

بررسی سینتیک و همدمای جذب کادمیوم از محلول آبی با استفاده از برخی جاذبه‌های زیستی

آزاده فرهادی^۱، نعیمه عنایتی‌ضمیر^{۲*}، ندا مرادی^۳، مهدی تقوی^۴

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۳- استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۴- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: n.enayatzamir@scu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۰۸

چکیده

جذب زیستی نقش مهمی در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی دارد. جاذبه‌های زیستی با قابلیت بالای حذف فلزات سنگین قابل بازیافت هستند، بنابراین به طور گسترده در تصفیه پساب استفاده می‌شوند. در مطالعه حاضر تاثیر غلظت‌های مختلف کادمیوم بر رشد قارچ ترامتس پوبسنس و فعالیت لاکاز بررسی شد. حذف زیستی کادمیوم توسط قارچ با و بدون حامل مورد بررسی قرار گرفت. از باگاس نیشکر و پر مرغ به عنوان جاذب‌های در دسترس به عنوان حامل برای قارچ استفاده شد. آزمایش‌های سینتیک حذف کادمیوم در زمان‌های تماس مختلف و در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم با استفاده از قارچ، قارچ+باگاس و قارچ+پر انجام شد. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویج و پخشیدگی درون ذره‌ای بر داده‌ها برازش شدند. همدماهای جذب نیز در غلظت‌های مختلف کادمیوم با استفاده از جاذبه‌های ذکر شده بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده حضور قارچ بر روی باگاس و پر مرغ بود؛ همچنین وجود کادمیوم در مسیلیوم قارچ با استفاده از آنالیز EDX تایید شد. به طور کلی مدل سینتیک پخشیدگی درون ذره‌ای فرایند جذب توسط هر سه جاذب را به خوبی توصیف کرد. همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ نیز برازش خوبی بر داده‌های جذب نشان دادند.

کلمات کلیدی

"آب"، "باگاس نیشکر"، "پر مرغ"، "قارچ"، "کادمیوم"

۱- مقدمه

زیر کشت می‌شود. همچنین معادن فلزات غیرآهنی منبع اصلی انتشار کادمیوم در محیط آبی هستند (Friberg et al., ۲۰۱۰; Nosier, ۲۰۰۳; Rao et al., ۱۹۹۲). کادمیوم یکی از فلزات سنگین است که تحرک بالایی در محیط دارد (Łukowski A and Dec, ۲۰۱۸) و بر فعالیت آنزیم‌های تولید شده توسط قارچ‌ها تاثیرگذار است. فعالیت منگنز پراکسیداز و لاکاز در *Stereum hirsutum* و *Phanerochaete chrysosporium* و رنگبری رنگ Poly R-۴۷۸ به دلیل وجود کادمیوم کاهش یافت (Baldrian et al., ۱۹۹۶). با این حال، برخی تحقیقات تأثیر القایی ناشی از غلظت کم کادمیوم (۲ میلی مولار) را بر فعالیت لاکاز *Pleurotus ostreatus* نشان داد (Baldrian and Gabriel, ۲۰۰۰; Baldrian et al., ۲۰۰۲). بیشتر نمک‌های فلزات سنگین در آب محلول هستند و در نتیجه با روش‌های فیزیکی معمولی قابل جداسازی نیستند (Nosier, ۲۰۰۳). فن‌آوری‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی شامل رسوبدهی

فلزات سنگین سمی که از طریق فعالیت‌های انسانی و طبیعی به محیط زیست وارد می‌شوند؛ تجزیه‌ناپذیر بوده و برای مدت طولانی در محیط باقی می‌مانند (Chen et al., ۲۰۱۹). کادمیوم (Cd) یک فلز سنگین سمی برای همه جانداران است و به عنوان ماده سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. مقدار مجاز آن در منابع آبی ۵ ppb تا ۱۰ گزارش شده است (Friberg et al., ۱۹۹۲). همچنین سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت کادمیوم در آب‌های آشامیدنی را ۰/۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (WHO, ۲۰۱۱). منابع اصلی آلودگی کادمیوم عبارتند از: (۱) تولید باتری Ni/Cd که ممکن است Ni^{++} و Cd^{++} را به آب‌های زیرزمینی از طریق پساب‌های تصفیه نشده یا از طریق دفع کنترل نشده باتری‌های استفاده شده وارد کنند، (۲) آبرازی کادمیوم، و (۳) استفاده از کودهای مبتنی بر فسفات و آفت‌کش‌های حاوی کادمیوم که باعث ورود کادمیوم به خاک و از آنجا به منابع آب زیرزمینی در مناطق

دارند. اجزای اساسی زیست توده بقایای کشاورزی شامل همی سلولز، لیگنین، لیپیدها، پروتئین‌ها، قندهای ساده و نشاسته حاوی انواع گروه‌های عاملی هستند که کمپلکس شدن فلز را تسهیل و به جداسازی فلزات سنگین کمک می‌کنند. به نظر می‌رسد استفاده از بقایای کشاورزی اقتصادی و سازگار با محیط زیست است که به دلیل ترکیب شیمیایی منحصر به فرد، در دسترس بودن، تجدیدپذیر بودن، کم هزینه و کارآمد بودن، گزینه مناسبی برای حذف فلزات سنگین هستند. مطالعات نشان می‌دهد که بقایای کشاورزی مانند سبوس برنج، پوسته برنج، سبوس گندم، پوسته گندم، پوست درختان، پوست بادام زمینی، پوست نارگیل، پوست گردو، ضایعات برگ چای، بلال ذرت، باگاس نیشکر، تفاله چغندر قند، ساقه آفتابگردان، ساقه‌های پنبه برای حذف فلزات سنگین استفاده شده‌اند (Sud et al., ۲۰۰۸). باگاس نیشکر به عنوان مواد زیستی حاصل از صنعت نیشکر به عنوان جاذب زیستی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها به کار گرفته شده است. برهمکنش فلزی و گروه‌های عاملی روی سطح جاذب باگاس نیشکر به عنوان مکانیسم جذب سرب و نیکل بیان شده است (Ezeonuegbu et al., ۲۰۲۱). قارچ *ترامتس پویسنس* از قارچ‌های پوسیدگی سفید است که قادر به تولید لاکاز، یک اکسیداز حاوی مس (benzenediol: oxygen oxidoreductase, EC ۱.۱۰.۳.۲) است (Galhau and Haltrich ۲۰۰۱). لاکازها دارای پتانسیل کاتالیزوری بالا و بسترهای گسترده‌ای هستند، بنابراین در صنایع مختلف مانند مواد غذایی، لیگنین‌زدایی زیستی، آبشویی زیستی، زیست پالایی و رنگبری مورد استفاده قرار می‌گیرند (Salazar-López et al., ۲۰۱۹; Bayramoglu et al., ۲۰۱۰; Lassouane et al., ۲۰۱۷). *ترامتس پویسنس* یک قارچ بازیدومیست است که دارای گروه‌های عاملی زیادی است که مسئول جذب بیولوژیکی فلزات سنگین هستند (Enayatizamir et al., ۲۰۲۰). مواد جاذب زیستی اقتصادی و سازگار با محیط زیست هستند که نسبت سطح به حجم بالایی دارند (Ding et al., ۲۰۲۱). قارچ *ترامتس پویسنس* نسبت به برخی فلزات سنگین مقاوم بوده و قادر به حذف آنها از محیط آبی آلوده است (Enayatizamir et al., ۲۰۲۰). در مطالعه حاضر تاثیر کادمیوم بر رشد *ترامتس پویسنس* و فعالیت لاکاز، حذف کادمیوم از محلول آبی و تاثیر جاذب‌های طبیعی مانند باگاس نیشکر و پر مرغ بر سینتیک

شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، تبخیر، فیلتراسیون غشایی و جذب است. بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی مانند هزینه اجرایی بالا، مشکلات دفع لجن فلزی باقیمانده و نامناسب بودن برای صنایع کوچک و غلظت‌های پایین فلز هستند (Rozman et al., ۲۰۲۰). جذب زیستی نقش مهمی در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی دارد. از مزایای اصلی این روش می‌توان به قابلیت استفاده مجدد از جاذب زیستی، هزینه کم، گزینش برای فلزات خاص مورد نظر، زمان اجرایی کوتاه و عدم تولید ترکیبات ثانویه که ممکن است سمی باشند، اشاره کرد (Subbaiah et al., ۲۰۱۱). جاذب‌های زیستی با قابلیت بالای حذف فلزات سنگین قابل بازیافت هستند، بنابراین به طور گسترده در تصفیه پساب استفاده می‌شوند (Zubair et al., ۲۰۲۲). دیواره سلولی قارچ عمدتاً متشکل از پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها با گروه‌های عاملی بسیاری است که مسئول اتصال فلزات هستند (Veglio et al., ۱۹۹۷; Akthar and Sastry, ۱۹۹۶). چندین زیست جاذب قارچی مانند *Trametes versicolor* و *Lentinus sajor-caju* برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است (Subbaiah et al., ۲۰۱۱; Bayramoglu et al., ۲۰۰۲; Jarosz et al., ۲۰۱۱; Wilkołazka et al., ۲۰۰۲). تعداد زیادی از جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته‌اند؛ اما به میزان کمتری، برخی از آنها برای حذف فلزات سنگین از آب تجاری‌سازی شده‌اند. این جاذب‌ها شامل جاذب‌های معدنی، آلی یا بیولوژیکی بوده‌اند (Olawale et al., ۲۰۲۲). مواد کراتینه با منشأ زیستی مانند موی انسان، پشم گوسفند و پر مرغ را می‌توان به عنوان جاذب این آلاینده‌ها در اشکال اصلی خود یا پس از فعال‌سازی گروه‌های عاملی سطحی آنها استفاده کرد. این مواد به دلیل پایداری بالا، نامحلول بودن در آب، شبکه‌های پیچیده و سطح غنی از گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، آمینو و گوگرد می‌توانند در حذف یون‌های فلزات سنگین موثر باشند (سها و همکاران، ۲۰۱۹). پر به عنوان فراوانترین زباله از صنعت طیور به مقدار زیاد در دسترس هستند که مسئله دفع یا بازیافت این مواد همیشه یک چالش بزرگ بوده است. پره‌های مرغ حاوی بیش از ۹۰٪ کراتین طبیعی با سطح یژه زیاد و گروه‌های عاملی که پتانسیل زیادی به عنوان جاذب زیستی برای حذف فلزات سنگین دارد (Zubair et al., ۲۰۲۲)؛ (Zubair & Ullah, ۲۰۲۱). مواد کشاورزی به ویژه آنهایی که حاوی سلولز هستند ظرفیت جذب فلزات را

کشت برداشت شد. برای انتقال قارچ بر روی حامله‌های باگاس نیشکر و پر مرغ، ابتدا هر یک از حامله‌ها در ارلن حاوی محیط کشت قارچ اضافه و پس از استریل کردن در اتوکلاو، به آنها سه پلاگ قارچ از کشت تازه قارچ در محیط PDA اضافه شد. بعد از رشد قارچ در ارلن‌ها، محتویات ارلن‌ها خارج و برای بررسی همدمای جذب کادمیوم و همچنین سینتیک جذب استفاده شد. وزن مشخصی از حامله‌ها (در حدود ۲/۰ گرم وزن خشک) به ارلن حاوی غلظت‌های مختلف کادمیوم (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در بافر فسفات (یک میلی‌مولار با pH ۴/۵) برای مطالعه همدمای جذب کادمیوم اضافه شد. ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت در شیکر انکوباتور و دمای ۲۵ درجه سلسیوس قرار گرفتند. محلول داخل ارلن‌ها پس از عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۲ با استفاده از جذب اتمی از نظر میزان کادمیوم مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار ظرفیت جذب فلز (میلی‌گرم در گرم) و راندمان جذب (RE) با استفاده از معادله‌های زیر محاسبه شدند:

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)V}{M} \quad (1)$$

$$RE = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \quad (2)$$

که در آن C_0 = غلظت اولیه فلز (میلی‌گرم در لیتر)، C_f = غلظت نهایی فلز پس از ۲۴ ساعت (میلی‌گرم در لیتر)، C = وزن جاذب (گرم)، V = حجم محلول (لیتر) است. بررسی مقدار ظرفیت جاذب و سرعت جذب در فرآیند جذب برای تعیین مقدار جاذب مورد نیاز و طراحی حجم راکتورهای مورد استفاده در ایستگاه‌های تصفیه پساب‌ها دارای اهمیت است. در مطالعه حاضر از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد که می‌تواند ارتباط بین ظرفیت جذب زیستی و غلظت جاذب را در حالت تعادل بررسی کند (Sun et al., ۲۰۱۵؛ Langmuir, ۱۹۱۸).

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

حذف کادمیوم و همدمای جذب آن با استفاده از زیست توده زنده قارچ بررسی شده است.

۲- روش انجام تحقیق

• تاثیر کادمیوم بر رشد قارچ *Trametes pubescens* و فعالیت لاکاز

تأثیر کادمیوم بر رشد قارچ در محیط PDA (PDA ۱/۴) حاوی غلظت‌های مختلف کادمیوم از نمک کلرور کادمیوم (۰، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. یک قرص قارچ در یک گوشه پلیت حاوی محیط مذکور قرار گرفت و به مدت ۶ روز در دمای ۳۰ درجه سلسیوس نگهداری شدند. رشد شعاعی قارچ روزانه اندازه‌گیری و میزان مهار رشد قارچ توسط غلظت‌های مختلف کادمیوم محاسبه شد. شاخص EC_{50} (Half maximal effective concentration) برای تعیین غلظتی از کادمیوم که باعث بازدارندگی ۵۰ درصد رشد قارچ می‌گردد پس از اندازه‌گیری رشد شعاعی قارچ با استفاده از نرم افزار Origin ۹.۱ تعیین شد. برای سنجش تأثیر کادمیوم بر فعالیت لاکاز، سه پلاگ قارچ در یک ارلن حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت مطابق (Rodríguez-Couto et al., ۲۰۱۴) اضافه و ارلن‌ها در دمای ۳۰ درجه سلسیوس گرماگذاری شدند. در روز سوم از کشت به منظور تحریک تولید لاکاز، مس ۰/۵ میلی-مولار به محیط کشت اضافه شد. در روز ششم ارلن‌ها به شیکر انکوباتور (۱۴۰ دور در دقیقه) منتقل شدند. در روز هشتم از کشت قارچ به ارلن‌های غلظت‌های مختلف کادمیوم اضافه شد. سنجش فعالیت لاکاز به مدت ۵ روز پس از افزودن کادمیوم با استفاده از سوبسترای ABTS به روش Niku-Paavola et al. (۱۹۹۰) در طول موج ۴۳۶ نانومتر به مدت ۲ دقیقه از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد.

• مدل‌های ایزوترمی جذب کادمیوم از محلول

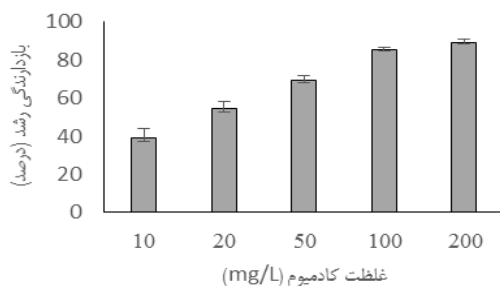
میزان جذب کادمیوم توسط قارچ به تنهایی و در حضور حامل باگاس نیشکر و پر مرغ به شرح ذیل بررسی شد. باگاس نیشکر از شرکت دعبل خزاعی تهیه، پس از برش به قطعات ۰/۱ تا ۰/۲ میلی‌متری با آب شستشو و سپس خشک شد. پر مرغ از مرغداری تهیه و پس از شستشو با ماده شوینده و آب خشک شد. زیتوده قارچی پس از رشد در محیط ذکر شده توسط قارچی (Rodríguez-Couto et al., ۲۰۱۴) در روز دهم از

به منظور حذف ذرات جذب سطحی شده، در دمای آزمایشگاه خشک شدند. نمونه‌های خشک شده به منظور بررسی با طیف سنج مادون قرمز و بررسی حضور قارچ بر روی باگاس نیشکر و پر مرغ با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. جذب کادمیوم در میسلیموم قارچ با EDAX EDS تعیین شد.

۳- نتایج

تأثیر کادمیوم بر رشد قارچ و فعالیت لاکاز

غلظت‌های مختلف کادمیوم بر رشد قارچ *ترامتس پوبسنس* در محیط کشت PDA تأثیر داشت و باعث کاهش رشد قارچ شد. غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم به ترتیب باعث کاهش رشد قارچ به میزان ۸۵ و ۸۹ درصد بدون تفاوت معنی‌دار شدند (شکل ۱). مقدار شاخص EC^{50} و شاخص EC^{80} به ترتیب ۱۶/۶ و ۸۲/۱۷ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شد. فعالیت لاکاز پس از ۱۲۰ ساعت قرار گرفتن در معرض غلظت‌های مختلف کادمیوم نشان دهنده کاهش فعالیت لاکاز در حضور کادمیوم بود. بیشترین اثر بازدارنده مربوط به غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. کادمیوم یک عنصر دارای تحرک است و باعث غیرفعال کردن آنزیم می‌شود. اثر بازدارنده کادمیوم بر فعالیت لاکاز تولید شده توسط *Trametes versicolor* گزارش شده است (Lorenzo et al., ۲۰۰۵). برخی فلزات مانند مس و منگنز در غلظت‌های کم اثر محرک بر فعالیت لاکاز *Trametes polyzona* WRF۰۳ دارند؛ اما کلسیم، روی، کبالت، جیوه و آهن اثر بازدارنده دارد (Ezike et al., ۲۰۲۰).



