

نقش کیوی در حذف آلودگی های زیست محیطی و بررسی عوامل موثر بر آن (مطالعه منطقه ای کیوی در تنکابن)

ناصر منتظری^۱، الهام باهر^۲، زهرا برامی^۳، مونا قورچی بیگی^۴

چکیده

در این تحقیق از پوست میوه کیوی (*Actinidia carambola*) برای حذف آلودگی فلزات سنگین (سرب، مس و نیکل) استفاده شد. محلول هایی از نمک نیترات این فلزات با غلظت های از پیش تعیین شده ساخته شد و در معرض پوست آسیاب شده کیوی قرار گرفت. سپس محلول از تفاله ها صاف و جذب آن توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. عوامل مؤثر بر جذب همچون pH، زمان تماس محلول فلزی با گیاه و غلظت محلول اولیه بهینه شدند. pH عامل بسیار مهمی در حذف فلز شناسایی شد. ترتیب جذب سه فلز مورد بررسی به صورت زیر بود:



مدل های همدمای لانگمیر و فرنرندلیچ که اولی جذب را در سطح و دومی جذب را علاوه بر سطح در لایه های زیرین تعریف می کند نیز بررسی شدند. نتایج نشان دادند که مدل همدمای لانگمیر، مدلی بود که جذب فلزات توسط پوست میوه کیوی از آن تبعیت می کند و معادله خطی به دست آمده از نمودار همدمای لانگمیر، به خوبی و با ضریب همبستگی بالا، بیوجذب انجام شده را پیش بینی کرد. بررسی های سینتیکی نیز، سینتیک درجه دوم را جهت جذب فلزات توسط پوست میوه کیوی اثبات کرد.

واژه های کلیدی: بیو جذب، فلزات سنگین، ppm، پساب صنعتی، سینتیک جذب، روابط لانگمیر و فرنرندلی

۱- دکترای شیمی آلی و عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن Email: montazer50@yahoo.com

۲- دانشجوی دکترای تجزیه و عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن

۳- کارشناسی ارشد فیتوشیمی، مدرس مدعو

۴- دانشجوی کارشناسی شیمی

مقدمه

فلزات سنگین بسیار سمی‌اند و تهدید جدی برای سلامت انسان و محیط زیست به‌شمار می‌روند [1]. افزایش مقدار فلزات سنگین در محیط اطراف ما عمدتاً نتیجه صنعتی‌سازی است. در نتیجه این معضل، نیاز به حذف و یا بازیافت فلزات سنگین روز به روز در حال افزایش است. استفاده از ضایعات محصولات کشاورزی به گونه‌ای که جاذب غلظت‌های کم فلزات سمی باشند، همچنین بازیابی فلزات با ارزش در پساب‌های صنعتی و شهری از جمله مواردی هستند که بسیار مورد توجه بوده‌است [2 تا 11]. تولید کربن فعال گرانول، شن و ماسه پوشانده شده با اکسید آهن [12] و مواد سلولزی اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین [13] از جمله اقدامات انجام گرفته جهت یافتن جاذب جدید و ارزان قیمت در حذف آلودگی‌ها می‌باشند. امروزه توجه زیادی به مصرف مواد بیولوژیک همچون، باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمرها و جلبک‌ها [14 تا 18]، ضایعات طبیعی از قبیل ضایعات کتان [19]، پوست گردو و بادام زمینی [20، 21]، ضایعات ساقه نیشکر و پوست پیاز [22]، ضایعات قهوه [23]، ضایعات سیب [24]، پشم شیشه [25]، جلبک سبز و شلتوک برنج [26]، خاک اره و فیبر درخت نارگیل [27، 28]، چوب خشک ذرت [29، 30]، پوست درخت و دیگر مواد سلولزی [31-36]، جهت حذف آلودگی‌ها، شده‌است. این زیست‌توده‌ها که اغلب از نظر متابولیک غیرفعالند، از طریق ترکیب شیمیایی خاص خود، یون‌ها و کمپلکس‌های فلزی را جذب می‌کنند [37، 38]. روش‌های بیوجذب به‌عنوان روش‌هایی با صرفه اقتصادی مورد توجه هستند [39]. از میان میکروارگانیسم‌ها، توده‌های قارچی به‌دلیل دارا بودن درصد بالایی از دیواره سلولی توانایی جذب بالایی از خود بروز می‌دهند [40].

