

بررسی اثر حضور هیومیک اسید در جذب فنانترو در خاک رس کائولین

محمد رستگاری^{۱*}، محسن سعیدی^۲، افسانه ملاحسینی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۴/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی به شمار می‌روند، که دارای اثرات سرطان‌زایی و سمیت زیاد هستند. خاک به عنوان محلی برای دفن پسماندهای صنایع و یا به عنوان بستری که ممکن است نشأت آلاینده‌ها به هر دلیلی بر روی آن صورت پذیرد در معرض آلودگی قرار دارد. جذب و واجذب فنانترو در خاک بر سرنوشت این آلاینده در سیستم آب-خاک مؤثر است و وجود ماده آلی در ماتریس خاک می‌تواند بر جذب و واجذب فنانترو اثرگذار باشد. به همین دلیل بررسی اثر ماده آلی بر فرایند جذب فنانترو برای بررسی سرنوشت نهایی این آلاینده در خاک بسیار مهم است. در این مطالعه اثر افزودن هیومیک اسید استخراج شده از لئوناردیت به خاک در جذب فنانترو مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: برای بررسی اثر ماده آلی بر جذب فنانترو در خاک، در ابتدا علاوه بر خاک کائولین پایه، خاک کائولین با مقدار مشخص ماده آلی از طریق آزمایش‌های ناپیوسته آماده‌سازی شد. سپس جذب فنانترو از طریق آزمایش‌های ناپیوسته بر روی این دو خاک انجام گرفت. **یافته‌ها:** با افزایش ماده آلی به خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار قابلیت خاک برای جذب رطوبت و همچنین مقدار pH خاک افزایش یافته است. رفتار جذبی فنانترو در هر دو خاک کائولین و کائولین همراه با ماده آلی با مدل خطی فروندلیچ هماهنگی بهتری داشت. همچنین مشاهده شد که ماده آلی باعث افزایش جذب فنانترو در خاک شده است. **نتیجه‌گیری:** با افزایش ۴/۰۴ درصدی مقدار کاهش در اثر سوزاندن که در نتیجه افزودن هیومیک اسید به خاک اتفاق افتاده است، مشاهده شد که مقدار ضریب توزیع جذب فنانترو در خاک افزایش ۶۹/۳۶ درصدی داشته است.

واژگان کلیدی: فنانترو، ماده آلی، جذب، خاک، کائولین

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، موادی پایدار و با فراوانی بالا هستند و در اغلب سایت‌های آلوده به عنوان آلاینده غالب محسوب می‌شوند (۱، ۲). این ترکیبات به دلیل سمیت زیاد و اثرات سوء بر سلامت جانداران و همچنین به دلیل حضور گسترده در مناطق آلوده توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا در دسته آلاینده‌های مهم قرار گرفته‌اند (۳). خاک به عنوان محلی برای دفن پسماندهای صنایع و یا به عنوان بستری که ممکن است نشأت آلاینده‌ها به هر دلیلی بر روی آن صورت پذیرد در معرض آلودگی با هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای قرار دارد. آلودگی خاک به دلیل ایجاد تهدید برای بهداشت عمومی، سیستم غذا و آلودگی آب‌های زیرزمینی یک مسئله حیاتی است (۴). در سیستم خاک و آب‌های زیرزمینی، سرنوشت و انتقال آلاینده‌ها متأثر از حلالیت، جذب، و جذب و تجزیه بیولوژیکی آن‌ها است (۵، ۶). در این میان، جذب و و جذب از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر سرنوشت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای است، که خود تحت تأثیر ویژگی‌های جاذب و همچنین حضور سایر آلاینده‌ها است (۷، ۸).

بسیاری از محققین معتقدند که رفتار آلاینده‌های آب‌گریز در خاک که هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای نیز جزئی از آن‌ها هستند به مواد آلی موجود در خاک وابسته است (۹-۱۲). هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای به عنوان ترکیبات آلی و آب‌گریز از طریق جذب غیرقطبی، پیوند کووالانسی، پیوند هیدروژنی و یا پیوند واندروالسی می‌توانند با مواد آلی خاک پیوند دهند (۱۳) Ghosh و همکاران در بررسی رسوبات آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای مشاهده کردند که در بعضی نمونه‌ها، ذرات زغال تنها ۵ درصد جرم رسوب را تشکیل می‌دهند، اما ۶۲ درصد کل هیدروکربن‌ها در رسوب در قسمت ذرات زغال قرار گرفته‌اند (۱۴). فنانترین از هیدروکربن‌های آروماتیک سه حلقه‌ای است که معمولاً بیشترین غلظت را در بین هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در خاک‌های آلوده