شکل ۱- تأثیر غلظت‌های مختلف کادمیوم بر بازداری رشد قارچ در پلیت حاوی محیط کشت PDA.

$$q_e = B \ln(K_f C_e) \quad (5)$$

که q_e = مقدار جذب بر روی جاذب ($mg\ g^{-1}$)، q_{max} = بیشینه ظرفیت جذب جاذب ($mg\ g^{-1}$)، KL = ثابت معادله لنگمویر ($L\ mg^{-1}$)، C_e = غلظت تعادلی محلول ($mg\ L^{-1}$)، K_f = ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده ظرفیت جاذب ($mg\ g^{-1}$)، n = شاخص شدت جذب فروندلیچ، B = ثابت معادله تمکین ($L\ mg^{-1}$)، K_t = ثابت پیوندی تعادلی و نشان‌دهنده شدت جذب است.

• سینتیک جذب کادمیوم از محلول

سینتیک جذب کادمیوم در زمان‌های تماس مختلف (۲۲، ۴۸، ۷۲، ۹۶، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ ساعت) و در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از جاذب‌های ذکر شده در بخش همدمای جذب، تعیین شد. مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای و الوویج بر داده‌های جذب برازش داده شدند (Weber et al., ۱۹۶۳؛ Lagergren, Ho & McKay, ۱۹۹۹؛ ۱۸۹۸).

$$qt = qe(1 - e^{-k_1t}) \quad (6)$$

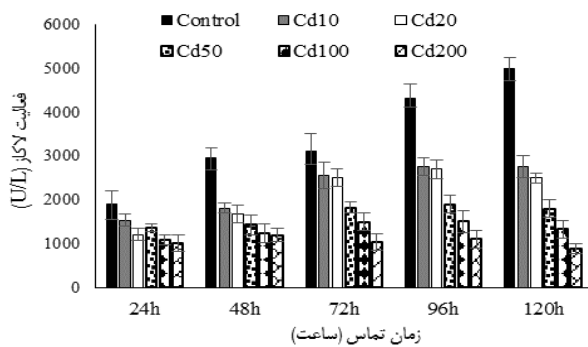
$$qt = \frac{k_2tq_e^2}{1 + k_2tq_e} \quad (7)$$

$$t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (8)$$

$$qt = K_i t^{\alpha} + C_i \quad (9)$$

که qt = مقدار جذب بر روی جاذب در زمان‌های مختلف ($mg\ g^{-1}$)، q_e = مقدار جذب بر روی جاذب در زمان تعادل ($mg\ g^{-1}$)، k_1 = ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)، K_2 = ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه دوم ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)، C_i = مقدار عرض از مبدا مدل پخشیدگی درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1}$) (هرچه مقدار عددی این شاخص بیشتر باشد نشان دهنده آن است که فرایند پخشیدگی سطحی نقش موثرتری را در جذب عنصر مورد پژوهش بازی می‌کند)، K_i = ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1}\ min^{-\alpha}$)، α = مقدار اولیه جذب در مدل الوویج ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)، β = ثابت جذب در مدل الوویج ($g\ mg^{-1}$) است. جاذب‌های مورد استفاده بعد از ۹۶ ساعت از ارلن‌ها خارج شدند و پس از آبکشی با اب مقطر

همگن موجود با افزایش غلظت یون فلزی است (Kılıc et al., ۲۰۱۴). ظرفیت جذب کادمیوم توسط قارچ، قارچ+پر و قارچ+باگاس ۱۴/۸۱، ۴/۲۷ و ۷/۹۳ میلی گرم در گرم در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر فلز در محلول جاذب محاسبه شد. مدل جذب تمکین فرض می کند که توزیع جذب با توجه به انرژی های پیوند آن به طور یکنواخت است تا زمانی که به حداکثر انرژی اتصال دست یابد (Temkin ۱۹۴۰). این مدل نتوانست جذب کادمیوم توسط قارچ+پر را بخوبی توصیف کند.

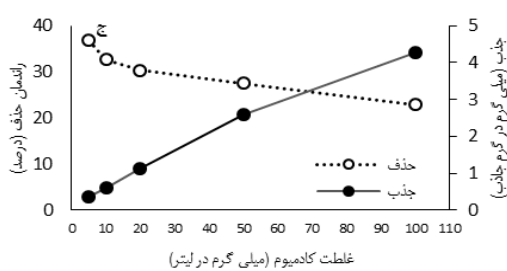
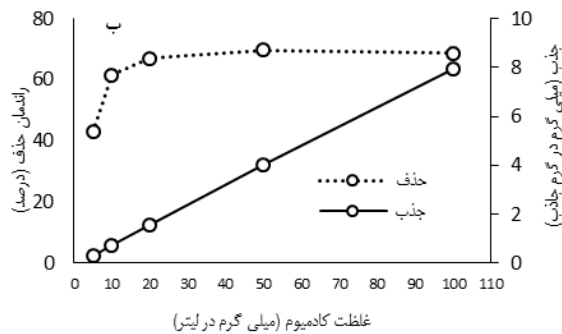
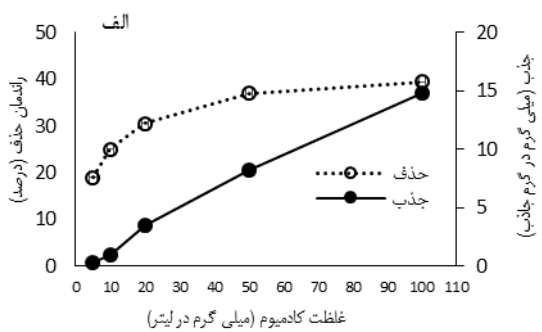


شکل ۲- تاثیر غلظت های مختلف کادمیوم بر فعالیت لاکاز

قارچ ترامتس پوبسنس

همدماهای جذب کادمیوم

تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر جذب کادمیوم توسط جاذبهای مورد استفاده در محدوده غلظت های ۵ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بررسی شد. راندمان جذب کادمیوم قارچ و قارچ+باگاس با افزایش غلظت اولیه به دلیل افزایش مقدار قابل دسترس فلز در محلول افزایش یافت (شکل ۳). افزایش غلظت اولیه فلز باعث ایجاد شیب غلظتی شده و ظرفیت جذب به دلیل تماس بیشتر فلز و سایت های فعال جاذب افزایش می یابد (Kılıc et al., ۲۰۱۴؛ Suazo-Madrid et al., ۲۰۱۱). در حالیکه راندمان جذب کادمیوم توسط قارچ+پرمرغ با افزایش غلظت اولیه به دلیل افزایش یونهای فلز رقابت کننده برای نواحی فعال و اشباع سایت های فعال جاذب توسط فلز کاهش یافت (Kılıc et al., ۲۰۱۴). نتیجه برازش همدماهای جذب بر داده ها نشان داد هر سه مدل لنگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب فلز توسط زیتوده قارچ، مدل های لنگمویر، فروندلیچ برای جذب فلز توسط قارچ+پر و هر سه مدل برای جذب فلز توسط قارچ+باگاس مناسب بودند (جدول ۱).



شکل ۳- راندمان حذف و جذب کادمیوم توسط قارچ (الف)، قارچ+باگاس (ب)، قارچ+پرمرغ (ج).

سینتیک جذب کادمیوم

راندمان جذب روی از محلول آبی در غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر توسط قارچ با و بدون حامل (باگاس و پرمرغ) در شکل ۴ نشان داده شده است. بیشترین جذب کادمیوم توسط قارچ بدون حامل ۶۶ درصد، قارچ+پرمرغ ۴۶ درصد،

مقدار شدت جذب مدل فروندلیچ (n) جاذب قارچ، قارچ+پر و قارچ+باگاس به ترتیب ۱/۰۵۳، ۱/۳۲، ۰/۹۴ محاسبه شد، مقدار بالاتر از یک منعکس کننده تمایل بالای جاذب به فلز است (Taha et al., ۲۰۰۹). مدل لانگمویر میل ترکیبی یکسانی را به جذب برای همه مکان های جاذب در نظر می گیرد و بیان می کند که جذب در یک سایت تاثیری بر جذب در سایت دیگر ندارد (Langmuir, ۱۹۸۱). مقدار بیشینه جذب در مدل لانگمویر توسط قارچ، قارچ+پر و قارچ+باگاس به ترتیب ۸۹/۶۴، ۱۰/۳۰، ۲۲۸/۲۵ محاسبه شد. این مدل جذب زیستی یون ها را از محلول های آبی توصیف می کند و نشان دهنده کاهش مکان های جذب

را از محلول حاوی ۵۱/۵ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم جذب کند. مدل کینتیکی شبه مرتبه دوم برای توصیف فرایند و همدمای جذب لانگمویر برای بررسی تاثیر غلظت کادمیوم استفاده شد (Sánchez-Castellón et al., ۲۰۲۲). بیشترین ظرفیت جذب کادمیوم از محلول آبی با استفاده از پشم گوسفند به عنوان مواد کراتینی ۰/۱۸۶ mmol/g بود. از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای برازش بر داده‌های جذب کادمیوم توسط پر استفاده شده که نتایج نشان‌دهنده برازش بهتر داده‌ها با مدل شبه مرتبه دوم بود (Olawale et al., ۲۰۲۲). از باگاس نیشکر برای حذف سرب و نیکل از پساب استفاده شده است. بیشترین ظرفیت جذب سرب و نیکل به ترتیب ۱/۶۱ و ۱۲۳/۴۶ میلی‌گرم در گرم بود. همدمای فروندلیچ و مدل سینتیکی مرتبه دوم برازش خوبی بر داده‌های جذب این دو فلز داشتند (Ezeonuegbu et al., ۲۰۲۱).

