

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

(M.Sc.) پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

گرایش: مهندسی شیمی

عنوان:

حذف فلز Se با استفاده از بیومس *Saccharomyces cerevisiae* و مدلسازی جذب

Co(II)، Cd(II) و Zn(II) با استفاده از *Aspergillus niger* در سیستم ناپیوسته

استاد راهنما:

دکتر حبیب الله یونسی

استاد مشاور:

دکتر سید مجید محمد حسینی

نگارش:

حسین خاکپور

تابستان ۹۰

## سپاسگزاری

ای که بانامت جهان آغاز شد دفتر ما هم به نامت باز شد

دفتری کز نام تو زیور گرفت کار او از عرش بالاتر گرفت

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت ، هر نفسی که فرو می‌رود ممدّ حیات است و چون بر آید مفرّح ذات پس در هر نفسی دو نعمت موجود و بر هر نعمتی شکری واجب .

از دست و زبان که بر آید کز عهده شکرش بدر آید

با یاری جستن از دادآر همیشه برقرار، بر خود لازم می دانم؛ از استاد محترم راهنما جناب آقای دکتر حبیب الله یونسی که با کمک‌های بی‌دریغ خویش در انجام تمامی مراحل پایان نامه اینجانب را هدایت فرمودند نهایت تشکر و قدردانی را به جای آورم. همچنین از جناب آقای دکتر مجید محمّد حسینی استاد محترم مشاور کمال تشکر و امتنان را دارم.

از جناب آقای دکتر سید حسین بدیعی ریاست محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، معاونت و مدیر محترم پژوهشی آقایان دکتر صاحبعلی منافی و مهندس داوود خطیبی سپاسگزارم.

لازم است از اساتید محترم جناب آقای دکتر محمود ترابی انگجی، دکتر حسن زارع‌علی‌آبادی، دکتر محمد حسین غضنفری، دکتر علی‌اصغر روحانی و استاد عزیز دکتر مهدی گوهررخی که در طول مدت تحصیل همواره با روی باز پاسخگوی سوالات اینجانب بودند تقدیر و تشکر نمایم.

از کارشناس محترم آزمایشگاه محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس پردیس نور سرکار خانم حقدوست که خالصانه در پیشرفت عملی پایان نامه یاری فرمودند، و سرکار خانم دکتر امینی کمال تشکر را دارم.

در پایان از تمامی دوستان مهربانم به ویژه مهران زابلی، حامد مهرشاد، مهدی محدثی، سعید مهدیان، رسول شیری و آقای دکتر حسام احمدیان و که با حمایت‌های به موقع و کمک‌های بی‌دریغ خود نقشی از همدلی بر کالبد وجودم نهادند، ممنونم.

تابستان ۱۳۹۰

(الف)

تقدیرم به پدر، مادر، همسر، فرزندان و اولادم بازم  
که بگذرد مای صبر، تلاشی هم تو را کنی . ل  
در تمام مراحل زندگی ام بوده و هستند.

(ب)

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
الف	سپاسگزاری
ب	تقدیم
ج	فهرست مطالب
د	فهرست جدول ها
ه	فهرست شکل ها
و	فهرست نمودارها
۱	چکیده فارسی
۲	مقدمه

### فصل اول : کلیات

۳	فلزات سنگین (HMs)
۴	خطرات آلودگی فلزات سنگین
۵	آلودگی زیستی فلزات سنگین
۵	آلودگی کادمیوم (سمیت، منابع رهاسازی)
۶	آلودگی سلنیوم (سمیت، منابع رهاسازی)
۷	روش های حذف فلزات سنگین
۸	روش های بیولوژیک حذف فلزات سنگین و روش جذب زیستی
۱۱	در جذب زیستی فلز سنگین <i>S.cerevisiae</i> فواید جاذب
۱۲	بیان مسئله
۱۳	اهداف طرح

### فصل دوم: مروری بر منابع تحقیق

۱۵	جاذب ها در حذف فلزات سنگین
۱۷	جاذب های بیولوژیک فلزات سنگین
۱۹	جذب بیولوژیکی با استفاده از مخمر <i>S. cerevisiae</i>
۲۳	جذب بیولوژیکی با قارچ <i>Aspergillus niger</i>
۲۴	ظرفیت جذب زیستی مخمر <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
۲۵	اثر آماده سازی بر افزایش جذب <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
۲۵	اثر آماده سازی بر افزایش جذب <i>Aspergillus niger</i>
۲۹	فاکتور های موثر در جذب زیستی
۳۰	تأثیر شرایط محیطی
۳۰	اثر pH محلول بر جذب

(ج)

