

تأثیر فولویک اسید در جذب سطحی سرب در یک خاک آهکی

احسان اله قاسمی^۱، امیر فتوت^۲، رضا خراسانی^۲، حجت امامی^۲
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی خاک دانشگاه فردوسی مشهد ۲- دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

جذب یک فلز توسط ذرات خاک بسته به غلظت اولیه، ماهیت فلز، ویژگیهای خاک و شرایط محیطی متغییر است. در این پژوهش به بررسی جذب فلز سنگین سرب در رابطه با حضور و عدم حضور فولویک اسید پرداخته شده است. به منظور بررسی تأثیر فولویک اسید بر میزان جذب سطحی، فلز سنگین سرب در شش سطح غلظتی ۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم، به خاک آهکی اضافه شد و پس از انجام مراحل آزمایش جذب سطحی ایزوترهای جذبندلیچ و لانگمویر رسم گردید. نتایج نشان داد که جذب سطحی به صورت مناسب انجام گرفته است. با افزایش غلظت اولیه فلز جذب سطحی سرب به صورت نمایی افزایش یافت ولی به دلیل کاهش جایگاه‌های تبادلی شدت جذب سطحی کاهش یافت. واژه‌های کلیدی: ایزوترم‌های جذب، فولویک اسید، سرب، خاک آهکی.

مقدمه

خاک محیط ضروری برای تمام اکوسیستم‌ها و تامین مواد غذایی برای گیاهان و محیطی جهت تغییر و تبدیل زیست توده بشمار می‌رود. محیطی پیچیده در برگرنده فازهای جامد شامل کانی‌ها، فاز محلول و گاز می‌باشد که بخش‌های محلول و جامد خاک بیشترین برهمکنش را دارند و تعیین کننده سرنوشت عناصر و فراهمی آنها برای گیاه هستند. فلز سنگین سرب از جمله عناصری می‌باشد که بالاترین خطر را برای محیط زیست دارد. مواد هومیک از کمپلکس کننده‌ها و کلات کننده‌های اولیه به شمار می‌روند و نقش مهمی در جذب فلزات سنگین در کره زمین دارند. لیو و گنزالس (۲۰۰۰) نشان دادند که مواد هیومیک برای ایجاد کلات، به سرب تمایل بیشتری نسبت به مس و کادمیم دارند. مواد آلی می‌توانند جذب فلزات را با تشکیل کمپلکس‌های قوی با یونهای فلزی محلول افزایش دهند (بویلی و فین، ۲۰۰۰؛ کریستل و کرتزگمار، ۲۰۰۱؛ بکستروم و همکاران، ۲۰۰۳). مواد آلی همچنین با تشکیل کمپلکس با یونهای فلزی تمایل سطوح را برای جذب سطحی تغییر می‌دهند و بسته به نوع فلز و قدرت پیوند جذب کاتیون فلزی می‌تواند افزایش (بکستروم و همکاران، ۲۰۰۳) و یا کاهش (آریاس و همکاران، ۲۰۰۴) یابد. سباستین و همکاران (۲۰۰۰) نشان دادند که عواملی مانند مواد آلی و غلظت اولیه عناصر سنگین از مهمترین عوامل کنترل کننده غلظت عناصر در بخش محلول خاک هستند. هیومیک و فولویک اسید از جمله مهمترین بخش‌های مواد هیومیک می‌باشند. جذب سطحی فولویک اسید روی کانی‌های رسی فرایند مهم و تأثیرگذار روی جابجایی و تبدیل الاینده‌های آلی و غیرآلی مانند فلزات سنگین و هییدروکربن‌های حلقوی آروماتیک در خاک و محیط‌های آبی است (مورفی و همکاران، ۱۹۹۰، ۱۹۹۲؛ گو و همکاران، ۱۹۹۶). جذب فلزات سنگین توسط ترکیبات خاک می‌تواند بوسیله یک مدل جذب خطی (مکلارن و همکاران ۱۹۹۰)، لانگمویر، یا فروندلیچ (اسپوزیتو ۱۹۸۹) توضیح داده شود. همدمای جذب لانگ مویر و فروندلیچ توانایی بالایی در تشریح فرایند جذب فلزات سنگین دارند (اهمروزامان، ۲۰۱۱).