هدف در این پروژه بررسی پوست میوه کیوی به‌عنوان جاذب بیولوژیک است که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته‌است. شارما¹ و همکارانش بذر گیاه *Moringa Oleifera* را بررسی کردند. حذف یون‌های کادمیوم در محلول‌های آبی توسط این گیاه در حالت ساکن² تحت تأثیر عوامل متعدد بررسی شد. طیف زیرقرمز گیاه بیانگر برهمکنش بین گروه‌های آمینی روی دیواره سلولی گیاه با یون‌های کادمیوم می‌باشد [41]. نقش pH در حذف یون‌های $As(V)$ ، $Pb(II)$ ، $Hg(II)$ با استفاده از الیاف و چوب نارگیل و یا خاک اره آن³ توسط محققان بررسی شد. بیشترین میزان جذب در pH برابر 2 و 12 و کمترین میزان جذب در محدود pH برابر 6 تا 8 به‌دست آمد. ترتیب جذب این فلزات به فرم $As(V) > Hg(II) > Pb(II)$ بود [42، 43]. کبایا⁴ و همکارانش میزان جذب یون‌هایی از قبیل نیکل، کبالت، کادمیوم، مس، سرب و کرم توسط کربن فعال تهیه شده از هسته زرد آلو را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که ظرفیت فلزات نیز بر میزان جذبشان مؤثر است [44]. در سال 2004 میزان جذب کرم بر کربن فعال به‌دست آمده از سبوس برنج،

¹Sharma²Batch³Coconut fiber and sawdust waste biomass⁴Kobaya

آلومینای فعال و خاک اره محافظت شده با فرمالدهید بررسی شد. نتایج نشان داد که مقدار جاذب و مدت زمان تماس جاذب با محلول بر میزان جذب کرم مؤثر است [45, 46]. سبوس برنج نیز می‌تواند در جذب فلزات سنگین استفاده شود. اجمل^۱ و همکارانش این امر را بررسی نمودند. نتایج حاکی از این بود که کادمیوم و نیکل از کرم و روی بهتر جذب سبوس می‌شوند. میزان جذب کادمیوم به مدت زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه محلول، دما، مقدار جاذب و pH محلول وابسته است [47]. محققان در هند، ظرفیت جذب فلزات در اندام‌های مختلف گیاه *Hemidesmus Indicus* را بررسی کردند. آزمایشات برای فلزات آرسنیک، سلنیوم، روی، آهن، نیکل، کبالت، سرب، منگنز، جیوه، کرم و مس در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که در محلول‌های فلزی، در غلظت‌های اولیه کمتر از 250 میلی‌گرم بر لیتر (ppm)، بیشترین مقادیر جذب، مربوط به فلزات سرب، کرم و روی بود. همچنین مشخص شد که حضور یون‌هایی از قبیل آرسنیک، سلنیوم و جیوه، اثری بر میزان حذف سرب ندارد، ولی حذف روی و کرم را کاهش می‌دهد [48]. در سال 2000 اثر اندام‌های مختلف گیاه *Quercus Ilex* بر میزان حذف فلزات سنگین بررسی شد. ترتیب حذف در هر یک از اندام‌ها عبارت بود از:

ریشه: Ni > Cd > Pb > Cu > Cr

ساقه: Ni > Pb > Cu > Cd > Cr

برگ: Ni > Cd > Cu > Pb > Cr

در این تحقیق روی واجذب فلزات از سطح گیاه نیز بررسی‌هایی صورت گرفت [49]. در سال 2000 ورما^۲ و همکارش از ضایعات طبیعی ساقه گندم جهت حذف نیکل در آب‌فلزکاری بهره گرفتند. در این بررسی، زمان، دما و pH محلول بهینه شد [50].

مواد و تجهیزات

از پوست میوه کیوی (*Actinidace chinensis*) جمع‌آوری شده از شهرستان تنکابن به‌عنوان منبع گیاهی استفاده شد.

از نمک نترات فلزات مس، سرب، نیکل و همچنین اسید نیتریک و سود خریداری شده از شرکت Merck استفاده شد. سنجش میزان جذب فلزات از محلول توسط دستگاه جذت اتمی مدل Shimatzu AA-6800 و شعله استیلن و هوا در طول موج فلز مورد نظر انجام پذیرفت. در این دستگاه، غلظت نمونه مجهول با جذب نمونه‌های استاندارد تهیه شده با میزان جذب در محدوده خطی دستگاه تعیین گردید. از دستگاه Shaker نیز جهت اختلاط نمونه گیاهی با محلول فلزی استفاده شد.

