

اثر سیدروفور دسفروکسامین بی (DFO-B) بر جذب سرب بوسیله کانی مونت موریلونایت

محسن حمیدپور^{۱*} - محمود کلباسی^۲ - مجید افیونی^۳ - حسین شریعتمداری^۴

تاریخ دریافت: ۸۸/۶/۳۰

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۲/۲

چکیده

یکی از مهمترین عوامل مؤثر بر زیست فراهمی و سرنوشت فلزات سنگین در خاک های مناطق خشک و نیمه خشک، سیدروفورهای ترشح شده از ریشه گیاه و میکروارگانیسمهای خاک می باشد. این پژوهش به منظور بررسی اثر سیدروفور دسفروکسامین بی (DFO-B) بر جذب سرب (Pb) توسط کانی مونت موریلونایت انجام شد. مطالعات جذب وابسته به pH در محدوده pH بین ۳ تا ۷ و هم دماهای جذب در دو pH ۴/۵ و ۶/۵ انجام گردید. غلظت سرب و سیدروفور بکار رفته در آزمایشات جذب وابسته به pH به ترتیب ۱۰ میلی گرم در لیتر و ۲۵۰ میکرومولار بود. هم دماهای جذب در ۷ غلظت سرب (۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر) در حضور یک غلظت سیدروفور (۲۵۰ میکرومولار) و بدون حضور سیدروفور در دو pH ۴/۵ و ۶/۵ انجام گردید. نتایج مطالعات جذب وابسته به pH نشان داد که سیدروفور باعث افزایش مقدار جذب سرب بر روی کانی مونت موریلونایت به ویژه در pH های بالاتر از ۵ گردید. هم دماهای جذب سرب در pH=۴/۵ تحت تأثیر سیدروفور قرار نگرفتند اما سیدروفور تأثیر معنی داری بر شکل هم دما و مقدار سرب جذب شده به روی کانی مورد مطالعه در pH=۶/۵ داشت. مدل فروندلیخ جذب را در تمامی سیستم های مورد مطالعه به خوبی توصیف کرد. مقادیر ضریب K_F مدل فروندلیخ به ترتیب ۴/۸ و ۱۹۶/۵ و ضریب n این مدل به ترتیب ۰/۸ و ۲/۱ در حضور و غیاب سیدروفور برای هم دماهای بدست آمده در pH=۶/۵ بود که نشان دهنده تمایل شدید سرب برای جذب بر روی سطوح مونت موریلونایت در حضور سیدروفور می باشد.

واژه های کلیدی: سرب، سیدروفور، جذب، مونت موریلونایت

مقدمه

کشاورزی مهم هم چون گندم، جو و برنج می باشند (۲۰). تولید و ترشح سیدروفورها توسط گیاهان به صورت روزانه بوده به طوری که در اواسط روز به حداکثر مقدار خود می رسد. غلظتهای متفاوتی از سیدروفور در محلول خاک گزارش شده است. به عنوان مثال، پاول و همکاران (۱۴) غلظت سیدروفور هیدروکسامات را در محلول خاک های طبیعی^{۱-۱۰} -^{۷-۱۰} مولار گزارش کرده اند، در حالیکه بوسیر و همکاران (۱) غلظت ۲۴۰ میکرو مول در کیلوگرم خاک را اندازه گیری کرده اند.

این ترکیبات علاوه بر آهن با برخی از فلزات سنگین همچون کادمیم، سرب، آلومینیم، روی و کالیوم ترکیب شده به طوری که ثابت پایداری برخی کمپلکسهای سیدروفور-فلزسنگین حتی از ترکیب آهن-سیدروفور نیز بیشتر می باشد (۸ و ۱۱). توانایی تشکیل کمپلکسهای سیدروفور-فلزات سنگین بر زیست فراهمی عناصر سنگین و حرکت آنها در خاک اثر می گذارد. هم چنین گزارش شده است که برخی از گیاهان تحت استرس فلزات سنگین در خاک سیدروفور از ریشه خود ترشح می کنند (۱۱ و ۲۰). کمپلکس سیدروفور-فلز سنگین بسته به نوع سیدروفور، فلز سنگین و pH ریزوسفر ممکن است دارای بار مثبت، منفی و یا بدون بار باشد که به نوبه خود باعث افزایش یا

زیست فراهمی، سمیت و تحرک فلزات سنگین در خاکها تحت تأثیر فاکتورهای مختلفی قرار می گیرد. یکی از مهمترین فاکتورهای مؤثر بر سرنوشت فلزات سنگین در خاک، توانایی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی موجود در خاک به ویژه در محیط ریشه گیاه (ریزوسفر) می باشد (۱۷ و ۱۸)، یکی از مهمترین لیگاندهای آلی خاکهای مناطق خشک و نیمه خشک سیدروفورها هستند. سیدروفورها لیگاند های آلی با وزن مولکولی کم هستند که در شرایط کمبود آهن به وسیله میکرو ارگانیسمهای خاک و ریشه برخی از گیاهان ترشح شده تا با کلات کردن آهن محلول خاک قابلیت جذب آن را افزایش دهند (۲۰).