داراست (۱۵، ۱۶). در مطالعه Wu و همکاران مشاهده شد که مواد آلی قادرند سطح ویژه و تخلخل رس را زیاد کنند و از این طریق باعث جذب بیشتر فنانترین در خاک رس شوند (۱۷). البته نوع ماده آلی به دلیل وجود سایت‌های جذب متفاوت نیز در جذب هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای مهم است. همان‌طور که مطالعات Polubesova و همکاران نشان داد که جذب فنانترین در خاک، در حضور هیومیک اسید بیش از کاتیکیولار وکس (Cuticular Wax) است (۱۸). دلیل آن نیز وجود قسمت‌های حلقوی بیشتر در هیومیک اسید نسبت به کاتیکیولار وکس بیان شد که می‌تواند جذب فنانترین را افزایش دهد. وجود مواد آلی در حالت محلول می‌تواند تحرک هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را افزایش دهد. Liu و همکاران پی بردند که مواد آلی خاک در سیستم آب-خاک، وقتی به حالت محلول در می‌آیند، می‌توانند تحرک هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را افزایش دهند و برعکس آن مواد آلی موجود در ماتریس خاک می‌توانند باعث جلوگیری از انتقال این آلاینده‌ها شوند (۱۲). همان‌طور که مشخص است نوع و مقدار ماده آلی و نحوه پیوند با خاک می‌تواند بر حلالیت مواد آلی و به دنبال آن تحرک هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای تأثیرگذار باشد. این مسئله در ارزیابی نشأت آلاینده‌ها از خاک به آب‌های زیرزمینی به خصوص در مراکز دفن زباله مهم است. هدف از این تحقیق بررسی تفاوت در رفتار جذبی فنانترین به عنوان نماینده‌ای از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، در خاک کائولین با دو مقدار متفاوت ماده آلی است. کائولین به این دلیل که در خاک‌های مناطق مختلف به وفور یافت می‌شود، انتخاب شد (۱۹). با توجه به اینکه تحرک ماده آلی موجود در خاک مهم است، در این مطالعه مقدار قابلیت جذب ماده آلی به خاک در نظر گرفته شده است. ماده آلی مورد استفاده در این مطالعه هیومیک اسید است. هیومیک اسید به این دلیل که از مواد آلی است در ساختار خاک می‌تواند حضور داشته باشد، انتخاب شد.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی اثر ماده آلی بر جذب فنانترون، در ابتدا مقدار قابلیت جذب هیومیک اسید با آزمایش‌های ناپیوسته در خاک کائولین انجام گرفت. با استفاده از نتایج جذب هیومیک اسید در خاک، حاکی با مقدار مشخص هیومیک اسید به همان طریق آماده‌سازی شد. با استفاده از آزمایش‌های ناپیوسته، جذب فنانترون در دو خاک کائولین پایه و کائولین همراه با ماده آلی بررسی شد. به وسیله مطالعات آماری رفتار جذبی فنانترون در این دو خاک مورد ارزیابی قرار گرفت.

- مواد مصرفی

در این تحقیق، خاک کائولین از آزمایشگاه بین‌المللی هند (International Laboratory India: ILI) و فنانترون از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. هیومیک اسید مورد استفاده در این تحقیق از لئوناردیت (Leonardite) استخراج شده است که از شرکت JH-Biotech به صورت پودری خریداری شد. حلال‌های آلی مورد استفاده نیز با درجه خلوص HPLC از شرکت Merck تهیه گردید. همچنین کلیه فیلترهای مورد استفاده در این تحقیق از نوع Whatman شماره ۴۲ هستند.

- تعیین مشخصات اولیه خاک و ماده آلی

آنالیز پراش اشعه ایکس برای مطالعه ساختار مواد بلوری خاک و آنالیز فلورسانس اشعه ایکس به منظور شناسایی نوع و میزان عناصر خاک به ترتیب با استفاده از دستگاه Philips PW ۱۸۰۰ و Philips PW ۱۴۸۰ انجام گرفت. طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز به منظور شناسایی گروه عاملی ماده آلی با استفاده از دستگاه Shimadzu FTIR S۸۴۰۰ انجام گرفت. درصد رطوبت خاک با استفاده از روش ASTM ۲۲۱۶ انجام پذیرفت (۲۰). pH خاک با دستگاه pH meter Cyberscan ۵۱۰ و با روش Rayment انجام گرفت (۲۱). آزمایش مقدار کربن آلی خاک و آزمایش دانه‌بندی خاک به ترتیب با دستگاه‌های SGE Series II و Horiba LE۹۵۰ انجام گرفت. آزمایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک نیز با استفاده از روش USEPA ۹۰۸۰ انجام گرفت (۲۲).

- تعیین غلظت فنانترون

برای تعیین غلظت فنانترون از دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده شد. اندازه‌گیری فنانترون با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی و با توجه به راهنمای دستگاه و همچنین استاندارد ۸۱۰۰ USEPA انجام گرفت (۲۳). در این مطالعه از کروماتوگراف گازی E۳۴۲۰ استفاده شد. در این کروماتوگراف گازی، از ستون غیرقطبی BP-5 و آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای استفاده شد.

- استخراج فنانترون موجود در خاک

برای تعیین غلظت فنانترون موجود در خاک، استخراج از خاک با حلال آلی صورت پذیرفت. استخراج مطابق استاندارد USEPA به شماره C۳۵۴۰ انجام گرفته است (۲۴). ۱۰ g خاک با ۱۰ g سدیم سولفات مخلوط شده و درون تیمبل (Thimble) قرار گرفته و در محفظه استخراج سوکسله (Soxhlet) جای داده شد. حلال هگزان و استون با نسبت ۱:۱ در فلاکس سوکسله ریخته شد. عملیات استخراج به مدت ۲۴h انجام گرفت. سپس مایع حاصل از استخراج، به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد.

- آماده‌سازی خاک کائولین همراه با ماده آلی

در ابتدا آزمایش‌های ناپیوسته برای تعیین رفتار و ظرفیت جذب ماده آلی در خاک کائولین انجام گرفت. با استفاده از نتایج آزمایش‌های ناپیوسته جذب هیومیک اسید و با توجه به ظرفیت جذب هیومیک اسید در خاک کائولین، خاک کائولین همراه با ماده آلی آماده‌سازی شد. مقدار ۰/۳۳ g از هیومیک اسید خشک در ۱ L محلول پایه حل شد سپس ۲ g خاک اضافه شد. برای ثابت نگه‌داشتن قدرت یونی از محلول ۰/۰۱ M سدیم کلرید به عنوان محلول پایه استفاده شد. pH نمونه با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدرواکسید بر روی ۵/۵ تنظیم شد. این آزمایش در ظرف شیشه‌ای ۲ L انجام گرفت و درب نمونه پوشانده شد و به مدت ۲۴h در زیر دستگاه جارتست قرار داده شد. سرعت دستگاه جارتست بر روی ۱۵۰ rpm تنظیم شد. سرعت دستگاه جارتست با توجه به عدم تنشینی اجزای نمونه‌ها و اختلاط کامل آن‌ها انتخاب