^۱Ajmal

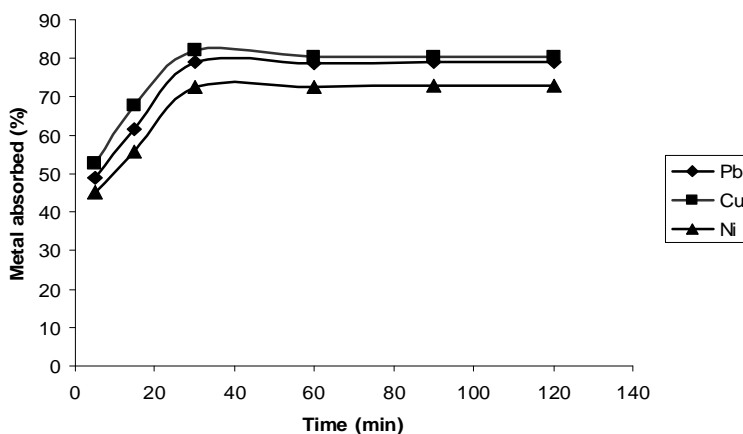
^۲Verma

روش انجام آزمایش

برای آماده‌سازی نمونه، پوست کیوی بدون شستشو از میوه جدا شد بعد از خشک کردن، پوست‌ها جمع‌آوری و توسط دستگاه خردکن آسیاب گردید. عواملی از قبیل غلظت اولیه محلول فلزی، pH محلول و مدت زمانی که جاذب در تماس با محلول فلزی است، بهینه شدند. برای بهینه‌سازی زمان تماس، 0/5 گرم از پودر گیاه به 50 میلی‌لیتر محلول فلزی 10 ppm اضافه شد. pH محلول در 4 تنظیم شد. سپس زمان‌های تماس 5، 15، 30، 60 و 120 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. به همین ترتیب در pH در مقادیر 2، 3، 4، 5 و 6 و همین‌طور غلظت‌های 5، 10، 50، 125، 250، 500 و 1000 ppm بررسی شد.

نتایج و بحث:

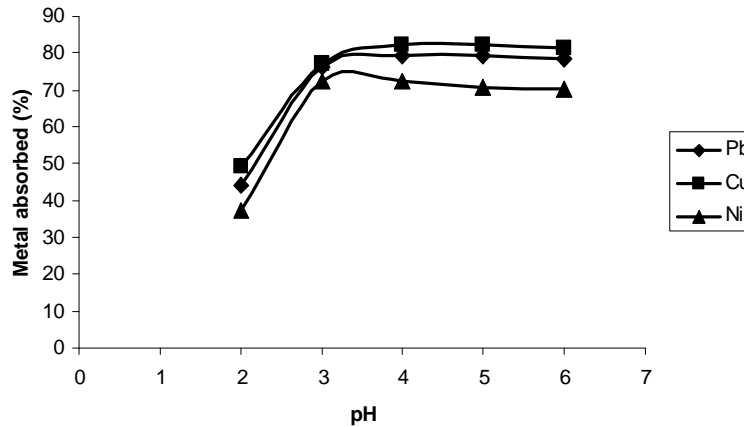
۱- اثر زمان تماس محلول فلزی با برگ گیاه



شکل ۱- تغییرات جذب بر حسب زمان

در شکل ۱ سیر صعودی جذب در زمان‌های نخست، به وفور سایت‌های جذب در سطح گیاه مربوط می‌شود. ولی به تدریج و با گذشت زمان و به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال و افزایش رقابت، جهت اشغال سایت‌ها توسط فلزات، روند صعودی، کند و نهایتاً به یک مقدار ثابت سوق می‌یابد [51]. چنانچه مشاهده می‌شود، نیکل، سرب و مس بعد از 30 دقیقه به حد ثابتی از جذب می‌رسند که این امر به میزان پذیرش یک فلز خاص توسط سایت‌های موجود در گیاه بستگی دارد [51].