اغلب قارچ ها توانایی تولید سیدروفور را دارند (۲۰). در بین باکتری ها این توانایی به باکتری های هوازی و نیمه هوازی اختیاری محدود می شود. تاکنون ترشح سیدروفور در گیاهان فقط در گونه های گرامینه (گراس ها) مشاهده شده است که شامل گونه های

۱- دانشجوی دکتری خاکشناسی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(*) نویسنده مسئول: Email: mohsen_hmidpour@yahoo.com

۲، ۳ و ۴- استادان خاکشناسی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تحرک عناصر غذایی و فلزات سنگین در خاک بکار می روند. شکل و پارامترهای یک همدمای می تواند اطلاعات مفیدی در مورد نوع و شدت برهمکنش جذب کننده و جذب شونده در اختیار ما قرار دهد (۱۷). معادلات متعددی جهت بیان ریاضی رابطه بین مقدار جذب یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول در حالت تعادل مورد استفاده قرار گرفته است که معروف ترین آنها معادله های لانگمویر و فروندلیخ می باشند. در این تحقیق به دلیل اینکه مدل لانگمویر برآزش خوبی بر دادهای جذب سرب نداشت و هم چنین هدف از این تحقیق بدست آوردن حداکثر جذب نبود لذا داده های مدل لانگمویر ارائه نگردید. بنابراین علاوه بر مدل فروندلیخ از مدل کوبله-کورینگان که ترکیبی از مدل های لانگمویر و فروندلیخ می باشد نیز استفاده شد.

معادله فروندلیخ

شکل کلی معادله تجربی فروندلیخ عبارت است از (۳):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1)$$

که در آن q_e مقدار سرب جذب شده (mg g^{-1})، C_e غلظت سرب در حال تعادل (mg L^{-1}) و K_F و n ضرایب مدل می باشند. معادله فروندلیخ دارای پایه نظری نبوده و ثابت های آن معمولاً دارای مفهوم فیزیکی نیستند. با این حال، ثابت K_F را می توان یک شاخص کمیت در ارتباط با ظرفیت جذب دانست زیرا براساس این معادله هنگامی که غلظت جذب شونده در محلول تعادلی واحد باشد $K_F = q$ خواهد بود. ثابت n نیز معیاری از انحناى معادله برآزش یافته بوده و در برخی منابع به عنوان شاخص شدت جذب شناخته می شود (۲ و ۱۷). به عقیده اسینگتون (۲) n می تواند میزان ناهمگنی سطح جذب کننده را نشان دهد به طوری که هرچه n به سمت صفر میل نماید ناهمگنی و تنوع مکان های جذب افزایش یافته و با نزدیک شدن n به سمت یک سطح جذب کننده همگن تر خواهد شد. چنانچه $n = 1$ باشد معادله فروندلیخ به همدمای خطی تبدیل شده که شیب آن برابر با ضریب توزیع (K_d) بوده و نشان دهنده مکان های جذب کاملاً مشابه بر روی سطح است.

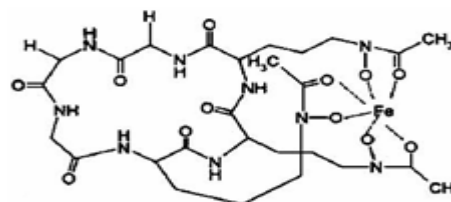
معادله کوبله-کورینگان

این مدل سه پارامتری ترکیبی از مدل های لانگمویر و فروندلیخ می باشد (۷).

$$q_e = \frac{A C_e^\beta}{1 + B C_e^\beta} \quad (2)$$

که در آن A و B ضرایب مربوط به شدت جذب می باشند. زمانی که $\beta = 1$ باشد به مدل لانگمویر تبدیل می شود و اگر $\beta < 1$ کوچکتر از

کاهش جذب کمپلکس فلز سنگین - سیدروفور بر روی سطوح کلوئیدها می گردد (۱۶ و ۱۹). گونه های متفاوتی از سیدروفور گزارش شده است که مهمترین نوع آن سیدروفور دسفروکسامین بی (-DFO-B) می باشد. این سیدروفور به عنوان یک لیگاند ۶ دندانه از گروه های سیدروفور هایدروکسامیت با سه گروه عامل هایدروکسامیک اسید (CONHOH) هر یک با دو اتم دهنده الکترون می باشد (۲۰). شکل ۱ ساختار این نوع سیدروفور را نشان می دهد.



شکل ۱ - ساختار سیدروفور DFO-B

نیوبائتر و همکاران (۱۱) نشان دادند که سیدروفور دسفری اکسامین بی (-DFO-B) جذب کادمیم و روی را بر روی مونت موریلونایت تشدید ولی از جذب این عناصر بر روی کائولینایت جلوگیری می کند. این محققان عقیده دارند که مونت موریلونایت به دلیل داشتن بار منفی زیاد کلات کاتیونی DFO-B-فلزسنگین را جذب می نماید ولی کائولینایت با داشتن بار منفی دائمی اندک تمایل چندانی برای جذب کلات نداشته و سیدروفور بخش عمده فلز سنگین را بصورت محلول حفظ می کند. در تحقیق دیگری نیوبائتر و همکاران (۱۱) نشان دادند که DFO-B جذب مس بر روی کانی فری هایدرایت در محدوده pH ۴ تا ۱۰ را محدود می کند. کریمر و همکاران (۸) نیز گزارش کردند که جذب سرب بر روی گنویت در حضور DFO-B کاهش یافته و در حدود یک سوم سرب جذب شده بر روی این کانی در pH بزرگتر از ۶/۵ به وسیله سیدروفورها متحرک می شود. هینستال و همکاران (۵) نشان دادند که جذب کادمیم بر روی کائولینایت در pH بزرگتر از ۸ بسته به نوع سیدروفور کاهش یافت. سیدروفور نوع aHA، ۵ تا ۲۰ درصد و نوع DFO-B بیش از ۸۰ درصد جذب کادمیم را کاهش دادند. شیروانی و همکاران (۱۶) نیز افزایش جذب کادمیم بر روی دو نوع از کانی های مهم خاک های مناطق خشک و نیمه خشک (سپیولایت و پالیگورسکایت) در حضور سیدروفور را گزارش کردند.