- استخراج فناترن

برای استخراج فناترن از نمونه آب به دست آمده از مرحله قبل، از روش میکرواستخراج مایع به مایع با کمک هوا استفاده شد. این روش، به عنوان روش شناخته شده‌ای برای استخراج مواد آلی از فاز آبی به فاز آلی شناخته می‌شود و مطالعات بسیاری در این زمینه انجام گرفته است (۲۷-۲۹). در این مطالعه ۵ mL از نمونه آب جدا شده در مرحله قبل، در لوله سانتریفیوژ با انتهای مخروطی ریخته شد. سپس ۵۰ μL دی‌کلرومتان به عنوان محلول استخراج‌کننده اضافه شد. مخلوط آب جدا شده و دی‌کلرومتان، ۱۰ مرتبه توسط سرنگ شیشه‌ای ۵ mL کشیده و تریق شد. مخلوط به مدت ۵ min با سرعت ۳۰۰۰ rpm و سانتریفیوژ شد. به دلیل چگالی بیشتر دی‌کلرومتان نسبت به آب، در پایان مرحله سانتریفیوژ، دی‌کلرومتان حاوی فناترن در انتهای ظرف جای گرفت. توسط سرنگ ۱ μL از دی‌کلرومتان موجود در انتهای ظرف برداشته و به دستگاه کروماتوگراف گازی تریق شد.

- کنترل کیفیت

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه با کیفیت و خلوص زیاد خریداری شدند. برای انجام کلیه آزمایش‌ها از ظروف شیشه‌ای در پیچ‌دار رنگی به منظور کاهش نفوذ نور استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها نمونه شاهدهی در نظر گرفته شد تا مقدار کاهش احتمالی فناترن ناشی از تبخیر و چسبیدن به ظرف بررسی شود. در انتها نیز مشاهده شد که این مقادیر بسیار ناچیز بود. کالیبراسیون دستگاه کروماتوگرافی گازی به صورت پنج نقطه‌ای و در محدوده غلظت‌های مورد نیاز صورت پذیرفت. کالیبراسیون با استفاده از فناترنی که از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده بود انجام گرفت. منحنی کالیبراسیون به صورت خطی و با ضریب رگرسیون نزدیک به یک بدست آمد. نمونه‌های استاندارد فناترن در یخچال و در دمای زیر ۴ °C نگهداری شدند. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها سه مرتبه انجام گرفت و میانگین این سه مرتبه به عنوان نتیجه گزارش شد هر چند که تفاوت این سه مرتبه آزمایش ناچیز بود.

شد. پس از آن قسمت آب و خاک نمونه با کمک کاغذ صافی و قیف بوختر از هم جدا شدند. نمونه خاک جدا شده به مدت ۱۲h در آون با دمای ۱۱۰ °C قرار داده شد تا رطوبت آن گرفته شود. سپس بخشی از نمونه خاک به مدت ۱h در کوره با دمای ۵۵۰ °C قرار گرفت تا مقدار کاهش در اثر سوزاندن (Loss On Ignition: LOI) بدست آید. لازم به ذکر است که یکی از روش‌های اندازه‌گیری مواد آلی خاک، کاهش در اثر سوزاندن است (۲۵).

- تعیین میزان جذب فناترن

آزمایش‌های ناپیوسته برای تعیین ایزوترم جذب فناترن در سیستم تعادل آب-خاک انجام گرفت. محلول استاندارد ۲۰۰ mg/L از فناترن در حلال دی‌کلرومتان ساخته شد و به وسیله میکروبیوت در شش مقدار متفاوت به ظروف شیشه‌ای اضافه شدند تا رفتار جذبی بررسی گردد. لازم به ذکر است که به دی‌کلرومتان اجازه تبخیر داده شد تا فاز جدیدی ایجاد نکند و سیستم تعادل به صورت تعادل آب-خاک باشد. Yu و همکاران نیز برای مطالعه هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در سیستم تعادل آب-خاک، به دی‌کلرومتان اجازه تبخیر دادند (۲۶). چند نمونه برای بررسی کاهش فناترن در اثر تبخیر مورد آزمایش قرار گرفت که مشاهده شد تبخیر ناچیز است. پس از آن ۰/۱ g خاک و ۵۰ mL محلول پایه ۰/۰۱ M سدیم کلرید و ۱۰۰ mg/L سدیم آزید به ترتیب برای ثابت نگه داشتن قدرت یونی و جلوگیری از فعالیت باکتری‌ها به ظرف‌ها اضافه شد. pH نمونه‌ها بر روی ۵/۵ تنظیم شد و به مدت ۲۴h بر روی shaker با سرعت ۳۰۰ rpm قرار گرفت. در مطالعاتی که در مورد تعدادی از این هیدروکربن‌ها انجام شده، مشاهده شده است که زمان ۲۴h برای رسیدن به تعادل کافی است (۲۶). در انتها آب و خاک با کمک سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ min جدا شدند. برای اطمینان از جداسازی، قسمت مایع جدا شده از فرایند سانتریفیوژ از فیلتر نیز عبور داده شد. نمونه آب برای بررسی جذب فناترن مورد آزمایش قرار گرفت. این آزمایش‌ها برای هر دو نمونه خاک کائولین پایه و کائولین همراه با ماده آلی انجام گرفت.

