

محور مقاله: آلودگی زیست‌بوم، سلامت انسان و زیست‌پالایی

تأثیر کامپوزیت‌های مختلف کیتوسان بر مقدار سرب قابل استخراج با DTPA در خاک

زهرا نجفی^{۱*}، احمد گلچین^۲، پریسا علمداری^۳، محمد صادق عسکری^۴

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۲ استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

^۳ ^۴ استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

چکیده

با توجه به کارایی بالای کیتوسان در غیر متحرک کردن فلزهای سنگین و سازگاری بالای این جاذب با محیط زیست، پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر کامپوزیت‌های مختلف کیتوسان بر مقدار سرب قابل استخراج با DTPA در خاک به‌اجرا درآمد. به‌این منظور، یک آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی، به صورت گلدانی و در شرایط گلخانه اجرا گردید. تیمارهای آزمایشی عبارت بودند از نوع جاذب در هفت سطح، شامل کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-ژئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز که به مقدار ۰/۵ درصد وزنی و در سه تکرار اعمال شدند. یک تیمار بدون جاذب نیز به عنوان شاهد لحاظ گردید. نتایج نشان داد که کیتوسان خالص نسبت به سایر جاذب‌های به‌کار رفته کارایی بیشتری در غیر متحرک کردن سرب داشت. همچنین نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های کیتوسان نسبت به بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص توانایی بالاتری در غیر متحرک کردن سرب داشتند. میزان کاهش سرب قابل استخراج با DTPA برای کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص نسبت به تیمار شاهد به‌ترتیب برابر با ۴۶/۳۸، ۲۱/۶۸، ۳۲/۷۲ و ۳۳/۲۶ درصد و برای کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-ژئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز برابر با ۳۵/۳۸، ۳۹/۸۰ و ۳۷/۵۶ درصد بود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، به‌کار بردن کیتوسان قدرت جذب هر یک از جاذب‌های بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز را به ترتیب به میزان ۱۳/۷، ۷/۰۸ و ۴/۳ درصد افزایش داده است.

کلمات کلیدی: آلودگی خاک، فلزهای سنگین، بی‌حرکت شدن، زیست‌فراهمی، کامپوزیت‌های کیتوسان

مقدمه

در دهه‌های اخیر تلاش بشر برای دستیابی به رفاه و آسایش بیشتر از یک طرف و رشد جمعیت از طرف دیگر باعث استفاده بی‌رویه از منابع طبیعی برای تولید انواع مختلف ترکیبات و مواد شیمیایی شده است و این امر به‌طور خواسته و ناخواسته باعث ورود موادی به‌صورت دور ریز به طبیعت شده است که هم برای محیط زیست و هم برای انسان مشکل‌آفرین بوده است (Shukla and Pai, 2005). از فلزهای سنگین به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیستی نام برده شده است. فعالیت‌های معدن‌کاوی، دفن ضایعات و زباله‌های مختلف، مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی و حیوانی، لجن فاضلاب، سموم و آفت‌کش‌ها از جمله فعالیت‌های انسانی هستند که منجر به آلودگی خاک به فلزهای سنگین می‌شوند (Wuana and Okieimen, 2011). فلزهای سنگین به‌دلیل ویژگی‌هایی همچون تجزیه‌پذیری ضعیف زیستی، ثبات شیمیایی، تجمع‌پذیری زیستی، سمیت بالا و نیز قابلیت انحلال زیاد در آب، از جمله آلاینده‌های جدی و خطرناک محیط زیست به‌شمار می‌روند و انتشار آن‌ها در محیط زیست سبب آلودگی‌های وسیع آب و خاک می‌گردد (El-Kafrawy و همکاران، ۲۰۱۷). فلز سنگین سرب یکی از فلزهای سنگینی است که به صورت گسترده در محیط‌های آلوده مشاهده می‌شود و برخلاف آلاینده‌های آلی که با گذر زمان و در اثر فعالیت‌های میکروبی تجزیه شده و به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شوند، این فلز تحت تجزیه‌های شیمیایی و میکروبی قرار نمی‌گیرد و پس از افزوده شدن به خاک غلظت کل آن برای مدت زمان طولانی ثابت باقی می‌ماند. با این حال تغییر در فرم‌های شیمیایی این فلز سنگین و تغییر در میزان زیست‌فراهمی آن امکان‌پذیر است (Wuana and Okieimen, 2011).