۳۰	اثر زمان تماس بر جذب
۳۱	تأثیر غلظت اولیه یون های فلزی و بیومس
	<b>فصل سوم: مواد و روش ها</b>
۳۳	میکروارگانسیم
۳۴	تهیه محیط کشت PDA (آگار مغذی)
۳۵	انتقال مخمر (یخ خشک) به محیط کشت PDA
۳۶	تهیه محیط کشت مایع برای رشد مخمر
۳۷	جداسازی مخمر از محیط کشت
۳۸	آماده سازی بیومس <i>Saccharomyces cerevisiae</i> با اتانول
۳۸	تهیه محلول سلیوم
۳۹	آزمایش های جذب بیولوژیک
۴۰	رسم منحنی کالیبراسیون (ASS)
۴۱	آنالیز اولیه داده ها در نرم افزار Excel
۴۲	مطالعه میکروسکوپی روبش الکترون مخمر و قارچ آماده سازی شده
	<b>بخش دوم</b>
۴۵	آشنایی با معادلات جذب
۴۵	معادله ی تمکین
۴۵	معادله لانگ مویر
۴۵	معادله سیپس
۴۶	معادله فرندلیچ
۴۶	شبکه های عصبی
۴۸	روش های آموزش
۴۸	آموزش گام به گام
۴۹	آموزش دسته ای
۵۰	آشنایی مقدماتی با الگوریتم ژنتیک
۵۰	الگوریتم ژنتیک (GA)
۵۱	روش عملکرد الگوریتم ژنتیک (GA)
	<b>فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b>
۵۲	اثر pH اولیه محلول بر میزان جذب سلیوم
۵۴	اثر غلظت اولیه یون سلیوم بر میزان جذب
۵۶	اثر غلظت <i>S.cerevisiae</i> بر ظرفیت جذب سلیوم
۵۶	تحلیل نتایج
۵۸	اثر pH اولیه بر جذب فلز در محلول
۵۸	(ج)

۵۹	اثر غلظت اولیه یون فلز در محلول آبی بر جذب
۶۰	اثر غلظت بیومس بر درصد جذب سلنیوم
۶۱	بررسی سایر عوامل
۶۱	برای حذف سلنیوم <i>S.cerevisiae</i> بررسی میزان کارایی
	<b>سازى و بررسی مدل های جذب مدل</b>
۶۱	شبکه عصبی
۶۵	مدل سازی و تحلیل آماری با الگوریتم ژنتیک
۶۵	معادله لانگ مویر
۶۶	معادله فرندلیچ
۶۸	معادله سیپس
۶۹	معادله تمکین
۷۰	نتیجه گیری و بحث
۷۲	پیشنهادات پژوهشی
۷۳	منابع
۸۳	پیوست
۹۲	چکیده اینگیسی

## فهرست جدول ها

صفحه

۱۸	جدول ۱-۲. جذب فلزات سنگین توسط مواد بر حسب pH، غلظت یون های فلزی، مقدار بیوماس، ظرفیت جذب	۱۸
۲۰	جدول ۲-۲. جذب تعدادی فلزات سنگین توسط میکروارگانیسم ها بر حسب pH، غلظت یون های فلزی، مقدار بیومس ظرفیت جذب بیوماس و درصد جذب فلزات	۲۰
۲۴	جدول ۲-۳. جذب زیستی برخی از فلزات با استفاده از مخمر <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	۲۴
۲۰	جدول ۲-۴. اثر متغیرهای pH محلول، غلظت اولیه فلز سنگین، غلظت اولیه بیوماس <i>Aspergillus niger</i> ، ظرفیت جذب بیوماس و مقدار حذف فلزات	۲۰
۲۸	جدول ۲-۵. انواع مختلف مواد درمان کننده، میکروارگانیسم مورد استفاده، ظرفیت جذب و درصد حذف فلزات	۲۸
۳۶	جدول ۳-۱. مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط کشت مایع	۳۶