از همدمای جذب برای مطالعه نگهداری عناصر مختلف بر روی خاک و کانی های تشکیل دهنده آن استفاده شده است. همدمای جذب معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می دهند و به عنوان ابزارهایی هستند که در توصیف و پیش بینی میزان جذب و

خارجی آن با استفاده از جذب N_2 بر اساس معادله BET اندازه گیری گردید (۱۵).

مواد شیمیایی مورد استفاده

محلول ذخیره ای سرب (1000 mg L^{-1} in $2\% \text{ vol HNO}_3$)
(Merck, Titrisol) از شرکت Merck، نیترات سدیم و سیدروفور
دی فروکسامین مزیلات ($C_{25}H_{48}N_6O_8$ ، CH_4O_3S) از شرکت
Sigma-Alderich خریداری و در این تحقیق مورد استفاده قرار
گرفتند.

آزمایشات جذب

همه مطالعات جذب وابسته به pH و همدماهای جذب در
الکترولیت زمینه 0.1% مولار $NaNO_3$ و در دمای آزمایشگاه
($25 \pm 2^\circ C$) انجام گرفت. غلظت تعلیق های مونت موریلونایت در کلیه
سیستم های مورد مطالعه ۲ گرم در لیتر بود.

قبل از شروع آزمایشات جذب مقدار معینی از سوسپانسیون رس
به ظروف پلی اتیلنی سانتیفریژ حاوی ۱۰ میلی لیتر الکترولیت زمینه
اضافه گردید به نحوی که غلظت رس ۲ گرم در لیتر حاصل شد. نمونه
های مورد آزمایش به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه نگهداری
شدند تا pH آنها ثابت شود. مقدار pH اولیه تعلیق ها 6.8 ± 0.1 بود.

جذب سرب تابعی از pH

به منظور جلوگیری از رسوب سرب که معمولاً در pH های بالاتر
از ۷ صورت می گیرد، آزمایشات جذب وابسته به pH در محدوده pH
بین ۳ تا ۷ در دو تکرار انجام گردید (pH های مورد مطالعه عبارت
بودند از: ۳، ۴/۱، ۴/۵، ۵/۵، ۶/۲، ۶/۵ و ۷). برای هر pH بکار رفته
یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. به هر یک
از ظروف حاوی سوسپانسیون رس مقدار معینی سرب از محلول ذخیره
ای ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سرب به وسیله پیپتور دستی دیجیتالی
قابل تنظیم افزوده شد به طوری که غلظت اولیه سرب در کلیه
نمونه های این آزمایش ۱۰ میلی گرم در لیتر بود. به دلیل اینکه محلول
سرب اضافه شده اسیدی بوده، برای رسیدن به pH مورد نظر مقادیر
معینی از $NaOH$ 0.3% مولار بر اساس منحنی های تیتراسیون از
قبل تعیین شده به نمونه ها اضافه گردید. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت
به وسیله شیکر تکان داده شدند. بر اساس مطالعه سینتیکی این مدت
زمان برای رسیدن واکنش های جذب سرب به حالت شبه تعادل کافی
بود. بعد از اتمام این مدت، pH نهایی تعلیق ها اندازه گیری و محلول
تعادلی آنها به وسیله سانتیفریژ در شتاب $2000g$ از بخش جامد جدا
گردید. سپس غلظت سرب در کلیه محلولها به وسیله دستگاه جذب
اتمی (مدل پرکین المر ۵۱۰۰) مجهز به کوره گرافیتی دارای سیستم

۱ باشد، نشان دهنده این است که جذب جذب شونده بر روی جذب
کننده کم بوده و این مدل به مدل فروندلیخ تبدیل می شود. اگر BC_e^β
بزرگتر از ۱ باشد نشان دهنده این است که جذب جذب شونده بر روی
جذب کننده زیاد بوده و کمیت جذب شونده در واحد وزن جذب کننده
در حالت تعادل ثابت می باشد (۷).

در اغلب تحقیقات صورت گرفته در مورد جذب فلزات سنگین در
خاک از یک یا چند کانی خاص همچون سپیولایت، پالیگورسکایت،
بتونایت، زئولایت، گنوتایت و یا مونت موریلونایت استفاده شده است
که به آنها کانی مدل می گویند. مشهورترین کانی مورد استفاده
بتونیت و ایومینگ (مونت موریلونایت) می باشد (۱۹). در این تحقیق نیز
از کانی مونت موریلونایت به دلیل خاصیت جذب شدید و خواص
منحصر به فردی مثل ظرفیت الکتریکی و سطح ویژه زیاد و فراوانی
در اکثر خاکها استفاده شده است. با وجود اینکه تحقیقات متعددی در
مورد جذب فلزات سنگین بر روی کانی های سیلیکاتی لایه ای و
اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز انجام پذیرفته،
اطلاعات چندانی درباره اثر سیدروفور بر جذب سرب بر روی مونت-
موریلونایت وجود ندارد. لذا، تحقیق حاضر با اهداف زیر انجام گرفت:

الف- مقایسه جذب Pb بر روی کانی مونت موریلونایت با و بدون
حضور سیدروفور در pH های متفاوت و

ب- بررسی نقش سیدروفور DFOB بر همدماهای جذب Pb بر
روی کانی مذکور و توصیف جذب Pb به وسیله مدل های همدماهای
تعادلی جذب.

