰ $mg\ L^{-1}$ و در پساب بیمارستان برابر ۱۵۰ $mg\ L^{-1}$ گزارش شده است (Selvam et al., 2012). ورود این آنتی‌بیوتیک از راه آب آشامیدنی یا مصرف محصولات زراعی آلوده به بدن انسان باعث سردرد، تهوع، استفراغ، اسهال و واکنش‌های آلرژیک می‌شود. در شرایط حادتر آنتی‌بیوتیک به بروز بیماری‌های درمان‌ناپذیر مانند آپلازی مغز استخوان، لوسمی، سرطان و در نهایت مرگ منجر می‌گردد (Dein and Elhearon, 2010).

آلودگی خاک با مانده‌های ترکیبات دارویی به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور، امروزه به یکی از نگرانی‌های زیست‌محیطی مبدل شده است. این آلاینده‌های آلی در محیط خاک خطرات قابل توجهی برای ریزجانداران خاک دارند (Sharifmand et al., 2023). همچنین امکان انتقال آن‌ها به آب‌های زیرزمینی و یا ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی وجود دارد (Cycon et al., 2019). از این‌رو روش‌های مختلف بیولوژیک، شیمیایی و فیزیکی برای کاهش خطرات بالقوه آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده است. جذب سطحی یک روش فیزیکی با رویکرد غیرمخرب در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها است (Patel et al., 2019). ساختار و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها و آلاینده‌ها و همچنین شرایط محیطی بر کارایی فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد. از این‌رو انتخاب جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌ها مهم است، چرا که فرآیند جذب زمانی می‌تواند کارآمد و مفید باشد که جاذب با نوع آلاینده همخوانی داشته باشد.

کربن فعال برای از بین بردن آلاینده‌های آلی و معدنی مفید است (Gil Bravo et al., 2019). جاذب‌هایی با پایه کربن با در نظر گرفتن جنبه تجاری همراه با امکان اصلاح گسترده، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (Mohan et al., 2014; Tyteak et al., 2015). از این‌رو پژوهش‌های زیادی در مورد حذف آلاینده‌های معدنی توسط مواد مبتنی بر کربن مانند مواد هیومیکی، بیوچار و بیوچار مهندسی‌شده (بیوچار اصلاح‌شده از نظر فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک) انجام شده است. مواد هیومیکی برای جذب کروم سه ظرفیتی از آب (Grohlich et al., 2017) و جذب مس از خاک کشاورزی آلوده (Hwang et al., 2015) به‌کار برده شده است. نوعی ماده آلی به‌نام لئوناردیت نیز برای حذف روی از محیط‌های آبی (Sole et al., 2003) و کاهش تحرک‌پذیری فلزات بالقوه سمّی در خاک‌های آلوده استفاده شده است (Meunier, 2007). در واقع لئوناردیت یک ماده کاملاً طبیعی، دارای مقادیر زیاد اسید هیومیک (حداکثر ۸۶ درصد) و مواد مغذی پرمصرف و کم‌مصرف بوده و به شکل زغال سنگ نارس است (Şahin, 2023). این ماده آلی دارای pH در دامنه ۳ تا ۵ بوده و حلالیت کمی در آب دارد (Engin and Cocen, 2012).

اگرچه پژوهش‌های زیادی در مورد کاربرد کربن فعال و لئوناردیت به‌عنوان جاذب زیستی برای حذف فلزات بالقوه سمّی انجام شده، اما در رابطه با جذب آنتی‌بیوتیک‌ها توسط لئوناردیت تاکنون پژوهشی انجام نگرفته است. همچنین با توجه به اهمیت حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از خاک به‌دلیل امکان انتقال آن‌ها به چرخه غذایی از راه مصرف محصولات زراعی (به‌ویژه سبزیجات آلوده)، پژوهشی در مورد حذف این ترکیبات دارویی

از خاک انجام نشده است. از این رو این پژوهش با هدف به حداقل رساندن آلودگی ناشی از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در محیط خاک و همچنین به‌منظور بررسی اثر برهمکنش مواد آلی با خاک از راه کاربرد لئوناردیت با مقادیر مختلف (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) در خاک آهکی آلوده به سیپروفلوکساسین تحت کشت گیاه تره (*Allium iranicum*) انجام شد.