## فهرست شکل ها

صفحه

- شکل ۳-۱ - منحنی کالیبراسیون اندازه گیری فلز سلنیوم توسط دستگاه جذب اتمی ۴۰
- شکل ۳-۲ - تصویر سطح *S.cerevisiae* بعد از آماده سازی با اتانول ۷۰٪ در اندازه ۶۰ میکرو متر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۴۲
- شکل ۳-۳ - تصویر سطح *S.cerevisiae* بعد از آماده سازی با اتانول ۷۰٪ در اندازه ۱۰ میکرو متر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۴۲
- شکل ۳-۴ - تصویر سطح *S.cerevisiae* بعد از آماده سازی با اتانول ۷۰٪ در اندازه ۳ میکرو متر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۴۳
- شکل ۳-۵ - تصویر سطح *Aspergillus niger* بعد از آماده سازی با سود در اندازه ۱۰ میکرو متر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۴۴
- شکل ۳-۶ - تصویر سطح *Aspergillus niger* بعد از آماده سازی با سود در اندازه ۱۰ و ۳ میکرو متر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی ۴۴
- شکل ۳-۷ - یک سلول خطی شبکه با یک بردار ورودی ۴۷
- شکل ۳-۸ - نمایی از سه تابع انتقال  $\text{logsig}$  و  $\text{hardlim}$ ,  $\text{purelin}$  ۴۸
- شکل ۴-۱ - نمودار %Removal تعیین pH بهینه ۵۳
- شکل ۴-۲ - نمودار q تعیین pH بهینه ۵۴
- شکل ۴-۳ - نمودار %Removal تعیین غلظت یون بهینه ۵۵
- شکل ۴-۴ - نمودار q تعیین غلظت بهینه بیومس ۵۶
- شکل ۴-۵ - نمودار %Removal تعیین غلظت بهینه بیومس ۵۷
- شکل ۴-۶ - نمودار q تعیین غلظت بهینه بیومس ۵۸
- شکل ۴-۷ - نمودار غلظت سلنیوم - pH ۵۹
- شکل ۴-۸ - نمودار آموزش شبکه عصبی ۶۳
- شکل ۴-۹ - نمودار آزمایش شبکه ۶۳
- شکل ۴-۱۰ - نمودار اعتبار سنجی نتایج ۶۴
- شکل ۴-۱۱ - نمودار کلی نتایج شبکه عصبی ۶۴
- شکل ۴-۱۲ - نمودار هم خوانی توابع هدف با خروجی شبکه ۶۵
- شکل ۴-۱۳ - رسم منحنی خروجی از الگوریتم برای معادله لانگ مویر ۶۶
- شکل ۴-۱۴ - رسم منحنی خروجی از الگوریتم برای معادله فرنلیچ ۶۸
- شکل ۴-۱۵ - رسم منحنی خروجی از الگوریتم برای معادله سیپس ۶۹
- شکل ۴-۱۶ - رسم منحنی خروجی از الگوریتم برای معادله تمکین ۷۱

(۵)

## فهرست تصاویر

صفحه		
۷۴	تصویر پ ۱	اضافه کردن بیومس از محیط کشت اولیه به محیط کشت نهایی
۷۴	تصویر پ ۲	محیط کشت مایع پس از (C) ۲، (B) ۳ و (A) ۵ روز
۷۵	تصویر پ ۳	محیط کشت اولیه جهت استفاده در مراحل بعد (A) محیط کشت مایع پس از ...
۷۵	تصویر پ ۴	محیط کشت مایع ۵ روزه پس از تکان دادن
۷۶	تصویر پ ۵	محیط کشت مایع قبل از جدا سازی جامد و آماده جهت اتوکلاو
۷۶	تصویر پ ۶	محیط کشت مایع پس از اتوکلاو و جداسازی با میکرو پمپ خلا
۷۷	تصویر پ ۷	استفاده از فریز درایر جهت خشک کردن نمونه های یخ زده
۷۷	تصویر پ ۸	بیومس <i>S.cerevisiae</i> قبل از آماده سازی
۷۸	تصویر پ ۹	دانه بندی بیومس <i>S.cerevisiae</i> با استفاده از الک دانه بندی ۱۰۰ $\mu\text{m}$
۷۸	تصویر پ ۱۰	نمونه ها طی نمونه گیری
۷۹	تصویر پ ۱۱	ویال های ۵ میلی لیتر جهت نگهداری نمونه ها
۷۹	تصویر پ ۱۲	استفاده از فیلتر سرنگی جهت تصفیه نهایی نمونه ها
۸۰	تصویر پ ۱۳	استفاده از سرنگ جهت نمونه گیری
۸۰	تصویر پ ۱۴	استفاده از سرنگ جهت نمونه گیری
۸۱	تصویر پ ۱۵	استفاده از دستگاه سانترفیوژ جهت ته نشینی سازی
۸۲	منحنی پ ۱۶	منحنی q و R% قبل از آماده سازی مخمر
۸۲	منحنی پ ۱۷	رسم منحنی غلظت باقی مانده Cact و R% و q
۸۳	منحنی پ ۱۸	منحنی غلظت باقی مانده Cact و R% و q, $\text{ion}_{in}=100$
۸۳	منحنی پ ۱۹	منحنی غلظت باقی مانده Cact و R% و q, $\text{dosage}=2\text{g/l}$

## چکیده:

در این پژوهش تلاش شد که شرایط مطلوب جذب به واسطه بهره‌گیری از مخمر ساکرومایسس سرویزیا (به‌عنوان پسماند فرآیندهای صنایع غذایی) با لحاظ کردن متغیرهای غلظت یون فلز در محلول و pH محلول آبی به همراه جرم بیومس خشک ساکرومایسس جهت حصول شرایط بهینه تحقیق شود. خلاصه نتایج بخش آزمایشگاهی حاکی از آن است که: ۱. بیومس آماده سازی شده ساکرومایسس دارای عملکردی به مراتب مناسب تر از بیومس بدون آماده سازی است. ۲. جذب در شرایط pH برابر ۵.۰۸ و مقدار ppm ۱۰۰ یون سلنیوم موجود در محلول و به ازای ۲ g/l مخمر دارای بهترین میزان جذب از محیط بود،  $R = 76.6 \pm 1.37\%$  و  $q = 38.316 \pm 2.13 \text{ mg/g}$  به دست آمد. نتایج داد که این مخمر در جذب زیستی یون سلنیوم از محلول آبی توان مناسبی دارد.