مواد و روش ها

جذب کننده

کانی مونت موریلونایت مورد استفاده در این تحقیق از معدن
بتونیت مهرگان واقع در شهرستان انارک استان اصفهان تهیه گردید.
نمونه های کانی توسط آسیاب پودر شده و حذف کربنات ها، مواد آلی
و اکسیدهای آهن مطابق روش کیتریک و هوپ (۶) انجام گردید.
سپس نمونه های رس با یون سدیم اشباع و به صورت سوسپانسیون
ذخیره ای در محلول الکترولیت 0.1% مولار $NaNO_3$ جمع آوری و
در یخچال نگهداری گردیدند. به منظور اطمینان از ماهیت کانی مورد
استفاده در این تحقیق حدود ۲ mL از تعلیق کانی روی یک لام
شیشه ای ریخته و اجازه داده شد تا در دمای محیط خشک گردد.
سپس الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در دامنه $2\theta = 5^\circ - 50^\circ$ به وسیله
دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (Siemens X-Ray
Diffractometer D5000) با لامپ مسی در ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و
شدت جریان ۴۰ میلی آمپر تعیین و پیک های شاخص بدست آمده با
مقادیر گزارش شده در منابع مورد مقایسه قرار گرفت. هم چنین
ظرفیت تبادل کاتیونی کانی به روش استات سدیم و سطح ویژه

نمونه برداری و تزریق خودکار اندازه گیری گردید.

همدماهای جذب

آزمایشات همدماهای جذب در دو pH، ۴/۵ و ۶/۵ انجام گرفت. بدین منظور مقادیر معینی سرب از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر سرب به ظروف پلی اتیلنی سانتریفوژ حاوی ۱۰ میلی لیتر سوسپانسیون رس (۲ گرم در لیتر) اضافه گردید به طوری که غلظت اولیه سرب از ۱/۵ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر متغیر بود (غلظت‌های بکار رفته عبارت بودند از: ۱/۵، ۳/۵، ۴/۵، ۶، ۷/۵ و ۱۰ میلی گرم در لیتر با دو تکرار). برای هر سطح غلظت سرب بکار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. مشابه با آزمایش جذب وابسته به pH مقادیر معینی از محلول (۰/۰۳ مولار NaOH) به نمونه‌ها اضافه گردید تا pH نهایی نمونه‌ها در ۴/۵ یا ۶/۵ ثابت بماند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به وسیله شیکر تکان داده شدند. سپس pH نهایی تعلیق‌ها اندازه گیری و محلول تعادلی آنها به وسیله سانتریفوژ در شتاب ۲۰۰۰g به مدت ۲۰ دقیقه از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت سرب در کلیه محلولها به وسیله دستگاه جذب اتمی با کوره گرافیتی اندازه گیری گردید.

اثر سیدروفور بر جذب سرب

به منظور بررسی اثر سیدروفور بر جذب سرب کلیه آزمایشات بند ۱-۳-۲ و ۲-۳-۲ در حضور سیدروفور DFO-B نیز انجام گرفت. بدین صورت که مقادیر معینی از محلول ذخیره ای DFO-B یک مولار به نمونه‌ها اضافه گردید به طوری که غلظت لیگاند در همه نمونه‌ها ۲۵۰ میکرو مولار بود. انتخاب این غلظت بر اساس حداکثر میزان جذب سیدروفور بر روی کانی مونت‌موریلونایت بر اساس همدماهای جذب سیدروفور بود (۱۱).

محاسبات

میزان (q_e) سرب جذب شده (بر حسب $mg\ g^{-1}$) به وسیله کانی مونت‌موریلونایت در هر نمونه با توجه به غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (3)$$

که در آن، C_i و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب، V حجم سوسپانسیون و M جرم رس در تعلیق‌های مورد مطالعه می‌باشند. گونه بندی سرب در محلول تعادلی به وسیله نرم افزار Phreeqc بررسی گردید (۱۳).

تحلیل آماری

به منظور ارزیابی اثر لیگاند بر مقادیر جذب سرب بر روی کانی

مونت‌موریلونایت مقایسه میانگین نمونه‌های جفت شده در سطوح مختلف pH در حضور و عدم حضور لیگاند انجام گرفت. برازش مدل‌های فروندلیخ و کوبله-کوریگان با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی به کمک نرم افزار Curve Expert انجام و مقایسه مدل‌ها در توصیف داده‌های جذب بر اساس ضرایب تبیین (r^2) و خطای استاندارد برآورد (SSE) صورت گرفت.

نتایج و بحث

کانی مورد مطالعه

کانی مونت‌موریلونایت مورد استفاده در این تحقیق دارای ظرفیت تبادل کاتیونی $76\ cmol(+) kg^{-1}$ و سطح ویژه خارجی $28\ m^2\ g^{-1}$ بود. سطح ویژه کل این کانی به روش EGME، $413\ m^2\ g^{-1}$ گزارش شده است (۱۲). وجود پیک قوی در $2/8$ آنگستروم در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کانی نشان دهنده حضور مونت‌موریلونایت در نمونه بود (۱۰). (الگوی پرتو ایکس نشان داده نشده است)

