

جذب سطحی فلزات سنگین در خاک: اثر سیدروفور DFOB

محسن حمیدپور، ملیحه کارآموز، زهرا رضانی، راضیه محمدی نژاد، شفق مولایی
گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

چکیده

جذب سطحی فلزات سنگین توسط کانی‌ها کنترل کننده فراهمی زیستی و سرنوشت آنها در خاک می‌باشد. فرآیند جذب سطحی به شدت تحت تاثیر ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم قرار دارد. در این پژوهش، اثر سیدروفور دسفروکامین (DFOB) بر جذب سطحی سرب، مس، کادمیوم، روی و نیکل توسط کانی‌های مونت‌موریلونیت، مسکویت، فلوگوپیت، سپیولیت و بخش رس یک خاک آهکی بررسی شد. نتایج نشان داد که سیدروفور باعث افزایش مقدار جذب سرب توسط کانی مونت‌موریلونیت گردید. تشکیل کمپلکس سه گانه ممکن است دلیل افزایش جذب سرب توسط این کانی در حضور سیدروفور باشد. بر خلاف سرب، جذب کادمیم، روی، مس و نیکل توسط جاذب‌های مورد مطالعه در حضور سیدروفور کاهش یافت. کاهش جذب کادمیم در حضور سیدروفور ممکن است به دلیل تشکیل کمپلکس بدون بار HML^{\ominus} و رقابت آنیون‌های این لیگاند با سطوح کانی‌ها برای جذب کادمیم باشد. نتایج این پژوهش تایید کننده تاثیر سیدروفورها بر سرنوشت فلزات سنگین در خاک می‌باشد.

واژه های کلیدی: آلودگی خاک، فلزات سنگین، زیست فراهمی، لیگاندهای آلی

مقدمه

یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر زیست فراهمی، سمیت و تحرک فلزات سنگین در خاک‌ها، توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی موجود در خاک به‌ویژه در محیط ریشه گیاه (ریزوسفر) می‌باشد (Sparks, 2003). یکی از مهم‌ترین لیگاندهای آلی خاک‌های مناطق خشک و نیمه خشک سیدروفورها هستند که در شرایط کمبود آهن به‌وسیله میکروارگانیزم‌های خاک و ریشه برخی از گیاهان ترشح شده تا با کلات کردن آهن محلول خاک قابلیت جذب آن را افزایش دهند (Varma and Chincholkar, 2007). این ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم علاوه بر آهن می‌توانند با سایر فلزات سنگین مانند کادمیم، سرب، و روی کمپلکس تشکیل دهند (Neubauer et al., 2000). کمپلکس سیدروفور- فلز سنگین بسته به نوع سیدروفور، نوع فلز سنگین و pH ریزوسفر ممکن است دارای بار مثبت، منفی و یا بدون بار باشد که باعث افزایش یا کاهش جذب فلز سنگین توسط کلونیدهای خاک می‌گردد (Hamidpour et al., 2017). این موضوع می‌تواند تحرک و زیست فراهمی فلزات سنگین در خاک را به شدت تحت تاثیر قرار دهد.

گونه‌های متفاوتی از سیدروفور شناخته شده است؛ ولی نمک متان سولفانات دسفری‌اکسامین (DFOB) به‌صورت تجاری و تحت نام دسفرال تولید و در کارهای تحقیقاتی به‌طور متداول استفاده می‌شود. نیوبائر و همکاران (۲۰۰۰) نشان دادند که سیدروفور دسفرال، جذب سطحی مس بر روی کانی فری‌هایدرات در محدوده‌ی pH ۴ تا ۱۰ را محدود می‌کند. کرامر و همکاران (۱۹۹۹) نیز گزارش کردند که جذب سطحی سرب بر روی گنوتیت، در حضور DFOB کاهش یافته و در حدود یک سوم سرب جذب شده بر روی این کانی در pH بزرگتر از ۶/۵ به‌وسیله‌ی سیدروفورها متحرک می‌شود. ولی، شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) افزایش جذب سطحی کادمیم توسط سپیولیت و پالیگورسکیت در حضور سیدروفور را گزارش کردند.

