مقاله علمی - پژوهشی:

CC BY

بررسی قابلیت جذب زیستی سرب به‌وسیله دو جاذب زیستی با منشاء آبزیان بر مبنای طرح باکس بنکن

مریم رضائی[۱]، نیما پورنگ*[۲]، علی ماشین چیان مرادی[۱]

*n_pourang@yahoo.com

۱- گروه بیولوژی دریا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۴۰۰   تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

چکیده

با توجه به اهمیت استفاده از جاذب‌های زیستی برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها و اکوسیستم‌های آبی، در این پژوهش پتانسیل استفاده از فلس دو گونه ماهی (قزل آلای رنگین کمان، *Oncorhynchus mykiss* و ماهی سفید، *Rutilus kutum*) به منظور کاهش غلظت سرب در محیط‌های آبی بر مبنای طرح باکس بنکن بررسی شد. تأثیر برخی از پارامترهای مهم (دوز جاذب زیستی، اندازه جاذب، زمان تماس، درجه حرارت، غلظت اولیه، pH و شوری) بر ظرفیت جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. از بین هفت فاکتور مورد مطالعه، تأثیر غلظت اولیه، pH و دوز جاذب، بر غلظت سرب جذب شده به‌وسیله دو جاذب معنی‌دار بود ($P<0.05$)، اما درجه حرارت و اندازه جاذب تأثیر معنی‌داری بر جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها نداشتند. غلظت اولیه مؤثرترین متغیر مستقل محسوب شد (با تأثیر مثبت). حداکثر ظرفیت جذب سرب به‌وسیله دو جاذب با ظرفیت جذب این عنصر به‌وسیله سایر جاذب‌های دارای منشاء آبزیان، بررسی شده از سوی سایر محققین، قابل مقایسه بود. حداکثر ظرفیت جذب سرب در فلس ماهی قزل‌آلا بیشتر از فلس ماهی سفید بود. مشخصات جاذب‌های زیستی قبل و بعد از جذب با استفاده از SEM (Scanning Electron Microscopy)، EDX (Energy Dispersive X-ray)، XRF (X- Ray Fluorescence) و FTIR(Fourier Transform Infrared) بررسی شد. غلظت یون‌های سرب با استفاده از AAS (Atomic Absorption Spectrometer) اندازه‌گیری گردید .آنالیزهای SEM-EDX و XRF به‌وضوح وجود یون‌های سرب را در سطوح هر دو جاذب زیستی پس از آزمایش‌های جذب نشان داد. نتایج FTIR نشان داد که دو جاذب زیستی از گروه‌های عاملی مختلف تشکیل شده‌اند که احتمالاً نقش قابل‌توجهی در ظرفیت جذب سرب به‌وسیله آنها وجود دارد.

لغات کلیدی: جاذب زیستی، سرب، فلس ماهی، باکس بنکن، دریای خزر

*نویسنده مسئول

مقدمه

انتشار مقادیر متنابهی از فلزات سنگین به اکوسیستم‌های آبی طی چند دهه اخیر به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها و معضلات محیط‌زیستی تبدیل شده است و به دلیل ماهیت سمی، تجزیه ناپذیری زیستی[۱]، پایداری و سایر اثرات سوء (سرطان‌زایی، جهش‌زایی یا تجمع زیستی[۲]) آنها بر گیاهان و جانوران ممکن است تهدیدی خطرناک برای محیط‌زیست و سلامت انسان باشند (Mandal *et al*., 2016). فلزات سنگین از طریق طیف گسترده‌ای از منابع طبیعی و انسان ساخت[۳] وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. با این‌حال، فعالیت‌های انسانی اصلی دلیل اصلی آلودگی است (Kwaansa–Ansah *et al*., 2019). فلزات سنگین از توانایی انتقال از محیط غیر زنده به موجودات زنده، تجمع زیستی در اندام‌های آبزیان متعلق به سطوح غذایی مختلف و آلودگی زنجیره‌ها یا شبکه‌های غذایی برخوردارند. بنابراین، حذف فلزات سنگین از آب یا پساب‌های آلوده به یک موضوع مهم زیست محیطی تبدیل شده است (Shahzad *et al*., 2017). سرب (Pb) یک عنصر سمی غیرضروری می‌باشد که موجب بروز مشکلات عمده بهداشتی و زیست محیطی می‌شود و بر سیستم‌های مختلف بدن (از جمله خونی، عصبی، گوارشی، کلیوی، قلبی و عروقی) تأثیر می‌گذارد (Rizwan *et al*., 2018). هر ساله، مقادیر قابل‌توجهی از فلزات سنگین به طور مستقیم یا از طریق رودخانه‌ها وارد منطقه جنوبی دریای خزر می‌شوند (Jafari, 2010). اصولاً روش‌های متداول متعددی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها و منابع آبی طبیعی وجود دارد (بازیابی الکترولیتی، ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فیلتراسیون غشایی، تبخیر، انعقاد، لخته سازی و جذب سطحی). استفاده از این روش‌ها علاوه بر هزینه بالا، مشکل تولید لجن حاصله از رسوبات شیمیایی را نیز به‌دنبال دارد. از این‌رو، طی سه دهه گذشته، به‌تدریج دیدگاه دانشمندان و دوستداران محیط‌زیست به سمت استفاده از روش‌های زیستی (از طریق به‌کارگیری موادی کم‌هزینه، سهل‌الوصول، غیر سمی و سازگار با محیط زیست)، معطوف شده است (Xu *et al*., 2019). جذب زیستی[۴] یک فناوری نوظهور و امیدوارکننده است که در آن انواع مختلفی از مواد زیستی[۵] به عنوان جاذب‌های زیستی[۶] برای پالایش منابع آبی آلوده استفاده می‌شود (Singh *et al*., 2018). تاکنون طیف گسترده‌ای از مواد زیستی برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طی دو الی سه دهه گذشته، تمایل بیشتری به استفاده از برخی از جاذب‌های زیستی با منشاء آبزیان برای حذف یون‌های فلزی مشاهده می‌شود. در این میان، با توجه به نتایج مطالعات نسبتاً محدود اما امیدوار کننده اخیر، مشخص شده است که فلس ماهی‌ها از پتانسیل نسبتاً خوبی در این زمینه برخوردارند (Kwaansa–Ansah *et al*., 2019). از این‌رو، بررسی قابلیت استفاده از دو جاذب زیستی با منشاء آبزیان (فلس دو گونه ماهی سفید، *Rutilus kutum* و قزل آلای رنگین کمان، *Oncorhynchus mykiss*) برای کاهش غلظت سرب در محیط‌های آبی بر مبنای طرح باکس بنکن[۷] به عنوان هدف اصلی تحقیق کنونی مد نظر قرار گرفته شده است. بررسی تأثیر شرایط محیطی (دما، شوری و pH) و عوامل زمان در معرض‌گذاری، غلظت اولیه عناصر، دوز جاذب زیستی و سایز نمونه‌ها در میزان جذب سرب به‌وسیله جاذب زیستی نیز در زمره اهداف این تحقیق بوده است.

