اثرکادمیم و سرب بر جذب سیدروفور تری هیدروکسامات (دسفرال) روی کانی مونت-موریلونیت

محسن حمیدپور[1]، محسن سلیمانی[2]، علی عباسپور[3]، حمیدرضا روستا[4]
1- **استادیار علوم خاک گروه علوم خاک دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان**
2- **استادیار علوم خاک گروه علوم خاک دانشگاه گیلان**
3- **استادیار علوم خاک گروه علوم خاک دانشگاه صنعتی شاهرود**
4- **استادیار علوم باغبانی گروه علوم باغبانی دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان**

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده: (mohsen_hamidpour@yahoo.com)

چکیده

عناصر سنگین یکی از عوامل موثر بر سرنوشت سیدروفور در خاک های مناطق خشک و نیمه خشک می‌باشند. این پژوهش به منظور بررسی اثر کادمیم و سرب بر جذب سیدروفور دسفروکسامین به وسیله کانی مونت‌موریلونیت انجام شد. مطالعات جذب وابسته به pH در محدوده pH بین 3 تا 7 انجام گردید. غلظت کادمیم، سرب و سیدروفور بکار رفته در آزمایشات جذب وابسته به pH به ترتیب 1، 10 میلی‌گرم در لیتر و 250 میکرومولار بود. نتایج مطالعات جذب وابسته به pH نشان داد که کادمیم و سرب باعث افزایش مقدار جذب سیدروفور به وسیله کانی مونت موریلونایت گردیدند.

کلمات کلیدی: سرب، سیدروفور،کادمیم، مونت موریلونیت

مقدمه

سیدروفورها لیگاندهای آلی با وزن مولکولی کم هستند که در شرایط کمبود آهن به وسیله ریزجانداران خاک و ریشه برخی از گیاهان ترشح شده تا با کلات کردن آهن محلول خاک، قابلیت جذب آن را افزایش دهند. اغلب باکتری های هوازی و نیمه هوازی و قارچ ها توانایی تولید سیدروفور را دارند (Varma and Chincholkar, 2007). تاکنون ترشح سیدروفور در گیاهان فقط در گونه های گرامینه (گراس ها) مشاهده شده است که شامل گونه های زراعی مهم هم مانند گندم، جو و برنج می‌باشند. غلظتهای متفاوتی از سیدروفور در محلول خاک گزارش شده است. این ترکیبات علاوه بر آهن با برخی از فلزات سنگین همچون کادمیم، سرب و روی نیز تشکیل کمپلکس می دهند (Mishra et al., 2009). گزارش شده است که برخی از گیاهان تحت تنش فلزات سنگین در خاک، سیدروفور از ریشه خود ترشح می کنند. توانایی تشکیل کمپلکسهای سیدروفور- فلزات سنگین بر فعالیت سیدروفور در محلول خاک، زیست فراهمی آهن محلول و عناصر سنگین و حرکت آنها در خاک اثر می گذارد (حمیدپور وهمکاران، 1389). کمپلکس سیدروفور- فلز سنگین بسته به نوع سیدروفور و فلز سنگین و نیز پ هاش ریزوسفر ممکن است دارای بار مثبت، منفی و یا بدون بار باشد که به نوبه خود باعث افزایش یا کاهش جذب کمپلکس فلز سنگین - سیدروفور بر روی سطوح کلوئیدها می‌گردد (Neubauer et al., 2000). در این تحقیق از کانی مونت‌موریلونیت طبیعی 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. تحقیق حاضر با اهداف زیر انجام گرفت:

(1)- بررسی نقش سرب و کادمیم بر جذب سیدروفور تری هیدروکسامات (دسفرال) به وسیله کانی مونت‌موریلونیت و
(2)- مدلسازی جذب سیدروفور روی کانی بوسیله مدل کمپلکسه شدن سطحی و تبادل کاتیونی با استفاده از کد کامپیوتری Phreeqc