در مدل سازی برای جذب روی (+۲)، کادمیوم (+۲) و کوبالت (+۲) با استفاده از قارچ *Aspergillus niger* معادلات جذب Sips, Frindlich, Langmuir و Temkin با استفاده از شبکه عصبی و الگوریتم ژنتیک MATLAB جهت یافتن ضرایب ثابت معادله پیگیری شد. در مورد شبکه های عصبی جهت رسیدن به نتایج بهتر نیاز به آموزش بیشتر شبکه بود.

در معادله لانگ مویر، هر سه مورد از فلزات در محدوده ابتدایی غلظت از ۰ تا ۱۰ ppm جواب های تخمین زده شده از صحت مناسبی برخوردار است. در معادله فرندلیچ نتایج میانی در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ ppm و برای کوبالت هم در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ ppm و برای روی از ۱۵۰ تا ۲۸۰ ppm جواب های تخمین زده خطای نسبتاً قابل قبولی برخوردار است. در معادله سیپس هم از محدوده ۲۰ تا ۲۰۰ ppm جواب ها برای روی، برای کادمیوم از ۱۰ تا ۱۲۰ ppm و برای کوبالت از ۰ تا ۲۳۰ ppm نتایج از همخوانی و مطابقت داده های آزمایشگاهی و تخمین های ناشی از الگوریتم حکایت کرد. در معادله تمکین نتایج ناشی از تخمین الگوریتم ژنتیک از ۰ تا ۲۸۰ ppm برای روی و از ۰ تا ۲۳۰ ppm برای کوبالت با داده های آزمایشگاهی همخوانی در خور توجه ای داشت و خطای کلی آن در مورد روی برابر ۶.۸٪ و برای کوبالت برابر ۵.۶٪ بود.

## مقدمه

میل بشر به سوی صنعتی شدن سبب گشت تا رفاه در حد نسبی فراهم شود؛ اما به آرامی آرامش از زندگی انسان رخت بر بست. تکنولوژی افسار گسیخته، بدون آینده نگری سبب شد تا کره مسکون که حیات در آن قدمتی تقریباً به درازای عمر سیاره‌ی آن دارد و انسان نیز در آن چندین هزار سال زیسته، با شروع انقلاب صنعتی در قرن ۱۸ میلادی تا کنون چنان توازن چرخه زیستی در طبیعت را بر هم زده که در آستانه هزاره سوم، حیات این کره سبز به شدت مورد تردید قرار دارد. در مورد بهره‌گیری از تکنولوژی دو دیدگاه به ذهن می‌رسد، نخست اینکه کلاً از تکنولوژی بریده و به زندگی بدوی پناه بریم که به دلیل آسیب‌هایی که به زمین وارد شده و عدم تمایل انسان برای برگشت به عقب غیر ممکن است و امکان برگشت به آن دوران وجود ندارد. راه حل دوم بهره‌گیری از خود تکنولوژی برای اصلاح این نقص و ترمیم آسیب‌هایی است که از گذشته به ارث رسیده است.

میل روز افزون بشر به مصرف و در پی آن سرعت غیر قابل کنترل در زمینه تولید پسماند و زباله از این فرآیند علاوه بر اصلاح سیستم‌های بهره‌برداری و تبدیلی باید در همه زمینه‌های غذایی، صنعتی، کشاورزی و ... با استفاده از توانمندی‌های موجودات زنده در پی زدودن فلزات سنگین یا کاهش اثرات مخرب آنها که یکی از انواع آلودگی هاست برآییم. یکی از تکنولوژی‌های مفید و زیست دوست، بهره‌گیری از جذب زیستی به منظور حذف فلزات سنگین از محیط زیست است.

این کار پژوهشی در مورد بررسی جذب فلز سلنیوم با استفاده از بیومس خشک *S.cerevisiae* در سیستم ناپیوسته و همچنین مدل سازی جذب یون‌های کادمیوم(+۲)، کوبالت(+۲) و روی(+۲) با استفاده از بیومس *Aspergillus niger* بهره‌گیری از الگوریتم ژنتیک و شبکه عصبی در محیط برنامه نویسی MATLAB است. امیدوارم که به وسیله این کار پژوهشی هر چند اندک راهی به سوی آینده‌ی روشن و حفظ محیط زیست گشوده باشم.

# فصل اول:

## کلیات

## ۱-۱- فلزات سنگین (HMs)<sup>۱</sup>

فلزات سنگین یا سمی عناصر کمیابی هستند که حداقل پنج برابر سنگین تر از آب می باشند. همچنین، آنها عناصری با پایداری بالا (غیر قابل تجزیه در بدن) و دارای توانایی تجمع زیستی در زنجیره غذایی بوده و قابلیت انتقال به انسان را دارند. عناصر کمیاب<sup>۲</sup> شامل جیوه (Hg)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، آرسنیک (As)، کادمیوم (Cd)، آلومینیوم (Al)، پلاتین (Pt) و مس (Cu) می باشند. این فلزات وظیفه‌ای در بدن ندارند و بنابراین ایجاد سمیت می نمایند. بلع، استنشاق و جذب بر روی پوست راه‌های معمول ورود فلزات سنگین به بدن می باشند. آلودگی زیستی و تماس فلزات سنگین از قبیل جیوه، کادمیوم و سرب مشکلی جدی در سرتاسر جهان می باشند.