میزان ورود فلزهای سنگین به زمین‌های کشاورزی به مدیریت زراعی وابسته است، در حالی که خروج آن از سیستم بیشتر توسط خصوصیات خاک کنترل می‌شود. بر خلاف تفاوت‌هایی که در رفتار فلزهای سنگین از لحاظ تحرک و قابلیت جذب آن‌ها در خاک وجود دارد، اغلب میزان خروج آن‌ها از طریق آبشویی و یا جذب به وسیله گیاهان، نسبت به میزان ورود آن‌ها به خاک کمتر است. ادامه‌ی این روند موجب کاهش قابلیت استفاده از زمین‌های کشاورزی برای تولید محصولات و همچنین موجب کاهش کیفیت و سلامت محصولات غذایی و ایجاد مشکل برای مالکین زمین‌ها می‌-

* ایمیل نویسنده مسئول: najafizahra9@gmail.com

گردد. بنابراین تلاش برای پاکسازی و رفع این آلودگی‌ها، یکی از مشکلات عمده‌ی جوامع امروزی است (Wuana and Okieimen, 2011); برزین و همکاران، (۱۳۹۴). چند روش مختلف برای اصلاح خاک‌های آلوده به آلاینده‌های معدنی و آلی وجود دارد که از جمله این روش‌ها می‌توان به فرآیندهای شست‌وشو و استخراج با حلال‌های مختلف، اسمز معکوس، جداسازی غشایی، نانو فیلتراسیون، مبادله‌ی یونی، رسوب دادن و جذب توسط جاذب‌ها اشاره نمود (Ahmad و همکاران، ۲۰۱۵).

استفاده از برخی از روش‌های فوق‌الذکر برای اصلاح همه‌ی منابع آلوده، کاری بسیار مشکل و همچنین هزینه‌بر است. بنابراین امروزه تقاضا برای استفاده از روش‌های ابتکاری و کم‌هزینه افزایش یافته است. از میان همه‌ی روش‌های فوق، تکنیک جذب توسط جاذب‌ها نسبت به سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود. چرا که این روش علاوه بر مؤثر و سریع بودن، از نظر فنی روشی ساده، از نظر محیط زیستی روشی سالم و امن و از نظر هزینه روشی مقرون به صرفه می‌باشد و بیشتر مورد توجه محققین علوم آب و خاک قرار گرفته است (El-Kafrawy و همکاران، ۲۰۱۷). در سال‌های اخیر استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری به عنوان جاذب در محیط‌های آبی، توجه پژوهش‌گران بسیاری را به خود جلب نموده است. تهیه‌ی کامپوزیت‌های پلیمری با دستیابی به خواصی کارآمدتر موجب افزایش کارایی جاذب‌ها در حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی شده است (Ahmad و همکاران، ۲۰۱۵).

از بین انواع کامپوزیت‌های پلیمری موجود به‌تازگی استفاده از کامپوزیت‌های کیتوسان برای جذب فلزهای سنگین از فاضلاب‌ها رواج یافته است. کیتوسان با فرمول شیمیایی $(C_6H_{11}O_4N)_n$ یک پلی آمینو ساکارید است که از مشتقات کیتین می‌باشد. کیتین و کیتوسان دارای ساختارهای شیمیایی مشابه به هم می‌باشند. کیتین از یک زنجیره‌ی خطی از گروه‌های استیل گلوکز آمین ساخته شده است و به دلیل خاصیت چربی دوستی بالا، بسیار آب‌گریز و غیر قابل انحلال در آب و اغلب حلال‌های آلی می‌باشد. کیتوسان از طریق حذف گروه‌های استیل از ساختار کیتین به دست می‌آید و در واقع تعداد گروه‌های استیل موجود بر روی زنجیره‌ی پلیمری، تفاوت بین این دو ماده را مشخص می‌نماید (Kumar, 2000). انواع مختلفی از مواد برای تشکیل کامپوزیت با کیتوسان مورد استفاده قرار می‌گیرند. Ahmad و همکاران (۲۰۱۵) از کامپوزیت‌های مختلف کیتوسان برای حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌ها استفاده نمودند. به‌عنوان مثال کربوکسی متیل کیتوسان- پکتین، که یکی از کامپوزیت‌های کیتوسان است، توسط این پژوهش‌گران برای حذف فلز سنگین سرب مورد استفاده قرار گرفت. آن‌ها همچنین از کامپوزیت‌های مگنتیک- کیتوسان، کیتوسان- سلولز- فرمالدهید و کامپوزیت کیتوسان- ژئولیت برای حذف مس استفاده کردند. جاذب‌های کربنی پوشش‌دار شده توسط کیتوسان نیز برای حذف کروم و کادمیوم مورد استفاده قرار گرفت. همچنین پلی اتیلن گریسرول- کیتوسان برای حذف آهن و نانوذرات کیتوسان- مگنتیت نیز برای حذف نیکل و کبالت مصرف شدند. نتایج حاصل از پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که استفاده از این کامپوزیت‌ها موجب افزایش ظرفیت جذب کیتوسان برای حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی شد. آن‌ها همچنین نشان دادند که جذب فلزهای سنگین توسط کیتوسان علاوه بر وجود اصلاح‌کننده‌ها به زمان تماس، غلظت، دما و pH محلول نیز وابسته بود. علاوه بر این، از مطالعات انجام شده چنین نتیجه‌ای حاصل شد که کیتوسان از نظر اقتصادی، مراحل آماده‌سازی و واکنش‌پذیری جاذبی به‌صرفه و مناسب است و می‌تواند جایگزینی مناسب برای جاذب‌های سنتی و گران‌قیمت که دارای خطرات محیط زیستی نیز بودند باشد.