مواد و روش‌ها

نمونه خاک از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی متری برداشت گردید و ابتدا هواخشک شده سپس از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. توزیع اندازه ذرات، درصد مواد آلی (OM) %، درصد کربنات کلسیم (CaCO₃) %، pH، هدایت الکتریکی (EC) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) اندازه گیری شد.

جدول ۳. برخی خصوصیات خاک مورد مطالعه

CaCO ₃ %	%OM	EC (dS/m)	pH	CEC (cmol+kg ⁻¹)	توزیع اندازه ذرات
۹	۱/۰	۵/۱	۴/۷	۳۱	Silty loam

تمام آزمایش‌ها با استفاده از یک گرم خاک و ۳۵ میلی لیتر محلول شامل ۲۵ میلی لیتر فلز سرب در ۶ سطح غلظت ۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم و ۱۰ میلی لیتر فولویک اسید با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با ۳ تکرار انجام شد. تیوب‌های ۵۰ میلی لیتری محتوی محلول مورد نظر ابتدا توسط شیکر به مدت دو ساعت و با تندی ۱۵۰ دور در دقیقه به تعادل رسیدند و سپس محلول رویی در دستگاه سانتریفیوژ با تندی ۳۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۵ دقیقه جداسازی شدند. در آخر به منظور جداسازی ذرات احتمالی معلق از محلول رویی از سانتریفیوژ با تندی ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. غلظت سرب در محلول تعادلی با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد.

بحث و نتایج

مطالعات جذب سطحی:

ساده ترین سیستم جذب سطحی، سیستمی با یک یون فلزی است. رابطه موازنه جرم برای فلز موجود بین محلول و سطح جاذب به صورت زیر است:

$$Q = \frac{C_i - C_f}{s} \times V \quad (1)$$

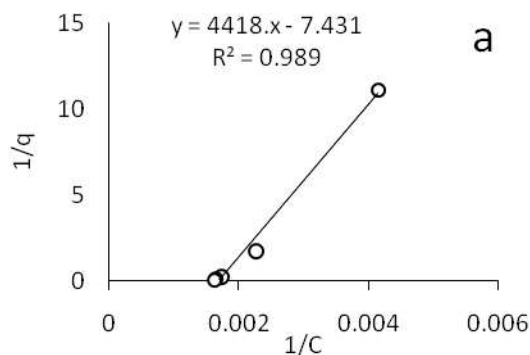
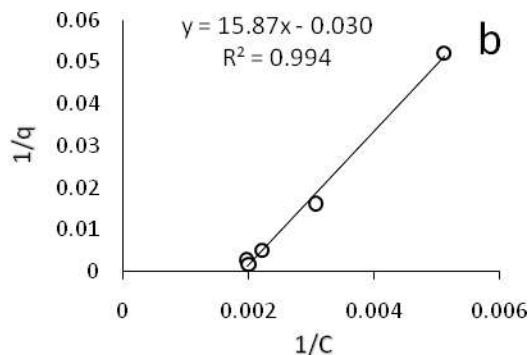
که در آن، C_i, C_f ، به ترتیب، غلظت اولیه و نهایی یا تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، S غلظت جاذب بر حسب کیلو گرم بر لیتر، q میزان جذب بر حسب میلی گرم بر کیلو گرم جاذب و V حجم محلول بر حسب لیتر میباشد.

ایزوترم لانگمویر:

ایزوترم لانگمویر معمولاً برای تعیین پتانسیل جذب تعادلی و سنجش کارایی سطوح جاذب مختلف استفاده می شود. در ایزوترم لانگمویر، پیوندهای سطحی ناشی از نیروهای فیزیکی در نظر گرفته می شوند که به صورت زیر بیان می شود:

$$q = \frac{kCb}{1+kC} \quad (2)$$

که در آن b بیشینه جذب فلز با واحد میلی گرم بر کیلوگرم و k ثابت تعادلی لانگمویر و دارای واحد لیتر بر میلی گرم می باشد.