با وجود این‌که پژوهش زیادی در مورد جذب فلزات سنگین توسط کانی‌های سیلیکاتی لایه‌ای و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و همچنین برخی از کانی‌های مناطق خشک هم‌چون سپیولیت، پالیگورسکیت، کلسیت انجام پذیرفته، اطلاعات چندانی درباره اثر سیدروفور بر جذب سطحی فلزات سنگین توسط کانیهای غالب خاکهای

مناطق خشک و بخش رس خاک وجود ندارد. بنابراین، تحقیق حاضر با هدف بررسی نقش سیدروفور دسفرال بر جذب سطحی برخی فلزات سنگین توسط کانی‌های مونت‌موریلونیت، رس‌های میکایی، سپیولیت و بخش رس یک خاک آهکی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

تمامی آزمایش‌های جذب سطحی فلزات سنگین در الکترولیت زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۳ مولار در دمای آزمایشگاه (۲۵±۲ درجه سلسیوس) با دو تکرار انجام شد. قبل از شروع آزمایش‌های جذب، مقدار ۰/۱ گرم از جاذب مورد نظر به ظروف پلی‌اتیلنی ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر فلز سنگین که به‌وسیله الکترولیت زمینه تهیه شده بود، اضافه شد. جاذب‌های مورد مطالعه عبارت بودند از مونت‌موریلونیت، مسکویت، فلوگوپیت، سپیولیت و بخش رس یک خاک آهکی. جزییات آزمایش در جدول ۱ خلاصه شده است. pH سوسپانسیون‌ها به‌وسیله‌ی مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۰۳ مولار اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش‌آزمایش‌ها، تنظیم شد. سوسپانسیون‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت دورانی ۳۰۰۰ دور در دقیقه، ۵ میلی‌لیتر از عصاره-ی تعادلی موجود در هر ظرف به‌وسیله‌ی پیپتور برداشته و سپس غلظت فلز در آن‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج اتمی مدل GBC- Avanta-PM, Australia اندازه‌گیری شد. مقدار عنصر جذب شده توسط جاذب‌کننده‌ها با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی فلز در محلول محاسبه شد.

جدول ۱- غلظت فلزات سنگین و سیدروفور در سیستم‌های مختلف آزمایش‌های جذب سطحی

| جاذب | جذب شونده | غلظت فلز (میلی گرم در لیتر) | | غلظت سیدروفور (میکرومولار) |
|----------------|-----------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | جذب وابسته به pH | همدماهای جذب | |
| مونت‌موریلونیت | کادمیوم | ۱ میلی گرم در لیتر | ۰/۱ تا ۱ میلی گرم در لیتر | ۲۵۰ |
| مونت‌موریلونیت | سرب | ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۱/۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۲۵۰ |
| مسکویت | کادمیوم | ۵/۸ میلی گرم در لیتر | ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| مسکویت | روی | ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۱ تا ۶ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| فلوگوپیت | کادمیوم | ۵/۸ میلی گرم در لیتر | ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| فلوگوپیت | روی | ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۱ تا ۶ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| سپیولیت | نیکل | ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۱/۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| بخش رس خاک | کادمیوم | ۵ میلی گرم در لیتر | ۵/۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| بخش رس خاک | روی | ۳ میلی گرم در لیتر | ۳ تا ۱۵ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |
| بخش رس خاک | مس | ۱۰ میلی گرم در لیتر | ۶ تا ۳۰ میلی گرم در لیتر | ۵۰۰ |

گونه‌بندی عناصر سنگین در محلول‌های تعادلی به‌وسیله‌ی برنامه‌ی PHREEQC انجام گردید. بدین صورت که ابتدا واکنش‌های شیمیایی مربوطه نوشته شد و ثابت‌های تعادل ترمودینامیکی نیز از منابع استخراج گردید.