تجزیه و تحلیل آماری

نتایج آزمایشگاهی بدست آمده با استفاده از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ که از متداولترین ایزوترمهای مورد استفاده در بررسی جذب آلایندهها در خاک هستند، مورد ارزیابی قرار گرفتند (۳۰، ۳۱). معادله فروندلیچ به صورت زیر بیان می شود:

$$C_s = K_f C_w^n$$

در این معادله C_s غلظت تعادلی در خاک و C_w غلظت تعادلی در آب است. K_f ضریب توزیع فروندلیچ و n ثابتی است که درجه غیرخطی بودن را مشخص می کند. هنگامی که $n=1$ است مدل جذب به صورت زیر بیان می شود:

$$C_s = K_d C_w$$

که K_d ضریب توزیع خطی است. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می شود:

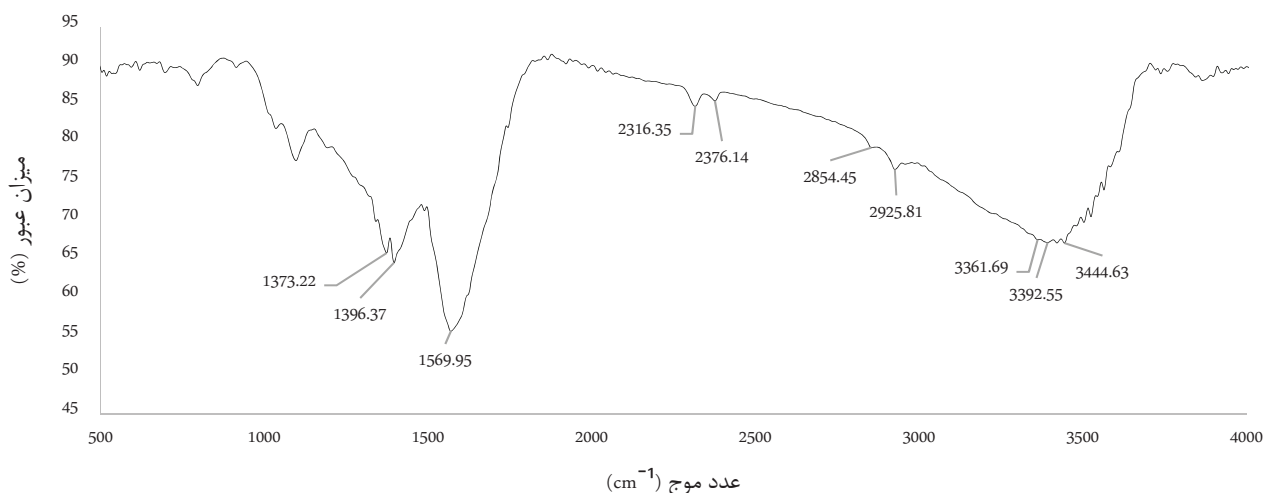
$$\frac{C_w}{C_s} = \frac{1}{K_l Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_w$$

که K_l ثابت لانگمویر و Q_m ظرفیت جذب خاک است. در انتها تحلیل رگرسیون یک طرفه (ANOVA) به منظور ارزیابی وجود رابطه انجام گرفت. همچنین برای بررسی معناداری تغییرات ضریب توزیع، آزمون مقایسه (Students t-test) انجام گرفت. سطح معناداری معادل $p < 0.05$ در نظر گرفته شد.

یافته ها

نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس و همچنین فلئورسانس اشعه ایکس نشان داد که خاک مورد استفاده در این مطالعه از کانی کائولینایت تشکیل شده است. همچنین پس از تزریق محلول حاصل از استخراج سوکسله خاک کائولین، مشاهده شد که مقدار هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقه ای در خاک ناچیز است.

نتیجه آزمایش طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز در شکل ۱ طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمزی که از ماده



شکل ۱- طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ماده آلی مورد استفاده

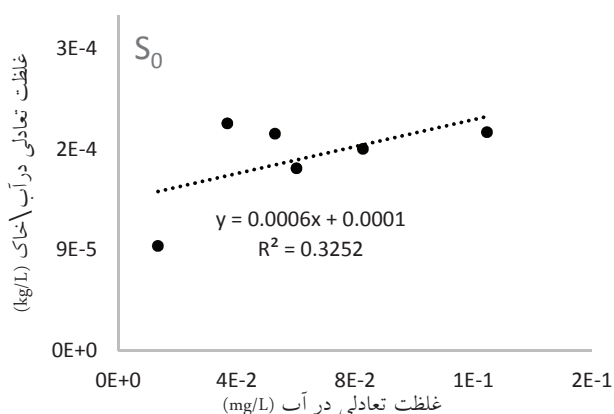
وجود دارد که مربوط به پیوند رزونانسی کربن به کربن در حلقه‌های آروماتیک است (۳۲). علاوه بر آن وجود جذب‌هایی در محدوده 1400 cm^{-1} و همچنین 3000 cm^{-1} وجود حلقه‌های آروماتیک را تأیید می‌کند.

آلی مورد استفاده بدست آمده، مشاهده می‌شود. در شکل ۱ یک جذب گسترده در محدوده $2400-3400 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به کربوکسیلیک‌اسید(هیدروکسید) و فنل است (۳۲). و یک جذب متوسط در ناحیه حدود 1570 cm^{-1}

جدول ۱- مشخصات اولیه خاک‌ها

دانه‌بندی	رطوبت (%)	pH	کربن آلی خاک (%)	مقدار کاهش در اثر سوزاندن (%)	ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100g)	نوع خاک
بین 0.002 تا 0.05 mm (%)	۱/۰۷	۵/۵	۰/۲۲	۱۳/۳۳	۸/۱	کائولین پایه (S _۰)
کوچک‌تر از 0.002 mm (%)	۲/۰۹	۵/۸	۲/۱۱	۱۸/۸۰	۹/۳	کائولین همراه ماده آلی (S _۱)

بیانگر این است که پس از اضافه کردن ماده آلی، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین مقدار pH خاک افزایش یافته است. - جذب فناترن رفتار جذبی فناترن در خاک کائولین در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