Anwar (۲۰۱۸) در مطالعات خود از کامپوزیت کیتوسان- دی‌اکسید منگنز برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده نمود. نتایج حاصل از تحقیقات او نشان داد که افزودن ۰/۰۲ گرم از این کامپوزیت به هر لیتر از فاضلاب، موجب می‌گردد که ۸۸/۷ درصد از غلظت اولیه سرب موجود در آن حذف گردد. همچنین در این تحقیق نشان داده شد که کامپوزیت کیتوسان- دی‌اکسید منگنز کارایی قابل قبولی در حذف سرب از محلول‌های آبی داشت و مصرف مجدد آن برای پنج دوره‌ی متوالی تأثیر چندانی بر کارایی این جاذب نداشت. این مشاهدات موجب گردید که این جاذب به عنوان جاذبی کارا و مؤثر در حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی شناخته شود.

استفاده از کامپوزیت‌های کیتوسان اغلب بر روی حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی و دیگر محیط‌های مایع متمرکز بوده و استفاده از این کامپوزیت‌های پلیمری در محیط خاک و کارایی آن‌ها در چنین محیط‌هایی کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین اطلاعاتی راجع به تأثیر بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز پوشش‌دار شده با کیتوسان بر میزان زیست‌فراهمی سرب در خاک‌های آلوده به فلزهای سنگین وجود ندارد. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر چند نوع مختلف از کامپوزیت‌های کیتوسان بر زیست‌فراهمی فلز سنگین سرب انجام گرفت. لازم به توضیح است که از بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص نیز به منظور مقایسه‌ی کارایی جاذب‌ها استفاده شد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی تأثیر کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوجار، کیتوسان- ژئولیت و کیتوسان- دی‌اکسید منگنز بر میزان سرب قابل استخراج با DTPA، یک آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی، به صورت گلدانی و در شرایط گلخانه به اجرا درآمد. تیمارهای آزمایشی عبارت بودند از نوع جاذب در هفت سطح شامل کیتوسان، بیوجار، ژئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و

کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوچار، کیتوسان- زئولیت و کیتوسان- دی‌اکسید منگنز که به مقدار ۰/۵ درصد وزنی و در سه تکرار اعمال شدند. هر یک از کامپوزیت‌های کیتوسان به روش‌های زیر تهیه گردیدند:

کامپوزیت کیتوسان- بیوچار:

برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- بیوچار، ابتدا ۳ گرم از کیتوسان با هم زدن پیوسته در ۱۸۰ میلی‌لیتر از محلول استیک‌اسید دو درصد حل گردید. سپس ۳ گرم از بیوچار نیز به محلول اضافه گردید و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از سپری شدن مدت زمان ۳۰ دقیقه، سوسپانسیون همگن کیتوسان- بیوچار به صورت قطره قطره به ۹۰۰ میلی‌لیتر از NaOH ۱/۲ درصد اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت به حال خود رها گردید. سپس کامپوزیت کیتوسان- بیوچار تولید شده برای خروج NaOH اضافی، با آب دیونیزه شست‌وشو داده شد و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت، در آن و در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، خشک گردید (Zhou و همکاران، ۲۰۱۳).