با ایزوترم لانگمویر (b) و عدم حضور فولویک اسید (a) شکل ۱ - برآزش داده های تجربی جذب سطحی سرب در حضور

مقادیر بیشینه جذب (b) برای جذب سطحی سرب در حضور فولویک اسید (۰/۱۳-) و در عدم حضور فولویک اسید (۳۳-) بدست آمد. مقدار انرژی جذب سطحی بین جاذب و جذب شونده را نشان می دهد که در حضور فولویک اسید (۰/۱۰۰-) و در عدم حضور آن (۰/۰۲-) بدست آمد.

فاکتور جداکننده:

فاکتور جدا کننده (R_L) کمیتی بی بعد بوده و برای پیشگویی مناسب یا نامناسب بودن جذب سطحی در فرایندهای جذبی مورد استفاده قرار می گیرد (وبی و چاکراورت، ۱۹۷۴).

$$R_L = \frac{1}{1 + R_L C_0} \quad (3)$$

در این معادله R_L ثابت ایزوترم لانگمویر (L/mg) بوده و C_0 غلظت اولیه (mg/L) هر یک از یون های فلزی می باشد. پارامتر R_L بیانگر شکل و ماهیت فرایند جذب سطحی می باشد. اگر R_L بزرگتر از یک باشد، حالت نامناسب جذب سطحی صورت گرفته است، اگر برابر یک باشد، ایزوترم خطی، اگر مساوی صفر باشد، ایزوترم برگشت ناپذیر و اگر بین صفر تا یک باشد، ایزوترم مناسب خواهد بود. مقادیر فاکتور جدا کننده ایزوترم های جذب لانگمویر نمونه شاهد و نمونه در حضور فولویک اسید، به ترتیب 10^{-8} و 10^{-2} برآورد گردید و در نتیجه می توان جذب سطحی در این تحقیق را مناسب توصیف کرد.

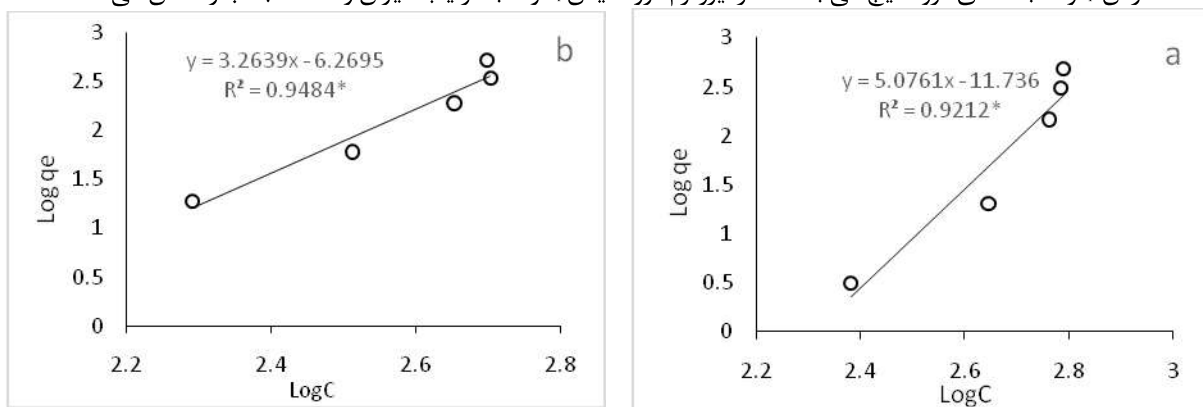
ایزوترم فروندلیچ:

در این مدل فرض می شود که ابتدا جایگاه های قوی تر پر می شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان پرشدگی جای گاه، کاهش می یابد. این ایزوترم به شکل نمایی است و به شکل زیر آرایه می شود:

$$q = K_f C^n \quad (4)$$

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

که در آن، n و k_f ثابت های فروندلیچ می باشند. در ایزوترم فروندلیش k_f و n به ترتیب، میزان و شدت جذب را نشان می دهند.