آلودگی حاصل از این فلزات و تاثیر بر انسان از ۵۰ سال پیش شروع شده است که نتیجه‌ی افزایش چشمگیر استفاده از این مواد در محصولات و فرآیندهای صنعتی می‌باشد. فلزات سنگین در محدوده جذب، معمولاً مطابق سه ویژگی دسته بندی می شوند.

الف. فلزات سمی (مثل جیوه، کروم، سرب، روی، مس، نیکل، کادمیوم، آرسنیک، کبالت، قلع و ...)

ب. فلزات گرانبها (مثل پلاتین، پالادیوم، نقره، طلا، روتنیوم و ...)

پ. فلزات رادیواکتیو (اورانیوم، توریوم، رادیوم، آمرسیوم و سایر فلزات که معمولاً وزن ویژه بیشتر از  $5 \text{ g/cm}^3$  دارند)

[۸-۹].

---

<sup>۱</sup>. Heavy metals

<sup>۲</sup>. Trace elements

## ۱-۲- خطرات آلودگی فلزات سنگین

فلزات سنگین حتی در غلظت های کم سمی، سرطانزا یا جهشزا هستند و بنابراین یک مشکل مهم و مورد توجه جامعه جهانی می باشند [۱۰]. با گسترش سریع صنایع مختلف (مانند صنایع معدنی و ذوب فلزات و صنایع پرداخت فلزات، سوخت و انرژی، صنایع کود شیمیایی و آفتکشها، متالورژی، الکترولیز آهن و استیل، آبکاری، الکترو اسمزی، صنایع چرم، عکاسی، کارخانه های الکترونیکی، تاسیسات اتمی و هوافضا)، پسماند آلوده آنها شامل فلزاتی هستند که مستقیم یا غیرمستقیم به طور فزاینده ای در محیط تخلیه می شوند، به ویژه در کشورهای توسعه یافته که به طور جدی محیط زیست را آلوده می کنند و حیات زیستی را مورد تهدید قرار می دهند [۱۱].

علاوه بر این، ذخایر فلزی به عنوان نوعی از منابع طبیعی روز به روز در حال کاهش هستند. مشخصات سمی فلزات سنگین به شرح ذیل فهرست شده اند :

- ۱- ماندگاری سمیت فلزات سنگین در طبیعت ممکن است طولانی باشد.
  - ۲- تعدادی از فلزات سنگین ممکن است از حالت سمیت پایین به حالت سمیت بالا تغییر کنند؛ جیوه از این دسته است.
  - ۳- تجمع زیستی و رشد زیستی فلزات سنگین به وسیله چرخه غذایی، می تواند به فعالیت های طبیعی فیزیکی آسیب برساند و سرانجام حیات انسانی را به خطر اندازد.
  - ۴- فلزات می توانند از لحاظ ظرفیت و گونه تغییر کنند ولی نمی توانند به وسیله روش هایی مانند روش های زیستی کاهش پیدا کنند.
  - ۵- سمیت فلزات سنگین حتی در غلظت های پایینی مثل  $10 - 0.1 \text{ mg/l}$  اتفاق می افتد. برخی از یون های فلزی بسیار سمی مانند جیوه و کادمیوم، حتی در غلظت های پایین  $0.1 - 0.001 \text{ mg/l}$  نیز خیلی سمی می باشند [۱۲-۱۳, ۸].
- آلودگی فلزات سنگین به جهت افزایش کاربرد و ماهیت تغییرناپذیری شدید، خود به خود تبدیل به یکی از مشکلات جدی زیست محیطی شده است. مس، روی، سرب، کروم، کادمیوم، کبالت، نیکل و جیوه دارای بیشترین فراوانی یافت شده از فلزات سنگین در فاضلاب کارخانه ها هستند [۱۴].

در این مطالعه تحقیقاتی، توانایی جذب زیستی سلنیوم با استفاده از مخمر *S.cerevisiae* و مدل سازی جذب سه عنصر (کادمیوم، روی و کوبالت) که در فاضلاب صنایع موجود می باشند، توسط قارچ *Aspergillus niger* مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۱-۳- آلودگی زیستی فلزات سنگین