نتایج و بحث

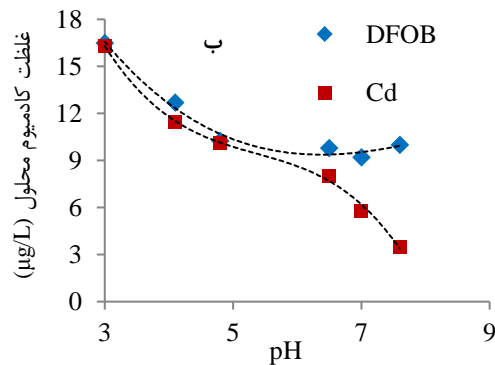
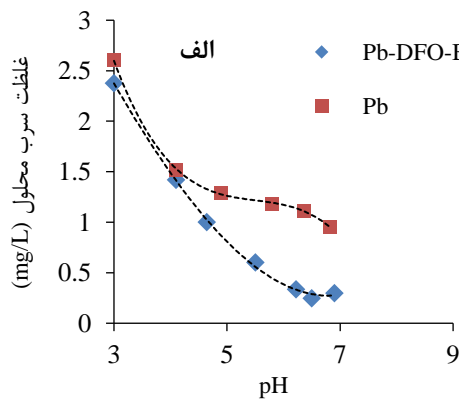
اثر سیدروفور بر جذب سطحی فلزات سنگین در جدول ۲ خلاصه شده است. سیدروفور غلظت سرب محلول در حال تعادل با کانی مونت‌موریلونیت را کاهش و در نتیجه میزان جذب سرب توسط کانی را در تمامی pH های مورد مطالعه نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور افزایش داد (شکل ۱ الف). هر چند که کاهش غلظت سرب تعادلی در تمامی محدوده pH مورد مطالعه مشاهده گردید، اما در pH های بالاتر از ۴ سیدروفور باعث کاهش معنی‌داری در غلظت سرب محلول در تعادل با کانی مونت‌موریلونیت شد.

بر خلاف سیستم سرب-مونت‌موریلونیت، سیدروفور جذب سطحی کادمیوم، روی، مس و نیکل توسط مونت‌موریلونیت، مسکویت، فلوگوپیت، سپیولیت و بخش رس خاک را کاهش داد. به عنوان مثال، سیدروفور غلظت کادمیم محلول در حال

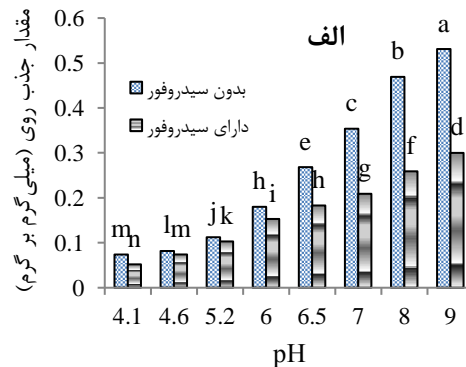
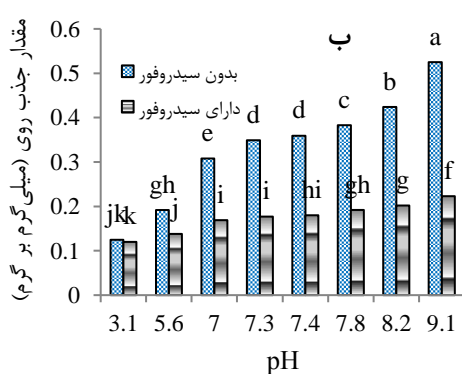
تبادل با کانی مونت‌موریلونیت را افزایش و در نتیجه میزان جذب کادمیوم توسط کانی را در تمامی pH های مورد مطالعه نسبت به سیستم های بدون سیدروفور کاهش داد (شکل ۱ ب). هر چند که این افزایش غلظت کادمیم تعادلی در تمامی محدوده pH مورد مطالعه مشاهده گردید، اما در pH های بالاتر از ۴ سیدروفور باعث افزایش چشمگیری در غلظت کادمیم محلول در تعادل با کانی شد. همانطور که شکل ۲ نشان می‌دهد در حضور سیدروفور جذب سطحی روی توسط کانی‌های میکابی مسکوویت و فلوگوپیت کاهش یافت.

