آزاد سازی کنترل شده مواد مغذی توسط زیست پلیمرهای هیدروژل

Controlled Release of Nutrients from Hydrogel Biopolymers

منوچهر وثوقی ،ایران عالم زاده

دانشگاه صنعتی شریف ،مرکز تحقیقات مهندسی بیوشیمی و کنترل محیط زیست

دریافت: ۷۲/۱۲/۱ ،پذیرش: ۷۳/۴/۱

چکیده

در سالهای اخیر مطالعات بسیار وسیعی در زمینه استفاده از انواع پلیمرها برای آزاد سازی کنترل شده مواد مختلف ،به ویژه در صنایع دارویی ،صورت گرفته است. با این روش می‌توان غلظت یک ماده دارویی را در ارگانیسم به مقدار مورد نظر تنظیم کرد. در صنایع کشاورزی نیز توسط این روش می‌توان غلظت سموم دفع آفات یا کودهای شیمیایی را در محیط کنترل کرد.

اخیرا با استفاده از این روش و پلیمرهای ویژه ،سیستمهای ذخیره آب تهیه شده است که معمولا در آبیاری درختان و گیاهان آپارتمانی از آنها استفاده می‌شود. در این پژوهش از نوعی زیست پلیمر هیدروژل برای آزاد سازی کنترل شده مواد مغذی به یک محیط جامد زیست شیمیایی ،که در آن فرایند تصفیه زیستی انجام می‌گیرد ،استفاده شده است. بدین منظور در یک میکروکزم (محیط زیستی کوچک) خاک آلوده به مواد نفتی قرار داده می‌شود و جهت کنترل آزاد سازی مواد مغذی مورد نیاز میکروارگانیسمها به محیط از نوعی زیست پلیمر هیدروژل پلی ساکاریدی ،که توسط میکروارگانیسم سلولومناس فلاویژنا تولید شده است ، استفاده می‌شود. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که استفاده از زیست پلیمر سرعت واکنش زیست شیمیایی را کاهش می‌دهد ،ولی از ایجاد آلودگی ثانویه در محیط زیست جلوگیری می‌کند. سرعت مصرف مواد آلوده توسط میکروارگانیسمها تابعی از میزان نفوذ مواد مغذی از زیست پلیمر به محیط است و با اندازه گیری غلظت کربن دیوکسید در فضای میکروکزم نتیجه گیری می‌شود که آزاد سازی مواد از زیست پلیمر از یک تابع درجه صفر تبعیت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: آزاد سازی کنترل شده ،زیست پلیمر ،هیدروژل ،تصفیه زیستی ،میکروکزم

Key Words: controlled release, biopolymer, hydrogel, bioremediation, microcosm

مقدمه

تکنولوژی آزاد سازی کنترل شده در بسیاری از صنایع موجود کاربرد دارد و می‌توان آن را یک تکنولوژی مدرن برای بالا بردن تاثیر یا ایمنی استفاده از مواد دارویی ،شیمیایی و سموم دفع آفات کشاورزی قلمداد کرد [۱]. به وسیله این تکنولوژی می‌توان سرعت آزاد سازی مواد دارویی به مواضع مورد نظر در ارگانیسم را تنظیم و کنترل کرد تا بدین ترتیب از بروز آثار جانبی ،که در اثر غلظت بالای مواد در بدن ایجاد می‌شود ، جلوگیری شود. همچنین با این کنترل می‌توان اثر مواد دارویی را طی یک دوره مشخص تنظیم کرد. این تکنولوژی باعث ایجاد ارتباط بسیار نزدیک بین صنایع پلیمر و صنایع دارویی ،کشاورزی و محیط زیست شده است. زمینه اصلی رشد این تکنولوژی صنایع دارویی بود که سپس وارد سایر صنایع شد [۱].