با ایزوترم فروندلیچ (b) و عدم حضور فولویک اسید (a) شکل ۲ - برازش داده های های تجربی جذب سطحی سرب در حضور مقادیر n/1 در حضور فولویک اسید ۰۷/۵ و در عدم حضور فولویک اسید ۲۶/۳ بدست آمد. حمیدی و همکاران (۲۰۰۴) عنوان کردند در صورتی که مقدار n/1 زیاد باشد، قدرت پیوند بین جذب شونده و جاذب کم می باشد و با اندک تغییری در مقدار C، پارامتر q به میزان قابل توجهی تغییر می کند. اگر مقدار n/1 بزرگتر از یک باشد نشان می دهد که ضریب جذب سطحی جذب شونده با افزایش غلظت جاذب افزایش می یابد. از آنجایی که مقادیر k_f به مقادیر n/1 بستگی دارد، پارامتر k_f زمانی مورد مقایسه قرار می گیرد که تیمارها دارای n/1 یکسان باشند (چن و همکاران، ۱۹۹۹).

رگرسیون بدست آمده از ایزوترم های فروندلیچ نمونه شاهد و در حضور فولویک اسید نیز در سطح ۵٪ معنی دار شدند (جدول ۲). به منظور بررسی بهترین برازش برای فرایند جذب در تحقیق حاضر، علاوه بر رگرسیون خطی (R^2)، از پارامتر های خطای ریشه میانگین مربعی (RMSE) و خطای استاندارد مربعی (SSE) نیز استفاده شد.

همدماهای جذب در خاک آهکی مورد (RMSE) و خطای ریشه میانگین مربعی (SSE) خطای استاندارد مربعی (R^2) جدول ۲- ضرایب تبیین مطالعه

n	K_f	R^2	% R_L	b	K_L	SSE	RMSE	ایزوترم	
		۰/۹۹۴	۱۰۰	۳/۳۳ -	-/۰۰۲	۱۰۰	۱۰۰۷	لانگمویر	عدم حضور فولویک اسید
۱/۳	۱۰۰	۰/۹۵				۱۰۷	۱۱۵	فروندلیچ	
		۰/۹۹	۱۰۰	-/۱۳	-/۰۰۱۶	۱۹۳	۱۰۵	لانگمویر	در حضور فولویک اسید
۱/۲	۱۰۰	۰/۹۳				۲۶/۱	۱۲۹	فروندلیچ	

در سطح ۵٪ معنی دار میباشند*

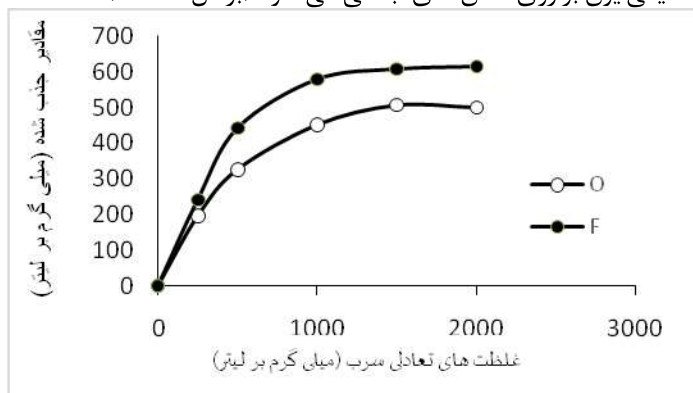
همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، ایزوترم لانگمویر با بیشترین ضریب تبیین (R^2)، کمترین خطای استاندارد (SSE) و کمترین خطای ریشه میانگین مربعی (RMSE) بهترین معادله برای توصیف جذب فلز سرب بر روی جاذب است. لو و زو (۲۰۰۹) بیان کردند که همدماهای لانگمویر برای فلزات سنگین کادمیم، سرب، روی مس بسیار مناسب است و نسبت به دیگر معادلات بهترین برازش را دارد.