جدول ۲- اثر سیدروفور بر جذب سطحی فلزات سنگین توسط جاذب‌های مختلف

| جاذب | فلز سنگین | اثر سیدروفور |
|----------------|-----------|-----------------|
| مونت‌موریلونیت | سرب | افزایش جذب سطحی |
| مونت‌موریلونیت | کادمیوم | کاهش جذب سطحی |
| مسکوویت | کادمیوم | کاهش جذب سطحی |
| مسکوویت | روی | کاهش جذب سطحی |
| فلوگوپیت | کادمیوم | کاهش جذب سطحی |
| فلوگوپیت | روی | کاهش جذب سطحی |
| سپولیت | نیکل | کاهش جذب سطحی |
| بخش رس خاک | کادمیوم | کاهش جذب سطحی |
| بخش رس خاک | روی | کاهش جذب سطحی |
| بخش رس خاک | مس | کاهش جذب سطحی |

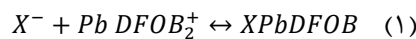


شکل ۱- اثر سیدروفور DFO-B بر غلظت الف) سرب و ب) کادمیوم در محلول‌های در حال تعادل با کانی مونت‌موریلونیت.

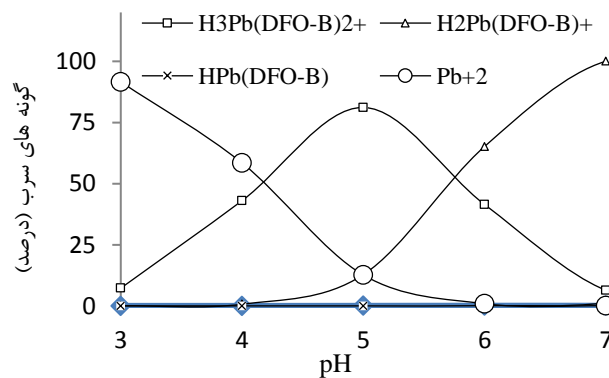


شکل ۲- اثر سیدروفور و پی‌اچ بر میزان روی جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) توسط الف) فلوگوپیت ب) مسکویت

به منظور تفسیر اثر سیدروفور بر جذب سرب توسط کانی از نتایج محاسبات تفکیک گونه‌ها (Speciation) به وسیله نرم افزار Phreeqc استفاده شد. نتایج گونه‌بندی نشان داد (شکل ۳) در حضور سیدروفور علاوه بر گونه Pb^{2+} گونه‌های $H_3Pb(DFO-B)^{2+}$ ، $H_2Pb(DFO-B)^+$ و $HPb(DFO-B)$ از گونه‌های مهم سرب موجود در محدوده pH ۴ تا ۷ در محلول هستند. در pH بالاتر از ۴ بخش عمده‌ای از گونه‌های موجود در محلول را این کمپلکس‌ها تشکیل می‌دهند. گونه $H_3Pb(DFO-B)^{2+}$ در محدوده pH ۴ تا ۶ حضور دارد که ممکن است باعث افزایش جذب سرب نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور و در نتیجه کاهش غلظت سرب محلول در این محدوده از pH گردد. بیشترین کاهش در غلظت سرب محلول در محدوده pH ۶ تا ۷ مشاهده گردید. در این محدوده از pH هر دو گونه باردار $H_2Pb(DFO-B)^+$ و $H_3Pb(DFO-B)^{2+}$ مهمترین گونه‌های سرب موجود در محلول می‌باشند. به دلیل تمایل جذبی شدید این گونه‌ها به سطوح دارای بار منفی جذب سرب توسط کانی افزایش می‌یابد. مطالعات انجام گرفته توسط میشر و همکاران (۲۰۰۹) نشان داد که در pH کمتر از ۳ معمولاً کمپلکس سرب - سیدروفور تشکیل نمی‌شود. در pH بین ۷-۹ فلز با هر سه گروه عامل هیدروکسامیک تشکیل کمپلکس ۶ دندانه می‌دهد. اما در pH بین ۴-۷ ترکیبی از کمپلکس یک دندانه و دو دندانه تشکیل می‌شود. بنابراین کلات باردار سرب- سیدروفور می‌تواند با یکی از گروه‌های هیدروکسامیک آزاد خود به سطح کانی متصل شده و کمپلکس سه گانه فلز - سیدروفور- سطح کانی را تشکیل می‌دهد. بنابراین افزایش جذب سرب در حضور سیدروفور بوسیله کانی با تشکیل این کمپلکس سه گانه با توجه به رابطه زیر قابل توجیه می‌باشد.