مواد و روش کار

گردآوری، آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها

گردآوری نمونه‌های ماهی سفید و قزل‌آلا به‌ترتیب از طریق مراجعه به صیادان هنگام تورکشی پره‌های ساحلی و رجوع به دو مزرعه پرورش ماهی در شرق استان مازندران انجام شد (۴۰ نمونه برای هر گونه). فلس نمونه‌های ماهی با استفاده از پنس از بالای خط جانبی برداشته شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیسانده و پس از آن سه بار

[1] Nonbiodegradability
[2] Bioaccumulation
[3] Anthropogenic
[4] Biosorption
[5] Biomaterials
[6] Biosorbents
[7] Box-Behnken Design

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]
[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

با آب مقطر دو بار تقطیر شستشو داده شدند. جاذب‌های زیستی به مدت دو روز در زیر آفتاب خشک شدند و متعاقباً تا رسیدن به وزنی ثابت در آون[1] با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. فلس‌ها پس از خشک شدن با استفاده از یک آسیاب مکانیکی آسیاب شدند و از غربال‌های نایلونی عبور داده تا اندازه‌های مورد نظر (۰/۴، ۰/۷ و ۱/۰ میلی‌متر) حاصل گردد (Neves *et al*., 2018). محلول مادر ppm ۱۰۰۰[2] سرب از طریق حل کردن ۱/۵۹۸ گرم نیترات سرب در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب کاملاً خالص که با آب یون زدایی شده رقیق شده و تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسانده شد، تهیه شد. محلول‌های کار[3] (۳۰، ۶۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق کردن محلول مادر با آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. تنظیم pH از طریق افزودن هیدروکسید سدیم (۰/۱ مولار) یا اسید کلریدریک انجام شد (Xu *et al*., 2019). برای مشخص نمودن ریزساختار و ترکیب عنصری جاذب‌های زیستی مورد بررسی از SEM مجهز به EDX (SEM, SNE-4500M, South Korea) استفاده گردید. به منظور مشخص نمودن گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب‌ها و ترکیب شیمیایی آنها، به‌ترتیب از FTIR (Agilent Cary 630 FTIR, USA) و XRF (PW 1480, Philips, Netherlands) استفاده شد (Bulut *et al*., 2018; Chojnacka *et al*., 2018). آزمایش‌ها در ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی انجام شد. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و میانگین مقادیر گزارش گردید. نمونه‌های جاذب برای آنالیز غلظت سرب مطابق با دستورالعمل MOOPAM (۲۰۱۰) آماده‌سازی شدند. غلظت‌های سرب در جاذب‌های زیستی قبل و بعد از آزمایش‌ها با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی (SOLAAR M5, Thermo Electron Corp., USA) اندازه‌گیری شد. تفاوت بین این دو غلظت به عنوان غلظت فلز جذب شده به‌وسیله جاذب‌های زیستی در نظر گرفته شد. میزان صحت مراحل اندازه‌گیری از طریق آنالیز ماده استاندارد (IAEA-436: tuna fish flesh) برای هر سری از نمونه‌ها مشخص شد و درصد بازیابی محاسبه گردید که همواره ۹۶/۴-۱۰۲/۶ درصد بود. دقت اندازه‌گیری‌ها کمتر از ۳ درصد انحراف استاندارد نسبی بود. حد تشخیص اندازه‌گیری‌ها (بر مبنای سه برابر میزان انحراف معیار ده نمونه بلانک)، برابر ppm ۰/۰۵ اندازه‌گیری گردید.

طراحی آزمایش‌ها و تحلیل‌های آماری

به منظور بررسی اثرات هفت متغیر مستقل (دوز جاذب، اندازه جاذب، زمان تماس، دما، غلظت اولیه، pH و شوری) بر دو متغیر پاسخ، شامل PbR (غلظت سرب جذب شده در فلس ماهی سفید) و PbO (غلظت سرب جذب شده در فلس ماهی قزل آلا) از روش سطح پاسخ[4] بر مبنای طراحی باکس بنکن استفاده شد. در طرح باکس بنکن هر یک از متغیرهای مستقل شامل سه سطح بود که به‌ترتیب برای مقادیر کم، متوسط و زیاد به صورت ۱-، ۰ و ۱+ کدگذاری شده بودند. محدوده آزمایشی متغیرهای مستقل شامل: دوز جاذب (۰/۱-۰/۳ گرم در لیتر)، اندازه جاذب (۰/۴-۱/۰ میلی‌متر)، زمان تماس (۲ ۵-۲ ساعت) و دما (۳۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد)، غلظت اولیه (ppm ۱۰۰-۳۰)، pH (۷-۵/۵)، شوری (ppt ۱۰-۰/۲). برای ارزیابی نتایج طراحی آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۱۱) استفاده شده است. برای توصیف رابطه بین سه متغیر پاسخ و متغیرهای مستقل از مدل چند جمله‌ای مرتبه دوم (معادله ۱) استفاده شد:

$$Y = \beta 0 + \sum_{i=1}^{k} \beta iXi + \sum_{i=1}^{k} \beta iiXi2 + \sum_{i=1}^{k=1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta ijXiXj + \varepsilon \quad (۱)$$

[1] Oven
[2] Stock
[3] Working solutions
[4] Response Surface Method

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]
[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

Y= متغیرهای پاسخ مورد نظر را نشان می‌دهد. β_0 یک ثابت است.؛ i ، β_{ii} و β_{ij} به‌ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و تعاملی هستند. X_i و X_j متغیرهای کدگذاری شده مستقل هستند. k تعداد متغیرهای مستقل مورد بررسی (در این تحقیق برابر ۷) است. ε برابر خطای تصادفی است.

اعتبار سنجی آماری نتایج حاصله با ارزیابی پارامترهای آماری شامل میزان F مدل، میزان F عدم برازش[1]، ضریب تعیین[2] (R^2)، ضریب تعیین تعدیل شده[3]، ضریب تعیین پیش‌بینی شده[4]، نسبت کفایت دقت مدل[5] (AP) و مجموع مربعات خطای باقیمانده پیش‌بینی شده (PRESS)[6] انجام شد. به منظور بررسی معنی‌دار بودن مدل‌ها و تأثیر متغیرهای مستقل و تعامل آنها بر متغیرهای پاسخ، ازتحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شد. برای بررسی نرمال بودن توزیع از نمودار نرمال احتمال نتایج تجربی[7] استفاده شد و بر اساس نتایج حاصله و توصیه نرم افزار از تغییر شکل لگاریتمی داده‌ها استفاده شد (El-Naggar *et al.*, 2021).

نتایج

تحلیل‌های آماری و مدل‌ها

مدل‌های به‌دست آمده در این تحقیق با استفاده از ANOVAمورد ارزیابی آماری قرار گرفتند. نتایج مربوط به متغیرهای پاسخ به طور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: خلاصه نتایج تحلیل واریانس برای متغیرهای پاسخ مورد بررسی بر مبنای مدل درجه دوم کاهش یافته[1]

Table 1: Summary of the results of analysis of variance for the studied response variables based on the reduced quadratic model

منبع	PbR		PbO	
	مقدار F	مقدار P	مقدار F	مقدار P
مدل	۵۳/۲۹	<۰/۰۰۰۱	۲۷/۹۰	<۰/۰۰۰۱
A	۱۳۸/۳۱	<۰/۰۰۰۱	۴۹/۶۲	<۰/۰۰۰۱
B			۰/۰۰۳۲	۰/۹۵۵۰
C	۸/۲۶	۰/۰۰۶۰	۰/۶۱۶۹	۰/۴۳۵۹
D	۰/۹۸۷۳	۰/۳۲۵۳		
E	۳۰۱/۱۳	<۰/۰۰۰۱	۱۶۹/۰۰	<۰/۰۰۰۱
F	۱۱۱/۶۱	<۰/۰۰۰۱	۳۵/۰۷	<۰/۰۰۰۱
G	۱۴/۱۲	۰/۰۰۰۵	۳/۱۵	۰/۰۸۲۰
LOF	۱/۴۶	۰/۳۴۶۲	۰/۶۴	۰/۶۸۲۱

PbR: جذب سرب در فلس ماهی سفید، PbO : جذب سرب در فلس ماهی قزل‌آلا، LOF: F عدم برازش، A : دوز جاذب، B : اندازه جاذب، C: زمان تماس، D: درجه حرارت، E: غلظت اولیه، pH: F، G: شوری