آلودگی یک محیط آبی باعث تغییرات فیزیکی (کدورت، رنگ، دما، گرانش و کشش سطحی)، شیمیایی (میزان اکسیژن موجود در آب، pH، اسیدیته، قلیائیت، COD<sup>۱</sup>، مواد غذایی و میزان سمیت) و بیولوژیکی می شود که کیفیت آب را برای مصرف انسان نامناسب می سازد. از بین آلاینده های مختلف، فلزات سنگین به علت سمیت بالایشان برای اورگانسیم های مختلف حتی در غلظت های کم (میلی یا میکرو گرم در لیتر) موجب آلودگی می گردند [۱۵]. از طرفی به علت توسعه فعالیت های صنعتی، افزایش مقدار فلزات سنگین در جریان های رودخانه ای به وجود آمده و باعث تولید مقادیر بالایی آرسنیک، کادمیوم، کروم، مس، جیوه، نیکل، سرب، وانادیوم و روی شده است که بر سمیت آب اثر زیادی دارند [۱۶] و تهدیدی جدی برای حیوانات و انسان به علت سمیت، تجمع زیستی<sup>۲</sup> در ارگانسیم های زنده، ماندگاری بالا در محیط زیست و اثرات بزرگنمایی زیستی<sup>۳</sup> محسوب می شوند [۱۷]. در اینجا با این فلزات به طور نمونه کادمیوم و سلنیوم بیشتر آشنا می شویم .

### ۱-۴- آلودگی کادمیوم (سمیت، منابع رهاسازی)

کادمیوم جزو سمی ترین فلزات است و به علت همین سمیت بالا و متحرک بودن در طبیعت مورد توجه می باشد [۱۸]. این فلز عامل پوکی استخوان، عدم کارایی ریه، صدمه به کبد و ایجاد تنش بالا در انسان هاست. بر اساس این مضرات برای سلامتی انسان، این عنصر جزو آلاینده های درجه اول در لیست قرمز سازمان محیط زیست آمریکا قرار دارد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۴</sup> از آن به عنوان ماده ای سرطان زا نام برده است.

---

<sup>۱</sup>. Chemical Oxygen Demand

<sup>۲</sup>. Bioaccumulation

<sup>۳</sup>. Bio magnification

<sup>۴</sup>. US Environment Protection Agency



منابع اصلی کادمیوم رها شده در فاضلاب شامل آبکاری، گداختن فلز، ساخت پلاستیک، رنگ سازی، باتری سازی، کودسازی، معدن کاوی و تصفیه فلزات است. بنابراین نیاز به توسعه روش‌های موثر و جدید برای انتقال کادمیوم وجود دارد. استفاده از مواد بیولوژیکی خصوصاً قارچ‌ها به عنوان تکنولوژی دوستدار طبیعت در سال‌های اخیر مورد توجه است. با توجه به آزمایشات مشخص شده که ظرفیت جذب فلزی برای اکثر بیوماس‌های قارچی خیلی زیاد و قابل توجه است [۱۹] و نسبت به تکنیک‌های شیمیایی استفاده شده در گذشته برای بازیافت کادمیوم از فاضلاب دارای محدودیت‌های کمتری هستند [۲۰].

### ۱-۵- آلودگی سلینیوم

سلینیوم  $9 \times 10^{-6}$  درصد از پوسته زمین را تشکیل می‌دهد که مقادیر جزئی از آن به صورت Se در بعضی رسوبات گوگردی، کانی‌های کمیاب  $PbSe$ ,  $Ag_2Se$  و  $Cu_2Se$  و مقادیر جزئی در کانی‌های سولفیدی  $Pb$ ,  $Fe$ ,  $Cu$  و  $Ni$  یافت می‌شود. منبع اصلی و تجارتي سلینیوم گل و لای آندی است که از تصفیه الکتریکی مس به دست می‌آید. شکل پایدار سلینیوم در دمای اتاق به صورت بلورهای فلزی شش گوشه‌ای خاکستری رنگ و متشکل از زنجیره‌های جناغی اتم‌های سلینیوم است. از این نوع سلینیوم در ساختار سلول‌های فتو الکتریک استفاده می‌شود. رسانندگی الکتریکی سلینیوم شش وجهی در شرایط معمولی کم است ولی در معرض نور تا حدود ۱۰۰۰ برابر افزایش می‌یابد. سلینیوم دارای دو نوع بلور تک شیب است که هر دو آنها قرمزاند. ساختار یکی از این نوع بلورها متشکل از حلقه‌های  $Se_8$  است. علاوه بر این نوع بدون شکلی از سلینیوم نیز شناخته شده است [۲۱]. سمیت سلینیوم در غلظت‌های بالا از سلینیوم موجود در آب و خاک حاصل می‌شود که می‌تواند حاصل شسته شدن سلینیوم موجود در خاک به وسیله آب ناشی از آبیاری و زهکشی زمین باشد. سلینیوم در غلظت‌هایی بالاتر از مقدار مطرح شده در رژیم غذایی، برای سلامتی مضر است [۲۲]. همچنین سلینیوم، به‌عنوان یک محصول جانبی؛ در برخی فرآیندهای صنعتی، مثل پالایش مس به‌روش الکترولیز و احتراق سوخت‌های فسیلی است؛ و نیز در حشره‌کش‌ها، صنایع شیشه، یکسوکننده‌ها، نیمه رساناها، دستگاه‌های کپی و سلول‌های حساس به نور بکار رفته است [۲۳-۲۴]. سلینات ( $SeO_4^{2-}$ )، سلیت ( $SeO_3^{2-}$ )، فلز سلینیوم و سلینید چهار گونه‌ی سلینیوم اند که در خاک وجود دارند. با در نظر گرفتن اینکه در سیستم‌های آبی عمدتاً سلینیوم (+۴) و سلینیوم (+۶) وجود دارند. در کل، گونه‌های سلینیوم با عدد