در کشاورزی به وسیله این روش ،نفوذ و آزاد شدن سموم دفع آفات و کودهای شیمیایی کنترل می‌شود. این عمل علاوه بر منافع اقتصادی به دلیل جلوگیری از هدر رفتن و پخش شدن سموم توسط عوامل شستشو دهنده نظیر باران و سیلابها ،باعث سلامت محیط زیست هم خواهد شد. کارشناسان محیط زیست و مهندسان شیمی نیز از انواع پلیمرها برای آزاد سازی کنترل شده مواد به محیطهای جامد ،که در آنها فرایندهای زیست شیمیایی انجام می‌پذیرد ،استفاده می‌کنند [۲]. این فرایندها غالبا در خاکهای آلوده به مواد گوناگون که به سختی قابل تجزیه‌اند و میکروارگانیسمهای خاصی برای تصفیه زیست شناختی آنها مورد نیاز است انجام می‌گیرد [۳].

هدف این پژوهش به کارگیری نوعی زیست پلیمر است که از آن به عنوان وسیله آزاد سازی کنترل شده (controlled release device) استفاده می‌شود.

مواد مغذی (nutrients) برای رشد میکروارگانیسمها توسط این پلیمر به صورت کنترل شده وارد محیط خاک آلوده به یک هیدروکربن می‌شود و در این محیط فرایند تصفیه زیستی (bioremediation) انجام می‌گیرد.

در حال حاضر یکی از مهمترین مسائل آلودگی محیط زیست ، خاکهای آلوده به مواد سمی و نفتی هستند. این آلودگیها علاوه بر اینکه بخشی از سطح خاک را بی فایده می‌سازند ،با نفوذ به اعماق آن قادرند آبهای زیرزمینی را نیز آلوده کنند [۴ و ۵]. بنابراین با توجه به اهمیت آلودگی آبهای زیرزمینی لازم است این مسئله نیز مورد توجه قرار گیرد. روشهای مختلفی جهت کاهش یا حذف این آلودگیها وجود دارند از جمله:

۱ - استفاده از روشهای تصفیه زیستی [۶ و ۷]،

۲ - کاشت درختان مخصوص که قابلیت جذب و تجزیه مواد آلوده را داشته باشند ،

۳ - شستشوی خاک ،

۴ - گرمادهی خاک به منظور تبخیر مواد فرار ،

۵ - هوادهی خاک [۸].

با توجه به اقتصادی نبودن روشهای ۳ ،۴ و ۵ ،تنها از روشهای ۱ و ۲ در مقیاس بزرگ استفاده می‌شود. در روش تصفیه زیستی به خاک آلوده میکروارگانیسمهای مناسب اضافه می‌گردد. میکروارگانیسمها علاوه بر منبع کربن به مواد مغذی جهت رشد نیازمندند. بخشی از این مواد در خاک به طور طبیعی وجود دارد ،ولی موادی نظیر فسفر و ازت کمتر در این خاکها دیده می‌شود. از این رو ،باید به طریقی این مواد را به خاک اضافه کرد. ساده ترین روش مخلوط کردن مستقیم این مواد است. این عمل ایجاد آلودگیهای ثانویه در خاک می‌کند [۹] ،زیرا معمولا مقدار مواد اضافه شده از حد لازم بالاتر است و درصدی از آنها بدون استفاده باقی می‌ماند. در این طرح برای اینکه بتوان مواد بالا را به صورت کنترل شده در اختیار میکروارگانیسمها قرار داد از روش آزاد سازی کنترل شده استفاده می‌کنند [۴ و ۱۰]. بدین صورت از تجمع مواد مغذی در خاک جلوگیری می‌شود و چنانچه بتوان از زیست پلیمرها به عنوان وسیله آزاد سازی استفاده کرد ،به دلیل تجزیه پذیر بودنشان هیچ نوع آلودگی پس از پایان عملیات باقی نخواهد ماند [۱۱].

مهمترین مسئله در فرایند آزاد سازی کنترل شده مکانیسم و چگونگی آزاد سازی مواد توسط پلیمر است. در این مورد مکانیسمهای مختلفی شناخته شده‌اند ،از جمله: نفوذ ،فرسایش و واکنش شیمیایی ، متورم شدن و اسمز که با توجه به نوع پلیمر و سایر شرایط موجود در محیط ممکن است آزاد سازی مواد توسط یکی از مکانیسمهای یاد شده انجام گیرد [۱ و ۱۲].