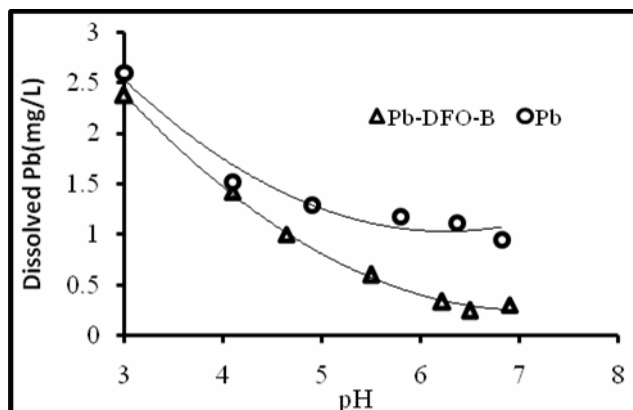
جذب سرب وابسته به pH

مقایسه میانگین‌های غلظت سرب تعادلی در حضور و غیبت سیدروفور در pH‌های مختلف تعلیق‌های کانی مونت‌موریلونایت در جدول ۱ ارائه گردیده است. نتایج حاصل حاکی از معنی دار بودن اثر سیدروفور بر میزان جذب سرب بر روی کانی مذکور می‌باشد. شکل ۲ اثر pH نهایی تعلیق‌ها را بر غلظت سرب در محلولهای تعادلی پس از جذب روی کانی مونت‌موریلونایت در حضور و غیبت سیدروفور نشان می‌دهد. با افزایش pH غلظت سرب محلول در تعادل با فاز جامد در هر دو سیستم کاهش و به عبارتی میزان سرب جذب شده توسط کانی افزایش یافت. میزان جذب سرب در pH‌های اسیدی به دلیل فراوانی پروتون و رقابت آن با سرب برای جذب بروی سطوح رس کم است اما با افزایش pH به دلیل کمتر شدن رقابت پروتون با سرب و افزایش بار منفی وابسته به pH کانی، میزان سرب جذب شده توسط کانی افزایش و در نتیجه غلظت سرب موجود در محلول تعادلی کاهش می‌یابد. سیدروفور غلظت سرب محلول در حال تعادل با کانی و در نتیجه میزان جذب سرب توسط کانی را در تمامی pH‌های مورد مطالعه نسبت به سیستم‌های بدون سیدروفور تحت تأثیر قرار داد. با افزایش pH تعلیق‌ها، سیدروفور غلظت سرب محلول در تعادل با کانی را کاهش و به عبارتی میزان سرب جذب شده توسط کانی را افزایش داد. هر چند که این کاهش غلظت سرب تعادلی در تمامی محدوده pH مورد مطالعه مشاهده گردید، اما در pH‌های بالاتر از ۴ سیدروفور باعث کاهش چشمگیری در غلظت سرب محلول در تعادل با کانی شد.

جدول ۱- مقایسه میانگین‌های غلظت سرب تعادلی (میلی گرم در لیتر) در pH های مختلف سوسپانسیون های کانی

تیمار	pH	۳	۴/۱	۴/۹	۵/۵	۶/۲	۶/۵	۷
سرب		۲/۶ ^a	۱/۵۳ ^a	۱/۳۹ ^a	۱/۱۸ ^a	۱/۱۱ ^a	۰/۹۵ ^a	۰/۵۴ ^a
سرب-سیدروفور		۲/۳۷ ^b	۱/۴ ^b	۰/۹۹ ^b	۰/۶ ^b	۰/۳۳ ^b	۰/۲۴ ^b	۰/۲۹ ^b

میانگین‌هایی که در هر ستون دارای حروف کوچک غیر مشترک می‌باشند از لحاظ آماری (در سطح ۱ درصد) دارای اختلاف می‌باشند.



شکل ۲- اثر pH و سیدروفور DFO-B بر غلظت سرب در محلول های تعادلی

کمپلکس سرب - سیدروفور تشکیل نمی شود. 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 (۱۱).



که در این معادله X⁻ نشان دهنده مکانهای تبادل می‌باشد. لیگاندهای آلی ممکن است از طریق تغییر خصوصیات الکترواستاتیک سطح جذب کننده و تشکیل کمپلکس‌های سه‌گانه فلز-لیگاند-سطح و یا رسوب سطحی، جذب یون فلزی بر روی سطح کانی‌ها را افزایش دهند. بنابراین افزایش جذب سرب در حضور سیدروفور این گونه قابل توجیه است که برخی از مولکول‌های آلی بزرگ مانند سیدروفور به دلیل داشتن مکان‌های جذبی متعدد دارای جذب شدید در سطح کانی بوده و سطح زیادی از کلویید را پوشش می‌دهند. این لیگاندها با سطح کانی پیوند برقرار کرده و ضمن کاهش نیروهای دافعه (Repulsive forces) می‌توانند با چند دندانه فلز سرب موجود در محلول را کلات کرده و در نتیجه باعث افزایش جذب آن بر روی کانی شوند (۵ و ۱۱).