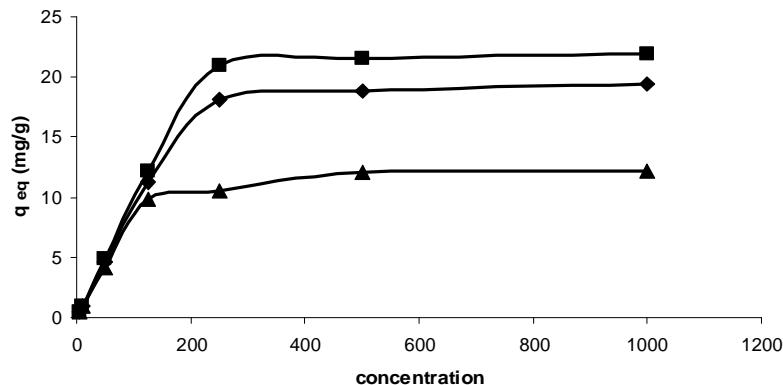
۲- بهینه سازی pH



شکل 2- تغییرات جذب بر حسب pH

در شکل 2 pH برابر با 3، بالاترین میزان جذب در هر سه فلز است. از pH 1 تا 3 با افزایش pH و کم شدن غلظت پروتون، افزایش جذب رخ داد و در pH برابر با 3 تا 5 مقدار جذب ثابت ماند. در pH های کم به دلیل وجود محیط های شدیداً اسیدی و غلظت بسیار زیاد پروتون، رقابت بین یون فلزی و پروتون جهت اشغال سایت های فعال موجود در گیاه می تواند منجر به کاهش راندمان جذب شود [52]. در pH های 5 و بالاتر از آن، با افزایش غلظت یون هیدروکسید، رقابت بین سایت های فعال و یون هیدروکسید در برهمکنش با یون فلزی افزایش می یابد و تشکیل هیدروکسیدهای فلزی و ترسیب آن، به نوبه خود منجر به کاهش راندمان جذب می شود [53].

۳- بهینه سازی غلظت محلول فلزی



شکل 3- تغییرات جذب بر حسب غلظت

چنانچه در شکل 3 مشاهده می شود، در غلظت های پایین سایت های خاصی مسوولیت جذب فلز را بر عهده دارند که در غلظت های بالا این سایت ها اشباع می شوند. در غلظت های کم، سایت های جذب یونی اشغال می شوند ولی با افزایش غلظت سایت های تعویض یونی هم پر می شوند [54]. از نتایج به دست آمده

در این بخش می‌توان جهت رسم همدمای جذب لانگمیر¹ و فرندلیچ² بهره گرفت. منحنی لانگمیر ماکزیمم جذب را به صورت تئوری محاسبه می‌کند.

تکرار پذیری روش

آزمایش برای هر فلز در شرایط بهینه 5 بار تکرار شد. مقدار RSD برابر با 1/5 درصد برای Cu، 1/7 درصد برای Pb و 2/3 درصد برای Ni به دست آمد.

محاسبات سینتیک جذب

1- همدمای لانگمیر و فرندلیچ

در مدل فرضی لانگمیر، گونه‌های جذب شونده فقط با سایت‌های جاذب سطح برهمکنش دارند، بنابراین جذب تنها به یک لایه بر روی سطح محدود می‌شود و به صورت یکنواخت انجام می‌گیرد. همچنین در این مدل، فرض بر این است که سایت‌های جذبی تمایل یکسان برای جذب گونه مورد نظر دارند. فرم خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است:

$$C_{eq}/q_{eq} = 1/bq_{max} + C_{eq}/q_{max}$$

در این معادله q غلظت یون فلزی در فاز جامد جاذب بر حسب میلی‌گرم یون فلزی جذب شده به گرم جاذب می‌باشد. q_{eq} و q_{max} به ترتیب نشان دهنده این غلظت در حالت تعادل و بیشترین مقدار ممکن آن است. C_{eq} نیز غلظت تعادلی یون فلزی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در فاز مایع و b ثابت تعادل توزیع یون فلزی بین دو فاز جامد و مایع می‌باشد [55]. همچنین طبق معادله، نمودار به دست آمده خطی با شیب $1/q_{max}$ است (شکل 4).

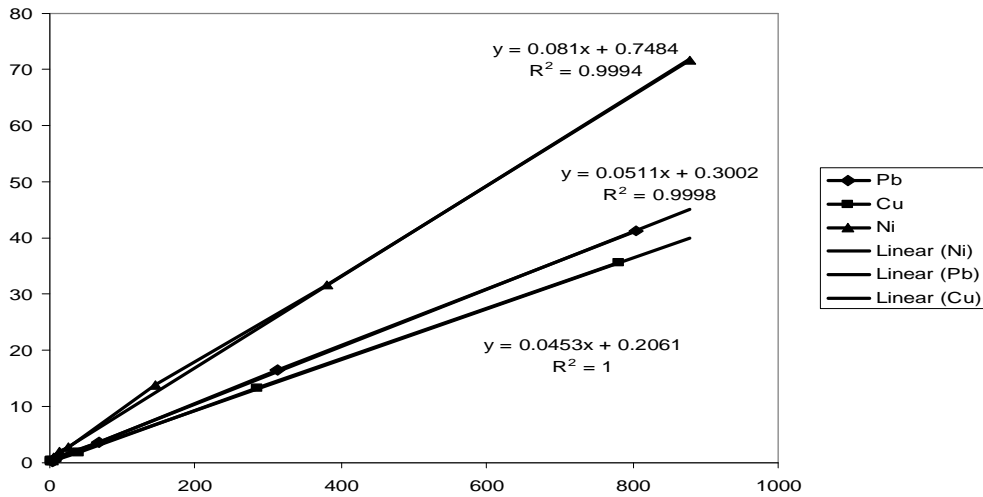
رابطه فرندلیچ یک رابطه تجربی دیگری است که به عنوان معیاری جهت توصیف کارایی بیوجذب محسوب می‌شود. در مدل فرندلیچ فرض بر اینست که فلز به لایه‌های زیرین نیز نفوذ کرده و جذب به صورت غیر-یکنواخت صورت می‌گیرد. فرم خطی رابطه فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + 1/n \ln C_{eq}$$