پارامترهای مختلفی نظیر ضخامت پلیمر ،غلظت ماده فعال ،دما و رطوبت محیط روی سرعت آزاد سازی و مکانیسم آن موثر است. معمولا در اغلب پلیمرها سرعت آزاد سازی با گذشت زمان کاهش می‌یابد و سرانجام به صفر می‌رسد و نوع پلیمر مورد استفاده دقیقا روی این تغییرات موثر است. یکی از مشهورترین روابط در این مورد توسط فریش (Frisch) به صورت زیر ارائه شده است [۱]:

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = k.t^n$$

که در این رابطه M_t برابر مقدار ماده فعال آزاد شده در زمان t و M_∞ مقدار ماده آزاد شده پس از زمان بی نهایت است. k و n پارامترهای سیستم می‌باشند که مقدار آنها به نوع پلیمر ،ماده فعال و شرایط محیط بستگی دارد. پپاس (Pepas) برای n مقادیر مختلف از نیم تا بزرگتر از یک را برای حالتهای متفاوت آزاد سازی پیشنهاد کرده است [۱].

تجربی

در این بخش درباره مواد و روشهای مورد استفاده برای مطالعه آزاد سازی کنترل شده مواد مغذی بحث می‌شود.

مواد

۱- پلیمر: زیست پلیمر KUPS1 در یک محیط قندی با استفاده از میکروارگانیسم سلولومناس فلاویژنا توسط یک گروه تحقیقاتی دانشگاه کانزاس آمریکا از طریق کشت سلول تولید و مورد استفاده قرار گرفت.زیست پلیمر یاد شده هیدروژل است و می‌تواند تا حدود ۹۵% وزن خود آب جذب کند [۱۲ و ۱۳].

۲- محیط آلوده: برای جلوگیری از آثار جانبی خاکهای مختلف ،از یک خاک استاندارد استفاده شد که مخلوطی از خاک رس و شن با قطر متوسط ۰/۴mm و چگالی کلی $1/49 g/cm^3$ و درصد تخلخل ۴۲

جدول ۱ - ترکیب و غلظت محلول مصرف شده به عنوان ماده فعال.

ترکیب	غلظت برحسب میلی‌گرم در لیتر
آمونیم سولفات	۵۰
منیزیم سولفات	۱۰
آهن (III) کلرید	۰/۰۵
کلسیم کلرید	۰/۰۵
منگنز سولفات	۱
سدیم مونوهیدروژن فسفات	۵۲/۷
دی پتاسیم هیدروژن فسفات	۱۰۷

است [۱۴].

۳- ماده آلوده کننده: از نمک یک اسید چرب سنگین با فرمول $CH_3(CH_2)_{14}COONa$ (سدیم پالمیتات) که انحلال پذیری مناسبی در آب دارد استفاده شد. غلظت ماده آلوده کننده ۶۰۰ میلی گرم در لیتر می‌باشد.

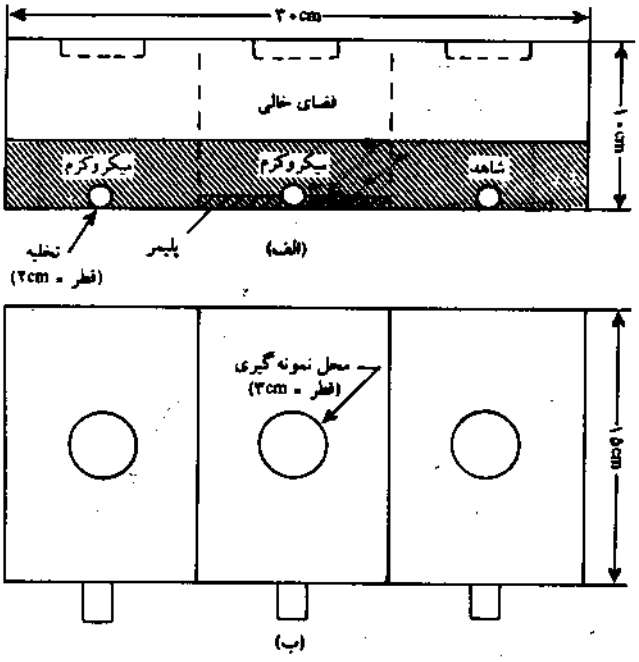
۴- میکروارگانیسم: مخلوطی از میکروارگانیسمهای مختلف که در خاک مناطق نفتی رشد و تکثیر یافته‌اند با غلظت $8/2\times10^8$ CFU (کلنی در هر میلی لیتر) و به ازای ۱/۵ گرم در ۱۰۰ گرم خاک مورد استفاده قرار گرفت [۱۵].