مواد و روش‌ها

خاک مورد بررسی و لئوناردیت

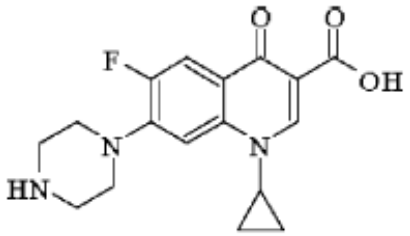
نمونه‌برداری از لایه صفر تا ۲۰ سانتی‌متری یک خاک زراعی، واقع در زمین‌های کشاورزی دانشگاه ارومیه انجام شد. تاکنون هیچ نوع کود دامی در این زمین‌ها استفاده نشده و براساس آزمایش‌های اولیه، خاک مورد بررسی آنتی‌بیوتیک نداشت. پس از هوا-خشک کردن، خاک از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH در سوسپانسیون ۱ به ۵ خاک به آب، کربن آلی به روش Walkley and Black (1934) و کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسیدکلریدریک (Rayment and Higginson, 1992) اندازه‌گیری شد. لئوناردیت مورد استفاده نیز از شرکت بیوتار ترکیه تهیه شد.

آنتی‌بیوتیک مورد استفاده

سیپروفلوکساسین با درجه خلوص زیاد (Purity > 98%) از شرکت سیگما آلدریچ آلمان تهیه شد. فرمول شیمیایی آن $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ و جرم مولکولی آن برابر ۳۳۱/۳۴ g mol^{-1} است. ساختار شیمیایی این ترکیب دارویی در شکل (۱) نشان داده شده است.

آزمایش جذب سطحی

برای تعیین تأثیر لئوناردیت بر جذب سیپروفلوکساسین در خاک، آزمایشی با یک گرم خاک در ۲۰ میلی‌لیتر محلول دارای



شکل ۱. ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

Fig. 1. Chemical structure of ciprofloxacin

سیپروفلوکساسین (غلظت ۰/۸ mmol L^{-1}) در سه سطح لئوناردیت (صفر، ۲ و ۵ درصد وزنی) انجام شد. پس از تکان دادن و سانتریفیوژ کردن (۴۰۰۰ rpm)، محلول رویی با فیلتر سرسرنگی جدا شده و غلظت سیپروفلوکساسین با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) قرائت شد.

دستگاه HPLC مورد استفاده در این پژوهش مدل Knauer با دتکتور فلورسانس (برانگیختگی در طول موج ۲۸۰ نانومتر و طول موج نشری در ۴۵۰ نانومتر) متصل به رایانه بود. فاز متحرک شامل اسید فسفریک ۰/۰۵ mol L^{-1} (تنظیم pH با تری‌اتیل آمین) و استونیتریل با نسبت حجمی ۸۲:۱۸، با سرعت جریان ۰/۲ mL min^{-1} بود. حجم تزریق ۲۰ µL و سرعت mL ۰/۳ min^{-1} بود. دمای ستون در طول آنالیز در مقدار ۲۶ °C تنظیم شد.

کارایی جذب و ظرفیت جذب جاذب با استفاده از معادله‌های ۱ و ۲ و ضریب توزیع با معادله ۳ محاسبه شد (Mutavdžić Pavlović et al., 2014):

$$RE\% = \left(\frac{Ci - Ce}{Ci}\right) \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = (Ci - Ce) \times V / m \quad (۲)$$

$$K_d = q_e / C_e \quad (۳)$$

در این روابط، RE کارایی حذف، C_i و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی جذب‌شونده (mg L^{-1})، q_e جرم جذب‌شونده در واحد جرم جذب‌کننده (mg g^{-1})، V و m به‌ترتیب حجم محلول (L) و جرم خاک (g) و K_d ضریب توزیع (L kg^{-1}) است.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های خاک و لئوناردیت مورد استفاده (Piri et al., 2023)

Table 1. Some characteristics of the studied soil and leonardite

نمونه خاک Soil sample		نمونه لئوناردیت Leonardite sample	
بافت Texture	لوم سیلت Silt loam	اسید هیومیک + اسید فولویک Humic acid + Fulvic acid (%)	55
CCE (%)	22	CEC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	67
شوری EC ($dS\ m^{-1}$)	0.89	سطح ویژه SSA ($m^2\ g^{-1}$)	17
OC (%)	0.65	OC (%)	32.3
pH	7.98	pH	3.5

CEC، CCE، EC، SSA و OC به ترتیب بیانگر گنجایش تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم معادل، رسانایی الکتریکی، سطح ویژه و کربن آلی است.

CEC, CCE, EC, SSA and OC stand for cation exchange capacity, calcium carbonate equivalent, electrical conductivity, specific surface area and organic carbon, respectively.