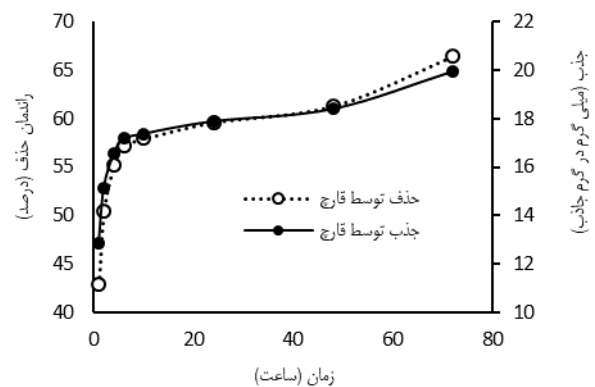
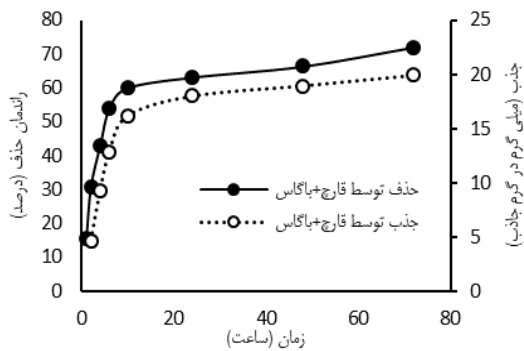
قارچ+باگاس ۷۲ درصد در زمان تماس ۷۲ ساعت به دست آمد. تاثیر زمان تماس در سینتیک جذب توسط جاذب بررسی شد. مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره‌ای و الویج برای توصیف زمان تماس برای جذب کادمیوم بر داده‌ها برازش شد. جدول ۲ پارامترهای سینتیک جذب کادمیوم را که با نرم افزار Solver محاسبه شده است را نشان می‌دهد. بالاترین ضریب تبیین جذب فلز توسط قارچ به تنهایی به ترتیب مربوط به مدل‌های الویج، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای بود. مدل‌های مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای بهترین برازش را بر داده‌های جذب فلز توسط قارچ+پرمغ و مدل‌های شبه مرتبه دوم، مدل‌های الویج و پخشیدگی درون ذره‌ای نیز بالاترین ضریب تبیین جذب فلز توسط قارچ+باگاس را داشتند. میزان جذب فلز با زمان افزایش یافت. به طور کلی مدل پخشیدگی درون ذره‌ای توانست جذب کادمیوم توسط قارچ و حاملها را توصیف کند. بیشترین مقدار جذب کادمیوم توسط مخمر تثبیت شده در آلجینات کلسیم ۵/۹۶ میلی‌گرم در گرم جاذب در غلظت اولیه ۱۶۹ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم در محلول بود. همدمای جذب لانگمویر توانست برازش مناسبی بر داده‌های جذب داشته باشد. همچنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای توصیف فرایند جذب استفاده کردند (Tonk et al., ۲۰۱۱). قارچ *Penicillium sp.* جداسازی شده از خاک معدن طلا در ۱۵۰ دقیقه توانست ۸۰ درصد کادمیوم

جدول ۱- پارامترهای همدمای جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و ضرایب همبستگی جذب کادمیوم توسط جاذبهای مورد استفاده. علامت های Q_{max} بیشینه ظرفیت جذب فلز توسط جاذب، K_L ثابت لانگمویر، K_F و n ثابت فروندلیچ، B و K_i به ترتیب ثابت و تمکین هستند.

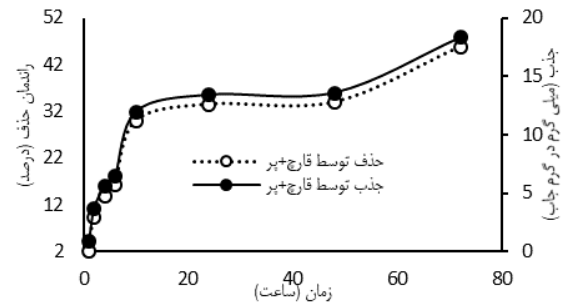
| همدمای جذب فروندلیچ | | | | همدمای جذب لانگمویر | | | | همدمای جذب تمکین | | | | ویژگی |
|---------------------|-------|-------|------|---------------------|-----------------|-------|------|------------------|-----------------|-------|------|------------|
| K_F (mg/g) | $1/n$ | R^2 | SE | Q_{max} (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 | SE | B | K_T (L/mg) | R^2 | SE | |
| ۰/۳۱ | ۰/۹۵ | ۰/۹۸ | ۰/۹۲ | ۸۹/۶۴ | ۰/۰۰ | ۰/۹۸ | ۰/۸۵ | ۵/۵۰ | ۰/۱۹ | ۰/۹۵ | ۱/۰۰ | قارچ |
| ۰/۲۱ | ۱/۰۶ | ۰/۹۹ | ۰/۲۵ | ۲۲۸/۲۵ | ۰/۰۰ | ۰/۹۹ | ۰/۲۹ | ۳/۱۱ | ۰/۳۲ | ۰/۹۴ | ۰/۵۷ | قارچ+باگاس |
| ۰/۱۶ | ۰/۷۶ | ۱/۰۰ | ۰/۰۹ | ۱۰/۳۰ | ۰/۰۱ | ۱/۰۰ | ۰/۰۳ | ۲/۹۴ | ۰/۲۸ | ۰/۶۵ | ۲/۷۱ | قارچ+پر |

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینیتیک جذب کادمیوم توسط جاذبه‌های مورد استفاده. علامت های q_e مقدار جذب بر روی جاذب در زمان تعادل، α مقدار اولیه جذب در مدل الویج، β ثابت جذب در مدل اولویج، K ثابت سرعت واکنش، C_i مقدار عرض از مبدأ، R^2 ضریب تبیین و SE اشتباه استاندارد هستند.

| قارچ+پر | قارچ+باگاس | قارچ | پارامتر | |
|---------|------------|--------|---|-------------------------|
| ۶/۶۷ | ۱۵/۱۶ | ۱۶/۹۱ | $q_e(\text{cal.}) (\text{mg/g})$ | مدل شبه مرتبه اول |
| ۱/۰۰ | ۱/۰۰ | ۱/۰۰ | $K (\text{min}^{-1})$ | |
| ۰/۶۵ | ۰/۷۰ | ۰/۹۲ | R^2 | |
| ۶/۵۵ | ۴۰/۸۹ | ۲/۱۵ | SE | |
| ۱۸/۷۴ | ۲۱/۰۰ | ۱۸/۷۵ | $q_e(\text{cal.}) (\text{mg/g})$ | مدل شبه مرتبه دوم |
| ۰/۰۰ | ۰/۰۰ | ۰/۰۰ | $K (\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | |
| ۰/۹۷ | ۰/۹۹ | ۰/۹۹ | R^2 | |
| ۱/۴۲ | ۰/۸۳ | ۰/۵۸ | SE | |
| ۱/۴۹ | ۸/۳۱ | ۱۴/۳۳ | $C_i (\text{mg/g})$ | مدل پخشیدگی درون ذره-ای |
| ۰/۲۶ | ۰/۲۳ | ۰/۰۹ | $K (\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-0.5})$ | |
| ۰/۹۵ | ۰/۹۱ | ۰/۹۸ | R^2 | |
| ۲/۳۱ | ۳/۴۰ | ۱/۱۶ | SE | |
| ۰/۰۰ | ۱/۰۰ | ۴۰۳/۳۸ | $a (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$ | مدل الویج |
| ۴/۱۴ | ۲/۱۹ | ۱/۳۴ | $\beta (\text{g mg}^{-1})$ | |
| ۰/۶۴ | ۰/۹۱ | ۰/۹۹ | R^2 | |
| ۸/۶۶ | ۲/۸۹ | ۰/۶۹ | SE | |