اثر غلظت اولیه بر شدت جذب سطحی:

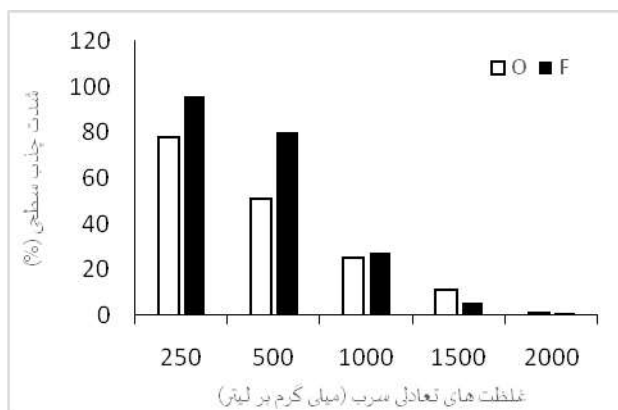
نتایج تحقیق حاضر در زمینه جذب سطحی سرب نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سرب با اضافه کردن فولویک اسید مقادیر جذب سطحی افزایش یافت به گونه ای که جذب سرب در غلظت اولیه ۲۵۰ میلی گرم بر کیلو گرم در حضور و عدم حضور فولویک اسید به ترتیب ۲۴۱ و ۱۹۵ میلی گرم بر کیلوگرم بوده است و با افزایش غلظت اولیه به ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم به ترتیب به ۶۱۵ و ۴۹۹ میلی گرم بر کیلو گرم می رسد. با توجه به شکل ۴، روند شدت جذب با افزایش غلظت اولیه سرب از ۲۵۰ به ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم، کاهش پیدا کرد و برای نمونه در حضور فولویک اسید از ۹۶٪ به ۴۱٪ و در نمونه بدون حضور فولویک اسید از ۷۸٪ به ۱٪ رسید. ونگو همکاران (۲۰۰۷) بیان کردند که افزایش جذب سطحی با افزایش غلظت اولیه به دلیل افزایش نیروی به وجود

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

آمده ناشی از شیب غلظت می باشد. همچنین کاهش شدت جذب به دلیل اشغال مکان های تبادل یونی توسط یون ها می باشد که باعث تمایل و سرعت کمتر جانشینی یون بر روی مکان های تبادل می شود (برادل، ۲۰۰۴).



شکل ۳- جذب سطحی سرب در محلول در حضور (O) و عدم حضور فولویک اسید (F)



شکل ۴- شدت جذب سطحی سرب در حضور (O) و عدم حضور فولویک اسید (F)

اثر فولویک اسید:

در مطالعه ای که توسط باختروم و همکاران (۲۰۰۲) با موضوع تأثیر فولویک اسید بر جذب فلزات گیوه و کادمیوم بر سطح گوتیت انجام گرفت، نتایج نشان داده شد که در سیستم بدون فولویک اسید جذب این فلزات از ۱۰٪ (در pH=۳) تا ۷۰ درصد (در pH=۱۰) بر سطح گوتیت جذب شدند، این در حالی بود که این مقدار در حضور فولویک اسید در تمام دامنه های pH از ۹۲٪ هم فراتر رفت. با توجه به شکل ۳، در این تحقیق مشاهده شد که فولویک اسید به صورت معنی داری سبب افزایش جذب سطحی سرب شده است، دلیل این امر ممکن است این باشد که فولویک اسید دارای گروه های کربوکسیل، آمین و فنولیک بوده (تان و همکاران، ۲۰۰۸) و این گروه های عاملی نقش بسیار مهمی در جذب سطحی فلز مورد نظر ایفا می کنند (شنگ و همکاران، ۲۰۱۰). افزایش جذب سطحی سرب با افزایش غلظت فولویک اسید توسط وانگ و همکاران (۲۰۰۹) به اثبات رسیده است.

نتیجه گیری

داده های حاصل از جذب سطحی سرب در حضور و عدم حضور فولویک اسید در خاک آهکی به خوبی توسط ایزوترم های جذب فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند و ضرایب تبیین (R^2)، خطای استاندارد مربعی (SSE) و خطای ریشه میانگین مربعی (RMSE) نشان دادند که ایزوترم لانگمویر مناسب تر است. مقادیر فاکتور جداکننده نشان دادند که فرایند جذب سطحی سرب بر روی خاک آهکی مورد مطالعه در حضور و عدم حضور فولویک اسید در بین صفر و یک بوده و جذب سطحی مناسبی باشد. با افزایش غلظت اولیه سرب، جذب سطحی افزایش یافت ولی شدت جذب کاهش پیدا کرد. حضور فولویک اسید در محلول خاک به صورت معنی دار باعث افزایش جذب فلز سرب از محلول خاک شد.