۵- ماده فعال: با توجه به اطلاعات موجود و انجام آزمایشهای زیست شناختی ،مواد مغذی و غلظت مناسب آنها جهت رشد میکروارگانیسمها طبق جدول ۱ انتخاب شد.

۶- میکروکزم: میکروکزم مورد استفاده عبارت است از یک جعبه مکعب مستطیل به ابعاد $10\times15\times30$ سانتی متر از جنس پلکسی گلاس (plexiglass) که به چند قسمت مجزا تقسیم شده و در هر قسمت نمونه‌های خاک استاندارد قرار داده می‌شود (شکل ۱).

روشهای آزمایش

۱- تهیه وسایل آزاد سازی مواد مغذی: با توجه به هیدروژل بودن زیست پلیمر از خاصیت تورم آن برای تهیه وسیله استفاده می‌شود. ابتدا مقدار ۱۴۰ گرم زیست پلیمر در خلاء مناسب و دمای پایین تا ۴۰٪ رطوبت گیری می‌شود. سپس زیست پلیمر نیمه خشک در محلول غلیظ مواد مغذی با غلظت مشخص شده در جدول ۱ غوطه ور می‌شود تا به طور کامل توسط این محلول سیر شود. آن گاه ،با استفاده از یک دستگاه مرکز گریز با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه محلول جذب نشده از مخلوط جدا می‌شود و زیست پلیمر سیر شده از ماده مغذی وزن



شکل ۱ - نمودار میکروکزم مورد استفاده برای انجام واکنشهای زیست شناختی: (الف) تصویر از روبرو ،(ب) تصویر از بالا.

می‌گردد. اختلاف وزن اولیه و ثانویه نشان دهنده درجه تورم (degree of swelling) زیست پلیمر است [۱۲].

جعبه مکعب مستطیل شکل ۱ به سه قسمت مساوی تقسیم می‌شود ،در بخش یک خاک استاندارد به همراه آلاینده و ماده فعال قرار می‌گیرد و در بخش دوم برای رسیدن ماده فعال به خاک آلوده از وسیله آزاد سازی که از زیست پلیمر تهیه شده است استفاده می‌شود. قسمت سوم میکروکزم نیز به عنوان محیط شاهد به کار می‌رود. میکروکزم توسط آزمایشهای زیر کنترل و ارزیابی می‌شود [۱۰].

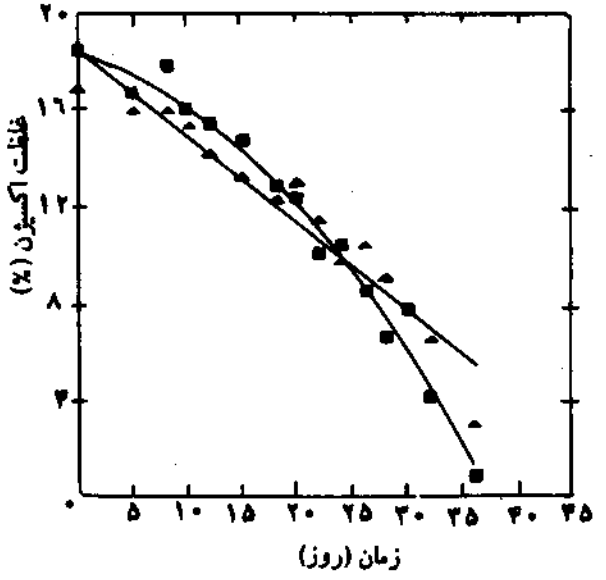
الف - اندازه‌گیری غلظت گاز اکسیژن و کربن دیوکسید در فضای خالی هر بخش با استفاده از یک دستگاه طیف سنج جرمی ،