آزمایش گلخانه‌ای

بذر تره (*Allium iranicum*) به صورت آرایش فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با دو فاکتور غلظت سیپروفلوکساسین در دو سطح (صفر و ۲ $mmol\ L^{-1}$) و لئوناردیت در سه سطح (صفر، ۲ و ۵ درصد) در سه تکرار کشت شد و گلدان‌های بدون استفاده از سیپروفلوکساسین و لئوناردیت به‌عنوان شاهد در نظر گرفته شدند. دمای گلخانه در طول دوره کشت در دامنه ۱۸ تا ۲۵ °C و رطوبت نسبی آن در دامنه ۵۰ تا۶۰ درصد تنظیم شد. آبیاری گلدان‌ها براساس توزین روزانه آن‌ها برای رسیدن به ۸۰ درصد گنجایش مزرعه‌ای (۲۰ درصد وزنی) انجام شد. پس از ۴۲ روز کاشت، از تره‌های برداشت شده از هر گلدان یک نمونه مرکب گیاهی تهیه شد و برای اندازه‌گیری غلظت سیپروفلوکساسین با دستگاه HPLC به آزمایشگاه منتقل گردید.

آماده‌سازی نمونه گیاهی

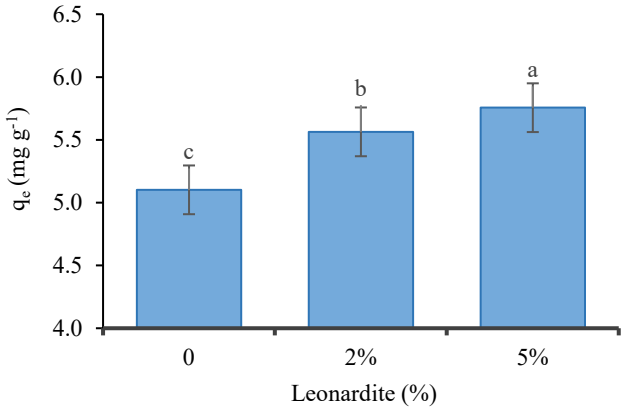
پس از اینکه بوته‌های تره از سطح خاک برداشت شد، برخی صفات مورفولوژیک مانند وزن تازه، وزن خشک، قطر ساقه و ارتفاع بوته اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌های مرکب تهیه شده و لیوفیلایز گردید. به ۰/۱ گرم سبزیجات لیوفیلایز شده، ۰/۲ میلی‌لیتر $HCl\ -CH_3OH$ (0.01 M) (۶۰ + ۴۰) و ۱/۷ میلی‌لیتر استات آمونیوم–اسید فرمیک (۹۰ + ۱۰) افزوده شد و پس از همگن کردن و سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه، مایع رویی برای آنالیز سیپروفلوکساسین جذب شده، به دستگاه HPLC تزریق گردید (Eggen et al., 2011).

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مورد بررسی و لئوناردیت

برخی ویژگی‌های خاک مورد بررسی و لئوناردیت مورد استفاده در جدول (۱) ارائه شده است. خاک مورد بررسی دارای ۰/۶۵ درصد ماده آلی، pH برابر ۷/۸۹، شوری برابر ۰/۸۹ دسی‌زیمنس بر متر بود، میزان کربنات کلسیم معادل حدوداً ۲۰ درصد بود که ماهیت آهکی خاک را نشان می‌دهد. کلاس بافت خاک نیز به‌عنوان لوم سیلت (۹ درصد رس، ۵۳ درصد سیلت و ۳۸ درصد شن) تعیین شد.

لئوناردیت با وجود pH کم، دارای مقدار زیادی اسید هیومیک بود و به دلیل تخلخل زیاد و اندازه ریز ذرات (در حد نانومتر) می‌تواند به‌عنوان جاذب عمل کند. اسید فولویک و اسید



شکل ۲. تأثیر درصدهای مختلف لئوناردیت بر جذب سیپروفلوکساسین (q_e) در خاک (حروف مختلف نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد بر اساس آزمون LSD است).

Fig. 2. The effect of different percentages of leonardite on the adsorption of ciprofloxacin (q_e) in soil (different letters indicate statistically significant differences at the 1% probability level based on LSD test).

جدول ۲. تاثیر کاربرد لئوناردیت بر میزان جذب (q_e)، کارایی حذف (RE) و ضریب توزیع (K_d) سیپروفلوکساسین در خاک

Table 2. The effect of leonardite application on adsorption rate (q_e), removal efficiency (RE) and distribution coefficient (K_d) of ciprofloxacin in soil

Leonardite (%)	q_e (mg kg^{-1})	RE (%)	K_d (L kg^{-1})
0	5102	85	113.6
2	5564	93	225.0
5	5756	96	471.7

هیومیک، ترکیبات پایدار مواد هیومیکی هستند که به دلیل CEC زیاد و داشتن گروه‌های عاملی آلی شامل فنولیک‌ها، اسید کربوکسیلیک، فتالات و گروه‌های نیتروژن‌دار مانند ایندول، تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس‌های متعدد با ترکیبات موجود در خاک دارند (Ricca et al., 2000).