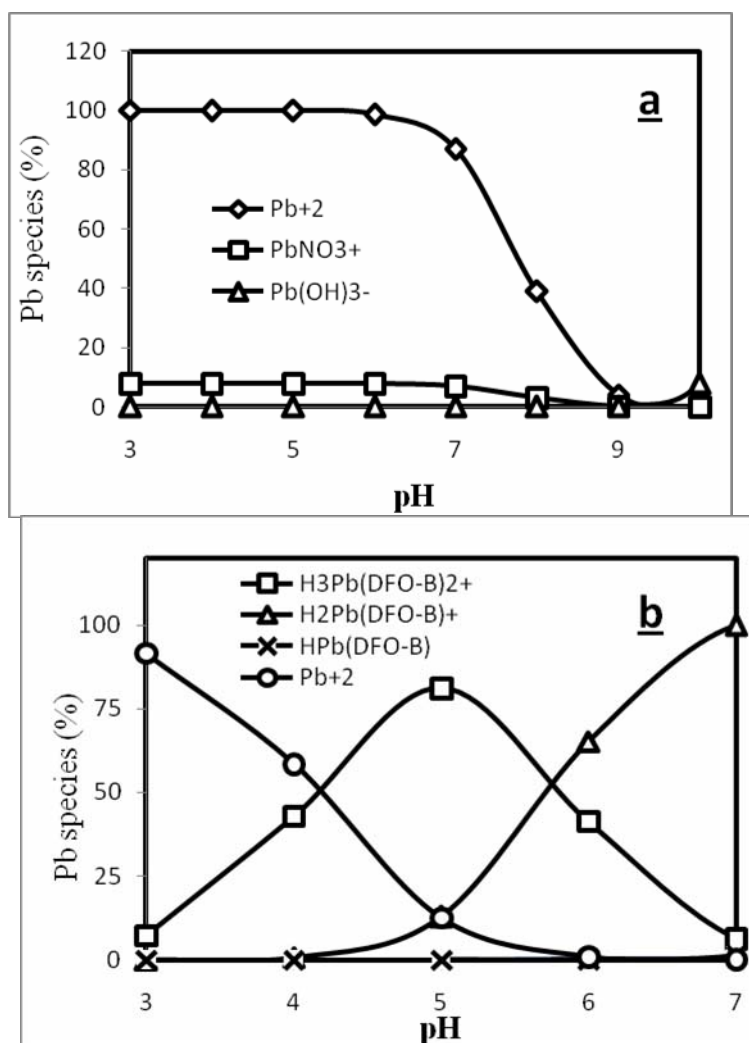
به منظور تفسیر اثر سیدروفور بر جذب سرب از نتایج محاسبات تفکیک گونه‌ها (Speciation) به وسیله نرم افزار Phreeqc استفاده شد. شکل ۳ گونه‌های سرب موجود در محلول‌های در حال تعادل در حضور و غیاب سیدروفور را نشان می‌دهد. در غیاب سیدروفور گونه Pb²⁺ فراوانترین گونه سرب تا pH=۷ می‌باشد، اما در حضور سیدروفور علاوه بر گونه Pb²⁺ گونه‌های H₂Pb(DFO-B)⁺، HPb(DFO-B) و H₃Pb(DFO-B)²⁺ 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 H₃Pb(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 H₂Pb(DFO-B)⁺ و H₃Pb(DFO-B)²⁺ مهمترین گونه‌های سرب موجود در محلول می‌باشند. به دلیل تمایل جذبی شدید این گونه‌ها به سطوح دارای بار منفی (۸، ۱۱ و ۱۶) جذب سرب توسط کانی افزایش می‌یابد. احتمال رسوب سرب در این محدوده pH کم می‌باشد، زیرا فرآیند رسوب فلزات سنگین معمولاً کندتر از فرآیندهای جذب شیمیایی آنها بر روی اجزای خاک بوده (۲ و ۱۷) و غلظت سرب بکار رفته نیز کم است. مطالعات انجام گرفته توسط میشرا و همکاران (۹) نشان داد که در pH کمتر از ۳ معمولاً

می‌شود سیدروفور اثر چندانی بر شکل همدمای و میزان یون جذب شده در $\text{pH}=4/5$ در مقایسه با سیستم های بدون سیدروفور نداشته ولی اثر چشمگیری بر شکل همدمای و میزان سرب جذب شده در $\text{pH}=6/5$ داشت. مطابق تقسیم بندی گیلز (۴) همدمای جذب سرب در حضور و غیاب سیدروفور به ترتیب در کلاس H و L از نظر نوع شکل در $\text{pH}=6/5$ قرار می‌گیرند. همدمای کلاس H بیانگر تمایل بسیار شدید جذب شونده به سطوح جذب کننده می‌باشد (۲). در حالی که همدمای کلاس L که معمول ترین نوع ایزوترم در شیمی خاک است (۲ و ۱۷)، نشان دهنده تمایل نسبتاً شدید اجزاء جذب شونده به سطوح جذب کننده در پوشش های کم جذب شونده می‌باشد و با افزایش پوشش سطح تمایل جذب شونده به سطوح جذب کننده کم می‌شود.

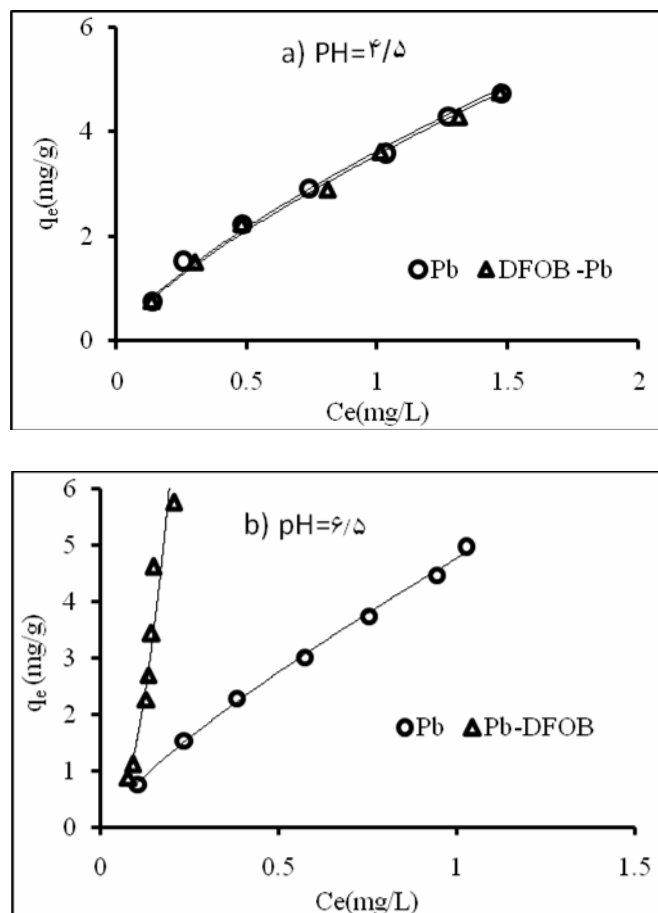
کریمر و همکاران (۸) افزایش جذب یون های فلزی به وسیله کانی گنویت در حضور سیدروفور DFO-B را به تشکیل کمپلکس سه گانه سطحی و جذب الکترواستاتیک لیگاند باردار مربوط دانسته‌اند. مطالعات هپینستال و همکاران (۵) نیز تایید کننده نتایج این تحقیق بود و نشان دادند که اثر سیدروفور بر جذب فلزات سنگین بر روی کاتولینایت بستگی به pH محلول دارد به طوری که سیدروفور DFO-B جذب سرب بوسیله این کانی در محدوده pH ۴ تا ۷ را افزایش داد.