[1] Lack of fit
[2] Coefficient of determination
[3] Adjusted R^2
[4] Predicted R^2
[5] Adequate precision
[6] Predicted residual error sum of squares
[7] Normal plot of residuals

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

مدل‌های چند جمله‌ای حاصله از آنالیزهای رگرسیون برای متغیرهای پاسخPbR وPbO به‌ترتیب به شرح ذیل بود:

ln(PbR) = ۷/۲۸ – ۰/۷۲۳۵A + ۰/۱۷۶۸C + ۰/۰۶۱۱ D + ۱/۰۷ E – ۰/۶۴۹۹F – ۰/۲۳۱۲G – ۰/۲۰۱AF - ۰/۴۳۵۱DE – ۰/۱۹۰۲FG + ۰/۴۵۲۵A^2 + ۰/۱۳۱۵C^2 + ۰/۲۷۰۴E^2 (۲)

ln (PbO)=۶/۶۵ – ۰/۵۹۱۴A – ۰/۰۰۴۸B – ۰/۰۶۵۹ C + ۱/۰۹E – ۰/۴۹۷۲F – ۰/۱۴۹۰G – ۰/۳۳۳ EG + ۰/۳۴۰۶ A^2 + ۰/۵۴۵۱ B^2 + ۰/۴۲۱۳C^2 +۰/۲۸۴۴ E^2 (۳)

(A: دوز جاذب، B: اندازه جاذب، C: زمان تماس، D: درجه حرارت، E: غلظت اولیه، F: pH، G: شوری)

پارامترهای آماری مورد استفاده برای برازش نکویی مدل‌های چند جمله‌ای حاصله از آنالیزهای رگرسیون در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

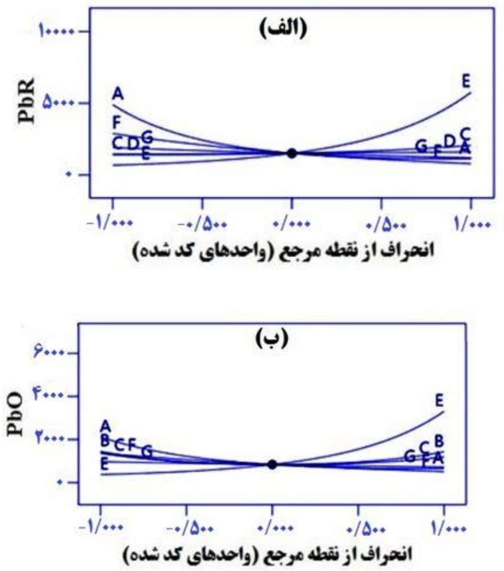
جدول ۲: پارامترهای آماری مربوط به برازش مدل‌های چند جمله‌ای حاصله از آنالیزهای رگرسیون، به تفکیک متغیرهای پاسخ

Table 2: Statistical parameters related to the fitted polynomial models obtained from the regression analyses, separately for the response variables

پارامتر آماری	PbO	PbR
میانگین	۷/۲۶	۷/۶۱
SD	۰/۴۱	۰/۳۰
CV (%)	۵/۶۶	۳/۹۶
PRESS	۱۳/۷۰	۷/۸۳
R^2	۰/۸۶	۰/۹۳
Adjusted R^2	۰/۸۳	۰/۹۱
Predicted R^2	۰/۸۰	۰/۸۷
AP	۲۰/۹۲	۳۱/۶۳

PbR : جذب سرب در فلس ماهی سفید،PbO : جذب سرب در فلس ماهی قزل آلا،SD : انحراف معیار،CV : ضریب تغییرات، PRESS : مجموع مربعات خطای باقیمانده پیش‌بینی شد، R2 : ضریب تعیین، Adjusted R^2: ضریب تعیین تعدیل شده،Predicted R^2 : ضریب تعیین پیش‌بینی شده،AP : نسبت کفایت دقت مدل

کفایت مدل‌ها ابتدا با تعیین اینکه آیا باقیمانده‌ها[1] از توزیع طبیعی[۲] تبعیت می‌کنند، ارزیابی شد. به منظور بررسی اثرات نسبی (میزان و نوع تأثیر) هر یک از متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ، از نمودارهای پرشیدگی[۳] استفاده گردید که به تفکیک متغیرهای پاسخ در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: نمودارهای پرشیدگی نشان‌دهنده تأثیر همه عوامل (A: دوز جاذب، B :اندازه جاذب، C: زمان تماس، D: درجه حرارت، E:غلظت اولیه، F: pH ، G: شوری)، بر متغیرهای پاسخ (الف: PbR، ب: PbO)

Figure 1: Perturbation plots showing the effect of all factors (A: biosorbent dosage, B: biosorbent size, C: contact time, D: temperature, E: initial concentration, F: pH and G: salinity) on the response variables (a: PbR, b: PbO)

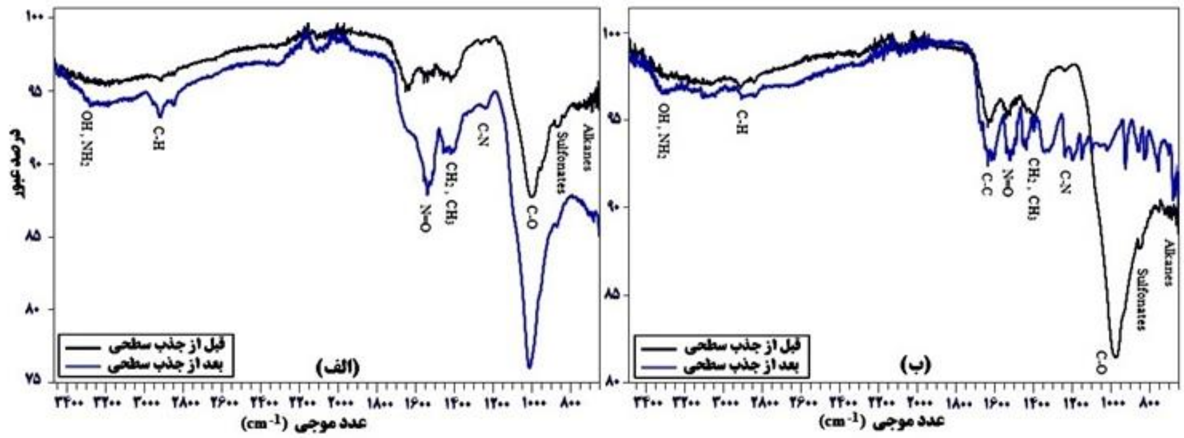
مشخصات ساختاری جاذب‌ها

نتایج آنالیز نمونه‌ها با استفاده از FTIR نشان داد که دو جاذب زیستی مورد مطالعه حاوی چندین گروه عاملی می‌باشد که قادر به جذب یون‌های فلزی هستند. موقعیت‌های تقریبی نوارهای جذب[4] برای گروه‌های عاملی مربوطه، قبل و بعد از جذب فلزات به‌وسیله جاذب‌ها، در شکل ۲ نشان داده شده است.

[1] Residuals
[2] Normal distribution
[3] Perturbation plots
[4] Absorbance bands

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]
[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

ترکیب شیمیایی دو جاذب زیستی مورد بررسی در این تحقیق، قبل و بعد از جذب سرب، بر اساس نتایج آنالیز XRF در جدول ۳ ارائه شده است. ریخت شناسی سطح دو جاذب زیستی قبل و بعد از جذب زیستی، مشخص شده با استفاده از SEM، در شکل ۳ نشان داده شده و تصاویر EDX مربوط به دو متغیر پاسخ مورد نظر، همراه با ترکیب عنصری آنها در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۲: طیف FTIR مربوط به متغیرهای پاسخ مورد بررسی در این تحقیق: الف) PbR، ب) PbO قبل و بعد از جذب سرب که نشان‌دهنده گروه‌های عملکردی مربوطه است.