ب - اندازه‌گیری غلظت کربن آلی کل (TOC) در محیط خاک استاندارد با استفاده از دستگاه تجزیه گر خودکار TOC ،

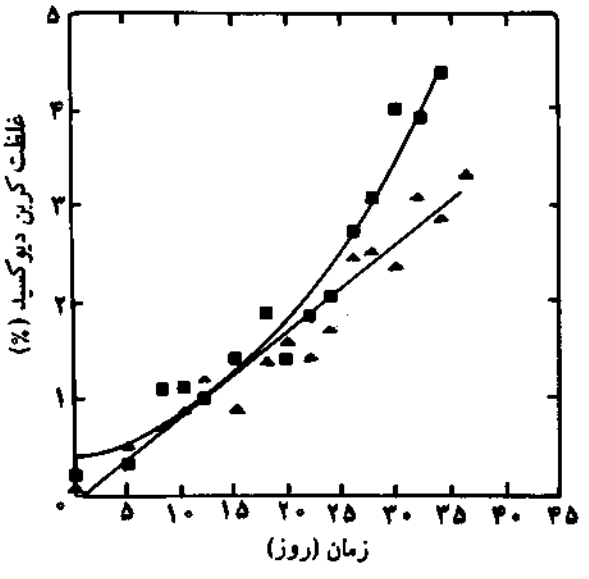
ج - اندازه‌گیری غلظت ماده فعال در خاک ،با تعیین غلظت نیترات و آمونیوم موجود در خاک توسط روش رنگ سنجی غلظت ماده فعال در خاک مشخص می‌شود [۱۴].

نتایج و بحث

شکل ۲ تغییرات غلظت اکسیژن در فضای بالای میکروکزم را در دو حالت بدون آزاد سازی کنترل شده و با آزاد سازی کنترل شده نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ،کاهش غلظت اکسیژن حدوداً پس از ۵ روز در هر دو حالت شروع می‌شود ،ولی تغییرات این غلظت در



شکل ۲ - تغییرات غلظت اکسیژن در فضای بالای میکروکزم ، ▲ :با آزاد سازی کنترل شده و ■ : بدون آزاد سازی کنترل شده.



شکل ۳ - تغییرات غلظت کربن دیوکسید در فضای بالای میکروکزم ، ▲ : با آزاد سازی کنترل شده و ■ : بدون آزاد سازی کنترل شده.

حالت بدون کنترل به صورت غیر خطی است و در روزهای اولیه دارای سرعت اندکی است ،در صورتی که تغییرات غلظت اکسیژن با آزاد سازی کنترل شده به طور خطی و دارای رفتاری بر طبق قانون واکنشهای درجه صفر است.

این پدیده کاملا قابل انتظار است ،زیرا در این حالت نفوذ مواد فعال در خاک توسط زیست پلیمر کنترل می‌شود و بدین ترتیب رشد میکروارگانیسمها و در نتیجه مصرف گاز اکسیژن توسط آنها محدود بوده و در نتیجه تجزیه زیست شناختی نیز طبق روالی که نفوذ انجام می‌پذیرد پیشرفت می‌کند. با توجه به شکل ۳ این نتیجه نیز تایید می‌شود، زیرا همان طور که از شکل پیداست ،بر اثر واکنشهای زیست شناختی گاز کربن دیوکسید تولید می‌شود و تغییرات غلظت آن با زمان در حالتی که سیستم زیر کنترل است کاملا خطی و دقیقا تابع سرعت آزاد شدن ماده فعال از زیست پلیمر است.