اکسیداسیون (+۴) بسیار سمی تر از گونه های سلیوم در حالت (+۶) هستند [۲۵]. به تازگی افزایش چشمگیری در مطالعات حول سلیوم به دلیل وابستگی تنگاتنگ بین سرطان و غلظت سلیوم در رژیم غذایی صورت گرفته است [۲۶-۲۷]. سلیوم یک فلز حیاتی در غلظت های پایین تر از ۴۰ mg/kg برای زندگی است، اما در غلظت های بالاتر از ۴۰۰۰ mg/kg سمی است [۲۸].

## ۱-۶- روش های حذف فلزات سنگین

تاکنون روش های معمول برای حذف یون های فلزی از محلول های آبی مانند رسوب دهی شیمیایی، تغییرات یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، تکنولوژی های غشایی، جذب سطحی با استفاده از کربن فعال و ... ؛ با جزییات مطالعه شده است. به هر حال استفاده از رسوب دهی شیمیایی و تصفیه الکترو شیمیایی به ویژه در هنگامی که غلظت یون فلزی در محلول آبی ناچیز و در حدود ۱۰۰ - ۱ mg/L است، مناسب اند و همچنین آنها مقدار زیادی پسماند بعد از تصفیه با درجات خلوص مختلف تولید می کنند. تغییر یونی، تکنولوژی غشایی و جذب سطحی با کربن فعال؛ فرآیندهای جذبی بسیار پر هزینه ای هستند. به ویژه وقتی که حجم آب و پس آب زیاد و حاوی فلزات سنگین با غلظت پایین باشد، این روش ها نمی توانند مفید باشد [۲۹-۳۰].

در سال های اخیر روش هایی برای اصلاح جریان های فاضلاب حاوی فلزات سنگین توسعه یافته است که باعث کاهش مقدار فاضلاب تولیدی و بهبود کیفیت جریان آبی خروجی می گردد. از بین آنها رسوب شیمیایی<sup>۱</sup>، انعقاد<sup>۲</sup>، شناور سازی<sup>۳</sup>، تعویض یونی<sup>۴</sup>، فیلتراسیون غشایی<sup>۵</sup>، جذب سطحی<sup>۶</sup> و استخراج<sup>۷</sup> برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب های آلوده قابل استفاده هستند، که البته هر یک از آنها دارای مزایا و همچنین محدودیت هایی برای کاربرد عملی هستند [۳۱]. برای مثال روش های شیمیایی مانند رسوب کردن، جذب، تعویض یونی و استخراج حلال به هزینه بالا

---

<sup>۲</sup>. Precipitation

<sup>۳</sup>. Coagulation

<sup>۴</sup>. Flotation

<sup>۵</sup>. Ion exchange

<sup>۶</sup>. Membrane filtration

<sup>۷</sup>. Adsorption

<sup>۸</sup>. Extraction

نیاز دارند و موجب تولید حجم زیادی پسماند و لجن سمی می‌گردند [۳۲]. علاوه بر آن فرآیندهای تعویض یونی به علت قیمت بالای رزین‌های سنتزی، غیر اقتصادی هستند [۳۳]. بنابراین روش‌های حذف شیمیایی برای فاضلاب‌های صنعتی نه تنها خیلی موثر نیستند بلکه صرفه اقتصادی نیز ندارند [۳۴]. توسعه روش‌های اقتصادی و تکنولوژیکی خالص‌سازی پسماند کارخانه‌ها، یکی از مسایل خیلی مهم در قرن حاضر است. بهترین راه جلوگیری از ورود فلزات سنگین به اکوسیستم، استفاده از تکنیک‌های جدید است [۳۵]. تاکنون انواع مختلف مواد گیاهی ارزان قیمت مانند شلتوک برنج، خاک ارّه و پوست کاج به طور وسیعی به عنوان جاذب فلزات سنگین استفاده شده‌اند [۳۶]. همچنین به علت توانایی بازیافت فلزات سنگین خطرناک به وسیله بیوماس میکروبی، این مواد برای سم زدایی و بازیافت عناصر مهمی مانند طلا و نقره استفاده می‌شوند [۳۷].