کامپوزیت کیتوسان- زئولیت:

برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- زئولیت ابتدا ۸ گرم از کیتوسان با هم زدن پیوسته در ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول استیک‌اسید دو درصد حل گردید. همچنین ۴۰ گرم زئولیت نیز در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر پخش و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محلول کیتوسان به سوسپانسیون زئولیت اضافه گردید و به مدت یک ساعت و ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. در ادامه با افزودن محلول NaOH ۲ مولار، pH سیستم واکنش بر روی عدد نه تنظیم گردید. نهایتاً بعد از ته نشینی، کامپوزیت حاصل تا رسیدن به pH خنثی با آب مقطر شسته شد و در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک گردید و به عنوان جاذب در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت (Dehghani و همکاران، ۲۰۱۷).

کامپوزیت کیتوسان- دی‌اکسید منگنز:

برای تهیه کامپوزیت کیتوسان- دی‌اکسید منگنز ابتدا ۰/۲۵ گرم از دی‌اکسید منگنز به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول استیک‌اسید یک درصد اضافه گردید. در این شرایط دی‌اکسید منگنز یونیزه شده و به Mn^{4+} تبدیل می‌شود. در مرحله‌ی بعد یک گرم از کیتوسان به محلول فوق اضافه شد و محلول به مدت یک ساعت توسط دستگاه التراسونیک، سونیکیت گردید. سونیکیت کردن تا زمان حصول یک محلول یکنواخت به طور مداوم ادامه یافت. پس از این مرحله، محلول NaOH یک مولار به صورت قطره قطره و همراه با هم زدن تا رسیدن به pH = ۱۰ به محلول اضافه شد. رسوبات حاصل به مدت پنج ساعت و در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده شد و پس از آن فیلتر شده و با آب فراوان مورد شست‌وشو قرار گرفت و در نهایت به مدت یک شب در آن قرار داده شد و در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک گردید (Anwar, 2018).

در مرحله بعد برای انجام این آزمایش یک نمونه خاک مرکب از مزرعه‌ای در منطقه‌ی انگوران دندی با مختصات جغرافیایی "۴۹° ۳۳' ۳۶" طول شمالی و "۳۸' ۱۳/۷" عرض شرقی و از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری خاک تهیه شد. کانسار سرب و روی انگوران به عنوان یکی از بزرگ‌ترین ذخایر سرب و روی خاورمیانه و جزء ۵ معدن بزرگ ایران قرار دارد که در محدوده‌ی استان زنجان و در ۱۳۵ کیلومتری جنوب غربی شهر زنجان واقع شده است. بررسی‌های انجام شده و نتایج تجزیه شیمیایی نشان می‌دهد که در اثر فعالیت صنایع موجود در این منطقه، میزان برخی عناصر از حالت طبیعی خود خارج و ناهنجاری‌های زیست‌محیطی در منطقه ایجاد شده است.

در نمونه‌ی خاک تهیه شده پس از عبور داده شدن از الک ۲ میلی‌متری و هوا خشک شدن، بافت خاک به روش هیدرومتر، هدایت الکتریکی (EC_e) در عصاره‌ی اشباع و pH در گل اشباع و به روش‌های معمول در موسسه‌ی تحقیقات خاک و آب (علی‌احیائی و همکاران، ۱۳۷۲)، کربن آلی خاک به روش اکسیداسیون تر در مجاورت بی‌کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ (Walkley and Black, 1934)، نیتروژن کل با استفاده از روش کدال (Bremner and Mulvaney, 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش Bower (۱۹۶۶) سرب قابل جذب با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت سرب کل به روش هضم با اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito و همکاران، ۱۹۸۲) تعیین گردیدند. در مرحله‌ی بعد نمونه‌های فرعی سه کیلوگرمی از خاک آلوده تهیه و به گلدان‌ها منتقل گردید.

سپس جاذب‌های کیتوسان، بیوچار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوچار، کیتوسان- زئولیت و کیتوسان- دی‌اکسید منگنز در سطح ۰/۵ درصد وزنی و در سه تکرار اعمال شدند. یک تیمار بدون جاذب نیز به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. نمونه‌های تیمار شده به مدت سه ماه در محیط گلخانه و در حد رطوبت ظرفیت مزرعه، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، نگهداری شدند. پس از سپری شدن مدت زمان سه ماه از آغاز خوابانیدن نمونه‌ها، غلظت سرب قابل جذب توسط DTPA عصاره‌گیری و تعیین گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS و برای مقایسه‌ی میانگین از آزمون دانکن در سطح پنج درصد استفاده گردید. ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار EXCEL صورت گرفت.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های خاک مورد آزمایش در جدول (۱) ارائه گردیده است. خاک مورد بررسی دارای بافت لوم رسی، آهک نسبتاً زیاد و ماده آلی کم (کمتر از ۱ درصد) بود. غلظت سرب قابل استخراج با DTPA و غلظت سرب کل به ترتیب برابر با ۴۳/۲ و ۳۹۱/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بنابراین با توجه به غلظت سرب کل، این خاک جزء خاک‌های آلوده به سرب در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