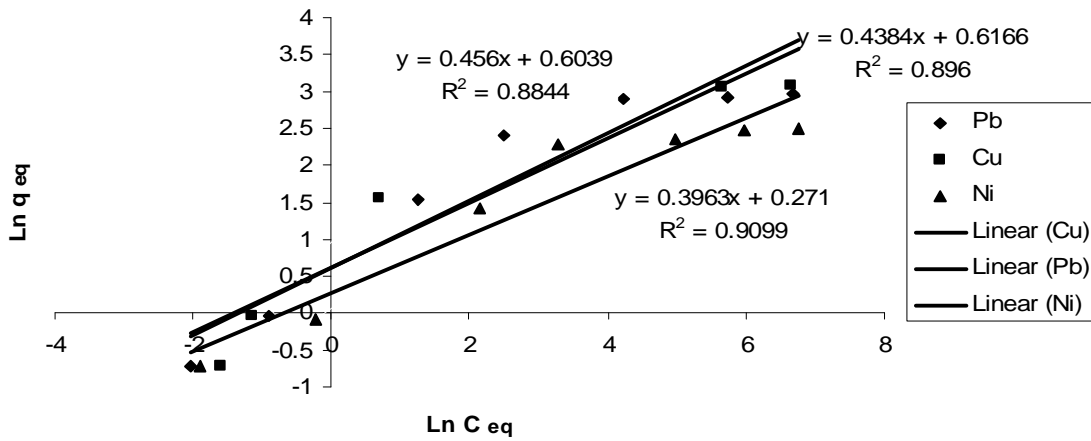
K_F و $1/n$ ثوابت فرندلیچ هستند که به ظرفیت جذب جاذب و توانایی جذب شدن فلز مربوط می‌شوند و مقادیر آنها از معادله‌های خطی به دست آمده در رسم منحنی محاسبه می‌گردد [56]. با استفاده از داده‌های به دست آمده در بخش (1)، منحنی‌های لانگمیر و فرندلیچ رسم شد (شکل 4) و (شکل 5). مقادیر ضریب همبستگی نمایانگر تطابق داده‌های تجربی با همدمای جذبی می‌باشد.

¹ Langmuir

² Freundlich



شکل 4- منحنی لانگمیر



شکل 5- منحنی فرندلیچ

جدول 1- داده‌های مربوط به معادلات لانگمیر و فرندلیچ

یون‌های فلزی	تجربی q_{max}	پارامترهای لانگمیر			پارامترهای فرندلیچ		
		q_{max}	b	R^2	K_F	1/n	R^2
Cu	21/95	22/12	0/219	1	1/85	0/438	0/896
Pb	19/49	19/56	0/170	0/9998	1/82	0/456	0/8844
Ni	12/25	12/34	0/108	0/9994	1/31	0/396	0/9099

چنانچه در شکل 4 و جدول 1 مشاهده می‌شود، معادلات لانگمیر به خوبی قادر به پیش‌بینی رفتار جذبی هر سه فلز با ضریب همبستگی بالای 0/99 بوده است. نزدیکی مقادیر q_{max} تجربی به q_{max} به دست آمده از منحنی لانگمیر که همان معکوس شیب منحنی است خود دلیلی بر تأیید این مدعاست. ترتیب q_{max} تجربی به دست آمده برای سه فلز به صورت زیر است:

$$Pb > Cu > Ni$$

دلیل بیشتر بودن q_{max} فلز سرب نسبت به مس و نیکل به وجود تعداد بیشتری سایت اختصاصی برای جذب سرب نسبت به دو فلز دیگر نسبت داده می‌شود. پارامتر b معیاری از میزان تمایل فلز به جذب در سایت‌های فعال موجود بر سطح جاذب می‌باشد. مقادیر بزرگ b نشان‌دهنده برهمکنش بسیار قوی بین فلز و سایت‌های فعال جاذب می‌باشد.