تأثیر لئوناردیت بر جذب سیپروفلوکساسین توسط خاک

غلظت سیپروفلوکساسین در حضور مقادیر مختلف لئوناردیت (۰، ۲ و ۵ درصد) به‌منظور بررسی تاثیر مواد آلی بر میزان جذب این آنتی‌بیوتیک در خاک مورد بررسی در شکل (۲) نشان داده شده است. میزان جذب، کارایی حذف و ضریب توزیع سیپروفلوکساسین در خاک تحت تأثیر لئوناردیت نیز در جدول (۲) آورده شده است. براساس نتایج، با کاربرد ۲ و ۵ درصد لئوناردیت، میزان جذب سیپروفلوکساسین در خاک از ۵۱۰۲ به‌ترتیب به ۵۵۶۴ و ۵۷۵۶ mg kg^{-1} رسید. این یافته‌ها نشان می‌دهد با افزودن ۲ و ۵ درصد لئوناردیت، میزان جذب نسبت به شاهد به‌ترتیب حدود ۱۰ و ۱۳ درصد افزایش یافت. به‌طور کلی، خاک‌های دارای لئوناردیت بیش‌تر (دارای مقدار ماده آلی بیشتر)، سرعت جذب سریع‌تر و اتصال آنتی‌بیوتیک بیش‌تری را در خاک نشان دادند (Sukul et al., 2008). اهمیت مواد آلی طبیعی در جذب سولفونامیدها به خاک نیز گزارش شده است (Thiele-Bruhn et al., 2004). اگر چه سرنوشت و انتقال یک آلاینده در محیط خاک تا حد زیادی به برهمکنش آن با مواد جامد خاک بستگی دارد ولی Gao و Pedersen (۲۰۰۵) بیان کردند که بخش معدنی خاک جاذب بسیار ضعیف‌تری نسبت به مواد آلی برای سولفونامیدها است.

در پژوهش حاضر، لئوناردیت به‌عنوان نوعی ماده آلی در جذب آنتی‌بیوتیک پرمصرف سیپروفلوکساسین، کارایی زیادی

جدول ۳. برخی شاخص‌های رشد تره در سطوح مختلف لئوناردیت (صفر، ۲ و ۵ درصد)

Table 3. Some growth indices of leek at different levels of leonardite (0, 2 and 5%)

قطر ساقه Stem diameter (mm)	ارتفاع بوته Plant height (cm)	وزن خشک Dry weight (g pot^{-1})	وزن تازه Fresh weight (g pot^{-1})	لئوناردیت Leonardite (%)
2.30d	11.93d	0.84d	8.83e	0
3.00c	16.00c	1.10c	10.85d	2
4.07b	19.63b	1.50b	17.53c	5

در هر ستون، میانگین‌های با حروف متفاوت بر اساس آزمون LSD در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار دارند.

In each column, numbers with dissimilar letters are significantly different (LSD, $p < 0.05$).

نشان داد، به‌طوری‌که با کاربرد ۵ درصد لئوناردیت کارایی حذف (RE) بیش از ۱۰ درصد افزایش پیدا کرد و از ۸۵ درصد به ۹۶ درصد رسید (جدول ۲). ساختار پایدار آنتی‌بیوتیک‌ها تجزیه زیستی آن‌ها را در شرایط طبیعی دشوار می‌کند و تجزیه با روش‌های شیمیایی به انرژی و هزینه زیادی نیاز دارد. در مقایسه با این دو روش، روش جذب سطحی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد و کارایی زیاد، مقرون به صرفه بودن و بهره‌برداری آسان از مزایای این روش محسوب می‌شود (Bangari et al., 2019; Maged et al., 2020).