بافت خاک	کربنات کلسیم معادل	ماده آلی	نیترژن آلی	pH	EC	CEC	فسفر	سرب قابل استخراج با DTPA	سرب کل
	(درصد)				(dS/m)	(Cmolc/kg)		mg/kg	
لوم رسی	۱۲/۷۵	۰/۵	۰/۰۵	۷/۳۶	۰/۹۷	۱۵	۱۸/۷۵	۴۳/۲	۳۹۱/۱۵

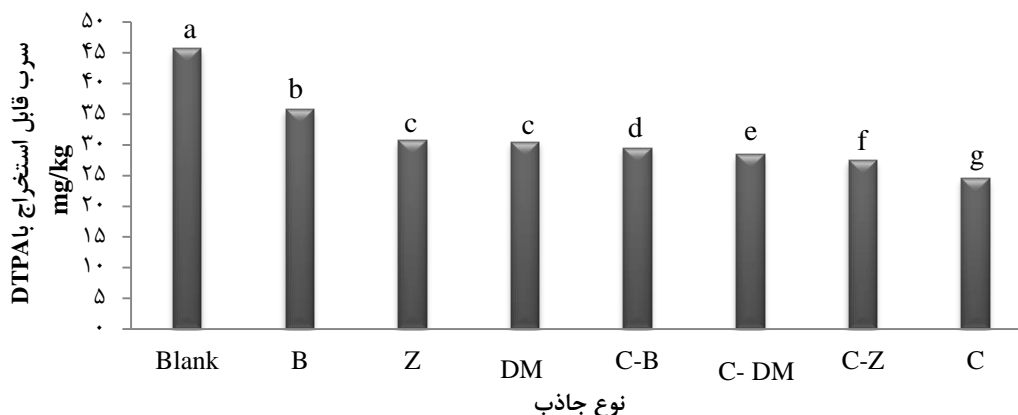
براساس نتایج تجزیه واریانس، اثر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار بود (جدول ۲). مقایسه‌ی میانگین داده‌ها نشان داد که بین تیمارهای مختلف و شاهد از لحاظ غلظت سرب قابل استخراج با DTPA اختلاف معنی‌داری وجود داشت. همچنین بین کیتوسان، بیوجار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز نیز تفاوت معنی‌داری مشاهده گردید (شکل ۱).

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
نوع جاذب	۷	**۱۲۷/۹۷۷
خطای آزمایشی	۱۶	۰/۰۵۲
ضریب تغییرات	۲۳	-

** معنی‌دار بودن در سطح احتمال پنج درصد.

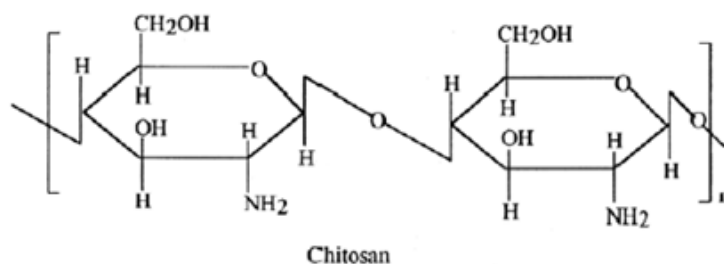
بیشترین غلظت سرب قابل دسترس مربوط به تیمار شاهد و کمترین غلظت آن مربوط به تیمار کیتوسان بود (شکل ۱). با توجه به نتایج به دست آمده کیتوسان خالص نسبت به بیوجار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز کارایی بیشتری در غیر متحرک کردن سرب داشت و کمترین کارایی برای جذب سرب نیز مربوط به بیوجار خالص بود. همچنین نتایج نشان دهنده‌ی این موضوع بود که به‌طور کلی کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز نسبت به بیوجار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص توانایی بالاتری در غیر متحرک کردن فلز سنگین سرب داشتند. مقادیر سرب قابل استخراج با DTPA برای شاهد (تیمار بدون جاذب)، کیتوسان، بیوجار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص به ترتیب برابر با ۴۵/۶۶، ۲۴/۴۸، ۳۵/۷۶، ۳۰/۷۲ و ۳۰/۴۷ mg/kg و برای کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوجار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز به ترتیب برابر با ۲۹/۵۰، ۲۷/۴۸ و ۲۸/۵۰ mg/kg بود (شکل ۱).