مواد و روش ها

آزمایشات جذب

کانی مونت‌موریلونیت مورد استفاده در این تحقیق از شرکت باریت پلات ایران تهیه گردید. نمونه های کانی توسط آسیاب پودر شده و کربنات ها، مواد آلی و اکسیدهای آهن مطابق روش کیتریک و هوپ حذف شدند. سپس نمونه های رس با یون سدیم اشباع و به صورت سوسپانسیون ذخیره¬ای یخچال نگهداری گردید. تمامی آزمایشات جذب با استفاده از تکنیک پیمانه ای در الکترولیت زمینه0/01 مولار $NaNO_3$ و در دمای آزمایشگاه ($25\pm2^{\circ}C$) و با دو تکرار انجام گرفت. غلظت تعلیق‌های مونت موریلونیت در کلیه سیستم های مورد مطالعه 2 گرم در لیتر بود. قبل از شروع آزمایشات جذب مقدار معینی از سوسپانسیون رس به ظروف پلی اتیلنی سانتریفوژ حاوی 10 میلی لیتر الکترولیت زمینه اضافه گردید به نحوی که غظت رس 2 گرم در لیتر حاصل شد. مقدار pH اولیه تعلیق‌ها 6/8±0/1 بود.

الف- همدمای جذب سیدروفور

مقادیر معینی لیگاند از محلول ذخیره‌ای به ظروف پلی اتیلنی سانتریفوژ حاوی 10 میلی لیتر سوسپانسیون رس (2 گرم در لیتر) اضافه گردید به طوری‌که غلظت اولیه سیدروفور از 25 تا 300 میکرومولار متغیر بود . برای هر سطح غلظت بکار رفته یک نمونه شاهد (بدون حضور کانی) نیز در نظر گرفته شد. نمونه ها به مدت 24 ساعت به وسیله شیکر تکان داده شدند. سپس pH نهایی تعلیق ها اندازه گیری و محلول تعادلی آنها به وسیله سانتریفوژ در شتاب 20000g به مدت 20 دقیقه از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت سیدروفور در کلیه محلولها به روش کملپکس کردن با آهن (Kraemer et al., 1999) به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 439 نانومتر اندازه گیری گردید.

ب- جذب وابسته به pH سیدروفور و اثر سرب و کادمیم بر جذب لیگاند روی کانی

آزمایشات جذب وابسته به pH سیدروفوردر محدوده pH بین 4 تا 7 در دو تکرار انجام گردید به هریک از ظروف حاوی سوسپانسیون رس مقدار معینی سیدروفور (از محلول ذخیره¬ای 1000 میلی گرم در لیتر) به وسیله پیپتور دستی دیجیتال افزوده شد به طوریکه غلظت اولیه سیدروفور در کلیه نمونه های این آزمایش 250 میکرومولار بود. انتخاب این غلظت بر اساس حداکثر میزان جذب سیدروفور به وسیله کانی مونت‌موریلونیت در همدماهای جذب سیدروفور بود. برای رسیدن به pH مورد نظر مقادیر معینی از NaOH و یا HCl 0/03 مولار بر اساس منحنی های تیتراسیون از قبل تعیین شده، به نمونه ها اضافه گردید. نمونه ها به مدت 24 ساعت به وسیله شیکر تکان داده شدند. بعد از اتمام این مدت، pH نهایی تعلیق‌ها اندازه‌گیری و محلول تعادلی آنها به وسیله سانتریفوژ در شتاب 20000g از بخش جامد جدا گردید. سپس غلظت سیدروفور در کلیه محلولها به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری گردید. به منظور بررسی اثر فلز سنگین بر جذب سیدروفور کلیه آزمایشات بند ب در حضور کادمیم یا سرب نیز انجام گرفت. بدین صورت که مقادیر معینی از محلول ذخیره¬ای کادمیم و سرب به نمونه ها اضافه گردید به طوریکه غلظت کادمیم و سرب به ترتیب 1 و 10 میلی گرم در لیتر بود. مدلسازی جذب و گونه بندی سیدروفور در محلول تعادلی به وسیله نرم افزار PhreeqC بررسی گردید (Parkhurst and Appelo, 1999).