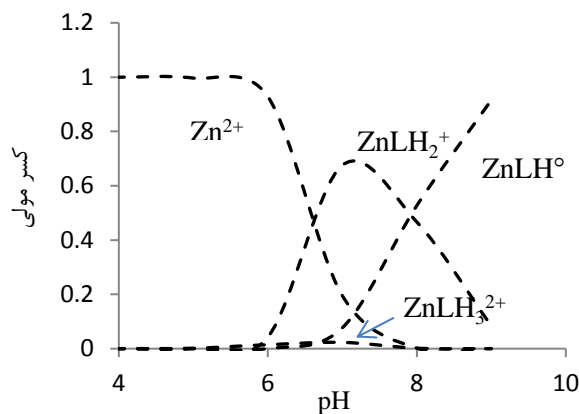
که در این معادله X^- نشان دهنده مکانهای تبادلی می‌باشد.



شکل ۳- گونه بندی سرب به عنوان تابعی از pH در حضور سیدروفور DFO-B.

دلیل کاهش جذب سطحی کادمیوم، روی، نیکل توسط جاذب‌های معدنی مورد مطالعه احتمالاً تشکیل گونه‌های کمپلکس بدون بار $HM(DFO-B)^0$ می‌باشد (M نشان‌دهنده Ni, Zn, Cd می‌باشد) که ممکن است باعث کاهش جذب این عناصر نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور گردد. به عنوان مثال، شکل ۴ گونه بندی روی در حضور سیدروفور را نشان می‌دهد. در حضور سیدروفور علاوه بر گونه Zn^{2+} گونه ZnH_2L^+ (در محدوده pH ۶ تا ۸/۵) و گونه بدون بار $ZnLH$ (در pH بزرگتر از ۷) از گونه‌های مهم کادمیوم موجود در محلول‌های تعادلی هستند (منظور از L همان لیگاند DFOB است). در pH بالاتر از ۷ گونه بدون بار $ZnLH$ بخش عمده‌ای از روی موجود در محلول را تشکیل می‌دهد که ممکن است باعث کاهش جذب روی نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور و در نتیجه افزایش غلظت روی محلول در این محدوده از pH گردد. مطالعات نیوبائر و همکاران (۲۰۰۰) نیز تایید کننده نتایج این تحقیق بود و نشان دادند که سیدروفور DFO-B جذب روی بوسیله کانی کائولینیت در محدوده pH ۳ تا ۹ را کاهش داد. لیگاندهای آلی چند دندانه مانند DFOB، هنگامی که غلظت بسیار زیادی نسبت به کاتیون