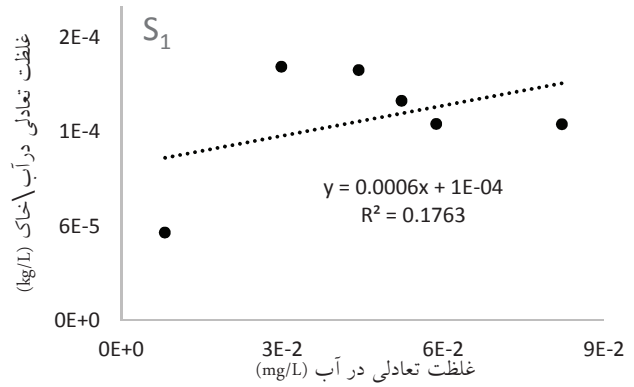
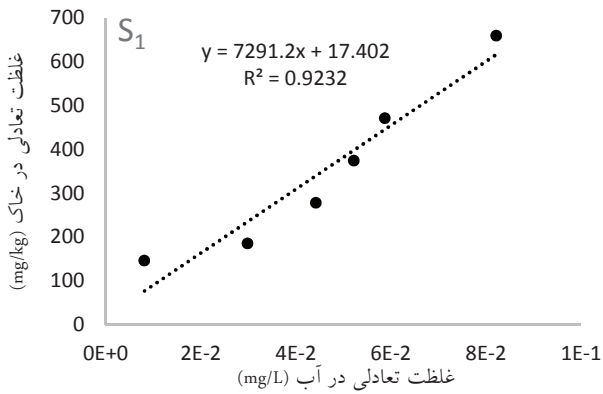


شکل ۲ - جذب فناترن در خاک کائولین بر اساس ایزوترم لانگمویر (نقطه چین: مدل لانگمویر، S_۰: خاک کائولین، S_۱: خاک کائولین همراه با ماده آلی)

مشخصات اولیه خاک‌ها

مشخصات اولیه خاک‌ها در جدول ۱ آورده شده است. در جدول ۱ منظور از خاک کائولین، نمونه خاکی است که در آزمایش مربوط به جذب ماده آلی، بدون افزودن ماده آلی به آن، pH نمونه بر روی ۵/۵ تنظیم شد و در زیر دستگاه جارتست قرار گرفت. خاک کائولین همراه ماده آلی نیز خاکی است که از طریق آزمایش‌های ناپیوسته، ماده آلی به آن اضافه شد.

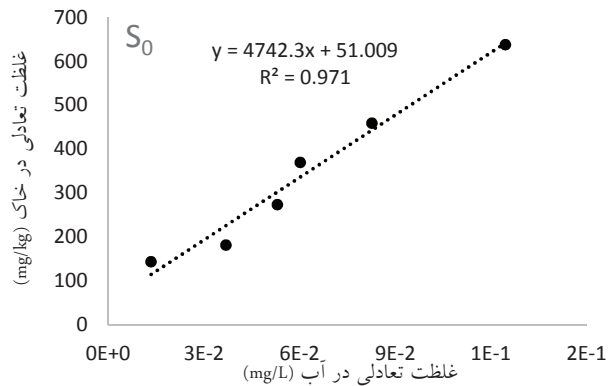
همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است با افزایش ماده آلی به خاک مقدار کاهش در اثر سوزاندن از ۱۳/۳۳ به ۱۸/۸۰ درصد رسیده است. از آنجایی که مقدار کاهش در اثر سوزاندن نماینده‌ای از ماده آلی خاک است بنابراین می‌توان گفت که ماده آلی خاک افزایش یافته است. برای بررسی تغییر کربن آلی خاک، مقدار کربن آلی خاک در هر دو نمونه خاک اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. در جدول ۱ مشخص است که با افزایش مقدار ماده آلی، درصد رطوبت نیز افزایش می‌یابد. افزودن ماده آلی به خاک باعث شده است که خاک رطوبت بیشتری را در ساختار خود نگه دارد. همچنین نتایج



ادامه شکل ۳- جذب فنانترون در خاک کائولین بر اساس ایزوترم خطی فروندلیچ (نقطه چین: مدل خطی فروندلیچ، S_1 : خاک کائولین، S_1 : خاک کائولین همراه با ماده آلی)

ادامه شکل ۲- جذب فنانترون در خاک کائولین بر اساس ایزوترم لانگمویر (نقطه چین: مدل لانگمویر، S_1 : خاک کائولین، S_1 : خاک کائولین همراه با ماده آلی)

در شکل ۲ ایزوترم لانگمویر برازش داده شده بر اساس C_w/C_s به صورت تابعی از C_w نشان داده شده است. در شکل ۳ نیز ایزوترم فروندلیچ خطی برازش داده شده بر اساس C_s به صورت تابعی از C_w مشاهده می شود. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی به صورت نقاط سیاه رنگ در این دو شکل مشخص شده است. در جدول ۲ پارامترهای بدست آمده از برازش ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و همچنین مدل خطی فروندلیچ نشان داده شده است.



شکل ۳- جذب فنانترون در خاک کائولین بر اساس ایزوترم خطی فروندلیچ (نقطه چین: مدل خطی فروندلیچ، S_1 : خاک کائولین، S_1 : خاک کائولین همراه با ماده آلی)

جدول ۲ - پارامترهای ایزوترم های برازش داده شده

لانگمویر			فروندلیچ				فروندلیچ خطی			نوع خاک	
K_1 (L/mg)	R^2	Q_m (mg/kg)	P-value	K_f	R^2	n	P-value	K_d (L/kg)	R^2		P-value
۶/۰	۰/۳۲۵	۱۶۶۶/۶۷	۰/۲۳۷۳	۲۴۴۵/۵	۰/۹۰۰	۰/۶۹۹	۰/۰۰۳۹	۴۷۴۲/۳	۰/۹۷۱	۰/۰۰۰۳	S_1
۶/۰	۰/۱۷۶	۱۶۶۶/۶۷	۰/۴۰۷۲	۲۴۲۱/۶	۰/۸۰۷	۰/۶۲۶	۰/۰۱۵۱	۷۲۹۱/۲	۰/۹۲۳	۰/۰۰۲۳	S_1

در جدول ۲ مقادیر هرکدام از متغیرهای ایزوترم‌های برازش داده شده مشاهده می‌شود. در این جدول همچنین نتایج P-value بدست آمده از تحلیل رگرسیون (ANOVA) به منظور بررسی معناداری برازش هرکدام از ایزوترم‌ها با نقاط

حاصل از آزمایش نیز نشان داده شده است. در جدول ۳ مقدار تغییرات ضریب توزیع، در مدل خطی فروندلیچ به عنوان مدلی که بهترین همراهی را با نقاط حاصل از آزمایش داشت، نشان داده شده است.