نتایج و بحث

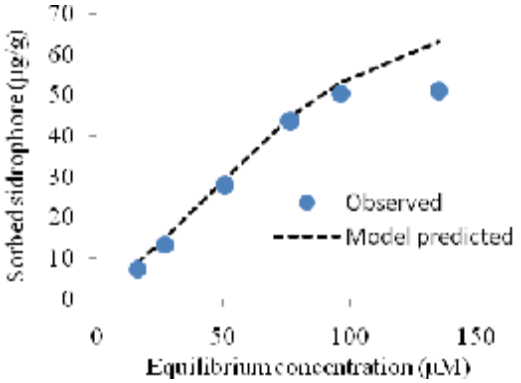
شکل 1 همدمای جذب سیدروفور را بر روی کانی مونت‌موریلونیت نشان می‌دهد. شکل همدماهای جذب این لیگاند به وسیله کانی در کلاس نوع L قرار گرفت. چنین رفتار جذبی را می‌توان ناشی از تمایل زیاد مونت‌موریلونیت به لیگاند در غلظت‌های کم سیدروفور و کاهش این تمایل با افزایش غلظت دانست (Hamidpour et al., 2009). در غلظت اولیه

حدود 250 میکرو مولار، منحنی به حالت یکنواخت یا ثابت رسید. جذب سیدروفور به وسیله کانی مونت موریلونیت می‌تواند به روش‌های زیر صورت گیرد (Neubauer et al., 2000) : الف)- پیوندهیدروژنی بین گروه‌های آمید (N-H) سیدروفور و اکسیژن‌های ورقه‌ای رس و اکسیژن مولکول‌های آب چسبیده به کانی ب)- پیوند گروه‌های C=O هیدروکسامیک به کاتیونهای تبادلی از طریق پل آبی، ج) پیوند گروهای O-H هیدروکسامیک به مولکول‌های کاتیونهای تبادلی هیدراته و د) پیوند گروه‌های NH_2^+ به اکسیژن‌های ورقه‌ای کانی.

برای مدلسازی جذب سیدروفور تری هیدروکسامات (دسفرال) از مدل لایه دوگانه پخشیده توسعه یافته توسط دزومباک و مورل و مدل تبادل کاتیونی گینس-توماس استفاده گردید. برخی از روابط مورد استفاده و ثابت‌های تعادل مختلف در جدول 1 نشان داده شده است. همانطور که در شکل 1(خطوط نقطه چین) مشاهده می‌شود مدل، جذب سیدروفور روی کانی را به جز در بالاترین غلظت مورد استفاده بسیار خوب پیش‌بینی کرده است.

جدول1- برخی از روابط و ثابت‌های تعادل مورد استفاده برای مدلسازی جذب سیدروفور به‌وسیله نرم افزار Phreeqc

	روابط تعادلی	ثابت تعادل
1	$\equiv S^sOH + H^+ \leftrightarrow \equiv SOH_2^+$	K = 4.6
2	$\equiv S^sOH \leftrightarrow \equiv S^sO^- + H^+$	K = −7.9
3	$\equiv S^wOH + H^+ \leftrightarrow \equiv S^wOH_2^+$	K = 4.6
4	$\equiv S^wOH \leftrightarrow \equiv S^wO^- + H^+$	K = −7.9
5	$X^- + L^{3-} + 4H^+ \leftrightarrow \equiv X^-LH_4^-$	K = 41.2