#### ۱-۷- روش‌های بیولوژیکی حذف فلزات سنگین و روش جذب زیستی

جذب زیستی فرآیندی جایگزین است که مواد طبیعی مختلفی را با منشا زیستی شامل جلبک<sup>۱</sup>، مخمر<sup>۲</sup>، قارچ<sup>۳</sup> و باکتری<sup>۴</sup> و ... به کار می‌گیرد. این جاذب‌های زیستی دارای ویژگی جداکنندگی فلز هستند و قادرند غلظت یون‌های فلزات سنگین را در محلول‌ها از محدوده ppm به ppb کاهش دهند. آنها می‌توانند یون‌های فلزی حل نشده در محلول‌های کمپلکس رقیق را به سرعت و با بازده بالایی جدا کنند. بنابراین جذب زیستی یک گزینه ایده‌آل برای تصفیه پساب‌های کمپلکس با حجم زیاد و غلظت پایین می‌باشد [۳۸-۳۹]. جذب فلزات به وسیله بیوماس با سرعت خیلی بالا (چندین دقیقه) طی فرآیند جذب بیولوژیکی قابل انجام است. جذب منحصراً برای غلظت‌های فلزی به وسیله بیوماس غیر زنده بدون فعالیت متابولیکی است که شرایط مناسبی را برای تجمع فلزات در خارج سلول فراهم می‌کند [۳۸]. جمعیت‌های میکروبی در محیط‌های آلوده به فلزات، سازگار به غلظت‌های بالای این فلزات هستند و گونه‌های *Aspergillus* به عنوان کاهنده نیکل و کروم گزارش شده‌اند [۳۹].

---

<sup>۱</sup>. Algae

<sup>۲</sup>. Yeast

<sup>۳</sup>. Fungus

<sup>۴</sup>. Bacteria

تکنولوژی جالب توجه جذب بیولوژیکی برای بازیافت فلزات سنگین از محلول های آبی علاوه بر سلول های زنده، توسط سلول های مرده نیز قابل انجام است. سودمندی های جذب سطحی برای بازیافت یون های فلزات سنگین شامل موارد زیر هستند: صرفه اقتصادی، در دسترس بودن آسان، ظرفیت جذب بالا به علت سطح تماس زیاد، جذب سطحی انتخابی یون های فلزی، توانایی استفاده از مواد بیولوژیکی و شرایط زیست محیطی، عدم تولید ترکیبات ثانویه احتمالاً سمی، استفاده از گونه خاص برای فلز مورد نظر، بازیافت فلزات سنگین از جریان های سمی [۳۲، ۴۰-۴۱]. جذب یون های فلزات سنگین به وسیله میکروارگانیسم های قارچی یک روش جدید برای بازیافت فلزات از فاضلاب است [۱۵]. قارچ ها به میزان فراوان در فرآیند تخمیر صنایع بزرگ استفاده می شوند و بعد از استخراج آنزیم و تغییرات بیوشیمیایی، بیوماس موادی زاید هستند [۴۲] و می توانند به عنوان یک منبع اقتصادی پایدار در بازیافت یون های فلزی مورد استفاده قرار گیرند [۱۵].

گونه های *Aspergillus* توانایی جذب خوب فلزاتی مانند مس، روی، کادمیوم، سرب، آهن، نیکل، نقره، تیتانیوم، رادون و اورانیوم را از خود نشان می دهند [۴۱]. *A. niger* برای تولید آنزیم و همچنین بازیافت فلزات سنگین استفاده می شود [۱۷]. و یکی از جاذب های نسبتاً ارزان و مناسب برای بازیافت فلزات و دارای توانایی تخمیر در صنایع مختلف است. فرآیند جذب بر اساس توانایی میکروارگانیسم ها برای جذب سطحی یون های فلزی در محلول با انجام یک سری فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی در دیواره سلولی است. این فرآیندها همیشه با متابولیسم فعال بیوماس همراه نیست چون ممکن است بیوماس غیر زنده باشد [۱۶]. به عبارت دیگر، جذب سطحی، مجموع واکنش های مثبت دیواره سلول و یون های فلزی را نشان می دهد. این واکنش ها به صورت تعویض یونی با گروه های عاملی در سطح سلول و واکنش های پیچیده سطحی است. مکان های قرارگیری فلزات سنگین شامل گروه های کربوکسیلیک، فسفات، سولفات، آمین، هیدروکسیل و آمید مستقر شده بر روی چربی ها، پروتئین ها و قندها در دیواره سلولی هستند [۲۰، ۴۰]. استفاده از سلول های مرده مزایایی فراوانی نسبت به سلول های زنده دارند: ۱) عدم محدودیت در بازیافت فلز به علت سمیت ۲) عدم نیاز به تجهیزات برای رشد محیط کشت ۳) سهولت بازجذب یون های فلزی و استفاده دوباره از بیوماس مرده [۲۰]. در رابطه با آماده سازی بیوماس، قابل ذکر است که روش های آماده سازی فیزیکی مانند گرم کردن، اتو کلاو، یخ خشک و جوشاندن و آماده سازی شیمیایی مانند استفاده از اسیدها، بازها و مواد آلی، تغییراتی کاهشی یا افزایشی را در جذب فلزات بسته به گونه مورد نظر و آماده سازی نشان می دهند [۲۰].