

حذف فلز کادمیم توسط قارچ *Aspergillus niger* تثبیت شده در کلسیم آلژینات

فرنوش فضل الهی، ایران عالم زاده، منوچهر وثوقی

دانشگاه صنعتی شریف، مرکز تحقیقات مهندسی بیوشیمی و محیط زیست

E-mail: fazlollahi@mehr.sharif.edu

چکیده

جذب بیولوژیکی یونهای کادمیم روی *A.niger* به دام انداخته شده در کلسیم آلژینات در سیستم ناپیوسته (batch) مورد مطالعه قرار گرفت. میزان حذف کادمیم برای سه بستر *A.niger* آزاد، تثبیت شده در آلژینات و آلژینات خالص مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب توسط رابطه فروندلیچ به خوبی مدل شد. تغییر در ظرفیت جذب بیولوژیکی با زمان از معادله درجه اول پیروی می کند.

واژه های کلیدی : *A.niger*؛ کادمیم؛ تثبیت در آلژینات؛ جذب بیولوژیکی؛ ایزوترم فروندلیچ

مقدمه

گسترش سریع فعالیتهای صنعتی منجر به افزایش دفع زایدات فلزات سنگین به داخل محیط شده است. حذف فلزات سنگین از پسابها قبل از تخلیه آنها به سیستم آبهای طبیعی عموماً توسط فرآیندهای فیزیکی- شیمیایی انجام می گیرد. فرآیندهای فیزیکی- شیمیایی مورد استفاده برای حذف فلزات سنگین از پسابهای صنعتی عبارتند از: ته نشین سازی، لخته سازی، فرایند احیاء، تعویض یون، فرایندهای غشایی (از قبیل اولترافیلتراسیون، الکترودیالیز و اسمز معکوس) و جذب سطحی. روشهای تصفیه قدیمی مانند ته نشین سازی ولخته سازی زمانیکه غلظتهای فلزی بین ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر باشند کمتر مؤثر و هزینه بردار می باشند. هزینه بالا، پیچیدگی فرایند و بازدهی کم حذف فرایند غشایی موجب محدودیت

استفاده آنها در حذف فلزات سنگین شده است. جذب سطحی روی کربن فعال یک روش شناخته شده برای حذف فلزات سنگین از پسابهای صنعتی می باشد؛ لیکن هزینه بالای کربن فعال موجب محدودیت استفاده از آن در جذب می باشد. بنابراین نیاز به یک تکنولوژی جدید تصفیه برای حذف یونهای فلز سنگین از پساب می باشد. میکروارگانیزم ها قادر به برداشت فلزات سنگین از محلولهای آبی می باشند.

برداشت فلزات سنگین توسط میکروارگانیزم ها به روشهای مختلف انجام می گیرد. بدین ترتیب که برداشت فلزات سنگین توسط بیومس می تواند بوسیله یک حالت فعال (بستگی به فعالیت متابولیکی دارد) که به عنوان تجمع بیولوژیکی شناخته می شود یا بوسیله یک

داده شد. پس از این مدت اسپورهای رشد کرده روی PDA به صورت سوسپانسیون ۱۰٪ در آمده و به ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتری شامل ۱۰۰ml محیط کشت استریل با ترکیبات طبق جدول (۱) لقاح شدند. سپس pH محیط توسط HCl یک نرمال روی ۵ تنظیم

جدول ۱- ترکیبات محیط کشت

ترکیبات	g/l
Bacto dextrose agar	20
Bacto peptone	10
Nacl	0.2
Cacl ₂ .2H ₂ O	0.1
Kcl	0.5
K ₂ HPO ₄	0.05
NaHCO ₃	0.25
MgSO ₄	0.005
Fe(SO ₄).7H ₂ O	

شد. محیط های تلقیح شده به شیکر با دور rpm ۱۲۵ و دمای ۲۵ °C منتقل شد. پس از ۵ روز قارچ که به صورت پلت های کروی مجزا از هم رشد کرده بودند، توسط فیلتر خلاء از محیط کشت جدا شده و با میزان کافی آب مقطر شستشو داده شدند. به توده بدست آمده بیومس زنده گفته می شود. بیومس زنده به مدت ۱۵ دقیقه در ۵۰۰ml محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵N جوشانده شد سپس با مقدار زیادی آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول شستشو نزدیک خنثی برسد و به مدت ۱۷-۱۸ ساعت در آون با دمای ۵۰ °C خشک شد. سپس توسط هاون پودر شده و در بقیه آزمایشات مورد استفاده قرار می گیرد. به بیومس بدست آمده بیومس غیرفعال گفته می شود.

تثبیت بیومس :

محلول ۲٪ آلژینات سدیم توسط حل کردن ۲g آلژینات سدیم در داخل ۱۰۰ml آب مقطر گرم و به کمک

حالت غیر فعال (جذب و/یا کمپلکس سازی) تحت عنوان جذب بیولوژیکی، انجام گیرد.