Figure 2: FTIR spectra of PbR (a), PbO (b) before and after Pb adsorption indicating corresponding functional groups.

جدول ۳: ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) جاذب‌های زیستی قبل و بعد از جذب سرب بر اساس نتایج آنالیز نمونه‌ها به‌وسیله XRF

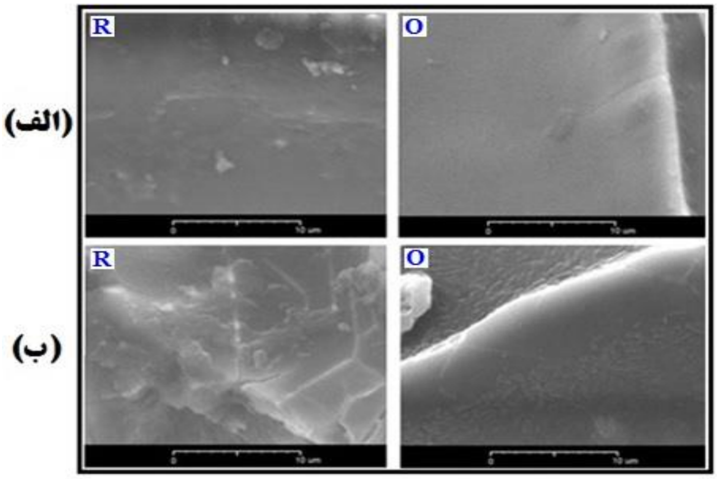
Table 3: Chemical composition (%weight) of the biosorbents before and after Pb adsorption, based on the results of XRF analyses of the samples

	فلس قزل آلا		فلس ماهی سفید	
	قبل از جذب	بعد از جذب	قبل از جذب	بعد از جذب
Na_2O	۱/۴۲۱	۱/۱۹۱	ND	ND
MgO	۱/۲۱۷	۱/۰۸۷	۱/۰۳۹	۰/۸۶۷
P_2O_5	۳۵/۳۷۳	۳۴/۹۳۶	۲۴/۴۹۹	۲۳/۷۳۹
SO_3	۳/۶۳۷	۳/۰۷۱	۹/۴۵۲	۷/۹۷۳
CaO	۵۸/۱۰۷	۵۶/۰۴۸	۶۵/۰۱۰	۶۳/۹۳۲
Sr	۰/۲۴۵	۰/۲۲۹	ND	ND
Pb	ND	۳/۴۳۶	ND	۳/۴۸۹

ND: غیر قابل تشخیص

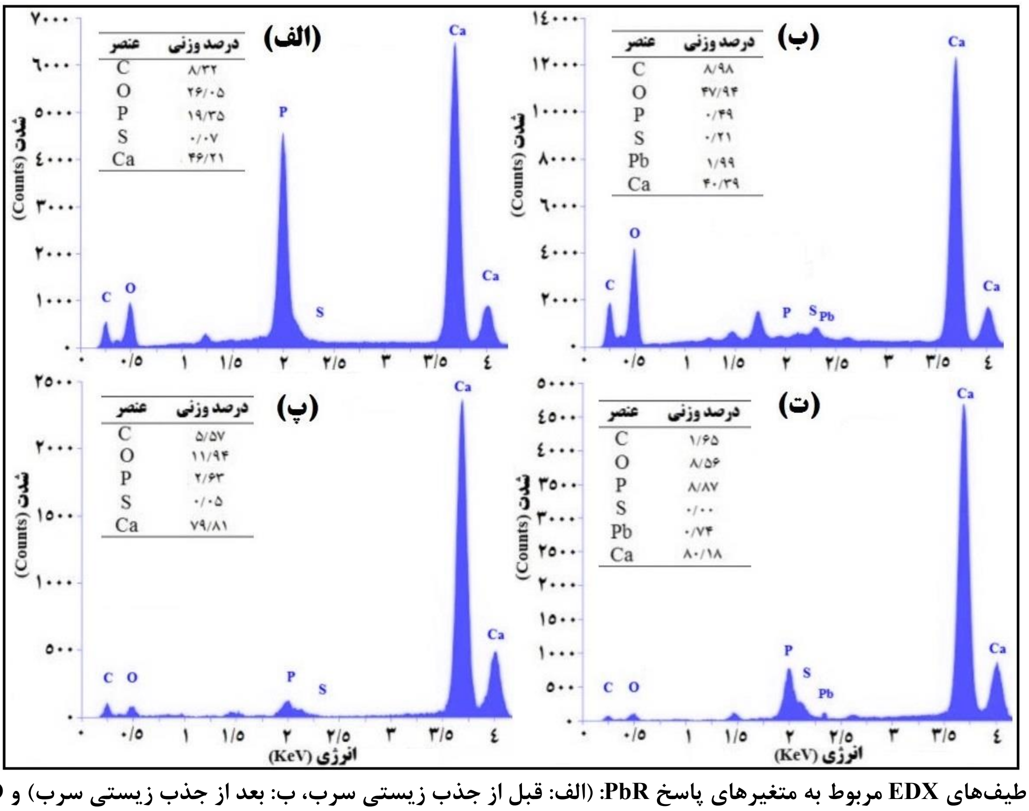
[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]



شکل ۳: تصاویر SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر قبل: (الف) و بعد از جذب زیستی سرب (ب) برای فلس ماهی سفید (R) و فلس ماهی قزل‌آلا (O)

Figure 3: SEM micrographs at 3000× magnification before (a) and after (b) Pb biosorption for *R. kutum* scale (R) *O. mykiss* scale (O)



شکل ۴: طیف‌های EDX مربوط به متغیرهای پاسخ PbR: (الف: قبل از جذب زیستی سرب، ب: بعد از جذب زیستی سرب) و PbO (پ: قبل از جذب زیستی سرب، ت: بعد از جذب زیستی سرب). جداول داخل شکل :ترکیب عنصری جاذب‌ها (درصد وزنی)

Figure 4: EDX spectra of the response variables PbR (a: before Pb absorption, b: after Pb absorption) and PbO (c: before Pb absorption, d: after Pb absorption). In-table tables: Elemental composition of the sorbents (weight percentage)

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

بحث

مقادیر P برای هر دو مدل چند جمله‌ای [1] ارائه شده کمتر از ۰/۰۰۰۱ می‌باشد (جدول ۱) که نشانگر قابلیت مناسب مدل‌ها (با سطح اطمینان ۹۹/۹۹ درصد) برای پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی می‌باشد. عدم برازش، معیاری از ناکارآمدی مدل در داده‌های موجود در دامنه آزمایش است. لذا، معنی‌دار نبودن آن نشان‌دهنده انطباق داده‌ها با مدل‌های ارائه شده است. با توجه به جدول ۱، مقادیرP مربوط به هر دو متغیر پاسخ بالاتر از ۰/۰۵ می‌باشد. از این‌رو، کارآمد بودن هر دو مدل تأیید می‌گردد (Kumar and Bishnoi, 2017).