شکل ۱- تأثیر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

Blank: شاهد، B: بیوچار، Z: زئولیت، DM: دی اکسید منگنز، C-B: کیتوسان- بیوچار، C-DM: کیتوسان- دی اکسید منگنز، C-Z: کیتوسان- زئولیت، C: کیتوسان

میزان کاهش سرب قابل استخراج با DTPA با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی از هر یک از جاذب‌ها برای کیتوسان، بیوچار، زئولیت و دی اکسید منگنز خالص نسبت به تیمار شاهد به ترتیب برابر با ۴۶/۳۸، ۲۱/۶۸، ۳۲/۷۲ و ۳۳/۲۶ درصد و برای کامپوزیت‌های کیتوسان- بیوچار، کیتوسان- زئولیت و کیتوسان- دی اکسید منگنز برابر با ۳۵/۳۸، ۳۹/۸۰ و ۳۷/۵۶ درصد بود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده به کار بردن کیتوسان قدرت جذب هر یک از جاذب‌های بیوچار، زئولیت و دی اکسید منگنز را به ترتیب به میزان ۱۳/۷، ۷/۰۸ و ۴/۳ درصد افزایش داده است. همان‌طور که از نتایج پیداست در میان جاذب‌های مورد استفاده در این آزمایش، کیتوسان دارای بیشترین ظرفیت جذب برای یون‌های فلزی است و توانایی آن برای ساختن ترکیبی قوی با یون‌های فلز سنگین سرب بالا است و این خاصیت به گروه‌های عاملی موجود در ساختار کیتوسان وابسته است. حضور گروه‌های عاملی بسیار واکنش‌پذیر آمین (NH_2) و هیدروکسیل (OH) در ساختار کیتوسان موجب شده است که این ترکیب به‌عنوان ماده‌ای مؤثر برای حذف فلزهای سنگین از منابع آلوده شناخته شود (شکل ۲). گروه‌های آمین نسبت به یون‌های فلزی شدیداً واکنش نشان می‌دهند. به‌علاوه اتم‌های نیتروژن، الکترون آزاد دارند که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهند. بنابراین گروه‌های آمین مسئول جذب کاتیون‌های فلزی از طریق فرآیند تشکیل کلات هستند. به‌طور کلی کیتوسان از طریق فرآیندهای جذب سطحی، تبادل یونی و تشکیل کلات قادر است با یون‌های فلزی واکنش نشان دهد (Qi and Xu, 2004).



شکل ۲- ساختار بیوپلیمر کیتوسان (Kumar, 2000)

Mohanasrinivasan و همکاران (۲۰۱۴) در پژوهش‌های خود ابتدا اقدام به تهیه‌ی کیتوسان از ضایعات پوسته‌ی میگو نمودند و سپس راندمان حذف فلزهای سنگین Fe^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} و Cr^{5+} از فاضلاب‌های صنعتی را توسط کیتوسان تولید شده مورد بررسی قرار دادند. نتایج پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که از بین تمامی یون‌های فلزی به کار برده شده، یون مس بهتر و به مقدار بیشتر (۹۸/۹۷ درصد) توسط کیتوسان جذب شده بود. همچنین مقدار جذب روی توسط کیتوسان ۸۶/۱۵ درصد، آهن ۶۵/۲ درصد و کروم ۳۷/۵۱ درصد بود. بنابراین آن‌ها نتیجه گرفتند که می‌توان از کیتوسان به‌عنوان یک بیوپلیمر کارا و مؤثر در اصلاح فاضلاب‌های صنعتی استفاده کرد.