همدمای جذب سرب

شکل ۴ همدمای جذب سرب را در دو pH ۴/۵ و ۶/۵ در حضور و غیاب سیدروفور نشان می‌دهند. همان طور که مشاهده



شکل ۳- گونه بندی Pb به عنوان تابعی از pH در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم حاوی (a) سرب (۱۰ میلی گرم در لیتر) (b) سرب (۱۰ میلی گرم در لیتر) و سیدروفور DFO-B (۲۵۰ میکرو مولار)



شکل ۴- همدماهای جذب سرب در حضور و غیاب سیدروفور به همراه مدل فروندلیخ برازش یافته بر آنها (a) $pH=4.5$ و (b) $pH=6.5$

ضرایب در حضور و غیاب سیدروفور مشاهده شد. مقادیر ضریب K_F به ترتیب $4/8$ و $196/5$ و ضریب n به ترتیب $0/8$ و $2/1$ در حضور و عدم حضور سیدروفور بود که نشان دهنده تمایل شدید سرب برای جذب بر روی سطوح مونت موریلونایت در حضور سیدروفور می باشد. ضریب K_F همدماهای فروندلیخ با افزایش pH از $4/5$ به $6/5$ در هر دو سیستم افزایش یافت. ولی این افزایش در حضور سیدروفور چشمگیرتر بود. به طوری که در سیستم‌های بدون سیدروفور با افزایش دو واحدی pH مقدار این ضریب از $3/63 \text{ L g}^{-1}$ به $4/77 \text{ L g}^{-1}$ افزایش یافت، در حالیکه در سیستم‌های حاوی سیدروفور مقدار آن از $3/56 \text{ L g}^{-1}$ برای همدمای ترسیم شده در $pH=4/5$ به $196/5 \text{ L g}^{-1}$ برای همدمای ترسیم شده در $pH=6/5$ افزایش یافت.

مدل کوبله- کوریگان نیز به خوبی جذب سرب بوسیله مونت- موریلونایت را در حضور و غیاب سیدروفور بیان کرد. ضریب A این مدل شاخصی از شدت جذب عنصر توسط جذب شونده است. مقدار این ضریب در حضور و عدم حضور سیدروفور به ترتیب $285/9$ و $3/9$ برای همدماهای بدست آمده در $pH=6/5$ بود (جدول ۲) که تأیید

همدماهای جذب غیر خطی (زمانی که ضریب n معادله فروندلیخ کوچکتر از ۱ باشد) نشان دهنده کاهش میزان جذب با افزایش غلظت سرب محلول می‌باشند (۱۷). این وضعیت در تمامی سیستم‌های مورد مطالعه به جز سیستم سیدروفور- سرب در $pH=6/5$ مشاهده شدند. این نوع همدمای غیر خطی را به جذب یک گونه روی سطوح دارای مکانهای جذبی با انرژی‌های جذبی مختلف مربوط دانسته‌اند (۱۷). ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطای استاندارد حاصل از برازش مدل‌های فروندلیخ و کوبله- کوریگان بر داده‌های جذب در جدول ۲ ارائه گردیده است. به طور کلی مدل فروندلیخ بهترین برازش را بر همه داده‌های جذب سرب در حضور و غیاب سیدروفور در هر دو pH مورد مطالعه داشت (بیشترین مقادیر R^2 و کمترین مقادیر SSE). ضرایب K_F و n مدل فروندلیخ به ترتیب شاخصی از ظرفیت جذب و شدت جذب معرفی گردیده‌اند (۱۵). هر چه این ضرایب بیشتر باشند میزان شدت جذب فلز مورد نظر توسط کانی بیشتر خواهد بود. تفاوت چندانیتی بین K_F و n سیستم بدون سیدروفور و دارای سیدروفور برای همدماهای مربوط به $pH=4/5$ مشاهده نشد. درحالی که برای همدماهای ترسیم شده در $pH=6/5$ تفاوت چشمگیری بین این

غالب مونت موریلونایت به ویژه در pH های حدود خنثی می شود.

کننده شدت بیشتر جذب سرب در حضور سیدروفور بوسیله کانی مونت موریلونایت می باشد.

قدردانی

کلیه آزمایشات این تحقیق با حمایت های مالی و امکانات دستگاهی گروه شیمی خاک دانشگاه کپنهاک دانمارک صورت گرفت، لذا بدین وسیله نگارندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از اساتید این گروه به ویژه دکتر هانس کریستیان هانسن ابراز می نمایند.