از معادلات ۲ و ۳ می‌توان برای پیش‌بینی پاسخ‌ها (با مقادیر مختلف فاکتورها) استفاده نمود. ضریب تعیین (R^2) مدل‌ها به ترتیب ۰/۹۳ و ۰/۸۶ بود (جدول ۲) که تناسب کافی بین مقادیر پیش‌بینی شده و نقاط داده‌های تجربی را نشان داد. ضریب تعیین نشان‌دهنده این است که چه مقدار از تغییرات متغیر وابسته تحت تأثیر متغیر مستقل مربوطه بوده و مابقی تغییرات متغیر وابسته مربوط به سایر عوامل می‌باشد. در این تحقیق، این ضرایب حاکی از آن است که به‌ترتیب ۹۳ و ۸۶ درصد تغییرات در متغیرهای وابسته را می‌توان با متغیرهای مستقل تبیین نمود. اصولاً در مواردی که میزان ضریب تعیین بالاتر از ۰/۸ باشد، نشان هنده آن است که مدل مربوطه برای تخمین و پیش‌بینی مناسب است. هرچه مقدارR^2 به ۱ نزدیک‌تر باشد، مدل مربوطه قوی‌تر است و بهتر می‌توان متغیر پاسخ را پیش‌بینی نماید ((Qiu *et al.*, 2014). تفاوت بین ضریب تعیین پیش‌بینی شده و تعدیل شده برای هر دو متغیرها پاسخ کمتر از ۰/۲ بود (جدول ۲) که نشانگر تطابق منطقی بین ضرایب رگرسیون می‌باشد. تمام مقادیر AP به‌دست آمده به طور قابل‌توجهی بیشتر از ۴ بود (جدول ۲) که نشان‌دهنده کافی بودن دقت هر دو مدل می‌باشد (Kumar and Bishnoi, 2017). مدل خطی مربوط به PbO مقدار PRESS بالاتر را نشان می‌دهد. به طور کلی، مقادیر کمتر PRESS نشان‌دهنده توان بیشتر مدل مربوطه در پیش‌بینی متغیر پاسخ است (Apul *et al.*, 2012). CV و SD میزان دقت را نشان می‌دهد. مقادیر کم‌تر CV و SD کفایت بیشتر مدل برازش شده برای هر پاسخ را نشان می‌دهد. در مطالعه حاضر، مقادیر CV برای متغیرهای پاسخ PbO و PbR به‌ترتیب برابر ۵/۶۶ و ۳/۹۶ و در موردSD به‌ترتیب برابر ۰/۴۱ و ۰/۳۰ بود (جدول ۲). مقادیر CV برای هر دو مدل کمتر از ۱۰٪ بود، که نشان‌دهنده قابلیت اطمینان بالای آزمایش‌های انجام‌شده است (Zar, 2010). با توجه به این‌که در هر دو مدل انتخابی، مقادیر R^2 بالا، مقادیر F معنی‌دار، معنی‌دار نبودن عدم برازش‌ها، مقادیر AP مطلوب و SD و CV مشاهده می‌گردد، لذا دقت بالای این مدل‌ها در پیش‌بینی متغیرهای پاسخ، قابل استنتاج است.

با استفاده از جدول ۱ می‌توان تشخیص داد که کدام فاکتورها تأثیر معنی اری بر هر یک از متغیرهای پاسخ دارند. بر اساس این جدول، دوز جاذب، غلظت اولیه و pH برای هر دو متغیر پاسخ معنی‌دار بودند ($P<0/05$). زمان تماس و شوری در مورد PbR معنی‌دار بودند. درجه حرارت در مورد هیچ‌یک از متغیرهای پاسخ معنی‌دار نبود. اثرات نسبی متغیرهای مستقل معنی‌دار بر متغیرهای پاسخ را می‌توان از طریق بررسی مقادیرP و F مشخص نمود (جدول ۱). فاکتوری که به‌ترتیب دارای کمترین و بیشترین مقادیرP و F می‌باشد، معنی‌دارترین تأثیر را بر متغیرهای پاسخ دارد (Heeringa *et al.*, 2017). اثرات نسبی متغیرهای مستقل بر متغیرهای پاسخ را می‌توان از نمودارهای پرشیدگی نیز استخراج نمود (شکل ۱). در یک نمودار پوشیدگی، یک شیب تند یا انحنا در مورد یک فاکتور نشان می‌دهد که متغیر پاسخ نسبت به تغییرات فاکتور مورد نظر حساس است درحالی‌که یک خط نسبتاً مسطح، نشان‌دهنده عدم حساسیت متغیر پاسخ نسبت به تغییر آن فاکتور می‌باشد (Myers *et al.*, 2016). تعیین اثرات نسبی متغیرها با مقایسه ضرایب آنها در مدل‌های رگرسیون نیز امکان‌پذیر است. به منظور بررسی تأثیر نسبی عوامل، می‌توان ضرایب به‌دست آمده در معادلات رگرسیون (معادلات ۲ و ۳) را مقایسه نمود (Hilbe, 2009). در ادامه،

[1] Polynomial models

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

ترتیب تأثیر فاکتورها بر دو متغیر پاسخ به طور جداگانه شرح داده شده است: الف) PbR: غلظت اولیه بالاترین میزان F و کمترین مقدار P را نشان داد (به‌ترتیب ۳۰۱/۱۳ و ۰/۰۰۰۱ >). از این‌رو، این فاکتور دارای بیشترین تأثیر بر PbR بود و فاکتورهای بعدی تاثیرگذار به‌ترتیب شامل دوز جاذب، pH، شوری و زمان تماس، می‌باشند (جدول ۱). نتایج مشابه را می‌توان از شکل ۱-الف استنتاج نمود. نمودار پرشیدگی مربوطه به‌وضوح نشان می‌دهد که از پنج متغیر مستقل معنی‌دار، دوز جاذب و غلظت اولیه بیش از سایر فاکتورها بر PbRتأثیر می‌گذارند. با توجه به مقادیر ضرایب مندرج در معادله ۲، ترتیب نزولی مشابه از اثرات (همراه با ضرایب مربوطه) شامل: غلظت اولیه (۱/۰۷)، دوز جاذب (۰/۷۲۳۵)، pH(۰/۶۴۹۹)، شوری (۰/۲۳۱۲) و زمان تماس (۰/۱۷۶۸). ب) PbO: با توجه به جدول ۱، فاکتور غلظت اولیه دارای بیشترین مقدار F و کمترین مقدار P بود (به‌ترتیب ۱۶۹/۰۰ و ۰/۰۰۰۱ >)، بودند. از این و، این فاکتور بیشترین تأثیر را بر متغیر پاسخ دارد و به دنبال آن فاکتورهای دوز جاذب و pH، تأثیرگذار بودند. شکل ۱-ب به‌وضوح نشان می‌دهد که غلظت اولیه دارای بیشترین تأثیر برPbO بود و به دنبال آن فاکتورهای دوز جاذب و pH قرار داشتند که به‌ترتیب دارای تأثیرات متوسط و کم بر متغیر پاسخ بودند. با در نظر گرفتن ضرایب رگرسیون در معادله ۳، از بین سه فاکتور معنی‌دار، بیشترین و کمترین تأثیر به‌ترتیب در مورد غلظت اولیه و pH بود.

از معادلات رگرسیون (معادله‌های ۲ و ۳) و نمودارهای پرشیدگی (شکل ۱) می‌توان مثبت یا منفی بودن تأثیر هر فاکتور بر پاسخ‌ها را بررسی نمود. در معادلات، علائم مثبت و منفی قبل از هر یک از اجزاء مدل‌ها، به‌ترتیب تأثیرات هم‌افزایی[1] و کاهندگی[2] را بر متغیر پاسخ نشان می‌دهند (Karim *et al.*, 2014). تاثیرات مثبت و منفی معنی‌دار بر هر یک از متغیرهای پاسخ عبارتند از: الف) PbR: همان‌طوری‌که در شکل ۱-الف و معادله ۲ مشاهده می‌شود، افزایش فاکتورهای غلظت اولیه و زمان تماس تأثیر مثبتی بر PbR دارد. از سوی دیگر، افزایش دوز جاذب تأثیر منفی بر PbR دارد. از شکل می‌توان دریافت که فاکتورهای pH و شوری نیز همین تأثیر را بر متغیر پاسخ دارند، اما شدت تأثیر کمتر است. ب) PbO: با توجه به شکل ۱-ب و معادله ۳ می‌توان دریافت که متغیر پاسخ PbO با افزایش غلظت اولیه و کاهش دوز جاذب و pH ، افزایش می‌یابد.