ضریب توزیع (K_d) برای جذب یک آلاینده آلی منفرد روی ذرات خاک را می‌توان با محتوای آلی جاذب مرتبط دانست. مقادیر K_d برای سیپروفلوکساسین در پژوهش‌های مختلف بسیار متفاوت گزارش شده است. در برخی پژوهش‌ها (Leal et al., 2013)، مقادیر K_d (۷۲۷–۱۲۷۸ L kg^{-1}) بیش‌تر از مقادیر به‌دست آمده در پژوهش حاضر گزارش شده است. در پژوهشی دیگر نیز مقدار K_d برابر ۴۸۴۴ L kg^{-1} به‌دست آمد (Conkle et al., 2010). در خاک‌های مورد بررسی توسط Wang et al. (2015)، مقادیر K_d شبیه به مقادیر پژوهش حاضر به‌دست آمد (حدود ۴۱۰ L kg^{-1}). Rodríguez-López et al. (2022) نیز میانگین K_d سیپروفلوکساسین را برابر ۳۶۴ L kg^{-1} گزارش نمودند. هرچه مقدار K_d بیش‌تر باشد تحرک آنتی‌بیوتیک کاهش یافته و مقاومت بیش‌تری در برابر تخریب در خاک از خود نشان می‌دهد؛ بنابراین برای حذف آن از محیط، مدت زمان زیادی نیاز است. از این‌رو آنتی‌بیوتیک‌هایی با K_d کوچک‌تر در خاک کاملاً متحرک بوده، تمایل کمی برای جذب شدن به ترکیبات آلی و غیرآلی داشته و قابل حذف هستند (Rodríguez-López et al., 2022). به بیان دیگر، تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها به‌شدت تحت تأثیر ویژگی‌های خاک از جمله مواد آلی است. به‌طوری‌که DT_{50} اکسی‌تتراسایکلین در دو خاک کشاورزی اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با کود دامی به‌ترتیب ۳۰ و ۳۹ روز به‌دست آمد (Li et al., 2010). Sukul et al. (2008) با مقایسه داده‌های جذب سولفادیازین در خاک با و بدون کود دامی نقش عمده مواد آلی در جذب سولفادیازین را تأیید کردند.

تأثیر لئوناردیت بر جذب سیپروفلوکساسین توسط گیاه

برخی شاخص‌های رشد گیاهان تره در خاک آلوده به سیپروفلوکساسین تحت تأثیر مقادیر مختلف لئوناردیت در جدول (۳) نشان داده شده است. براساس نتایج، با افزودن ۲ درصد لئوناردیت، وزن تازه، وزن خشک، ارتفاع بوته و قطر ساقه تره به‌ترتیب ۲۳، ۳۱، ۳۴ و ۳۰ درصد نسبت به شاهد (صفر درصد لئوناردیت) افزایش یافت، این ویژگی‌ها با کاربرد ۵ درصد لئوناردیت، حدود ۲ برابر نسبت به شاهد افزایش یافتند که نشان‌دهنده تأثیر مثبت لئوناردیت بر شاخص‌های رشد گیاه تره است. این جاذب طبیعی، به‌دلیل سطح ویژه، مواد آلی و CEC زیاد (جدول ۱) علاوه بر حذف آلاینده‌های خاک، حاصلخیزی و جذب عناصر غذایی را بهبود بخشیده و رشد گیاه را افزایش می‌دهد (Piri et al., 2023). نتایج مشابهی توسط Sarıyıldız et al. (2020) در مورد آثار لئوناردیت بر رشد و کیفیت سیر (*Allium sativum L.*) گزارش شده است. همچنین

جدول ۴. تجزیه واریانس غلظت سیپروفلوکساسین جذب شده توسط تره تحت تأثیر سطوح مختلف لئوناردیت

Table 4. Variance analysis of the concentration of adsorbed ciprofloxacin by leek under the influence of different levels of leonardite

منبع تغییر Source of variation	درجه آزادی Degree of freedom	میانگین مربعات Mean squares
لئوناردیت Leonardite	2	6.10**
خطا Error	6	0.10
ضریب تغییرات (درصد) Coefficient of variation (%)		10.34

** نشان‌دهنده اثر معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد است.

** indicates significant effect at $p < 0.01$.

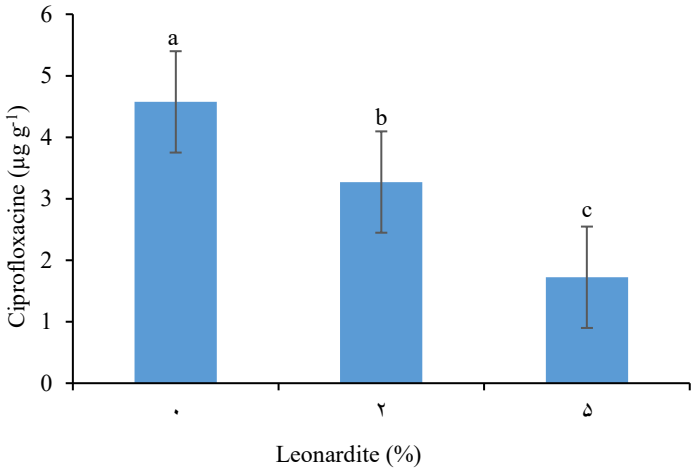
در پژوهش دیگری، نتایج بررسی تأثیر مواد هیومیک بر ویژگی‌های فیزیولوژیک دو گیاه زینتی شمعدانی و سینداپسوس نشان داد که استفاده از اسیدهای هیومیک و فولویک سبب بهبود اکثر ویژگی‌های فیزیولوژیک لندازه‌گیری شده در این گیاهان شد، به‌طوری‌که کاربرد اسید هیومیک در غلظت کم، به‌تنهایی توانست ویژگی‌های رشدی گیاه شعمدانی را بهبود بخشد (Abbaszadeh et al., 2020).