شکل 1 – همدمای جذب سیدروفور روی مونت موریلونیت

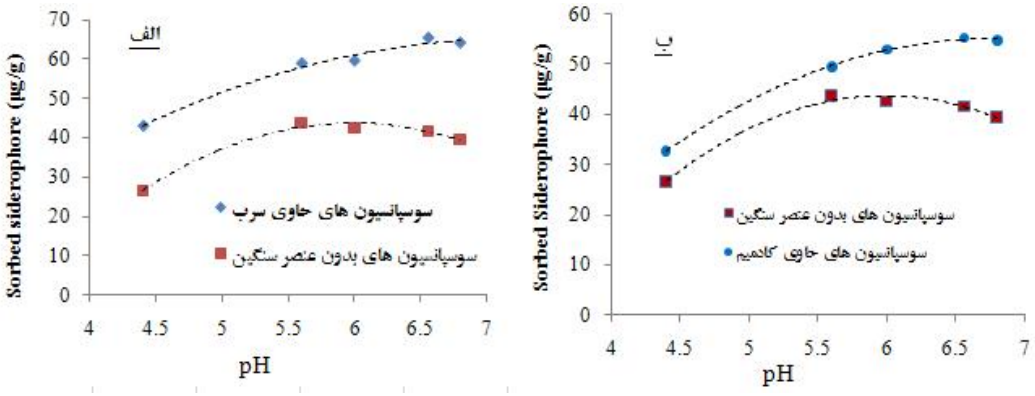
اثر pH بر جذب سیدروفور توسط مونت‌موریلونیت در شکل 2 (الف وب) ارائه شده است. روند جذب سیدروفور در سوسپانسیون‌های بدون کادمیم و سرب از دو بخش متمایز تشکیل شده است. با افزایش pH از 4/5 تا 5/5 مقدار سیدروفور جذب شده توسط کانی افزایش یافت. بخش دوم جذب مربوط به محدوده pH 5/5 تا 7 است که میزان جذب سیدروفور توسط کانی ثابت باقی ماند. درحایکه در سوسپانسیون‌های حاوی سرب و کادمیم، میزان جذب سیدروفور با افزایش پ هاش در تمام محدوده پهاش اعمال شده افزایش یافت.

در pH های اسیدی به دلیل فراوانی پروتون و رقابت آن با سیدروفور برای جذب بر روی سطوح رس، میزان جذب سیدروفور به وسیله کانی کم بود اما با افزایش pH به دلیل کمتر شدن رقابت پروتون با سیدروفور و افزایش بار منفی وابسته به pH کانی، میزان سیدروفور جذب شده به وسیله کانی افزایش یافت. جذب سیدروفور به وسیله کانی در حضور کادمیم و سرب در تمامی pH های مورد مطالعه نسبت به سیستم های بدون عنصر سنگین افزایش یافت.

افزایش جذب سیدروفور در حضور عناصر سنگین کادمیم و سرب روی کانی با تشکیل کمپلکس سه گانه (عنصر سنگین- لیگاند- سطوح تبادلی کانی) با توجه به رابطه زیر قابل توجیه می‌باشد (Hamidpour et al., 2009).

$$LH_2^- + M^{2+} + X^- \leftrightarrow LH_2MX$$

که در این معادله X^- نشان دهنده مکان‌های تبادلی کانی، LH_2^- ، سیدروفور و M^{2+}، کاتیون‌های کادمیم یا سرب می‌باشد.



شکل 2 – اثر کادمیم و سرب بر جذب سیدروفور به وسیله کانی مونت موریلونیت در پ‌هاش‌های مختلف

نتیجه‌گیری

کادمیم و سرب، جذب سیدروفور به وسیله کانی مونت‌موریلونیت رادر تمامی pH های مورد مطالعه افزایش دادند. احتمالا افزایش جذب سیدروفور به وسیله کانی در حضور عناصر سنگین به دلیل تشکیل کمپلکس سه گانه (عنصر سنگین- لیگاند سیدروفور- سطوح تبادلی کانی) می‌باشد.

منابع

حمیدپور م ، کلباسی م، افیونی م و شریعتمداری ح . 1389. اثر سیدروفور دسفروکسامین بی (DFO-B) بر جذب سرب (Pb) بوسیله کانی مونت‌موریلونایت. مجله آب و خاک دانشگاه فردوسی مشهد. جلد 24، شماره 3، مرداد-شهریور 1389، ص453-462.

Hamidpour M., Kalbasi M., Afyuni M., Marcussen H., Holm PE., and Hansen HCB. Effect of DFO-B siderophore on lead sorption by Na-montmorillonite. BioMicroWorld. 2009. [III]International Conference on Environmental , Industrial and Applied Microbiology Lisbon, Portugal, 2-4, December.2009.

Kraemer SM., Cheah SF., Zapf R., Xu J., Raymond KN., and Sposito G. (1999) Effect of hydroxamate siderophores on Fe release and Pb(II) adsorption by goethite. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3003–3008.

Mishra B., Haack EA., Maurice PA., and Bunker BA. 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.

Parkhurst DL., and Appelo CAJ. 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.

Varma A., and Chincholkar S. 2007. Microbial Siderophores. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.