میسلیوم در معرض فلزات در نتایج EDX نشان دهنده ۱۷/۵۹ درصد وزنی کادمیوم بود. اتصال یون‌های فلزی در دیواره سلولی و میسلیوم قارچ‌ها از طریق جذب و رسوب ممکن است یک مکانیسم دفاعی قارچ‌های پوسیدگی سفید برای مهار آسیب سلولی توسط فلزات سنگین باشد (Sanghi and Verma, ۲۰۰۹). وجود کلسیم و فسفر در طیف EDX قارچ تیمار شده با کادمیوم (شکل ۵) احتمالاً به دلیل رسوب یون‌ها و کمپلکس شدن در طول فرآیند تجمع زیستی است (El Sayed and El-Sayed, ۲۰۲۰). طیف FT-IR زیست توده قارچ تیمار نشده با فلز و تیمار شده با کادمیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک ناحیه 3323 و 3328 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H و N-H و به همراه کادمیوم می‌تواند به کشش نامتقارن C-H (Chen et al., ۲۰۱۹) مربوط باشد. پیک در ناحیه 1660 cm^{-1} احتمالاً مربوط به گروه‌های آمیدی کیتین استیل و پیک در ناحیه 1042 cm^{-1} مربوط به پلی- ساکارید کیتین در قارچ است. پیک 1075 cm^{-1} در قارچ به همراه کادمیوم می‌تواند مربوط به کشش S=O باشد. پیک‌های 779 و 659 cm^{-1} در قارچ تیمار شده با کادمیوم مربوط به حضور این فلز در میسلیوم قارچ و به ترتیب به خمش C-H بخش آروماتیک تریپتوفان و کشش C-S مرتبط است که حضور پروتئین‌های حاوی گوگرد مانند سیستئین و میتیونین را نشان می‌دهد (Sanghi and Verma, ۲۰۰۹). در نمونه پر+قارچ+کادمیوم پیک در ناحیه 3100 تا 3700 cm^{-1} به کشش گروه‌های O-H و N-H و پیک در ناحیه 2963 تا 2873 cm^{-1} به کشش C-H مربوط است. باند امید (I) در ناحیه 1600 تا 1700 cm^{-1} (کشش C=O و به مقدار کمی خمش N-H)، باند امید (II) در نواحی 1504 تا 1534 cm^{-1} و باند امید (III) در 1244 و 1236 cm^{-1} (ارتعاش مربوط به O=C=N، C-O، و N-H در صفحه) مربوط به کراتین در پر مرغ است (Mansouri Shirazi et al., ۲۰۲۱). پیک در ناحیه 1050 cm^{-1} مربوط به کشش گروه S=O و در ناحیه 1078 cm^{-1} مربوط به مونواکسید سیستئین است. پیک‌های 777 و 618 cm^{-1} در پر+قارچ+کادمیوم مربوط به حضور این فلز است. تفاوت در پیک‌های مربوط به پر به تنهایی، قارچ به تنهایی نسبت به پر+قارچ+کادمیوم نشان دهنده تاثیر گروه‌های عاملی قارچ و پر بر جذب کادمیوم است. پیک در نواحی 3000 تا 3500 cm^{-1} باگاس به گروه‌های هیدروکسیل، پیک در نواحی 2900 تا 2800 cm^{-1} به کشش C-H و پیک در نواحی 1674 تا 1670 cm^{-1} به گروه‌های دارای -COOC-



شکل ۴- راندمان حذف کادمیوم توسط جاذبها در زمانهای تماس مختلف در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر.

بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنج مادون قرمز جاذبهای مورد استفاده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حضور قارچ در حاملهای باگاس و پر مرغ را نشان می‌دهد (شکل ۵). همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زیست توده قارچی بدون حضور فلز و همراه با فلز در شکل ۵ تفاوت آشکاری در مورفولوژی سطح میسلیوم در هر تیمار نشان داد. میسلیوم قارچی بدون حضور فلز شفاف و بدون هیچ ذره ای مشاهده شد، در حالی که میسلیوم ناصاف، بسته و پیچ خورده با برخی ذرات در سطح سلول‌های قارچ در حضور کادمیوم ب مشاهده شد (شکل ۴). روی هم انباشته شدن میسلیوم‌ها و تشکیل حلقه احتمالاً به دلیل ترشح پلی ساکاریدها است که به عنوان مکانیسم مقاومت قارچی شناخته می‌شود (Maznah et al., ۲۰۱۲). تغییرات در سطح *Trametes versicolor* و میسلیوم *T. pubescence* در حضور فلزات سنگین قبلاً گزارش شده است (Enayatizamir et al., ۲۰۲۰؛ Qin et al., ۲۰۱۸). میسلیوم قارچ با موادی که به نظر می‌رسد مربوط به رسوب کادمیوم است پوشیده شده است (شکل ۵). به نظر می‌رسد تغییرات در سطح میسلیوم قارچ که به نوع فلز و غلظت آن بستگی دارد، با سم‌زدایی داخل سلولی فلزات سنگین مرتبط است (Kim et al., ۲۰۱۲؛ Cavalcanti et al., ۲۰۱۵). برهمکنش فلزات سنگین با گروه‌های عاملی روی سطح قارچ‌های پوسیدگی سفید ممکن است مورفولوژی سطح میسلیوم را تغییر دهد (Chen et al., ۲۰۲۲). در مطالعه‌ای در مورد جذب یون کروم توسط *Termitomyces clypeatus* برهمکنش بین یون‌های کروم و گروه‌های عاملی روی سطح میسلیوم شامل گروه‌های آمینو، کربوکسیل، هیدروکسیل و فسفات باعث تشکیل ساختارهای قفس‌مانند شد که با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد (داس و گوها، ۲۰۰۷). این تغییرات در مورفولوژی سطح میسلیوم به تولید کمپلکس‌های درون مولکولی یا بین مولکولی نسبت داده شد (Das and Guha, ۲۰۰۷). ترکیب عنصری

(Ezeonuegbu et al., ۲۰۲۱) مرتبط است. پیک های^{-۱} ۷۷۷ و ۶۱۶ در باگاس+قارچ تیمار شده با کادمیوم مربوط به حضور این فلز است. فرآیندهای درون سلولی/جذب زیستی و خارج سلولی/جذب شامل تجمع یونهای فلزی در داخل میسلیموم و اسپور قارچهای رشته‌ای از طریق دیواره سلولی قارچ است که نقش مهمی در وجود قارچها در محیط سمی دارد (Igiri et al., ۲۰۱۸)، (Siddiquee et al., ۲۰۱۵). گروههای عملکردی روی دیواره سلولی با فلزات سنگین تعامل می‌کنند که مکانیسم مهمی برای جذب فلزات سنگین است (Chen et al., ۲۰۲۲). Noormohamadi و همکاران (۲۰۱۹) جذب زیستی یونهای نیکل و کادمیوم را بر روی سطح *Chrysosporium* به دلیل برهمکنش با گروههای عاملی روی میسلیمومهای قارچی نشان دادند. حذف کادمیوم و روی توسط *Penicillium simplicissimum* در آزمایش Chen et al., (۲۰۱۹) برهمکنش فلزات را با گروههای آمینو، کربونیل، هیدروکسیل، فسفوریل (به جز Cd) و نیترو در دیواره سلولی را نشان داد. بسترهای ترش‌خارج سلولی مانند EPS در قارچهای پوسیدگی سفید که از پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، مواد هیومیک، لیپیدها و DNA تشکیل شده است (Sheng et al., ۲۰۱۰) اغلب نقش مهمی در جذب فلزات سنگین دارند. گروههای عاملی در EPS مانند گروههای هیدروکسیل، کربوکسیل، آمید، فسفوریل و سولفیدریل باعث رسوب، تبادل یونی یا کمپلکس فلز می‌شوند (Chen et al., ۲۰۲۲).

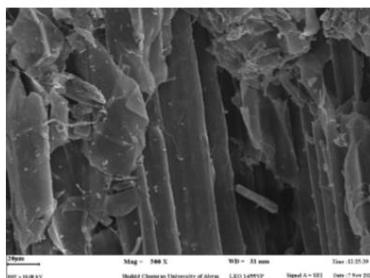
۴- نتیجه‌گیری

قارچهای رشته‌ای از ریزجانداران کارآمد در حذف فلزات سنگین هستند. میسلیموم قارچ به آسانی قابل تکثیر با استفاده از بقایای کشاورزی است که همگی از جاذبههای زیستی سازگار با محیط زیست محسوب می‌شوند. ترامتس پوبسسنس از قارچهای پوسیدگی سفید به همراه باگاس نیشکر بیشترین حذف کادمیوم را از محلول آبی داشت. حذف این فلز تابعی از زمان تماس جاذب با محلول حاوی فلز بود و مدل‌های الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای برای توصیف روند جذب کارآمد بودند. تغییرات موفورلوژی قارچ در حضور کادمیوم نشان دهنده پاسخ قارچ برای تحمل سمیت این فلز بود.

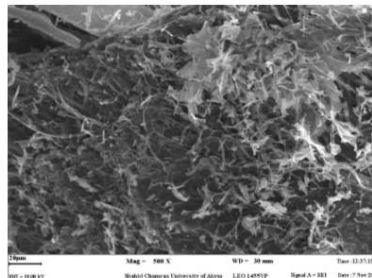
۵- سپاسگزاری

بدین وسیله از دانشگاه شهید چمران اهواز به جهت فراهم آوردن امکانات این پژوهش (SCU.AS۱۴۰۱،۲۴۸) تشکر و قدردانی می‌شود.