جدول ۳- تغییرات ضریب توزیع نسبت به افزایش ماده آلی

نوع خاک	مقدار کاهش در اثر سوزاندن (%)	مقدار تغییرات کاهش در اثر سوزاندن نسبت به خاک اولیه ^۱ (%)	مقدار ضریب توزیع (L/kg)	مقدار تغییرات ضریب توزیع نسبت به خاک پایه ^۲ (%)
S _۰	۱۳/۳۳	-	۴۷۰۹/۵	-
S _۱	۱۸/۸۰	۴۱/۰۴	۶۴۳۷/۵	۳۶/۶۹

$$1: \frac{LOI(S_1) - LOI(S_0)}{LOI(S_0)}, 2: \frac{K_d(S_1) - K_d(S_0)}{K_d(S_0)}$$

در جدول ۳ مقدار کاهش در اثر سوزاندن با افزودن ماده آلی و همچنین تغییرات کاهش در اثر سوزاندن در خاک کائولین همراه با ماده آلی نسبت به خاک کائولین نشان داده شده است. همچنین مقدار ضریب توزیع مدل خطی فروندلیچ، آورده شده است. برای مقایسه مقدار افزایش ضریب توزیع با افزایش ماده آلی، تغییر ضریب توزیع در خاک کائولین همراه با ماده آلی نسبت به خاک کائولین نیز در این جدول آورده شده است.

که در ساختار هیومیک اسید، گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید(هیدروکسید) و فنل و همچنین حلقه‌های آروماتیک وجود دارد (۱۸، ۳۶).

در جدول ۱ مشاهده شد که با افزودن ماده آلی برخی از خصوصیات خاک دچار تغییر شده است. هیومیک اسید به دلیل داشتن گروه‌های عاملی کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل عموماً بار منفی دارد و می‌تواند pH خاک را تغییر دهد (۳۶). Kerndorff و همکاران نیز بیان کردند که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مثل کربوکسیلیک اسید و هیدروکسید می‌تواند ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین pH خاک را افزایش دهد (۳۷). این نکته در مطالعه Arias و همکاران نیز مورد توجه قرار گرفت و مشاهده شد که با افزایش ماده آلی خاک، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی و بار منفی خاک بیشتر می‌شود (۳۸). در مطالعه Chorom و همکاران نیز مشاهده شد که افزودن ماده آلی به خاک می‌تواند pH خاک را افزایش دهد و هرچه مقدار ماده آلی افزایش می‌یابد، مقدار افزایش pH نیز بیشتر می‌شود (۳۹). همانطور که در طیف تبدیل فوریه مادون‌قرمز در شکل ۱ مشاهده شد، ماده آلی مورد استفاده حاوی کربوکسیلیک اسید و هیدروکسید است. بنابراین می‌توان گفت که افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین مقدار pH در خاک کائولین پس از افزودن ماده آلی، به دلیل وجود گروه‌های عاملی موجود در ساختار ماده آلی است.

بحث

در این مطالعه جهت بررسی اثر ماده آلی بر رفتار فناترین در کائولین از آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شده است. آزمایش‌های ناپیوسته روشی مرسوم برای بررسی سرنوشت آلاینده‌ها در محیط‌زیست است. در مطالعات متعددی از آزمایش‌های ناپیوسته جهت بررسی رفتار جذبی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای استفاده شده است (۳۳-۳۵). در این مطالعه جهت بررسی ساختار ماده آلی مورد استفاده، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز کمک گرفته شد. ساختار مواد آلی عموماً پیچیده است اما همانطور که در شکل ۱ مشاهده شد، وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید(هیدروکسید) و فنل و همچنین وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار ماده آلی مورد تأیید قرار گرفت. در بسیاری از مطالعات نیز بیان شده است

ماده آلی مورد استفاده در این مطالعه، حاوی قسمت‌های حلقوی است. Zhang و همکاران و همچنین Wijnja و همکاران بیان کردند که وجود قسمت‌های حلقوی و فنل موجود در ماده آلی، جذب فناترن را افزایش می‌دهد (۴۱). بنابراین می‌توان گفت که در خاک کائولین، با افزایش هیومیک اسید، قسمت‌های آروماتیک هیومیک اسید با فناترن واکنش می‌دهند و به این ترتیب باعث افزایش جذب فناترن در خاک می‌شود. این نتایج مطابق با یافته‌های Gao و همکاران است که با بررسی جذب فناترن در سه نمونه از خاک‌های غرب چین، مشاهده کردند که جذب فناترن با افزایش ماده آلی خاک، افزایش می‌یابد (۳۳). نکته‌ای که در اینجا قابل ذکر است این است که در مکان‌های آلوده با هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای عموماً این آلاینده همراه با هم حضور دارند بنابراین می‌توان گفت که از کاستی‌های تحقیق حاضر در نظر نگرفتن تأثیر حضور سایر هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بر رفتار جذبی فناترن است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه اثر میزان ماده آلی هیومیک اسید بر جذب فناترن در خاک رس کائولین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزودن هیومیک اسید به خاک مقدار درصد رطوبت، pH و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به ترتیب از ۱/۰۷ درصد، ۵/۵ و (meq/۱۰۰g) ۸/۱ به ۲/۰۹ درصد، ۵/۸ و (meq/۱۰۰g) ۹/۳ افزایش یافته است. مشاهده شد که جذب فناترن در هر دو خاک کائولین و کائولین همراه با ماده آلی همراهی خوبی با ایزوترم خطی فروندلیچ دارد. با افزایش ۴۱/۰۴ درصدی کاهش در اثر سوزاندن خاک به دلیل افزودن ماده آلی، مقدار ضریب توزیع افزایش ۳۶/۶۹ درصدی را نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان اثر فلزات سنگین و ماده آلی بر جذب/واجذب فناترن در خاک رس کائولین در مقطع کارشناسی ارشد است که با حمایت دانشگاه علم و صنعت ایران آزمایشگاه تحقیقاتی محیط‌زیست اجرا شده است.