دلایل احتمالی اثرات فاکتورها عبارتند از: الف) غلظت اولیه: با توجه به نتایج مندرج در جدول ۱ و شکل ۱، غلظت اولیه تأثیر معنی‌دار مثبتی بر هر دو متغیر پاسخ مورد بررسی در این تحقیق داشت. نتایج مشابهی در مورد جذب زیستی سرب در فلس ماهی گزارش شده است (Zayadi and Othman, 2013; Mandal *et al.*, 2016). این نتایج می‌تواند از این واقعیت ناشی شود که غلظت اولیه یک نیروی محرکه مهم برای غلبه بر تمام مقاومت انتقال جرم یون‌های فلزی را بین محلول آبی و سطح جاذب‌های زیستی ایجاد می‌کند. بنابراین، غلظت اولیه بالاتر یون فلزی ممکن است منجر به افزایش جذب یون فلز شود. علاوه‌براین، با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعاملی فشرده‌تر بین جاذب‌ها و مواد جذب‌شده[3] و در نتیجه ،افزایش در دسترس بودن مکان‌های جذبی[4] در سطح جاذب‌ها، مورد انتظار می‌باشد (Bulut *et al.*, 2018). ب) دوز جاذب: دوز جاذب زیستی تأثیر معنی‌دار منفی بر هر دو متغیر پاسخ نشان داد. یافته‌هایی مشابه نیز سایر پژوهشگران گزارش شده است (Weerasooriyagedra and Anand Kumar, 2018). به‌نظر می‌رسد، در تحقیق کنونی، دامنه انتخابی دوز جاذب‌های زیستی، بالاتر از سطح تعادل[5] باشد. با توجه به این نکته، کاهش غلظت یون‌های فلزی جذب شده به‌وسیله جاذب‌ها با افزایش دوز آنها می‌تواند عمدتاً به دلیل تعاملات ذرات مانند انبوهش[6]، ناشی از غلظت زیاد جاذب‌های زیستی باشد. این انبوهش منجر به کاهش سطح کل جاذب‌ها می‌شود (Shahzad *et al.*, 2016). پ) pH: به طور کلی، pH محلول‌های آبی به دلیل تأثیرات بسیار زیاد آن بر یونیزاسیون گروه‌های عاملی سطح جاذب‌ها و تغییر

[1] Synergistic
[2] Antagonistic
[3] Adsorbates
[4] Adsorptive sites
[5] Equilibrium level
[6] Aggregation

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]
[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

ترکیب محلول، نقش کنترلی مهمی در فرآیند جذب یون‌های فلزی ایفاء می‌کند (Bulut *et al.*, 2018). دلیل احتمالی کاهش ظرفیت جذب زیستی فلس ماهی با افزایش pHمحلول این است که افزایش بیشتر pH معمولاً منجر به رسوب فرم هیدروکسید یون‌های فلزات می‌شود. بنابراین، جذب سطحی واقعی امکان‌پذیر نیست. از این‌رو، می‌توان کاهش درصد حذف یون‌های فلزی را مشاهده کرد (Shahzad *et al.*, 2017). ت) شوری: شوری بر متغیر پاسخ PbR تأثیر معنی‌دار منفی داشت. به طور کلی، شوری پارامتری مهم در فرآیند جذب است، زیرا وجود یون‌های الکترولیت در محلول باعث ایجاد تغییر در فعالیت‌های ماده جذب شونده و بار سطحی جاذب (به‌واسطه اثرات متقابل الکترواستاتیک) می‌شود (Zhu *et al.*, 2016). کاهش ظرفیت جذب سرب به‌وسیله جاذب‌ها با افزایش شوری احتمالاً به این دلیل است که در یک نسبت بالای سدیم به فلز، سدیم رفتار رقابتی بیشتری دارد و به تمام یا بیشتر مکان‌های جذبی متصل می‌شود درحالی‌که وقتی غلظت سدیم کاهش می‌یابد، رفتار رقابتی کمتری بروز می‌دهد و برخی مکان‌های جذبی بر سطح جاذب برای جذب فلزات در دسترس خواهد بود (Park *et al.*, 2014). ث) زمان تماس: متغیر PbR تحت تأثیر معنی‌دار زمان تماس قرار داشت و نوع تأثیر مثبت بود. Zayadi و Othman (۲۰۱۳) نیز تأثیر مثبت زمان تماس بر جذب سرب در فلس یک گونه ماهی را گزارش نمودند. این بدان معناست که در ابتدای فرآیند جذب، تعداد بیشتری از مکان‌های اتصال بر سطح جاذب برای اتصال یون‌های فلزی موجود بوده است. در تحقیقاتی که دامنه زمان تماس در مقایسه با تحقیقات کنونی گسترده‌تر بود، پس از گذشت مدتی (با توجه متغیر بودن نوع جاذب و شرایط محلول)، تعداد مکان‌های اتصال آزاد کاهش یافت و به‌تدریج اشباع شد (Shahzad *et al.*, 2017). ج) درجه حرارت: دو متغیر پاسخ بررسی شده در این تحقیق تحت تأثیر درجه حرارت قرار نگرفتند. بر اساس نتایج مطالعات مختلف مرتبط، تأثیر درجه حرارت بر فرآیندهای جذب زیستی، رفتارهای متفاوت و متناقضی را نشان می‌دهد (El-Naggar *et al.*, 2016). اثر مثبت درجه حرارت بر فرآیندهای جذب که در بیشتر مطالعات مشابه مشاهده شده است را می‌توان به میل ترکیبی بیشتر مکان‌های اتصال برای یون‌های فلزات سنگین یا مکان‌های اتصال بسیار بیشتری که در درجه حرارت‌های بالاتر بر سطح ذرات مربوطه به‌وجود می‌آیند، نسبت داد (Xu *et al.*, 2019).

اصولاً گروه‌های عاملی مختلف مسئول فرآیند جذب زیستی یون‌های فلزی و میزان ظرفیت جذب جاذب‌های زیستی می‌باشند. انواع و تعداد گروه‌های عاملی موجود بر سطوح جاذب‌های زیستی مختلف، مکانیسم‌های جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Gupta *et al.*, 2020). جذب یون‌های فلزات سنگین به‌وسیله گروه‌های عاملی به عوامل مختلفی مانند میل ترکیبی بین مکان‌های جذب و یون‌های فلزی، فراوانی مکان‌های اتصال و قابلیت دسترسی آنها بستگی دارد (Muthulakshmi Andal *et al.*, 2016). برخی جابه‌جایی‌ها یا ناپدید شدن‌ها قله‌های اختصاص یافته به گروه‌های عاملی مختلف (شکل ۲) نشان می‌دهد که گروه‌های عاملی از طریق تشکیل کمپلکس با یون‌های سرب تحت تأثیر قرار گرفته‌اند. به عبارت دیگر، این جابه‌جایی‌ها و محو شدن طیف‌ها ناشی از برخی از تعاملات بین گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی مورد نظر بوده است (Usman *et al.*, 2019). بر اساس نتایج آنالیزهای XRF (جدول ۳)، ترکیبات شیمیایی غالب فلس‌های ماهی سفید و قزل‌آلا CaO و P_2O_5 بود و محتوای سایر عناصر نسبتاً کم بود. این یافته‌ها با نتایج گزارش شده سایر محققین که ترکیب شیمیایی سایر جاذب‌ها با منشاء آبزیان را بررسی کردند، مطابقت دارد (Zayadi and Othman, 2013; Ayodele and Adekola, 2016; Xu *et al.*, 2019). با توجه به جدول ۳، می‌توان مشاهده نمود که پس از جذب یون‌های سرب، درصد یون‌های سایر عناصر کاهش می‌یابد که احتمالاً ناشی از جایگزینی یون‌های سرب با یون‌های دارای بار مثبت سایر عناصر در جاذب‌های زیستی می‌باشد. با توجه به شکل ۳، ریزنگارها[1] سطوح ناهموار، ناهمگن و تا