نتیجه گیری کلی

به طور کلی بر اساس آزمایشات این تحقیق می توان گفت که سیدروفور باعث افزایش جذب سرب بر روی کانی مونت موریلونایت و در نتیجه کاهش زیست قراهمی این عنصر در خاک های با رس

جدول ۲- ثابت ها، ضرایب تبیین (r^2) و خطای استاندارد برآورد (SSE) حاصل از برازش همدماهای جذبی فروندلیخ و کوبله- کوریگان بر داده های

مدل	pH= ۴/۵		pH= ۶/۵	
	سرب	سرب-سیدروفور	سرب	سرب-سیدروفور
فروندلیخ				
$K_F (L g^{-1})$	۳/۶۳	۳/۵۶	۴/۷۷	۱۹۶/۵
$n (mg^{(1-n)} g^{-1} L^n)$	-۰/۷۳	-۰/۷۵	-۰/۷۹	۲/۱۴
r^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۵
SSE	-۰/۰۱	-۰/۰۰۹	-۰/۰۰۵	-۰/۳۸
کوبله- کوریگان				
$A (mg^{1-\beta} g^{-1} L^\beta)$	۳/۸۵	۳/۴۴	۲۸۵/۹	۳/۹۱
$B (L^\beta mg^{-\beta})$	-۰/۰۲	-۰/۰۶۷	۱۶/۳۱	-۰/۱۸
β	-۰/۷۳	-۰/۷۱	۲/۲	۰/۷
r^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۶
SSE	-۰/۱۱۶	-۰/۱۲۱	-۰/۰۸	-۰/۶۲

منابع

- Bossier P., and Verstraete W. 1986. Ecology of Arthrobacter JG-9-detectable hydroxamate siderophores in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 18: 487-492.
- Essington M.E. (2004). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Freundlich, H.M.F.(1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-470.
- Giles C.H., Smith D., and Huitson A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47: 755-765.
- Hepinstall S.E., Turner B.F., and Maurice P.A. 2005. Effects of siderophores on Pb and Cd adsorption to kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 53: 557-563.
- Kittrick J.A., and Hope E.W.1963. A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis. *Soil Science*, 96: 312-325.
- Koble R.A., and Corrigan T.E. 1952. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Indian Engineering Chemistry*, 44: 383-387.
- Kraemer S.M., Cheah S.F., Zap R., Xu J., Raymond K., and Sposito G. 1999. Effects of hydroxamate siderophores on Fe release and Pb (II) adsorption by goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 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. *Environmental Science and Technology*, 43: 94-100.
- Moore D.M., and Reynolds Jr, R.C. 1989. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford Univ. Press, New York.
- Neubauer U., Nowack B., Furrer G., and Schulin R. 2000. Heavy metal sorption on clay minerals affected by the siderophore desferrioxamine B. *Environmental Science and Technology*, 34: 2749-2755.
- Ouhadi V.R., Yong R.N., and Sedighi M.(2006). Influence of heavy metal contaminants at variable pH regimes on rheological behaviour of bentonite. *Applied Clay Science*, 32: 217-231.

- 13- Parkhurst D.L., and Appelo C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- 14- Powell P.E., Szaniszlo P.J., Cline G.R., and Reid C.P.P. 1982. Hydroxamate siderophores in the iron nutrition of plants. *Journal of Plant Nutrition*, 5: 653–673.
- 15- Rhoads J.W.1986. In: C. A. Page (Ed.), *Methods of Soil Analysis Part 2*. ASA, Madison, WI. pp. 149–158.
- 16- 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. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects*, 287: 182–190.
- 17- Sparks D.L. 2003. *Environmental soil chemistry*. Academic Press.
- 18- Sparks D.L. 2005. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements*, 1: 193-197.
- 19- Strawn D.G., and Sparks D.L.1999. The Use of XAFS to Distinguish between Inner- and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216: 257–269.
- 20- Varma A., and Chincholkar S. 2007. *Microbial Siderophores*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Effect of Desferrioxamine-B(DFO-B) Siderophore on Lead (Pb) Sorption by Montmorillonite

M. Hamidpour^{1*} - M. Kalbasi² - M. Afyuni³ - H. Shariatmadari⁴

Abstract

Siderophores are of important factors influencing bioavailability and fate of heavy metals in the arid and semi-arid soils. They are low molecular weight organic ligands excreted by aerobic soil microorganisms and some plants roots to acquire Fe. Siderophores may also complex other metals such as Pb. The main objective of this study was to investigate the effects of DFOB-siderophore on sorption of Pb on montmorillonite. The sorption of Pb on montmorillonite was studied as a function of pH (sorption envelopes) and as a function of Pb concentration (sorption isotherms) in the presence of siderophore using a 24-h batch equilibration experiment. The results of sorption envelopes showed that the siderophore increased sorption of Pb onto montmorillonite in all solution pH, specially at $\text{pH} \geq 5$. The results of equilibrium test (isotherms) revealed that removal of Pb from solution was not affected by siderophore at $\text{pH}=4.5$, while the siderophore strongly influenced the isotherm shape and increased Pb sorption onto montmorillonite at $\text{pH}=6.5$. The equilibrium data is best described by a Freundlich isotherm, in which the values obtained for the K_F constant were 4.8 and 196.5 and for n constant were 0.8 and 2.1 in the absence and presence of the siderophore, respectively. These values are indication of high sorption affinity of Pb on montmorillonite in the presence of the siderophore.

Keywords: Lead, Siderophore, Sorption, Montmorillonite

1- PhD student of Soil Science, Isfahan University of Technology
(*- Corresponding author Email: mohsen_hmidpour@yahoo.com)
2,3,4- Professor of Soil science, Isfahan University of Technology