همانطور که از شکل ۲ و پارامترهای ایزوترم لانگمویر در جدول ۲ مشخص است، در خاک کائولین ضریب رگرسیون و همچنین مقدار احتمال (P-value) به ترتیب ۰/۳۲۵ و ۰/۲۳۷۳ و این مقادیر در خاک کائولین همراه با ماده آلی به ترتیب ۰/۱۷۶ و ۰/۴۰۷۲ است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار ضریب همبستگی بین ایزوترم لانگمویر با نتایج آزمایشگاهی کم است و همچنین مقدار احتمال نیز بیشتر از مقدار قابل قبول ۰/۰۵ است. بنابراین می‌توان گفت که نتایج بدست آمده همراهی خوبی با ایزوترم لانگمویر ندارد. در ایزوترم فروندلیچ مشاهده می‌شود که مقدار ضریب رگرسیون و همچنین مقدار احتمال در خاک کائولین به ترتیب ۰/۹۰۰ و ۰/۰۳۹ و این مقادیر در خاک کائولین همراه با ماده آلی به ترتیب ۰/۸۰۷ و ۰/۰۱۵۱ است. اما ضریب رگرسیون و همچنین مقدار احتمال در شکل خطی ایزوترم فروندلیچ نشان می‌دهد که نتایج آزمایشگاهی بهترین همخوانی را با این ایزوترم داراست. در این ایزوترم مقادیر ضریب رگرسیون در هر دو خاک بیش از ۰/۹ است و در هر دو خاک مقدار احتمال کمتر از ۰/۰۵ است. در بسیاری از مطالعات نیز مشاهده شده است که رفتار جذبی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با یک مدل خطی به خوبی توصیف شده است (۳۳، ۳۵، ۴۰). یک راه ساده و بسیار رایج برای بررسی توزیع آلاینده در تعادل مایع-خاک، استفاده از ضریب توزیع است. به کمک ضریب توزیع می‌توان تمایل خاک برای جذب آلاینده را تخمین زد. در بسیاری از مطالعات برای مقایسه جذب هیدروکربن‌ها در خاک از ضریب توزیع استفاده شده است (۳۳، ۳۵). همانطور که در جدول ۳ مشاهده شد افزودن ماده آلی به خاک، باعث افزایش ضریب توزیع شده است. با افزایش ۴۱/۰۴ درصدی کاهش در اثر سوزاندن خاک به دلیل افزودن ماده آلی، مقدار ضریب توزیع از ۴۷۰۹/۵ L/kg به ۶۴۳۷/۵ L/kg رسیده که افزایش ۶۹/۳۶ درصدی را نشان می‌دهد. با انجام مقایسه آماری، مشاهده شد که افزایش ضریب توزیع از لحاظ آماری معنی‌دار است (p < ۰/۰۵). بنابراین مشاهده می‌شود که افزودن هیومیک اسید به خاک باعث افزایش ظرفیت جذب فناترن خاک شده است. طیف تبدیل فوریه مادون‌قرمز در شکل ۱ نشان داد که

منابع

- 1- Connell DW. Basic Concepts of Environmental Chemistry. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- 2- Luthy RG, Dzombak DA, Peters CA, Roy SB, Ramaswami A, Nakles DV, et al. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. *Environmental Science & Technology*. 1994;28(6):266A-76A.
- 3- Thavamani P, Malik S, Beer M, Megharaj M, Naidu R. Microbial activity and diversity in long-term mixed contaminated soils with respect to polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals. *Journal of Environmental Management*. 2012;99:10-17.
- 4- Saleem M, Chakrabarti M, Irfan M, Hajimolana S, Hussain M, Diya'uddeen B, et al. Electrokinetic remediation of nickel from low permeability soil. *International Journal of electrochemical science*. 2011;6:4264-75.
- 5- Yu H, Zhu L, Zhou W. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;142(1):354-61.
- 6- Yeom IT, Ghosh MM, Cox CD. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(5):1589-95.
- 7- Cheng K, Wong J. Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil-water system. *Chemosphere*. 2006;62(11):1907-16.
- 8- Kile DE, Chiou CT, Zhou H, Li H, Xu O. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environmental Science & Technology*. 1995;29(5):1401-406.
- 9- Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(2):264-69.
- 10- Gillette JS, Luthy RG, Clemett SJ, Zare RN. Direct observation of polycyclic aromatic hydrocarbons on geosorbents at the subparticle scale. *Environmental Science & Technology*. 1999;33(8):1185-92.
- 11- Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*. 1979;13(3):241-48.
- 12- Liu H, Amy G. Modeling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater. *Environmental Science & Technology*. 1993;27(8):1553-62.
- 13- Mader BT, Uwe-Goss K, Eisenreich SJ. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology*. 1997;31(4):1079-86.
- 14- Ghosh U, Gillette JS, Luthy RG, Zare RN. Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environmental Science & Technology*. 2000;34(9):1729-36.
- 15- Subramaniam K, Stepp C, Pignatello J, Smets B, Grasso D. Enhancement of polynuclear aromatic hydrocarbon desorption by complexing agents in weathered soil. *Environmental Engineering Science*. 2004;21(4):515-23.
- 16- Li YT, Li FB, Chen JJ, Yang GY, Wan HF, Zhang TB, et al. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2008;139(1-3):61-76.
- 17- Wu P, Tang Y, Wang W, Zhu N, Li P, Wu J, et al. Effect of dissolved organic matter from Guangzhou landfill leachate on sorption of phenanthrene by Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;361(2):618-27.
- 18- Polubesova T, Chen Y, Stefan C, Selle M, Werner P, Chefetz B. Sorption of polyaromatic compounds by organic matter-coated Ca²⁺- and Fe³⁺-montmorillonite. *Geoderma*. 2009;154(1):36-41.
- 19- Hassine AB, Souli H, Dubujet P, Trabelsi-Ayadi M. On the use of electrokinetic in the kaolinite soil decontamination. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2014;5(S2):2555-59.
- 20- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Laboratory, Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass, D2216-10. West Conshohocken: ASTM International; 2010.