[1] micrographs

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

حدودی ناهموار جاذب‌ها را نشان می‌دهند که ممکن است به عنوان مکان‌های انتقال و اتصال یون‌های فلزی عمل کنند (Mendoza-Castillo *et al*., 2016). به طور کلی، تفاوت در ظرفیت جذب انواع مختلف جاذب‌های زیستی به عوامل مختلفی بستگی دارد که در این میان ریخت‌شناسی سطح، ترکیب و تخلخل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Neves *et al*., 2018). بنابراین، اختلافات مشاهده شده در ریز ساختارهای دو جاذب زیستی مورد نظر (شکل ۳- الف) می‌تواند در ظرفیت‌های جذب متفاوت آنها مؤثر باشد. شکل‌های ۳-ب تغییرات آشکار در ریخت‌شناسی جاذب‌های زیستی و تا حدودی ترسیب روی سطوح جاذب‌ها، پس از جذب را نشان می‌دهد که از آن می‌توان توانایی جاذب‌ها را برای جذب یون‌های فلزی استنتاج نمود (Park *et al*., 2007). سایر محققین نیز تغییر در ریخت‌شناسی سطح سایر جاذب‌های زیستی واجد منشاء آبزیان را پس از جذب زیستی برخی فلزات سنگین گزارش کرده‌اند (Xu *et al*., 2019; Dulla *et al*., 2020; El-Naggar *et al*., 2021) با توجه به شکل ۴، جذب سرب بر سطوح جاذب‌ها پس از فرآیند جذب زیستی، با ظهور قله‌های مشخص قابل تأیید است. بنابراین، نتایج آنالیزهای EDXشواهدی مستقیم در مورد جذب زیستی یون‌های سرب را بر جاذب‌های زیستی ارائه می‌دهد. ارتفاع قله‌ها در طیف EDX متناسب با غلظت‌های عناصر است. تغییرات درصدهای وزنی Ca، P، C، O و S پس از جذب نشان داد که احتمالاً در میان مکانیزم‌های مختلف دخیل در فرآیند جذب، تبادل یونی نقش مهمی ایفاء می‌کند (Bilal *et al*., 2018).

داده‌های مندرج درجدول ۴ نشان می‌دهد که نتایج تحقیق کنونی با نتایج مربوط به سایر جاذب‌های زیستی با منشاء آبزیان قابل مقایسه است. با این‌حال، هنگام مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های زیستی گزارش شده در این جدول، حداقل باید به سه نکته توجه شود: الف) روش‌های شستشو و آماده‌سازی جاذب‌ها در مطالعات مختلف یکسان نیست، ب) جاذب‌های زیستی در شرایط محیطی و آزمایشی مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند و پ) روش‌های تعیین حداکثر ظرفیت جذب در تحقیقات مختلف متفاوت بوده است. دو نکته اول مذکور بیانگر عواملی است که در ظرفیت‌های جذب زیستی جاذب‌ها برای یک آلاینده مشخص نقش مهمی ایفاء می‌کنند و نکته سوم مبین تأثیر تفاوت در روش‌های محاسبه است (Al-Saeedi *et al*., 2019). از سوی دیگر، بر اساس جدول ۴، می‌توان استنتاج نمود که ظرفیت‌های جذب یون‌های سرب در فلس ماهی سفید بیشتر از فلس ماهی قزل‌آلا می‌باشد. این اختلافات احتمالاً ناشی از تفاوت‌ها در ریخت‌شناسی، گروه‌های عاملی و سطوح مؤثر جذب سطحی دو جاذب می‌باشد (Naik *et al*., 2017).

به طور کلی، با توجه به یافته‌های مطالعه حاضر، می‌توان نتیجه گرفت که جاذب‌های زیستی مورد بررسی (فلس‌های ماهی سفید و قزل‌آلا)، می‌توانند به عنوان جاذب‌های زیستی بالقوه برای حذف سرب از آبهای آلوده پیشنهاد شوند. البته به منظور کاربردی‌تر شدن نتایج این تحقیق لازم است نقش احتمالی روش‌های مختلف شستشو و آماده‌سازی جاذب‌های زیستی در ارتقاء کارایی حذف انواع فلزات سنگین بررسی شود. علاوه‌براین، تأثیر دامنه‌ای گسترده‌تری از تغییرات پارامترهای مؤثر بررسی شده در این تحقیق (به‌ویژه در مورد غلظت اولیه، pH و دوز جاذب زیستی)، بر قابلیت جذب هر یک از جاذب‌ها ارزیابی شود.

منابع

Al-Saeedi, J.A., Akbar, M.M. and Al-Qarooni, I.H., 2019. Removal of Pb (II) and Ni (II) ions from aqueous solution by sea snail shells. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, 14(3): 17-23.

Apul, O.G., Wang, Q., Shao, T., Rieck, J.R. and Karanfil, T., 2012. Predictive model development for adsorption of aromatic contaminants by multi-walled carbon nanotubes. *Environmental Science*

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

Technology, 47: 2295-2303. DOI: 10.1021/es3001689.

Ayodele, D.T. and Adekola, F.A., 2016. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) and zinc (II) ions onto cockle shell powder. *FUW Trends in Science & Technology Journal*, 1(1): 1-10.

Bilal, M., Rasheed, T., Sosa-Hernández, J.E., Raza, A., Nabeel, F. and Iqbal, H.M.N., 2018. Biosorption: an interplay between marine algae and potentially toxic elements—A review. *Marine Drugs*, 16(2): 1-16. DOI: 10.3390/md16020065.

Bulut, A., Yusan, S., Aytas, S. and Sert, S., 2018. The use of sea shell (*Donax trunculus*) powder to remove Sr (II) ions from aqueous solutions. *Water Science & Technology*, 78(4): 827-836. DOI: 10.2166/wst.2018.353.

Chojnacka, K., Samoraj, M., Tuhy, Ł. Michalak, I., Mironiuk, M. and Mikulewicz, M., 2018. Using XRF and ICP-OES in biosorption studies. *Molecules*, 23(8): 2076; DOI:10.3390/molecules23082076

Dulla, J.B., Tamana, M.R., Boddu, S., Pulipati, K. and Srirama, K., 2020. Biosorption of copper(II) onto spent biomass of *Gelidiella acerosa* (brown marine algae): optimization and kinetic studies. *Applied Water Science*, 10: 56. DOI: 10.1007/s13201-019-1125-3.

El-Naggar, N.E, El-Shweihy, N.M. and El-Ewasy, S.M., 2016. Identification and statistical optimization of fermentation conditions for a newly isolated extracellular cholesterol oxidase-producing *Streptomyces cavourensis* strain NEAE-42. *BMC Microbiology*, 16: 217. DOI: 10.1186/s12866-016-0830-4

El-Naggar, N.E., Hamouda, R.A., Saddiq, A.A. and Alkinani, M.H., 2021. Simultaneous bioremediation of cationic copper ions and anionic methyl orange azo dye by brown marine alga *Fucus vesiculosus*. *Scientific Reports*, 11: 3555.DOI: 10.1038/s41598-021-82827-8

Gupta, V., Treichel, H., Kuhad, R. and Rodriguez-Coutom S., 2020. Recent developments in bioenergy research. 1st Edition. Elsevier Science. 472 P.

Heeringa, S.G., West, B.T. and Berglund, P.A., 2017. Applied survey data analysis. 2nd Edition. Chapman and Hall/CRC, 590 P.

Hilbe, J.M., 2009. Logistic regression models. 1st Edition. Boca Raton, FL: Chapman and Hall/CRC. 656 P.

Jafari, N., 2010. Review of pollution sources and controls in Caspian Sea region. *Journal of Ecology and the Natural Environment*, 2(2): 25-29. DOI: 10.5897/JENE.9000095.