از نتایج حاصل از جدول 1 مشخص می‌شود که بیشترین میزان b مربوط به فلز سرب است که خود دلیلی بر محکم‌تر بودن برهمکنش‌های سرب با سایت‌های جاذب می‌باشد.

معادله فرندلیچ نیز رابطه دیگری است که رفتارهای جذبی را توصیف می‌کند. چنانچه در جدول 1 مشاهده می‌شود مقادیر ضریب همبستگی که میزان تطابق فرم تئوری را با تجربی مقایسه می‌کند خیلی رضایت‌بخش نیست، به بیان دیگر، ضرایب همبستگی در مدل لانگمیر بالای 0/99 به دست آمد، ولی در مدل فرندلیچ ضرایب بین 0/88 تا 0/90 محاسبه شدند. بنابر این مدل فرندلیچ نمی‌تواند به خوبی مدل لانگمیر رفتار بیوجذب را توصیف کند. به این ترتیب، مدل لانگمیر مدل مناسب جهت توصیف این رفتار جذبی می‌باشد.

۲- سینتیک جذب

معادله‌های شبه درجه اول و درجه دوم جهت بررسی سینتیک بیوجذب فلزات سنگین به کار می‌رود. معادله شبه درجه اول لاگرگرن¹ یکی از پر کاربردترین معادلات در جذب سطحی یک حل شونده از یک محلول است [57]. فرم خطی این معادله به صورت زیر است:

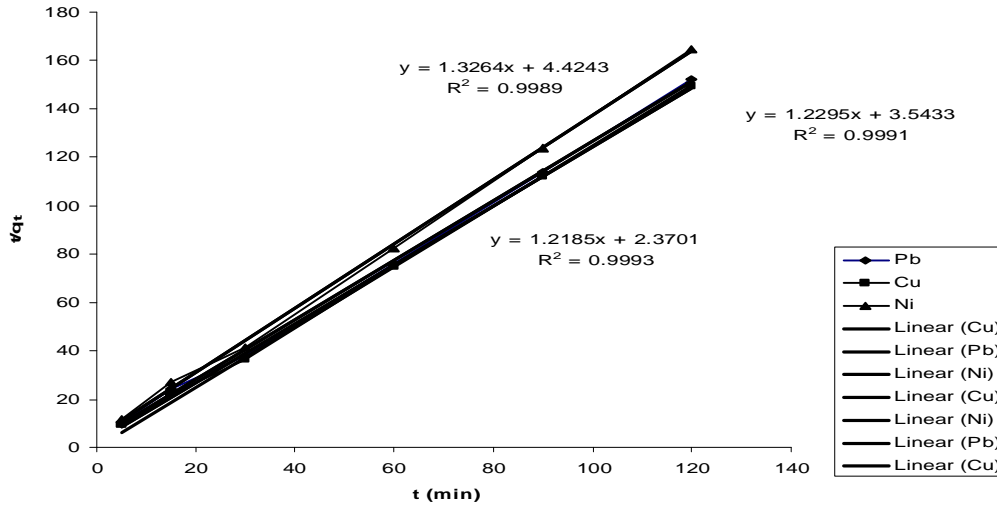
$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t$$

در این معادله مقدار فلز جذب سطحی شده در حالت تعادل بر حسب (mg/g) و q_t مقدار فلز جذب سطحی شده در مدت زمان t و k نیز ثابت تعادل سرعت در معادله شبه درجه اول است. بر اساس این معادله سرعت جذب و پر شدن سایت‌های فعال به تعداد سایت‌های اشغال نشده موجود بستگی دارد. معادله سینتیک درجه دوم به صورت زیر است:

$$t/q_t = 1/k_2 q_{eq}^2 + t/q_{eq}$$

در این معادله k ثابت سرعت واکنش درجه دوم بر حسب (g/mg min) است. اگر خط t/q_t بر حسب t ضریب همبستگی مناسبی داشته باشد، آنگاه معادله از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند.