با توجه به خصوصیات ذکر شده برای کیتوسان، تهیه‌ی کامپوزیت‌های پلیمری با کیتوسان، با دست‌یابی به خواصی کارآمدتر، موجب افزایش کارایی جاذب‌ها در حذف فلزهای سنگین می‌شود. Hussain و همکاران (۲۰۱۷) در مطالعات خود از غشای بیوچار و کیتوسان برای حذف فلزهای سنگین مس، سرب، آرسنیک و کادمیوم فاضلاب‌های صنعتی استفاده نمودند. غلظت اولیه‌ی فلزهای سنگین مس، سرب، آرسنیک و کادمیوم در فاضلاب‌های صنعتی به ترتیب برابر با ۸۸/۲۶، ۲/۵۲، ۱۵/۴۷ و ۰/۱۴۹ ppm بود. در این پژوهش از نسبت‌های متفاوت بیوچار به کیتوسان از ۱:۰ تا ۱۰:۰ استفاده گردید. فرآیند جذب به مدت چهار ساعت طول کشید و پس از گذشت این مدت زمان، غلظت باقیمانده‌ی تمام فلزها تعیین گردید. نتایج حاصل نشان داد که حداکثر غلظت باقیمانده‌ی فلزهای مس، سرب و کادمیوم به ترتیب برابر با ۸۳/۴۸، ۲/۱۲ و ۰/۱۴۴ ppm بود که در نسبت بیوچار به کیتوسان ۱۰:۰ مشاهده گردید. در مورد آرسنیک نیز حداکثر غلظت باقیمانده ۱۴/۶۰ ppm بود که در نسبت بیوچار به کیتوسان ۱:۹ مشاهده گردید. حداقل غلظت باقیمانده‌ی فلزهای سنگین نیز به ترتیب زیر بود:

مس ppm ۵/۰۳ در نسبت بیوچار به کیتوسان ۳:۷، سرب ppm ۱/۱۵ در نسبت بیوچار به کیتوسان ۵:۵، آرسنیک ppm ۱۲/۱۶ در نسبت بیوچار به کیتوسان ۹:۱ و کادمیوم ppm ۰/۱۳۶ در نسبت‌های بیوچار به کیتوسان ۳:۷ و ۷:۳.

بنابراین، این پژوهش‌گران نتیجه گرفتند که غشای بیوچار و کیتوسان تهیه شده نسبت به بیوچار خالص کارایی بالاتری در جذب و حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی داشت.

نتایج این تحقیق نیز نشان داد که به کار بردن کیتوسان قدرت جذب هر یک از جاذب‌های بیوچار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز را به ترتیب به میزان ۱۳/۷، ۷/۰۸ و ۴/۳ درصد افزایش داد که بیشترین مقدار افزایش ظرفیت جذب مربوط به کامپوزیت کیتوسان-بیوچار بود. با توجه به این که مکانیسم‌های جذب توسط بیوچار شامل تبادل یونی، تشکیل کمپلکس توسط گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، رسوب و واکنش با الکترون‌های آزاد پیوندهای C=C می‌باشد (Han و همکاران، ۲۰۱۷)، احتمالاً کاربرد توأم کیتوسان با بیوچار باعث افزایش بنیان‌های عاملی در بیوچار شده و این امر امکان جذب بیشتر فلز سنگین سرب را فراهم آورده است.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که کاربرد کیتوسان، بیوچار، زئولیت و دی‌اکسید منگنز خالص و کامپوزیت‌های کیتوسان-بیوچار، کیتوسان-زئولیت و کیتوسان-دی‌اکسید منگنز در خاک به عنوان جاذب می‌تواند غلظت سرب قابل استخراج با DTPA را کاهش دهد. همچنین مشاهده گردید که با توجه به کارایی بالای کیتوسان در غیر متحرک کردن فلز سنگین سرب در خاک، کامپوزیت‌های کیتوسان تهیه شده با جاذب‌های مختلف نسبت به جاذب‌های خالص کارایی بالاتری در جذب و حذف فلز سنگین سرب از خاک داشتند. علاوه بر این، این جاذب‌های زیستی نسبت به جاذب‌های سنتی و قدیمی، هم سازگاری بالایی با محیط زیست دارند و هم این که کم هزینه بوده و دسترسی به آن‌ها نیز آسان است.