Karim, Md.Z., Chowdhury, Z.Z., Abd Hamid, S.B. and Ali, E.M., 2014. Statistical optimization for acid hydrolysis of microcrystalline cellulose and its physiochemical characterization by using metal ion catalyst. *Materials*, 7: 6982–6999. DOI: 10.3390/ma7106982.

Kumar, S.S. and Bishnoi, N.R., 2017. Coagulation of landfill leachate by FeCl3: process optimization using Box–Behnken

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

design (RSM). *Applied Water Science*, 7: 1943–1953. DOI: 10.1007/s13201-015-0372-1.

Kwaansa–Ansah, E.E., Nkrumah, D., Nti, S.O. and Opoku, F., 2019. Adsorption of heavy metals (Cu, Mn, Fe and Ni) from surface water using *Oreochromis niloticus* scales. *Pollution*, 5(1): 115-122. DOI: 10.22059/POLL.2018.259347.454.

Mandal, N., Mondal, S., Mondal, A., Mukherjee, K. and Mondal, B., 2016. Response surface modeling of Cu(II) removal from wastewater using fish scale-derived hydroxyapatite: application of Box–Behnken experimental design. *Desalination and Water Treatment*, 57(33): 15410-15423. DOI: 10.1080/19443994.2015.1072743.

Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Avila, H.E., Bonilla-Petriciolet, A. and Silvestre-Albero, J., 2016. Synthesis of denim-waste-based adsorbents and their application in water defluoridation. *Journal of Molecular Liquids*, 221: 469–478. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.005.

MOOPAM, 2010. Manual of oceanographic observations and pollutant analysis methods. Kuwait: Regional Organization for Protection of the Marine Environment (ROPME). 543P.

Muthulakshmi Andal, N., Charulatha, S., Gayathri, N.S. and Anuradha, J., 2016. A comparative study on the sorption of divalent ions by bivalves shells: equilibrium and statistical studies. *Chemical Science Review and Letters*, 5(19): 214-223.

Myers, R.H, Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M., 2016. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York. 699 P.

Naik, B.R., Suresh, C., Kumar, N.S., Seshaiah, K. and Reddy, A.V.R., 2017. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) ions by chemically modified *Eclipta alba* stem powder: Kinetics and equilibrium studies, *Separation Science and Technology*, 52(10): 1717–1732. DOI: 10.1080/01496395.2017.1298614.

Neves, C.V., Scheufele, F.B., Nardino, A.P., Vieira, M.G.A., da Silva, M.G.C., Módenes, A.N. and Borba, C.E., 2018. Phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto fish scales surface in the presence of electrolyte and surfactant mixtures. *Environmental Technology*, 39(19): 2467-2483. DOI: 10.1080/09593330.2017.1356876.

Park, H. J., Jeong, S.W., Yang, J.K., Kim, B.G. and Lee, S.M., 2007. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12): 1436–1441.

Park, R., Kim, G., Shen, L., Hong, M. and Navarro, A., 2014. Batch adsorption of heavy metals onto chai tea residues for the bioremediation of contaminated solutions. *Current Topics in Biotechnology*, 8: 51-62.

Qiu, P., Cui, M., Kang, K. Park, B., Son, Y., Khim, E., Jang, M. and Khim, J., 2014. Application of Box–Behnken design with

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H_2O_2. *Central European Journal of Chemistry*, 12(2): 164-172. DOI: 10.2478/s11532-013-0360-y.

Rizwan, M., Ali, S., Rehman, M.Z., Javed, M.R. and Bashir, A., 2018. Lead toxicity in cereals and its management strategies: a critical review. *Water Air and Soil Pollution*, 229(6): 211. DOI: 10.1007/s11270-018-3865-3.

Shahzad, S., Yaqub, A., Mazhar Ali, N., Hussain, M., Ahmad, U. and Shahzad, N., 2016. Optimization of conditions for biosorption of chromium and cadmium by shell of *Anodontoides ferussacianus*. *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*, 5(4): 1-10. DOI: 10.9734/JABB/2016/25229.

Shahzad, S., Shahzad, N., Yaqub, A., Sadiq, U., Ahmad, U. and Hussain, M., 2017. Removal of heavy metal lead (Pb) (II) by biosorption process using paper shell mussel (*Anodontoides ferussacianus*). *World Journal of Pharmaceutical and Medical Research*, 3(6): 281-288.

Singh, B.P., Gupta, V.K. and Passari, A.K., 2018. Actinobacteria: diversity and biotechnological applications: new and future developments in microbial biotechnology and bioengineering. Elsevier. Oxford, United Kingdom. Elsevier Science & Technology. 362 P.

Usman, K., Al-Ghouti, M.A. and Abu-Dieyeh, M.H., 2019. The assessment of cadmium, chromium, copper, and nickel tolerance and bioaccumulation by shrub plant *Tetraena qataranse*. *Scientific Reports*, 9(1): 5658. DOI: 10.1038/s41598-019-42029-9.

Weerasooriyagedra, M.S. and Anand Kumar, S., 2018. A review of utilization of mollusca shell for the removal of contaminants in industrial wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 8(1): 282-287.

Xu, X., Liu, X., Oh, M. and Park, J., 2019. Oyster shell as a low-cost adsorbent for removing heavy metal ions from wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(4): 2949-2959. DOI: DOI.org/10.15244/pjoes/92941.

Zar, J.H., 2010. Biostatistical analysis, 5th Edition, Prentice- Hall. New Jersey: Inc. Englewood Cliffs. 944P.

Zayadi, N. and Othman, N., 2013. Characterization and optimization of heavy metals biosorption by fish scales. *Advanced Materials Research*, 795: 260-265. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.260.

Zhu, C., Dong, X., Chen, Z. and Naidu, R., 2016. Adsorption of aqueous Pb (II), Cu (II), Zn (II) ions by amorphous tin(VI) hydrogen phosphate: an excellent inorganic adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13: 1257–1268.

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]

Lead biosorption capability of two biosorbents of aquatic origin based on Box-Behnken design

Rezaei M.[1]; Pourang N.[2*]; Mashinchian Moradi A.[1]

*n_pourang@yahoo.com

1-Department of Marine Biology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2- Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran.

Abstract
Considering the importance of using biosorbents to remove metal ions from wastewater and aquatic ecosystems, in this study the potential of using scales of two fish species (rainbow trout; *Oncorhynchus mykiss* and Caspian kutum; *Rutilus kutum*) to reduce the concentration of lead in aquatic environments were evaluated based on Box-Behnken design. The effects of some important parameters (biosorbent dose, biosorbent size, contact time, temperature, initial concentration, pH and salinity) on the adsorption capacity of the biosorbents were also evaluated. Among the seven studied factors, the effect of initial concentration, pH and adsorbent dose on the concentration of lead adsorbed by the two adsorbents was significant ($P<0.05$), while temperature and adsorbent size had no significant effect on the adsorption of lead by the sorbents. The initial concentration was the most effective independent variable (with a positive effect). The maximum adsorption capacities of lead by the two adsorbents are comparable to those of other adsorbents of aquatic origin, evaluated by other researchers. The maximum adsorption capacity of lead by scales of rainbow trout was higher than Caspian kutum. The characteristics of the adsorbents before and after adsorption were analyzed by SEM, EDX, XRF and FTIR. The lead ion concentrations were measured using AAS. The SEM-EDX and XRF analyses clearly revealed the presence of lead ions on the surfaces of both biosorbents after the adsorption experiments. The FTIR results showed that the two sorbents are composed of different functional groups, which could possibly play a significant role in their lead uptake capacity.

Keywords: Biosorption, Lead, Fish scales, Box-Behnken, Caspian Sea

*Corresponding author

[Downloaded from isfj.ir on 2025-12-11]

[DOR: 20.1001.1.10261354.1401.31.2.6.0]