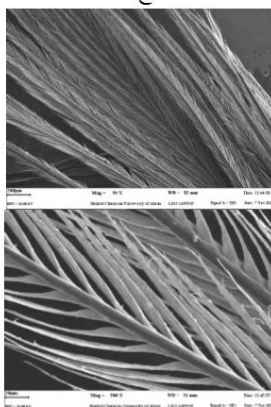
الف



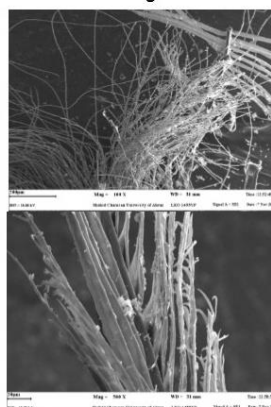
ب



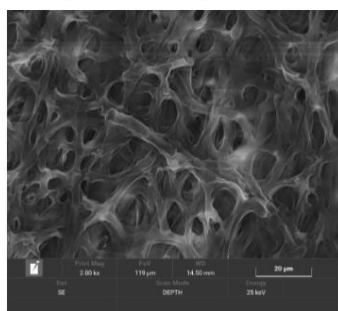
ج



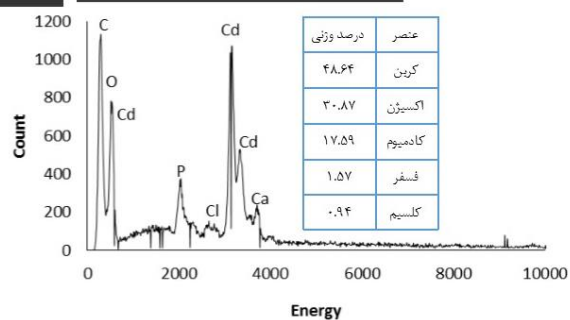
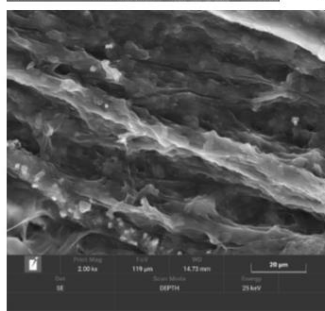
د



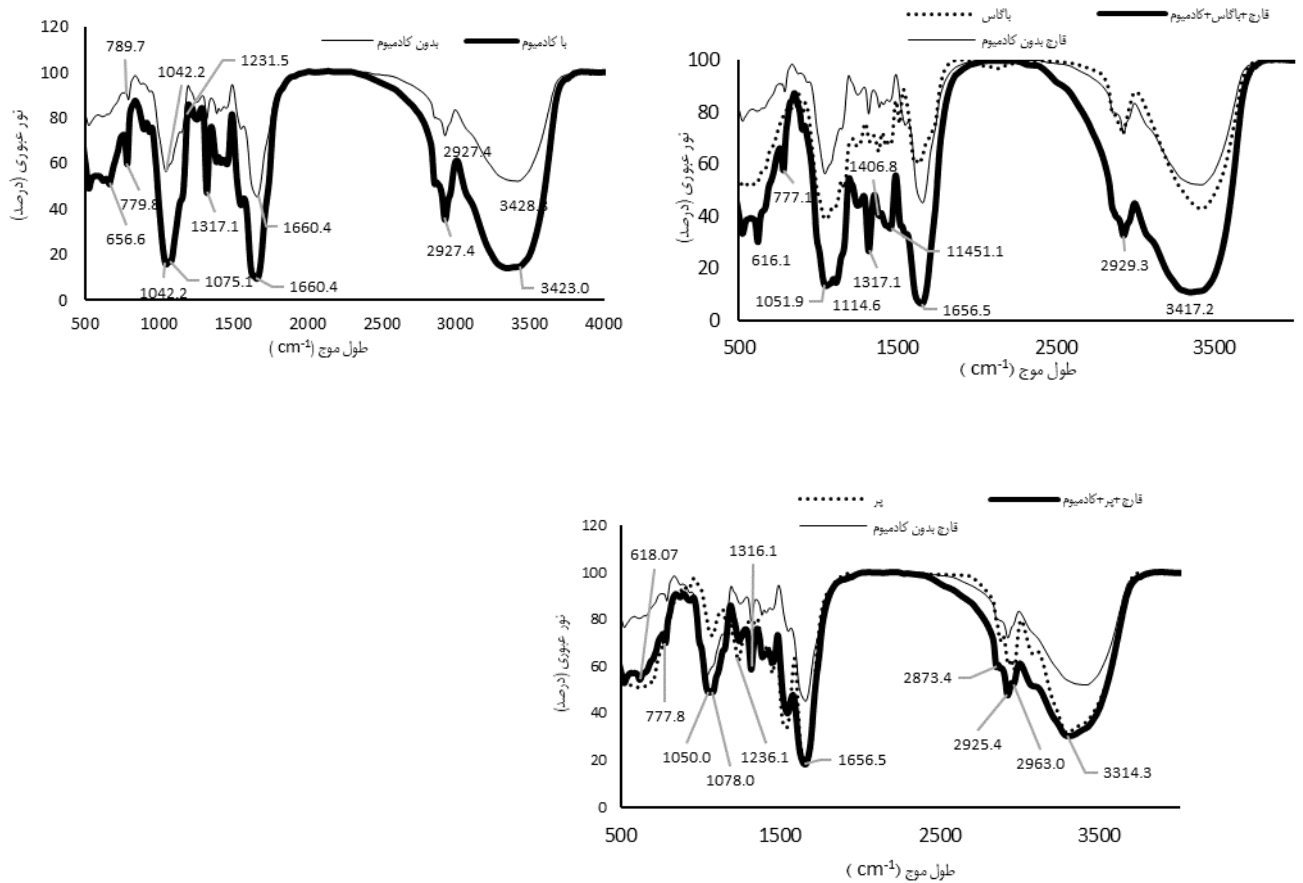
ن



و



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی باگاس (الف)، قارچ+باگاس (ب)، پرمغ (ج)، قارچ+پرمغ (د)، قارچ (ن)، قارچ در حضور کادمیوم (و) و نتیجه آنالیز EDX جذب کادمیوم توسط قارچ.



شکل ۶- آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز جاذبه‌های مورد استفاده بدون افزودن کادمیوم و پس از تیمار با کادمیوم.

منابع

- Akthar, M.N., Sastry, K.S., & Mohan, P.M., ۱۹۹۶. Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass. *Biometals* ۹, ۲۱-۲۸.
- Baldrian, P., Gabriel, J., & Nerud, F., ۱۹۹۶. Effect of cadmium on the ligninolytic activity of *Stereum hirsutum* and *Phanerochaete chrysosporium*. *Folia Microbiologica* ۴۱(۴), ۳۶۳-۳۶۷.
- Baldrian, P., in der Wiesche, C., Gabriel, J., Nerud, F., & Zdražil, F. ۲۰۰۰. Influence of cadmium and mercury on activities of ligninolytic enzymes and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pleurotus ostreatus* in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, ۶۶(۶), ۲۴۷۱-۲۴۷۸.
- Baldrian, P., & Gabriel, J. ۲۰۰۲. Copper and cadmium increase laccase activity in *Pleurotus ostreatus*. *FEMS Microbiology letters*, ۲۰۶(۱), ۶۹-۷۴.
- Bayramoglu, G., Denizli, A., Bektas, S., & Arica, M. Y. ۲۰۰۲. Entrapment of *Lentinus sajor-caju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd (II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. *Microchemical Journal*, ۷۲(۱), ۶۳-۷۶.
- Bayramoglu G. Salih B. Akbulut A. and Arica M.Y. ۲۰۱۹. Biodegradation of Cibacron Blue ۳GA by insolubilized laccase and identification of enzymatic byproduct using MALDI-TOF-MS:

- Toxicity assessment studies by *Daphnia magna* and *Chlorella vulgaris*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* ۱۷۰:۴۵۳-۴۶۰.
- Cavalcanti Luna M.A. Rodrigues Vieira E. Okada, K. Campos-Takaki G.M. and do Nascimento A.E. ۲۰۱۵. Copper-induced adaptation, oxidative stress and its tolerance in *Aspergillus niger* UCP ۱۲۶۱. *Electronic journal of Biotechnology* ۱۸(۶):۴۱۸-۴۲۷.
 - Chen L. Zhang X. Zhang M. Zhu Y. and Zhuo R. ۲۰۲۲. Removal of heavy-metal pollutants by white rot fungi: A mini review. *Journal of Cleaner Production* ۱۳۱۶۸۱.
 - Chen S.H. Cheow Y.L. Ng S.L. and Ting A.S.Y. ۲۰۱۹. Mechanisms for metal removal established via electron microscopy and spectroscopy: a case study on metal tolerant fungi *Penicillium simplicissimum*. *Journal of Hazardous Materials* ۳۶۲:۳۹۴-۴۰۲.
 - Das S.K. and Guha A.K. ۲۰۰۷. Biosorption of chromium by *Termitomyces clypeatus*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 60(۱):۴۶-۵۴.
 - Ding J. Chen, W. Zhang Z. Qin F. Jiang J. He A. and Sheng G.D. ۲۰۲۱. Enhanced removal of cadmium from wastewater with coupled biochar and *Bacillus subtilis*. *Water Science and Technology* ۸۳(۹):۲۰۷۵-۲۰۸۶.
 - El Sayed M.T. and El-Sayed A.S. ۲۰۲۰. Bioremediation and tolerance of zinc ions using *Fusarium solani*. *Heliyon*, 6(۹): e۰۵۰۴۸.
 - Enayatizamir N. Liu J. Wang L. Lin X. and Fu P. ۲۰۲۰. Coupling Laccase production from *Trametes pubescence* with heavy metal removal for economic waste water treatment. *Journal of Water Process Engineering* ۳۷:۱۰۱۳۵۷.
 - Ezeonuegbu, B. A., Machido, D. A., Whong, C. M., Japhet, W. S., Alexiou, A., Elazab, S. T., ... & Batiha, G. E. S. (۲۰۲۱). Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies. *Biotechnology Reports*, 30, e۰۰۶۱۴.
 - Ezike, T. C., Ezugwu, A. L., Udeh, J. O., Ugwuoke, K. C., Eze, S. O. O., & Chilaka, F. C. ۲۰۲۱. Kinetics and Thermodynamic Properties of *Trametes Polyzona* WRF۰۳ Laccase.
 - Friberg L. Elinder C.G. and Kjellstrom T. ۱۹۹۲. Environmental health criteria ۱۳۴: cadmium. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
 - Galhaup, C., & Haltrich, D. ۲۰۰۱. Enhanced formation of laccase activity by the white-rot fungus *Trametes pubescens* in the presence of copper. *Applied Microbiology and Biotechnology*, ۵۶, ۲۲۵-۲۳۲.
 - Giardina P. Faraco V. Pezzella C. Piscitelli A. Vanhulle S. and Sannia G. ۲۰۱۰. Laccases: a never-ending story. *Cellular and Molecular Life Sciences* ۶۷(۳):۳۶۹-۳۸۵.
 - Gururajan, K., & Belur, P. D. ۲۰۱۸. Screening and selection of indigenous metal tolerant fungal isolates for heavy metal removal. *Environmental Technology & Innovation*, ۹, ۹۱-۹۹.
 - Ho, Y. S., & McKay, G. ۱۹۹۹. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, ۳۴(۵), ۴۵۱-۴۶۵.
 - Igiri, B. E., Okoduwa, S. I., Idoko, G. O., Akabuogu, E. P., Adeyi, A. O., & Ejiogun, I. K. ۲۰۱۸. Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery wastewater: a review. *Journal of Toxicology*, ۲۰۱۸.
 - Jarosz-Wilkolazka, A., Malarczyk, E., Pirszel, J., Skowroński, T., & Leonowicz, A. ۲۰۰۲. Uptake of cadmium ions in white-rot fungus *Trametes versicolor*: effect of Cd (II) ions on the activity of laccase. *Cell Biology International*, ۲۶(۷), ۶۰۵-۶۱۳.
 - Kılıç, Z., Atakol, O., Aras, S., Cansaran-Duman, D., & Emregul, E. ۲۰۱۴. Biosorption properties of zinc (II) from aqueous solutions by *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf. *Journal of the Air & Waste Management Association*, ۶۴(۱۰), ۱۱۱۲-۱۱۲۱.
 - Kim, I. S., Kim, Y. S., & Yoon, H. S. ۲۰۱۲. Glutathione reductase from *Oryza sativa* increases acquired tolerance to abiotic stresses in a genetically modified *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, ۲۲(۱۱), ۱۵۵۷-۱۵۶۷.
 - Lagergren, S. K. ۱۸۹۸. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, ۲۴, ۱-۳۹.
 - Langmuir, I. ۱۹۱۷. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, ۳۹(۹), ۱۸۴۸-۱۹۰۶.
 - Lassouane, F., Aït-Amar, H., Amrani, S., & Rodriguez-Couto, S. ۲۰۱۹. A promising laccase immobilization approach for Bisphenol A removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, ۲۷۱, ۳۶۰-۳۶۷.

- Latha J.N.L. Babu P.N. Rakesh P. Kumar K.A. Anupama M. and Susheela L. ۲۰۱۲. Fungal cell walls as protective barriers for toxic metals. *Advances in Medicine and Biology* ۵۳:۱۸۱-۱۹۸.
- Lorenzo, M., Moldes, D., Couto, S. R., & Sanromán, M. A. A. (۲۰۰۵). Inhibition of laccase activity from *Trametes versicolor* by heavy metals and organic compounds. *Chemosphere*, ۶۰(۸), ۱۱۲۴-۱۱۲۸.
- Łukowski, A., & Dec, D. (۲۰۱۸). Influence of Zn, Cd, and Cu fractions on enzymatic activity of arable soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, ۱۹۰, ۱-۱۲.
- Mansouri Shirazi, N., Eslahi, N., & Gholipour-Kanani, A. (۲۰۲۱). Production and Characterization of Keratin/Tragacanth Gum Nanohydrogels for Drug Delivery in Medical Textiles. *Frontiers in Materials*, ۸.
- Wan Maznah, W. O., Al-Fawwaz, A. T., & Surif, M. (۲۰۱۲). Biosorption of copper and zinc by immobilised and free algal biomass, and the effects of metal biosorption on the growth and cellular structure of *Chlorella* sp. and *Chlamydomonas* sp. isolated from rivers in Penang, Malaysia. *Journal of Environmental Sciences*, ۲۴(۸), ۱۳۸۶-۱۳۹۳.
- Niku-Paavola, M. L., Raaska, L., & Itävaara, M. ۱۹۹۰. Detection of white-rot fungi by a non-toxic stain. *Mycological Research*, ۹۴(۱), ۲۷-۳۱.
- Noormohamadi, H. R., Fat'hi, M. R., Ghaedi, M., & Ghezalbash, G. R. ۲۰۱۹. Potentiality of white-rot fungi in biosorption of nickel and cadmium: Modeling optimization and kinetics study. *Chemosphere*, ۲۱۶, ۱۲۴-۱۳۰.
- Nosier, S. A., & Sallam, S. A. (۲۰۰۰). Removal of lead ions from wastewater by cementation on a gas-sparged zinc cylinder. *Separation and Purification Technology*, ۱۸(۲), ۹۳-۱۰۱.
- Olawale, S. A., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Okafor, C. C., Sellaoui, L., & Badawi, M. ۲۰۲۲. Thermodynamics and mechanism of the adsorption of heavy metal ions on keratin biomasses for wastewater detoxification. *Adsorption Science & Technology*, ۲۰۲۲, ۱-۱۳.
- Qin, Z., Yue, Q., Liang, Y., Zhang, J., Zhou, L., Hidalgo, O. B., & Liu, X. ۲۰۱۸. Extracellular biosynthesis of biocompatible cadmium sulfide quantum dots using *Trametes versicolor*. *Journal of Biotechnology*, ۲۸۴, ۵۲-۵۶.
- Rao, K., Mohapatra, M., Anand, S., & Venkateswarlu, P. (۲۰۱۱). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, ۲(۷).
- Rodríguez-Couto, S. ۲۰۱۴. Decolouration of industrial metal-complex dyes in successive batches by active cultures of *Trametes pubescens*. *Biotechnology Reports*, ۴, ۱۵۶-۱۶۰.
- Rozman, U., Kalčíková, G., Marolt, G., Skalar, T., & Žgajnar Gotvajn, A. ۲۰۲۰. Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: Characterization, biosorption kinetic and isotherm studies. *Environmental Technology & Innovation*, ۱۸, ۱۰۰۷۴۲.
- Saha, S., Zubair, M., Khosa, M. A., Song, S., & Ullah, A. ۲۰۱۹. Keratin and chitosan biosorbents for wastewater treatment: review. *Journal of Polymers and the Environment*, ۲۷(۷), ۱۳۸۹-۱۴۰۳.
- Salazar-López, M., Rostro-Alanis, M. de J., Castillo-Zacarias, C., Parra-Guardado, A. L., Hernández-Luna, C., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldivar, R. ۲۰۱۷. Induced degradation of anthraquinone-based dye by laccase produced from *Pycnoporus sanguineus* (CS۴۳). *Water, Air, & Soil Pollution*, ۲۲۸(۱۲).
- Sánchez-Castellón, J., Urango-Cárdenas, I., Enamorado-Montes, G., Burgos-Nuñez, S., Marrugo-Negrete, J., & Díez, S. ۲۰۲۲. Removal of Mercury, Cadmium, and Lead Ions by *Penicillium* sp. *Frontiers in Environmental Chemistry*, ۲.
- Sanghi, R., & Verma, P. (۲۰۰۹). A facile green extracellular biosynthesis of CdS nanoparticles by immobilized fungus. *Chemical Engineering Journal*, ۱۵۰(۳), ۸۸۶-۸۹۱.
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q., & Li, X.-Y. (۲۰۱۰). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnology Advances*, ۲۸(۶), ۸۸۲-۸۹۴.
- Siddiquee, S., Rovina, K., & Azad, S. A. (۲۰۱۵). Heavy Metal Contaminants Removal from Wastewater Using the Potential Filamentous Fungi Biomass: A Review. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, ۰۷(۰۶).
- Suazo-Madrid, A., Morales-Barrera, L., Aranda-García, E., & Cristiani-Urbina, E. (۲۰۱۰). Nickel(II) biosorption by *Rhodotorula glutinis*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, ۳۸(۱), ۵۱-۶۴.
- Subbaiah, M. V., Yuvaraja, G., Vijaya, Y., & Krishnaiah, A. ۲۰۱۱. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by fungus