در حالتی که سیستم بدون کنترل است آلودگی ناشی از مواد مغذی در خاک باقی می‌ماند و در حالتهای طبیعی ،عوامل مختلف جوی از قبیل باران و سیلابها قادرند این مواد را بشویند و علاوه بر زیانهای اقتصادی ،آبهای زیرزمینی و محیط زیست را نیز آلوده می‌سازند.

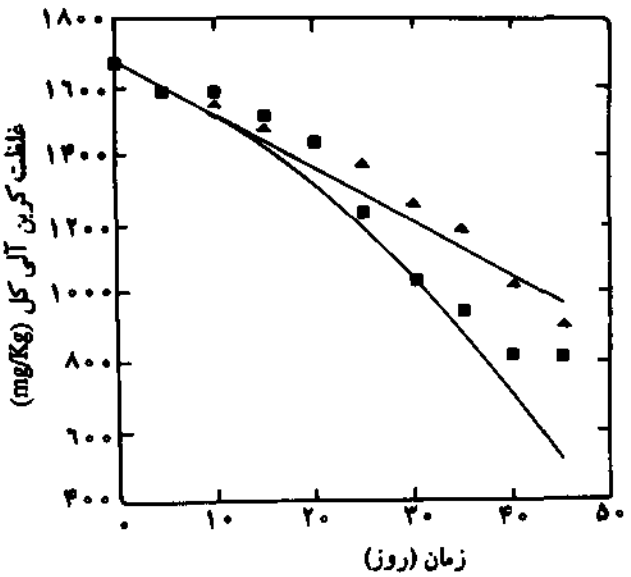
شکل ۴ تغییرات غلظت سدیم پالمیتات برحسب غلظت کربن آلی کل را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود ماده آلاینده در سیستمهای با کنترل کندتر از بین می‌رود ،ولی در هر صورت تغییرات غلظت در حالت زیر کنترل به صورت خطی است که تایید کننده نتایج شکلهای ۲ و ۳ است.

یکی از مسائلی که در بررسی محیطهای جامد (خاک) وجود دارد و می‌تواند روی نتایج اثر بگذارد ،عدم اختلاط کامل مواد در خاک است که در نتیجه نمونه همگن و یکنواخت به دست نمی‌آید.ولی از آنجا که آزمایشها همگی در یک شرایط انجام شده‌اند و نتایج به دست آمده با هم مقایسه شدند از این نظر مشکل عمده‌ای پدیدار نخواهد شد. در شکل ۵ تغییرات غلظت ماده فعال در خاک استاندارد در دو حالت با و بدون آزاد سازی کنترل شده مقایسه شده‌اند.همان طور که ملاحظه می‌شود مدت زمانی طول کشیده است تا مواد فعال از زیست پلیمر به خاک نفوذ کنند (در حدود ۵ روز). از آن به بعد چگونگی تغییرات غلظت ماده فعال در هر دو نمونه محیط خاک تقریبا یکسان است ،ولی در هر حالت مقدار این ماده در خاک با آزاد سازی کنترل شده کمتر است و این مهمترین نتیجه مورد انتظار است و نشان می‌دهد که در سیستمهای با آزادسازی کنترل شده همیشه سطح غلظتها پایینتر از حالتهای طبیعی است.

اگر چه در پایان در هر دو حالت غلظت ماده فعال تقریبا به طور مساوی کاهش می‌یابد ،ولی چنانچه غلظت میکروارگانیسمها در محیط کم باشد در حالت طبیعی این تفاوت بسیار چشمگیر خواهد بود.