- 21- Rayment G, Higginson FR. Australian Laboratory Handbook of Soil and Water Chemical Methods. Australia: Inkata Press; 1992.
- 22- United States Environmental Protection Agency. Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate). Washington DC: United State Environmental Protection Agency; 1986.
- 23- United States Environmental Protection Agency. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Washington DC: United States Environmental Protection Agency; 1986.
- 24- United States Environmental Protection Agency. Soxhlet extraction, Method 3540C. Washington DC: United States Environmental Protection Agency; 1996.
- 25- Howard P, Howard D. Use of organic carbon and loss-on-ignition to estimate soil organic matter in different soil types and horizons. *Biology and Fertility of Soils*. 1990;9(4):306-10.
- 26- Yu H, Huang GH, An CJ, Wei J. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and bio-surfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1-3):883-90.
- 27- Farajzadeh MA, Khoshmaram L. Air-assisted liquid-liquid microextraction-gas chromatography-flame ionisation detection: A fast and simple method for the assessment of triazole pesticides residues in surface water, cucumber, tomato and grape juices samples. *Food Chemistry*. 2013;141(3):1881-87.
- 28- Farajzadeh MA, Khosrowshahi EM, Khorram P. Simultaneous derivatization and air-assisted liquid-liquid microextraction of some parabens in personal care products and their determination by GC with flame ionization detection. *Journal of Separation Science*. 2013;36(21-22):3571-78.
- 29- Ghorbanpour H, Yadeghari A, Khoshmaram L, Farajzadeh MA. Air-assisted liquid-liquid microextraction for simultaneous derivatization, extraction, and preconcentration of some phenolic compounds. *Analytical Methods*. 2014;6(19):7733-43.
- 30- Freundlich H. Über die adsorption in lösungen. Leipzig: Wilhelm Engelmann; 1906.
- 31- Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. 1918;40(9):1361-403.
- 32- Pavia D, Lampman G, Kriz G, Vyvyan J. Introduction to Spectroscopy. Boston, MA: Cengage Learning; 2008.
- 33- Gao Y, Xiong W, Ling W, Xu J. Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals. *Chemosphere*. 2006;65(8):1355-61.
- 34- Zhang L, Luo L, Zhang S. Adsorption of phenanthrene and 1, 3-dinitrobenzene on cation-modified clay minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;377(1):278-83.
- 35- Zhang W, Zhuang L, Yuan Y, Tong L, Tsang DC. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. *Chemosphere*. 2011;83(3):302-10.
- 36- Evangelou V, Evangelou V. Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications. New York: Wiley; 1998.
- 37- Kerndorff H, Schnitzer M. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980;44(11):1701-708.
- 38- Arias M, Barral M, Mejuto J. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*. 2002;48(10):1081-88.
- 39- Chorom M, Mohammadzadeh Karkaragh R, Kaviani B. Monometal and Competitive Adsorption of Cd, Ni, and Zn in Soil Treated with Different Contents of Cow Manure. *Applied and Environmental Soil Science*. 2013;doi:10.1155/2013/510278.
- 40- Wang L, Yang Z, Niu J. Temperature-dependent sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on natural and treated sediments. *Chemosphere*. 2011;82(6):895-900.
- 41- Wijnja H, Pignatello JJ, Malekani K. Formation of π - π complexes between phenanthrene and model π -acceptor humic subunits. *Journal of Environmental Quality*. 2004;33(1):265-75.

The Effect of Humic Acid on Phenanthrene Sorption in Kaolin Clay

M. Rastegari^{1*}, M. Saeedi², A. Mollahosseini³

¹ MSc. Student of Civil and Environmental Engineering, School of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran

² Professor., Department of Water and Environment, School of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran

³ Assistant Prof., Department of Analytical Chemistry, School of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran

Received: April 2015; Accepted: 15 July 2015 18

ABSTRACT

Background & Objectives: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are considered as important organic contaminants due to their high toxicity and carcinogenic properties. Among PAHs, phenanthrene is found in most contaminated sites. Sorption and desorption of phenanthrene in soil affect the fate of the contaminant in soil-water system. Presence of organic matter (OM) in the soil matrix can also affect sorption and desorption of phenanthrene. In this research, effect of soil organic matter on sorption of phenanthrene in kaolin soil was studied.

Materials & Methods: The sorption of phenanthrene in kaolin clay was assessed in the presence and absence of organic matter. These two soil types were used in batch sorption experiments of Phenanthrene to determine the sorption properties.

Results: It was found that organic matter increases the cation exchange capacity, water content, and pH of the soil. Sorption of phenanthrene in both kaolin and OM-added kaolin was better fitted with Freundlich linear model. Moreover, soil organic matter increased phenanthrene sorption in soil.

Conclusion: It was observed that with 41.04% increase in OM, distribution coefficient of phenanthrene sorption in soil increased by 36.69%.

Keywords: Phenanthrene, Organic Matters, Sorption, Soil, Kaolin

*Corresponding Author: m_rastegari@civileng.iust.ac.ir

Tel/Fax: +98 77240339 Mob: +98 918 313 9973