¹ Lageregren



شکل 6- منحنی سینتیک درجه دوم

جدول 2- داده‌های مربوط به سینتیک جذب درجه دوم

فلزی	ثوابت درجه 2			
	تجربی	یون های	K_2	r^2
	q_{eq}	q_{eq}		
Cu	0/968	0/8206	0/62	0/9993
Pb	0/96	0/813	0/426	0/9991
Ni	0/92	0/753	0/4	0/9989

بررسی نتایج در این تحقیق نمایانگر تطابق بسیار زیاد داده‌ها در سینتیک درجه دوم بود (شکل 6). در حالی که به هیچ وجه با سینتیک درجه اول قابل تطبیق نبود. داده‌ها در جدول 2 آورده شده است. q_{eq} تئوری و تجربی در سینتیک درجه دوم به هم نزدیکند. همچنین ضرایب همبستگی حاصل از نمودار سینتیک درجه دوم، مقادیر بالای 0/99 را نشان می‌دهند. بنابراین همه شواهد گواه بر این است که سینتیک جذب فلزات سنگین توسط پوست میوه کیوی از مدل درجه دوم تبعیت می‌کند.

نتیجه گیری

در این تحقیق کلیه عوامل مؤثر بر جذب سه فلز مس، سرب و نیکل، توسط پوست کیوی بررسی و بهینه شدند. pH عامل بسیار مهمی در حذف فلز شناسایی شد. ترتیب جذب سه فلز مورد بررسی به صورت زیر است:



میزان جذب این 3 فلز توسط پوست کیوی (70 تا 83 درصد وزنی - وزنی) در مقایسه با جاذب‌های آزمایشگاهی همچون گرانول فعال (85 درصد وزنی-وزنی)، حایز اهمیت است.

همچنین نتایج نشان دادند که مدل همدمای لانگمیر، مدلی است که جذب فلزات توسط پوست میوه کیوی از آن تبعیت می کند و معادله خطی به دست آمده از نمودار همدمای لانگمیر، به خوبی و با ضریب همبستگی بالا، بیوجذب انجام شده را پیش بینی می کند. بررسی های سینتیکی نیز، سینتیک درجه دوم را جهت جذب فلزات شاخص می داند.

سپاسگزاری

تحقیق حاضر برگرفته از طرح پژوهشی با عنوان: حذف آلودگی فلزات سنگین از آب های آلوده با استفاده از پوست میوه کیوی (*Actinidia carambola*) و با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن انجام شد. در این خصوص، از همکاری بی دریغ ریاست محترم دانشگاه و مسوولان آزمایشگاه ها، حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه و همچنین خانم فهیمه صفرنژاد کمال تشکر را دارم.

منابع

1. Keith, L. H., Telliard, W. A., *Sci. Tech.*, 1979, 13, 416.
2. Abia, A. A., Horsfall, J.R. M., Didi, O., *Bioresour. Technol.*, 2003, 90, 345.
3. Gang, S., Weixing, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37(4), 1324
4. Eromosele, I. C., Otitolaye, O. O., *Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, 52, 530.
5. Wateru, T., Hiroyuki, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37(4), 1300.
6. Findon, A., Mckay, G., Blair, H. S., *J. Environ. Sci. Health. A.*, 1993, 28, 173.
7. Gardea-Torresdey, J. L., Gonzalez, J. H., Tiemann, K. J., Rodrigueuz, O., Gamez, G., *J. Hazard. Matter*, 1998, 57, 29.
8. Okieimen, F. E., Maya, A. O., Oriakhi, C. O., *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 1988 32, 23.
9. Volesky, B., Holan, Z. R., *Biotechnol. Prog.*, 1995, 11, 235.
10. Mckay, G., Poots, V.J., *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 1980 30, 279.
11. Igwe, J. C., Ekeghe, E. M. N., Abia, A. A., *Int. J. Chem. India (In press)*.
12. Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P., Bennet, T., *Water Res.*, 1996, 30, 2609.
13. Navarro, R. R., Sumi, K., Fujii, N., Matsumura, M., *Water Res.*, 1996, 30, 2488.
14. Volesky, B., May- Philips, H. A., *Appl. Microbiol. Biot.*, 1995, 42, 797.
15. Ozer, A., Ibrahim, E. H., Ozer, D., Kutsul, T., Caglar, A., *Chimica Acta Ture*, 1997, 25, 63.
16. Bai, S.R., Abraham, T. E., *J. Sci. Ind. Res. India.*, 1998, 57, 821.
17. Li, P. F., Mao, Z. Y., Rao, S. J., Wang, X. M., Min, M. Z., Qiu, L. W., Liu, Z. L., *Bioresource Technol.*, 2004, 94, 193.
18. Padilha, F. P., De Franca, F. P., Dacosta, A. C. A., *Bioresource Technol.*, 2005, 96, 1511.
19. Roberts, E. J., Rowland, S. P., *Environ. Sci. Technol.*, 1973, 7, 552.
20. Randall, J. M., Reuter, F. W., Waiss, A. C., *J. Appl. Poy. Sci.*, 1975, 19, 1563.
21. Randall, J. M., Hautalla, E., Waiss, A. C., *J. Appl. Poy. Sci.*, 1978, 22, 379.
22. Kumar, P., Dara, S. S., *Agr. Wastes*, 1982, 4, 123.
23. Machi, G., Marani, D., Tirivanti, G., *Environ. Technol.*, 1986, 7, 431.
24. Tee, T. W., Khan, R. M., *Environ. Technol.*, 1988, 9, 1223.
25. Maranon, E., Sastre, H., *Bioresource Technol.*, 1991, 38, 39.
26. Balkose, D., Baltacoiglu, H., *J. Chem. Technol. Biot.*, 1992, 54, 393.
27. Igwe, J. C., Ibeh, C. A., Abia, A. A., *J. Appl. Sci. Environ. Monag,t (In press)*, 2005b.
28. Igwe, J.C., Iroh, C. U., Abia, A. A., *J. Environ. Managt, (In press)*, 2005c.
29. Okieimen, F. E., Maya, A. O., Oriakhi, C. O., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 32, 23, 1988.
30. Hodi, M., Polyak, K., Htavay, J., *Environ. Int.* 1995, 21, 325.
31. Roy, D., Greenlaw, P. N., Shane, B.S., *J. Chem. Technol. Biot., A*, 1993, 28, 37.
32. Deshkar, A. M., Dara, S. D., *Asian Environ.*, 1988, 10, 3.
33. Freer, J., Baeza, J., Maturana, H., Palma, G., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1989, 46, 41.
34. Randall, J. M., Garret, V., Bermann, R. L., Waiss, A. C., *Forest Prod. J.*, 1974, 24, 80.