تجزیه و تحلیل آماری غلظت سیپروفلوکساسین اندازه‌گیری شده در نمونه‌های گیاهی (شاخساره تره) تحت‌تأثیر سطوح مختلف لئوناردیت، در جدول (۴) خلاصه شده است. براساس نتایج، کاربرد لئوناردیت به‌عنوان یک ماده اصلاحی، در جذب و کاهش تحرک سیپروفلوکساسین و در نتیجه جلوگیری از ورود آن به سبزیجاتی مانند تره مؤثر است. انتخاب جاذب کارایی کاهش تحرک سیپروفلوکساسین و در نتیجه جلوگیری از ورود آن به سبزیجاتی مانند تره مؤثر است. انتخاب جاذب کارایی فرآیند جذب را تعیین می‌کند (Ren et al., 2023). بنابراین جذب سطحی با جاذب مناسب، رایج‌ترین روش برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از خاک و جلوگیری از ایجاد آلودگی است.

آلودگی سبزیجات به آنتی‌بیوتیک‌ها ممکن است از منابع مختلفی مانند کود، خاک و آب آبیاری ناشی شود (Johannessen et al., 2002). مصرف این سبزیجات منجر به انتقال باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک و ژن‌های مقاوم آن‌ها به بدن انسان می‌شود که نهایتاً باعث بروز عفونت‌های باکتریایی می‌گردد. تأثیر لئوناردیت بر غلظت سیپروفلوکساسین در تره در شکل (۳) نشان داده شده است. بر این اساس، غلظت سیپروفلوکساسین در گیاه تره بدون کاربرد لئوناردیت برابر $\mu g\ g^{-1}$ ۴/۶ بود، اما با افزودن ۲ و ۵ درصد لئوناردیت به خاک، به‌طور قابل توجهی غلظت جذب شده این آنتی‌بیوتیک توسط گیاه کاهش یافت. سبزیجاتی مانند تره در طول دوره رشد چندین بار برداشت می‌شوند، از این‌رو آنتی‌بیوتیک بیش‌تری در آن‌ها تجمع می‌یابد. براساس پژوهش‌های انجام‌شده تجمع آنتی‌بیوتیک‌ها در شاخساره گیاهان نسبت به ریشه‌ها بیش‌تر است (Liu et al., 2009). ممکن است مکانیسم جذب برخی از آلاینده‌های آلی انتقال از راه کانال‌های کاتیونی غیرانتخابی باشد (Demidchik and Maathuis, 2007). مانده‌های آنتی‌بیوتیکی به‌ویژه سیپروفلوکساسین برای رشد گیاه بسیار سمّی هستند. بنابراین ارزیابی ایمنی مواد غذایی از نظر وجود آنتی بیوتیک‌ها بسیار ضروری است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای کاهش تحرک آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در محیط خاک از مواد آلی طبیعی لئوناردیت به‌عنوان جاذب استفاده شد. براساس نتایج، سیپروفلوکساسین تمایل زیادی برای جذب توسط لئوناردیت نشان داد. به‌طوری‌که مقادیر ضریب



شکل ۳. مقایسه میانگین تأثیر سطوح مختلف لئوناردیت بر غلظت سیپروفلوکساسین در تره (حروف مختلف نشان‌دهنده تفاوت آماری معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد بر اساس آزمون LSD است).