نتیجه گیری

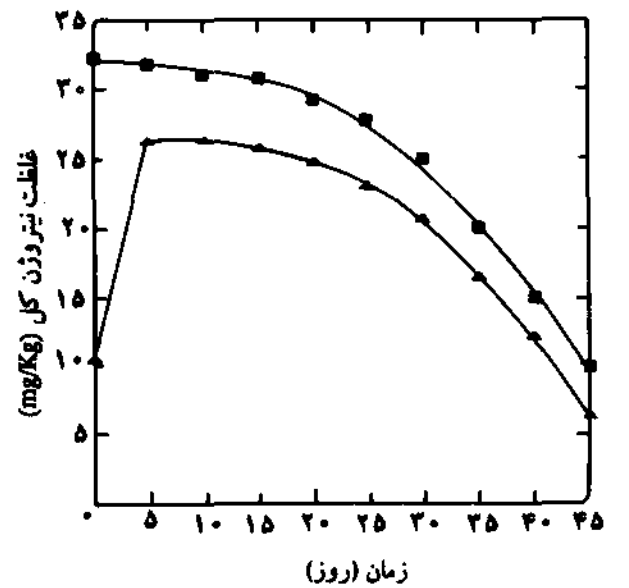
بررسی زیست پلیمر هیدروژل ،که توسط میکروارگانیسم سلولومناس فلاویژنا در یک محیط کشت قندی تولید شده است ،نشان می‌دهد که این ماده قابلیت استفاده در فرایند آزادسازی کنترل شده را دارد و با



شکل ۴ - تغییرات غلظت کل کربن مواد آلی در خاک استاندارد، ▲ :با آزاد سازی کنترل شده و ■ : بدون آزاد سازی کنترل شده.

توجه به اینکه پلیمر یاد شده زیست تخریب پذیر است ،بنابراین مصرف آن از نظر محیط زیست هم بدون مانع است.

میکروکزم ساخته شده در این طرح برای بررسی آزادسازی کنترل شده ماده فعال مناسب است و با توجه به سادگی تهیه و روش



شکل ۵ - تغییرات غلظت ماده فعال باقیمانده برحسب نیتروژن کل درخاک استاندارد، ▲ : با آزاد سازی کنترل شده و ■ : بدون آزاد سازی کنترل شده.

کنترل آن می‌تواند در این نوع پژوهشها مورد استفاده قرار گیرد.

مکانیسم آزادسازی مواد توسط این زیست پلیمر از نوع واکنش درجه صفر است. مهمترین مشکل این زیست پلیمر کمی مقاومت آن در برابر گرما و امکان آلودگی آن توسط میکروارگانیسمهاست که بدین ترتیب کاربرد آن را محدود می‌سازد.

مراجع

1 Fan L.T., and Singh S.K., *Controlled Release: A Quantitative Treatment*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1989.

2 Lee M.D., Thomas J.M., Borden R.C., Bedient P.B., Wilson J.T. and Ward C.H., Biorestoration of Aquifers Contaminated with Organic Compounds, *CRC Crit.Rev. Environ.Control, 18*, 29-89, 1988.

3 Nannipieri P., and Bollag J.M., Use of Enzymes to Detoxify Pesticide-Contaminated Soil and Water, *J. Environ. Qual., 20*, 510-517, 1991.

4 Aelion C.M., Dobbins D.C. and Pfaender F.K., Adaptation of Aquifer Microbial Communities to the Biodegradation of Xenobiotic Compounds: Influence of Substrate Concentration and Preexposure, *Environ.Toxicol.Chem., 8*, 75-86, 1989.

5 Chiang C.Y., Salanitro J.P., Chai E.Y., Clothart J.D. and Klein C.L., *Aerobic Biodegradation of Benzene, Toluene and Xylene in a Sandy Aquifer-Data Analysis and Computer Modeling, Ground Water, 27*, 823-834, 1989.

6 Ghiors W.C. and Wilson J.T., Microbial Ecology of the Terrestrial Subsurface, *Adv.Appl.Microbial*, 1988.

7 Major W.M., Mayfield C.I. and Barker J.F., *Biotransformation of Benzene by Denitrification in Aquifer Sand, Ground Water, 26*, 8-14, 1988.

8 Connor J.R., Case Study of Soil Venting, *Pollut.Eng., 20*, 74-78, 1988.

9 Dean B.J.; Genetic Toxicology of Benzene, Toluene, Xylene and Phenols; *Mutant.Res.*; *47*; 75-97; 1978.

10 Bommel E.M.G., Fokkens J.G., and Crommelin D.J.A., A Gradient Matrix System as a Controlled Release Device, Release From a Slab Model System, *Journal of Controlled Release, 10*, 283-292, 1989.

بقیه درصفحه ۱۳۲