35. Randall, J. M., Hautala, E., Waiss, A. C., Tschernitz, J. L., Forest Prod. J., 1976, 26, 46.
36. Randall, J. M., Forest Prod. J., 1977, 27, 51.
37. De Rome, L., Gadd, J. M., Appl. Microbiol. Biot, 1991, 26, 84.
38. Marshal, L., Wayne, E., J. Environ. Sci. Heal. A., 1995, 30, 241.
39. schiewer, S., Voleskey, B., Lovely, D. R., (ed), Enviromental Microbe-Metal Intactions, ASM Press, Washington DC, 2000.
40. Gupta, R., Ahuja, P., Khan, S., Saxena, R. K., Curr. Sci. India, 2000, 78, 967.
41. sharma, P., Kumari, p., Srivastava, M. M., Srivastava, S., Bioresource Technol., 2006, 97, 299.
42. Igwe, J. C., Nwokennaya, E. C., Abia, A. A., African Journal of Biotechnology, 2005, 4, 1109.
43. Ho, Y. S., Bioresource Thechnol., 2005, 96, 1292.
44. Kobaya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Bioresource Technol, 2005, 96, 1518.
45. Bishnoi, N. R., Baja, M., Sharma, N., Gupta, A., Bioresource Technol, 2004, 91, 305.
46. Garg, V. K., Gupta, R. K., Bioresource Technol, 2004, 92, 79.
47. Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar, S., Ahmed, J., Ahmad, R., Bioresource Technol, 2003, 86, 147.
48. Chandrasekhar, K., Kamala, C. T., Chary, N. S., Anjanuyulu, Y., Int. J. Miner. Process., 2003, 68, 37.
49. Prasad, M. N. V., Freitas, H., Environ. Pollut. 2000, 110, 227.
50. Verma, B., Shukla, N. P., India. J. Inviron. Heal., 2000, 42, 154.
51. Costa, A.C.A.da., Leite, S. G. F., Biotechnol. Lett., 1991, 13, 559.
52. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F., Water Res., 2003, 37, 627.
53. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., LeCloirec, P., Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 2067.
54. Lehmann, R. G., Hater, R. D., Soil Sci. Am. J., 1984, 48, 769.
55. Jianlong, W., Xinmin, Z., Decai, D., Ding, Z., J. Biotechnol, 2001, 87, 273.
56. Garcia, G., az, A., Cunha, M., Int. Biodeter. Biodegr., 2004, 54, 245.
57. Saeed, A., Iqbal, M.W., J. Hazard. Mater. B, 2005, 117, 65.