- (*Trametes versicolor*) biomass. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, ۴۲(۶), ۹۶۵-۹۷۱.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. ۲۰۰۸. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. Bioresource Technology, ۹۹(۱۴), ۶۰۱۷-۶۰۲۷.
 - Sun, L., Chen, D., Wan, S., & Yu, Z. ۲۰۱۵. Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. Bioresource Technology, ۱۹۸, ۳۰۰-۳۰۸.
 - Temkin MJ. Pyzhev V. ۱۹۴۰. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim URSS* ۱۲:۲۱۷-۲۲۲.
 - Tonk, S., Măicăneanu, A., Indolean, C., Burca, S., & Majdik, C. ۲۰۱۱. Application of immobilized waste brewery yeast cells for Cd²⁺ removal: Equilibrium and kinetics. Journal of the Serbian Chemical Society, ۷۶(۳), ۳۶۳-۳۷۳.
 - Veglió, F., Beolchini, F., & Gasbarro, A. (۱۹۹۷). Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. Process Biochemistry, ۳۲(۲), ۹۹-۱۰۵.
 - Weber, W. J., & Morris, J. C. ۱۹۶۳. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. Journal of the Sanitary Engineering Division, ۸۹(۲), ۳۱-۵۹.
 - World Health Organization. ۲۰۱۱. Guidelines for Drinking-Water Quality, ۴th edition; WHO: Geneva, Switzerland ۱۵۵-۲۰۲.
 - Zubair, M., Roopesh, M. S., & Ullah, A. ۲۰۲۲. Nano-modified feather keratin derived green and sustainable biosorbents for the remediation of heavy metals from synthetic wastewater. Chemosphere, ۳۰۸, ۱۳۶۳۳۹.
 - Zubair, M., & Ullah, A. (۲۰۲۱). Biopolymers in environmental applications. Biopolymers and Their Industrial Applications, ۳۳۱-۳۴۹.

Kinetic and Adsorption isotherms of cadmium from aqueous solution using some bioadsorbents

Azadeh Farhadi^۱; Naeimeh Enayatizamir^{۲*}; Neda Moradi^۳; Mehdi Taghavi^۴

^۱ PhD student, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

^۲ Associate Prof., Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

^۳ Assistant Prof, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

^۴ Assistant Prof, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran

Abstract

Introduction

Disposal of wastewater containing heavy metals into terrestrial and aquatic environment, can cause deterioration in water quality and toxicity to human health. Heavy metals are not degradable, therefore the removal of them is important in terms of health of living specimens. Cadmium (Cd) is a potentially toxic element to all organisms and is known as carcinogenic to humans. Biosorption of heavy metals plays an important role in removing metal ions from aqueous solutions. The main advantages of this method are the reusability of the bioadsorbent, low cost, short execution time, and no production of secondary compounds that may be toxic. Biosorbents with high capacity to remove heavy metals are recyclable, so they are widely used in wastewater treatment. These adsorbents include inorganic, organic or biological compounds. Feathers, as the most abundant waste from the poultry industry, are available in large quantities, so the disposal or recycling of these materials has always been a big challenge. Chicken feathers contain more than ۹۰٪ of natural keratin with a high specific surface and functional groups that may have potential as bio-adsorbents to remove heavy metals. The use of agricultural residues are also a good option for removing heavy metals due to their unique chemical composition, availability, renewable, low cost and efficiency. Sugarcane bagasse obtained from the sugarcane industry can be used as a biosorbent to remove heavy metals from wastewater. *Trametes pubescens* is a basidiomycete fungus and has many functional groups responsible for the absorption of heavy metals. The *Trametes pubescens* is resistant to some heavy metals and is able to remove them from the polluted water environment. Therefore, the aim of this study is to investigate the impact of Cd on *Trametes pubescens* as biosorbent and using of feather and sugarcane bagasse as carrier for this fungus to remove Cd from aqueous solution.

Methodology

The different concentrations of Cd^{۲+} from the source of CdCl_۲ (۰, ۱۰, ۲۰, ۵۰, ۱۰۰, ۲۰۰ mg/L) in PDA medium were prepared and the growth of fungus on this medium was considered to ۵ days. The inhibition of fungus growth was calculated from the difference of fungus growth in control medium and in the presence of Cd, thereafter the ED_{۵۰} of Cd was determined. The influence of Cd^{۲+} on laccase activity of this fungus was also evaluated in solution medium containing mentioned concentrations of Cd using ABTS as substrate for laccase. The removal of Cd by some bioadsorbents including fungal biomass, fungus+sugarcane bagasse, fungus+feather was studied under shaking times (۱ to ۷۲ h). The adsorption isotherms and kinetic models for describing adsorption capacity and process were fitted on data. The used adsorbents were removed from the Erlenmeyer flasks and they were dried at laboratory temperature after rinsing with distilled water to remove surface adsorbed particles. The presence of fungus mycelium on sugarcane bagasse and chicken feathers were examined with scanning electron microscope and cadmium adsorption by exposed mycelium to ۲۰۰ ppm of metal was determined by the Energy-dispersive X-rays analysis. The interaction of functional groups with Cd were examined with Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR).

Results and Discussion

The obtained data demonstrated growth inhibition of fungus by an increase of Cd concentration. Concentrations of ۵۰ and ۱۰۰ mg/L of cadmium decreased fungus growth by ۸۵ and ۸۹٪,

respectively, without significant difference. EC_{50} and EC_{10} index values were calculated as ۱۶,۶ and ۸۲,۱۷ mg/L, respectively. Laccase activity during ۱۲۰ hours of exposure to different concentrations of cadmium showed the decrease in the presence of cadmium. The highest inhibitory effect was related to the concentrations of ۱۰۰ and ۲۰۰ mg/L. The maximum absorption of cadmium by fungus, fungus+bagasse, fungus+feather was ۶۶%, ۷۲% and ۴۶% at contact time of ۷۲ hours. The highest correlation coefficients of metal absorption by fungus with the values of ۹۹ and ۹۸ %, respectively, were related to Elovich models and intraparticle diffusion models. The maximum correlation coefficients of Cd absorption by fungus + sugarcane bagasse by ۹۷% and ۹۵ %, respectively, were related to second-order models and intraparticle diffusion. The Elovich and intraparticle diffusion models were well fitted to the Cd biosorption data by fungus+feather. Based on the correlation coefficients, the Langmuir and Freundlich isotherms were more suitable for describing the equilibrium data of cadmium biosorption by three applied bioadsorbents. Scanning electron microscope images showed the presence of fungus in bagasse and chicken feather carriers. Also, the images of the scanning electron microscope of the fungal biomass with Cd showed an obvious difference in the morphology of the mycelium surface compared to non-exposed mycelia to Cd. Closed and twisted mycelium with some particles on the surface of the fungal cells was observed in the presence of cadmium. The elemental composition of mycelium exposed to metals in the EDX results showed ۱۷,۵۹% by weight of cadmium. The interaction of heavy metals with functional groups on the surface of white rot fungi may change the morphology of the mycelium surface. It seems that the changes in the surface of the mycelium, which depends on the type of metal and its concentration, are related to the intracellular detoxification of heavy metals. The accumulation of mycelium and ring formation is probably due to the metal interaction with functional groups on the fungal mycelium. The changes some peaks and appearance of new peaks indicated the interaction of functional groups with Cd confirmed via Fourier Transform Infrared spectroscopy analysis.

Conclusion

Filamentous fungi are effective microorganisms in removing heavy metals from wastewaters. Agricultural residue such as sugarcane bagasse can be used to massive production of fungus, and have efficiency for the removal of heavy metals from wastewater. In this study, *Trametes pubescens* as white rot fungus along with sugarcane bagasse had the highest removal of cadmium from aqueous solution. The removal of this metal was a function of the contact time of the adsorbent with the solution containing the metal, and the Elovich and intraparticle diffusion models were effective to describe the Cd adsorption process. Morphological changes of the fungus in the presence of cadmium indicated the response of the fungus to tolerate the toxicity of this metal.

Keywords

Cadmium; Fungus; Sugarcane bagasse; Chicken feather; Water.