Fig. 3. The mean comparison of the effect of different levels of leonardite on the ciprofloxacin concentration in leek (different letters indicate statistically significant differences at the 1% probability level based on LSD test)

توزیع (K_d) در حضـــور لئوناردیت به‌طور معنی‌داری نســـبت به شاهد افزایش یافت که نشان‌دهنده پیوند قوی این آنتی‌بیوتیک با مواد آلی خاک است. در خاک بدون لئوناردیت (شاهد)، غلظت سیپروفلوکساسین در گیاه تره برابر ۴/۶ $\mu g\ g^{-1}$ اندازه‌گیری شد ولی با کاربرد ۲ و ۵ درصـــد لئوناردیت غلظت آنتی‌بیوتیک به‌ترتیب ۲۸ و ۶۲ درصد نسبت به شاهد کاهش یافت. در نتیجه تحرک و حلالیت این آنتی‌بیوتیک در محیط خاک توســـط لئوناردیت کنترل می‌شـــود و ورود آن به گیاه کاهش می‌یابد. با توجه به یافته‌های این پژوهش، پیشـــنهاد می‌شـــود کارایی این جاذب زیستی بر جذب آنتی‌بیوتیک‌های دیگر نیز بررسی گردد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه تشکر می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ‌گونه تضاد منافعی با شـــخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

منابع مورد استفاده

References

1. Abbaszadeh Faruji, R., Shoor, M., Tehranifar, A., Abedi, B., 2020. Effects of humic and fulvic acids on some physiological characteristics of two ornamental plants of granium (Plargonium spp.) and scindapsus (Scindapsus spp.). J. Soil Plant Interact. 11(1), 45–58. https://doi.org/10.47176/jspi.11.1.18081. (In Persian with English abstract)
2. Abdi, J., Esmaeili-Faraj, S.H., Mazloom, G., Pirhoushyaran, T., 2022. Metal-organic frameworks for remediation of noxious pollutants. In: Tyagi, I., Goscianska, J., Dehghani, M.H., Karri, R.R. (Eds.), Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants. Elsevier, pp. 209–228. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99425-5.00007-4.
3. Bangari, R.S., Sinha, N., 2019. Adsorption of tetracycline, ofloxacin and cephalexin antibiotics on boron nitride nanosheets from aqueous solution. J. Mol. Liq. 293, 111376. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019. 111376.
4. Conkle, J.L., Lattao, C., White, J.R., Cook, R.L., 2010. Competitive sorption and desorption behavior for the three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil. Chemosphere 80, 1353–1359. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.012.
5. Cycon, M., Mrozik, A., Piotrowska-Seget, Z., 2019. Antibiotics in the soil environment-degradation and their impact on microbial activity and diversity. Front. Microbial. 338, 1–45. https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00338.
6. Dein, A.K., Elhearon, E.R., 2010. Antibiotic residue in eggs of laying hens following injection with gentamicin. N Y

Sci J. 3, 135–140.
7. Demidchik, V., Maathuis, F.J.M., 2007. Physiological roles of nonselective cation channels in plants: from salt stress to signalling and development. New Phytol. 175, 387–404. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.02128.x.
8. Dovlati, B., Doğru Ok, S., Moradi, N., 2020. Effect of leonardite on the desorption kinetics of heavy metals in contaminated soils with different maternal materials. J. Nat. Environ. 73(1), 23–36. https://doi.org/10.22059/jne.2020.279043.1690. (In Persian with English abstract)
9. Eggen, T., Asp, T.N., Grave, K., Hormazabal, V., 2011. Uptake and translocation of metformin, ciprofloxacin and narasin in forageand crop plants. Chemosphere 85, 26–33. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.041.
10. Engin, V.T., Cöcen, E., 2012. Leonardite and humic matters. J. Undergr. Res. 1(2), 1–8.
11. Gao, J., Pedersen, J.A., 2005. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals. Environ. Sci. Technol. 39, 9509–9516. https://doi.org/10.1021/es050644c.
12. Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle size analysis. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical Methods. 2nd ed. ASA, SSSA. Madison, WI, USA, pp. 201–214.
13. Gil Bravo, A., Taoufik, N., García Mora, A.M., Korili, S.A., 2019. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. Environ. Technol. 40, 3017–3030. https://doi.org/10.22093/WWJ.2023.370229.3302.
14. Gröhlich, A., Langer, M., Mitrakas, M., Zouboulis, A., Katsoyiannis, I., Ernst, M., 2017. Effect of organic matter on Cr (VI) removal from groundwater by Fe (II) reductive precipitation for groundwater treatment. Water 9, 389. https://doi.org/10.3390/w9060389.
15. Hwang, B.R., Kim, E.J., Yang, J.S., Baek, K., 2015. Extractive and oxidative removal of copper bound to humic acid in soil. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 22, 6077–85. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3810-y.
16. Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., Chovelon, J.M., 2014. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. Sci. Total Environ. 472, 800–808. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008.
17. Johannessen, G., Loncarevic, S., Kruse. H., 2002. Bacteriological analysis of fresh produce in Norway. Int. J. Food Microbiol. 77, 199–204. https://doi.org/10.1016/S0168-1605(02)00051-X.
18. Leal, R.M.P., Alleoni, L.R.F., Tornisielo, V.L., Regitano, J.B., 2013. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. Chemosphere 92, 979–985. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018.
19. Li, L.L., Huang, L.D., Chung, R.S., Fok, K.H., Zhang, Y.S., 2010. Sorption and dissipation of tetracyclines in soils and compost. Pedosphere 20, 807–816. https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60071-9.
20. Liu, F., Ying, G., Tao, R., Zhao, J., Yang, J., Zhao, L., 2009. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. Environ. Pollut. 157(5), 1636–1642. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.12.021.
21. Maged, A., Iqbal, J., Kharbish, S., Ismael, I., Bhatnagar, A., 2020. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies. J. Hazard. Mater. 384, 121320. https://doi.org/10. 1016/j.jhazmat.2019.121320.
22. Meunier, A., 2007. Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystalloid chemical properties. Clay Miner. 55, 380–388. https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550406.
23. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman Jr, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent–a critical review. Bioresour. Technol. 160, 191–202. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120.
24. 24. Mutavdžić Pavlović, D., Ćurković, L., Blažek, D., Zupan, J., 2014. The sorption of sulfamethazine on soil samples: Isotherms and error analysis. Sci. Total Environ. 5, 497–498. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.018.
25. Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman Jr, C.U., Mohan, D., 2019. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. Chem. Rev. 119, 3510–3673. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299.
26. Piri, M., Sepehr, E., Zamanzad Ghavidel, S., 2023. Dosing of leonardite/struvite compounds as phosphorus fertilizers increased biomass and nutrient uptake in a calcareous soil. J. Clean. Prod. 430, 139723. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139723.
27. Rayment, G.E., Higginson, F.R., 1992. Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Melbourne, Inkata Press.
28. Ren, S., Wang, S., Liu, Y., Wang, Y., Gao, F., Dai, Y., 2023. A review on current pollution and removal methods of tetracycline in soil. Sep. Sci. Technol. 58(14), 2578–2602. https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2259079.
29. Ricca, G., Severini, F., Di Silvestro, G., Yuan, C.M., Adani, F., 2000. Derivatization and structural studies by spectroscopic methods of humic acids from leonardite. Geoderma 98, 115–125.
30. Rocha, D.C., Rocha, C.S., Tavares, D.S., Calado, S.L.M., Gomes, M.P., 2021. Veterinary antibiotics and plant physiology: An overview. Sci. Total Environ. 767, 144902. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144902.