منابع

- برزین، م، خیرآبادی، ح. و افیونی، م. ۱۳۹۴. بررسی آلودگی برخی فلزات سنگین خاک‌های سطحی استان همدان با استفاده از شاخص‌های آلودگی. علوم آب و خاک (علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی). ۱۹(۷۲): ۶۹-۷۹.
- علی احیائی، م. و بهبهانی زاده، ع. ا. ۱۳۷۲، شرح روش‌های تجزیه شیمیایی خاک، موسسه‌ی تحقیقات خاک و آب، جلد اول، نشریه شماره ۸۹۳.
- Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B. L. and Ikram, S. 2015. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. *International Journal of Pharmacognosy*. 2(6): 280-289.
- Anwar, Y. 2018. Antibacterial and lead ions adsorption characteristics of chitosan-manganese dioxide bionanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*. 111: 1140-1145.
- Bower, C. A. and Hatcher, J. T. 1966. Simultaneous Determination of Surface Area and Cation-Exchange Capacity 1. *Soil Science Society of America Journal*. 30(4): 525-527.
- Bremner, J. M. and Mulvaney, C. S. 1982. Nitrogen—Total 1. *Methods of soil analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. 595-624.
- Dehghani, M. H., Dehghan, A. and Najafpoor, A. 2017. Removing Reactive Red 120 and 196 using chitosan/zeolite composite from aqueous solutions: Kinetics, isotherms, and process optimization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 51: 185-195.
- El-Kafrawy, A. F., El-Saeed, S. M., Farag, R. K., El-Saied, H. A. A. and Abdel-Raouf, M. E. S. 2017. Adsorbents based on natural polymers for removal of some heavy metals from aqueous solution. *Egyptian Journal of Petroleum*. 26(1): 23-32.
- Han, L., Qian, L., Liu, R., Chen, M., Yan, J. and Hu, Q. 2017. Lead adsorption by biochar under the elevated competition of cadmium and aluminum. *Scientific Reports*. 7(1): 2264.



- Hussain, A., Maitra, J. and Khan, K. A. 2017. Development of biochar and chitosan blend for heavy metals uptake from synthetic and industrial wastewater. *Applied Water Science*. 7(8): 4525-4537.
- Kumar, M. N. R. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 46(1): 1-7.
- Lindsay, W. L. and Norvel, W. A. 1978. Development of a DTPA as a soil response investigation of Mn^{2+} complexation in natural and synthetic organics. *Soil Science Society of America Journal*. 46: 1137-43.
- Mohanasrinivasan, V., Mishra, M., Paliwal, J. S., Singh, S. K., Selvarajan, E., Suganthi, V. and Devi, C. S. 2014. Studies on heavy metal removal efficiency and antibacterial activity of chitosan prepared from shrimp shell waste. *3 Biotech*. 4(2): 167-175.
- Nelson, R. E. 1982. Carbonate and gypsum. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. 181-197.
- Qi, L. and Xu, Z. 2004. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 251(1-3): 183-190.
- Shukla, S. R. and Pai, R. S. 2005. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresource Technology*. 96(13): 1430-1438.
- Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases 1. *Soil Science Society of America Journal*. 46(2): 260-264.
- Walkley, A., and Black, I. A. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-37.
- Wuana, R. A. and Okieimen, F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *International Scholarly Research Network Ecology*. 2011.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A. R., Fang, J., Sun, Y. and Cao, X. 2013. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chemical engineering journal*. 231: 512-518.



Topic for submission: Ecosystem Pollution, Human Health and Bioremediation

The effects of different chitosan composites on the concentration of DTPA extractable lead in soil

Najafi^{*1}, z., Golchin², A., Alamdari, P.³ Askari, M. S.⁴

¹ PhD. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

² Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

^{3,4} Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

Abstract

Due to the high efficiency of Chitosan in immobilization of heavy metals and its high compatibility with the environment, this study aimed to investigate the effects of various Chitosan composites on the concentration of DTPA extractable lead in a heavy metal contaminated soil. For this purpose, a pot experiment was conducted in greenhouse conditions using a completely randomized design. Experimental treatments were types of adsorbent including Chitosan, Biochar, Zeolite, Manganese dioxide and composites of Chitosan- Biochar, Chitosan- Zeolite and Chitosan- Manganese dioxide that each was applied to soil with the rate of 0.5% (W/W) and in three replicates. A treatment without adsorbent was also considered as control. The results showed that Chitosan was more effective in immobilization of lead than the other adsorbents. The results also showed that composites of Chitosan- Biochar, Chitosan- Zeolite and Chitosan- Manganese dioxide had higher ability in immobilization of lead than the pure Biochar, Zeolite and Manganese dioxide. The reductions in the concentration of DTPA extractable lead by the Chitosan, Biochar, Zeolite, and Manganese dioxide were 46.38, 21.68, 32.72 and 33.26% and by the composites of Chitosan- Biochar, Chitosan- Zeolite and Chitosan- Manganese dioxide were 35.38, 39.80 and 37.56% respectively when compared to the control treatment. The results indicate that the use of chitosan for the formation of composite increased the adsorption capacity of the Biochar, Zeolite, and Manganese dioxide by 13.7, 7.08 and 4.3% respectively.

Keywords: Soil pollution, Heavy metals, Immobilization, Bioavailability, Chitosan composites.

* Corresponding author, Email: najafizahra9@gmail.com