قارچها به راحتی رشد کرده و تولید بیومس با بازدهی بالا می کنند. علاوه براین قارچها در تعداد زیادی فرایندهای صنعتی تخمیری مورد استفاده قرار می گیرند و بنابراین می توانند به عنوان یک منبع اقتصادی و ثابت تولید بیومس برای حذف یونهای فلزی مورد استفاده قرار گیرند. در روشهای بیولوژیکی استفاده از سلولهای مرده به جای استفاده از سلولهای زنده شامل مزایایی می باشد که عبارتند از: سیستم حذف فلز محدود به سمیت نمی شود، نیازی به محیط کشت و ماده مغزی نمی باشد، یونهای فلز جذب شده به راحتی دفع شده و بیومس قابل استفاده مجدد می باشد، سیستمهای تصفیه بر پایه بیومس مرده می توانند با مدل‌های جذب متداول شبیه سازی شوند. بنابراین استفاده از بیومس قارچ مرده انتخاب ارجح در بسیاری از مطالعات روی جذب بیولوژیکی یونهای فلزی سمی از محلولهای آبی می باشد.

تثبیت بیومس دربر دارنده چندین مزیت می باشد از قبیل استفاده مجدد و جداسازی بیومس جامد از توده مایع. بدین ترتیب فرایندها با استفاده مجدد از بیومس پس از احیاء آن به لحاظ اقتصادی با صرفه تر می شوند. هدف از این تحقیق بررسی میزان جذب فلز کادمیم توسط توده آماده سازی شده قارچ *A.niger* به دو صورت آزاد و تثبیت شده با آلژینات، زمان تعادل، ایزوترم و سینتیک جذب می باشد.

مواد و روشها

تولید بیومس :

قارچ *A.niger* گونه PTCC 5010 را به اسلنت های حاوی محیط PDA (potato dextrose agar) منتقل کرده و به مدت ۷ روز در آون با دمای $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ قرار

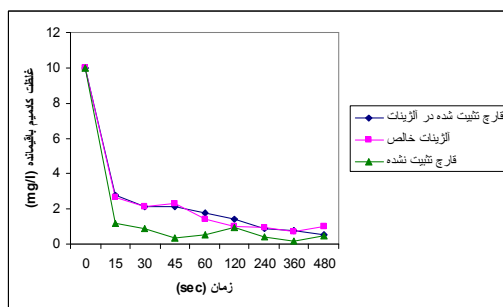
$$q = \frac{[(C_0 - C)V]}{M}$$

که در آن q میزان یون فلز جذب شده به ازای واحد جرم جذب می باشد (mg g^{-1})، C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه محلول فلزی و غلظت پس از جذب (mg l^{-1})، V حجم فاز آبی (l) و M جرم جاذب (g) می باشند.

بحث ونتیجه گیری:

آزمایشات اولیه به منظور بدست آوردن زمان تعادل انجام گرفت و معلوم شد که بیشترین مقدار حذف کادمیم مطابق شکل (۱) ظرف ۱۵ تا ۳۰ دقیقه اولیه صورت می گیرد.

قارچ تثبیت شده در آلزینات در مقایسه با قارچ به صورت آزاد میزان جذب کمتری نشان می دهد. کاهش در میزان فلز جذب شده می تواند به دلیل شرکت کردن سایت های جذب فلز در ایجاد شبکه پلیمری و مسدود شدن این سایت های فعال بیومس باشد. به هر جهت این اثر منفی در مقایسه با مزایای فراوان تثبیت کردن در صنایع قابل صرف نظر می باشد.



شکل ۱- تغییرات غلظت کادمیم باقیمانده در فاز آبی با زمان برای سه بستر قارچ بصورت آزاد، تثبیت شده در آلزینات و آلزینات خالص (pH=6، وزن بستر ۱g، حجم فاز آبی ۱۰۰ml).

همزن برقی آماده شد. سپس به نسبت مساوی آلزینات از پودر *A.niger* آماده شده با سود به آن اضافه شد و همزدن تا بدست آمدن یک سوسپانسیون یکنواخت ادامه یافت. مخلوط حاصل توسط یک بورت به صورت قطره ای به محلول ۵۰mM کلرورسدیم اضافه شد. بستر کروی شکل به مدت ۲ ساعت داخل یخچال نگهداری شده و سپس توسط مقدار متناهی آب مقطر شستشو داده شد. بستر آلزینات خالص نیز به همین روش بدون بیومس به عنوان شاهد ساخته شد. قطر تقریبی بسترهای بدست آمده بین ۳-۴mm می باشند.

مطالعات سیستم ناپیوسته:

به منظور بدست آوردن سینتیک و ایزوترم جذب سیستم های ناپیوسته بطور مجزا از هم راه اندازی شدند تا اثرات زمان، غلظت و نوع بیومس روی حذف یونهای کادمیم بررسی شوند. بدین منظور به ۱۰۰ml محلول فلزی با غلظت اولیه ۱۰ppm به میزان ۱g از بسترهای پودر قارچ به صورت آزاد و تثبیت شده در آلزینات و آلزینات خالص به طور مجزا اضافه شدند و در فواصل زمانی معین نمونه برداری و غلظت فلز باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AAS 5EA ZEISS) و طول موج ۲۲۸/۸ nm اندازه گیری شد. بدین ترتیب میزان جذب این دو بستر مقایسه شد و علاوه بر این سینتیک جذب نیز از این آزمایش بدست آمد. به منظور بدست آوردن ایزوترم جذب بیومس تثبیت شده، محلول فلزی با غلظت های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm و وزن بستر ۱g در راه اندازی سیستم ناپیوسته استفاده شد. pH محلول فلز در تمام آزمایشات توسط HNO_3 و NaOH ۰/۱ نرمال روی ۶ تنظیم شد. میزان فلز جذب شده به ازای واحد روی آلزینات خالص و آلزینات همراه با بیومس (mg یون فلز جذب شده به ازای g بستر خشک) توسط عبارت زیر بدست آمد:

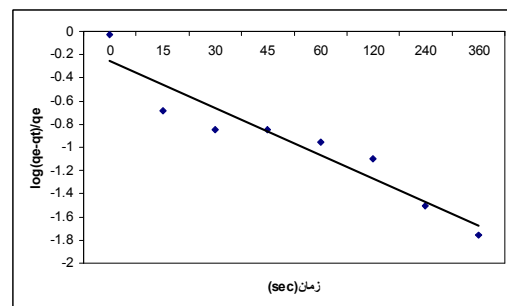
آلژینات خالص جاذب بیولوژیکی خوبی برای کادمیم می باشد و این امر در شکل (۱) نیز مشخص می باشد و با تحقیقات قبلی انجام شده توسط محققان مطابقت دارد (لو و ویلکینز، ۱۹۹۶؛ یاکوب آریکا و همکارانش، ۲۰۰۱).

می توان گفت که حذف یونهای کادمیم در دو مرحله مجزا صورت می گیرد: یک مرحله سریع و به دنبال آن یک مرحله کند.

سینتیک جذب کادمیم روی قارچ تثبیت شده در آلژینات بوسیله معادله درجه اول لاگرگرن (Lagergren) به صورت زیر مدل شد:

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_L t / 2.3$$

K_L ثابت سرعت جذب (min^{-1}) و q_e و q_t میزان یون فلز جذب شده (mg/g) در تعادل و در زمان t می باشد. K_L از شیب خط در شکل (۲) (min^{-1}) $49/2 \times 10^{-3}$ ($R^2=0.9038$) بدست آمد.



شکل ۲- سینتیک جذب خطی شده کادمیم توسط قارچ تثبیت شده در آلژینات.

به منظور مطالعه تعادل حذف کادمیم بوسیله *A.niger* تثبیت شده در آلژینات و آلژینات خالص روش متداول شامل اندازه گیری ایزوترم جذب می باشد که بیانگر

مقدار فلز حذف شده (q) در برابر غلظت تعادلی یون فلز در محلول می باشد و در واقع به توزیع تعادلی یونهای فلزی بین فاز آبی و فاز جامد، زمانی که غلظت افزایش می یابد، مربوط است. مدل های متفاوتی برای جذب از فاز آبی به فاز جامد موجود است که از میان آنها مدل های جذب لانگمور (Langmuir) و فروندلیچ (Freundlich) متداول تر می باشند.

$$q_e = (q_m c_e) / (k_d + c_e) \quad \text{Langmuir}$$

$$q_e = k_f (c_e)^{1/n} \quad \text{Freundlich}$$

که در روابط فوق c_e غلظت فلز باقیمانده (mg/l)، q_e مقدار فلز جذب شده روی جاذب در تعادل (mg/g)، q_m ، k_d و k_f ، n به ترتیب ثوابت معادله لانگمور و فروندلیچ می باشند. این دو مدل در این تحقیق بررسی شده و داده های بدست آمده از آزمایش انطباق بیشتری با مدل فروندلیچ داشتند. ثوابت فروندلیچ برای بستر قارچ تثبیت شده در آلژینات و آلژینات خالص در جدول (۲)، پس از رسم منحنی q_e بر حسب c_e و گذراندن بهترین معادله توانی، آورده شده اند.

جدول ۲- پارامترهای مدل فروندلیچ

	A.niger immobilized in alginate	pure alginate
n	1.92	1.47
k_f	1.0557	0.5603
R^2	0.9597	0.9954

در رابطه فروندلیچ k_f ظرفیت جذب و n شدت جذب می باشد.

مراجع:

1.Kapoor A. & Viraraghavan T., "Fungal biosorption An alternative treatment option

for heavy metal bearing wastewaters: A review" *Bioresource Technology*, vol.53, p195-206, 1995

2. Kapoor A, Viraraghavan T., Roy Collimor D' Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*" *Bioresource Technology*, vol.70, p95-104, 1999

3.Parkasham R.S., "Biosorption of chromomium VI by free and immobilized *Rizopous arrhizus*" *Environmental Pollution*, vol.104, p421-427, 1999

4.Lu Y., Wilkins E., "Heavy metal removal by caustic-treated yeast immobilized in alginate" *Journal of hazardous materials*, vol.49, p165-179, 1996

5.Benguella B., Benaissa H. "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies" *Water Research*, vol.36, p2463-2474, 2002

6. Yakup Arica M., "Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution", *Bioresource Technology*, vol.80, p121-129, 2001