فلزی داشته باشند، ممکن است به جایی تشکیل کمپلکس سه گانه سطحی و افزایش جذب با ایجاد کلات‌های محلول مانع جذب فلز بر روی فاز جامد شوند (Hamidpour et al., 2017). در این مطالعه نسبت لیگاند سیدروفور به روی حدود ۳ تا ۱۰ بود. به طور کلی اینکه یک لیگاند با سطح رقابت نموده و باعث کاهش جذب کاتیون فلزی بر روی سطح شود و یا با تشکیل کمپلکس سه گانه افزایش جذب فلز را بر روی فاز جامد در پی داشته باشد بستگی به نسبت مولی لیگاند به فلز در سیستم دارد. چنانچه غلظت لیگاند در محلول خیلی بیشتر از غلظت کاتیون فلزی باشد معمولاً جذب فلز کاهش می یابد. اما برابر بودن غلظت آنها تشکیل کمپلکس سه گانه را در پی خواهد داشت.



شکل ۴- گونه بندی روی به عنوان تابعی از pH در حضور سیدروفور DFO-B

منابع

- Hamidpour M., Karamooz M., Akhgar A., Tajabadipour A. and Furrer G. 2017. Adsorption of Cd and Zn onto Micaceous Minerals -Effect of Siderophore Desferrioxamine B. *Pedosphere* (In press).
- Karimzadeh L., Nair S., Merkel B.J. 2013. Effect of microbial siderophore DFOB on Pb, Zn, and Cd sorption onto zeolite. *Aquat Geochem.* 19: 25-37.
- Kraemer S.M., Cheah S.-F., Zapf R., Xu J., Raymond K.N. and Sposito G. 1999. Effect of hydroxamate siderophores on Fe release and Pb(II) adsorption by goethite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 63: 3003-3008.
- Mishra B., Haack E. A., Maurice P. A. and Bunker B. A. 2009. Effects of the microbial siderophore DFO-B on Pb and Cd speciation in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 43: 94-100.
- Neubauer U., Nowack B., Furrer G. and Schulin R. 2000. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore desferrioxamine B. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2749-2755.
- Shirvani M., Shariatmadari H., Kalbasi M., Nourbakhsh F. and Najafi B. 2006. Sorption of cadmium on palygorskite, Sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloid Surface A.* 287: 182-190.
- Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press San Diego, California.
- Varma A. and Chincholkar S. 2007. *Microbial Siderophores*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Adsorption of heavy metals onto soil minerals: Effect of siderophore Desferrioxamine B

Mohsen Hamidpour, Malihe Karamooz, Zahra Ramazani, Raziye Mohammadinejad, Shafagh Molaei
Department of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran

Abstract

The bioavailability and environmental fate of heavy metal ions in soil are controlled by adsorption onto soil constituents. The adsorption is strongly affected by the presence of various low-molecular-weight organic acids. In this study, the effects of the hydroxamate siderophore 'desferrioxamine B' (DFOB) on Pb, Cu, Cd and Zn adsorption by montmorillonite, muscovite, phlogopite, sepiolite and clay fraction of a calcareous soil were examined in batch experiments. Results showed that the presence of DFOB enhanced the adsorption of Pb onto



پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

سخنرانی کلیدی ۶ تا ۸ شهریور ۱۳۹۶



montmorillonite in the entire pH range tested. But, the presence of DFOB strongly decreased Cd, Cu, Ni and Zn adsorption onto soil minerals particularly under neutral to alkaline pH conditions. The formation of soluble metal-ligand complexes (HML^{\ominus} and H_2ML^{+}) may be responsible for the inhibition of Cd, Cu, Ni and Zn adsorption by the adsorbents, either by competing with the adsorbents surfaces for the metals or by adsorbing to a lesser extent than the inorganic Cd, Cu, Ni and Zn species. These findings confirm a potential influence of siderophores on the fate of heavy metal ions in soils.

Keywords: Bioavailability, Heavy metals, Organic ligands, Soil Pollution.