31. 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. Int. J. Environ. Res. Public Health. 19, 8426. https://doi.org/10.3390/ijerph19148426.
32. Şahin, D., 2023. Effect of a natural adsorbent mixture (zeolite and leonardite) on the reduction of ammonia caused by fish feed. J. Prod. Agric. 4(1), 56–62. https://doi.org/10.56430/japro.1273000.
33. Samadi, M.T., Shokohi, R., Harati, R., 2016. Comparison of heterogeneous Fenton process and adsorption process on magnetic nanocomposite for ciprofloxacin removal from aqueous solutions. J. Qazvin Univ. Med. Sci. Health Serv. 20(1), 4–13. (In Persian with English abstract)
34. Sarıyıldız, T., 2020. Effects of leonardite and mineral fertilizer applications on plant growth and soil quality of garlic (*Allium sativum L.*). TURJAF. 8(8), 1763–1772. https://doi.org/10.24925/turjaf.v8i8.1763-1772.3504.
35. Selvam, A., Zhao, Z., Wong, J.W., 2012. Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin. Bioresour. Technol. 126, 412–7. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.073.
36. Sharifmand, M., Sepehr, E., Rasouli-Sadaghiani, M.H., Asri-Rezaei, S., 2023. Antibiotic residues in the soil; a threat to human health. Appl. Soil Res. 11(1), 58–72. https://doi.org/10.30466/asr.2023.121319. (In Persian with English abstract)
37. Solé, M., Casas, J. M., Lao, C., 2003. Removal of Zn from aqueous solutions by low-rank coal. Water Air Soil Pollut. 144, 57–65. https://doi.org/10.1023/A:1022965417124.
38. Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S., Spiteller, M., 2008. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. Chemosphere 73, 1344–50. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.066.
39. Thiele-Bruhn, S., Seibicke, T., Schulten, H.R., Leinweber, P., 2004. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions. J. Environ. Qual. 33, 1331–1342. https://doi.org/10.2134/jeq2004.1331.
40. Tyteak, A., Oleszczuk, P., Dobrowolski, R., 2015. Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 22, 5985–5994. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3752-4.
41. Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37(1), 29–38.
42. Wang, S., Wang, H., 2015. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: A critical review. Front. Environ. Eng. Sci. 9, 565–574.