منابع

Arias M., Barral M. T., Da Silva-Carvalho J., Mejuto J. C. and Rubinos D. ۲۰۰۴. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes. Clay Miner, ۳۹: ۳۵-۴۵.



- Lu S. and Xu Q. ۲۰۰۹. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. *Environ Geol*, ۵۷: ۶۸۵-۶۹۳.
- Murphy E. M., Zachara J. M., Smith S. C. ۱۹۹۰. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ Sci Technol*, ۲۴: ۱۵۰۷-۱۵۱۶.
- Murphy E. M., Zachara J. M., Smith S. C., Phillips J. L. ۱۹۹۲. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *Sci Total Environ*, ۱۱۷-۱۱۸: ۴۱۳-۴۲۴.
- Backstrom M., Dario M., Karlsson S. and Allard B. ۲۰۰۳. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *Sci. Total Environ*, ۳۰۴: ۲۵۷-۲۶۸.
- Boily J.F. and Fein J. B. ۲۰۰۰. Proton binding to humic acids and sorption of Pb(II) and humic acid to the corundum surface. *Chem. Geol*, ۱۶۸: ۲۳۹-۲۵۳.
- Christl I. and Kretzschmar R. ۲۰۰۱. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmo-chim. Acta*, ۶۵: ۳۴۳۵-۳۴۴۲.
- Liu A. and Gonzalez R. ۲۰۰۰. Modeling adsorption of copper (II), cadmium(II) and lead(II) on purified humic acid. *Langmuir*, ۱۶: ۳۹۰۲-۳۹۰۹.
- Sebastien S., William H., Herbert E. ۲۰۰۰. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ Sci Technol*, ۳۴: ۱۱۲۵-۱۱۳۱.
- Backstrom, M., Dario M., Karlsson S., Allard B. ۲۰۰۳. Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *The Science of the Total Environment*, ۳۰۴: ۲۵۷-۲۶۸.
- Heike B.B. ۲۰۰۴. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, ۲۷۷: ۱-۱۸.
- Webi T.W. and Chakravort R.K. ۱۹۷۴. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, ۲۰: ۲۲۸-۲۳۸.
- Tan X., Wang X., Geckes H., Rabung T. ۲۰۰۸. Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques, *Environ. Sci. Technol*, ۴۲: ۶۵۳۲-۶۵۳۷.
- Shengab.G., Li b.J., Shaob D., Hub J., Chenb C., Dng Y. ۲۰۱۰. Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۷۸: ۳۳۳-۳۴۰.
- Chen Z., Xing B., McGill W.B. ۱۹۹۹. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich isotherm. *J. Environ. Qual*, ۲۸: ۱۴۲۲-۱۴۲۸.
- Wang S., Hub J., Li J., Dong Y. ۲۰۰۹. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, ۱۶۷: ۴۴-۵۱.
- Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N., Adlan N.H. and Alias S. ۲۰۰۳. Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter. *Waste management*, ۲۴: ۳۵۳-۳۵۸.

Abstract

Adsorption of heavy metals depends on their initial concentration, metal nature, soil characteristics and environment conditions. In the present study, we investigated Pb adsorption in the presence and absence of fulvic acid. For the purpose of estimation of fulvic acid influence on the amount of Pb adsorption (۰, ۲۵۰, ۵۰۰, ۱۰۰۰, ۱۵۰۰ and ۲۰۰۰ mgPb kg⁻¹) were added to a calcareous soil and Langmuir and Freundlich isotherms were plotted. The results showed that the adsorption of Pb has been done adequately. The results also demonstrated that Pb adsorption increased with the increase of the metal initial concentration. It seems that the metal adsorption intensity decreased; therefore this observation was attributed to the decrease in the exchangeable sites upon fulvic acid application.