

بررسی اثر آب‌گریزی بر انرژی‌های واکنش بین ذرات شن و باکتری/یکولای

نصراله سپهرنیا^۱، محمد علی حاج‌عباسی^۲، مجید افیونی^۳، محمد رضا مصدقی^۲ و یورگ باخمن^۳
۱- دانش‌آموخته دکترا، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۲- استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۳- استاد گروه خاک‌شناسی، دانشگاه لایپنیز هانوفر، آلمان

چکیده

ویژگی‌ها و واکنش‌های متقابل ریزجانداران آلاینده و محیط متخلخل، نقش مهمی در کنترل آلودگی‌های آب و خاک دارد. در این پژوهش اثر آب‌گریزی بر انرژی‌های واکنش بین ذرات شن و باکتری/یکولای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد انرژی‌های واکنش بین ذرات شن آب‌دوست و آب‌گریز در تمام فواصل باکتری/یکولای از سطح ذره دافعه است، که نشان‌دهنده عدم احتمال جذب باکتری‌ها در نتیجه برهم‌کنش نیروهای الکترواستاتیک است. این نتیجه با داده‌های منحنی‌های رخنه و بیلان جرم/یکولای در محیط شن آب‌دوست هم‌خوانی داشت. از طرف دیگر، منحنی‌های رخنه/یکولای مرتبط با شن آب‌گریز نگهداشت زیادی را نشان دادند. با توجه به این نتایج، گیرافتادگی فیزیکی مهم‌ترین فرآیند در نگهداشت/یکولای در محیط متخلخل شن آب‌گریز بود. به طور کلی نتایج نشان داد که انرژی‌های واکنش، انتقال و نگهداشت باکتری/یکولای می‌تواند تاثیرپذیر از تفاوت در آب‌پذیری سطح ذرات محیط‌های متخلخل باشد.

واژه‌های کلیدی: آب‌گریزی، آلودگی آب، محیط متخلخل، باکتری.

مقدمه

انتقال و نگهداشت ریزجانداران بیماری‌زا تابع بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محیط متخلخل مانند شیمی خاک، محلول، نوع و اندازه و غلظت ریزجاندار، هیدرودینامیک سیستم، هندسه منافذ و میزان رطوبت است. در نظریه پالایش فرض می‌شود که ریزجانداران بیماری‌زا به طور غیر قابل برگشتی در حداقل اولیه انرژی واکنش جذب می‌شوند. اما بررسی‌های جذب و واجذب ریزجانداران بیماری‌زا در مقیاس آزمایشگاهی و مزرعه‌ای ثابت کرده است، واکنش‌های حداقل ثانویه برگشت-پذیر هستند (Bradford et al., 2013).

شیمی ریزجاندار، محلول و فاز جامد اثر بسیار زیادی بر نیم‌رخ واکنش انرژی (سد انرژی و عمق حداقل ثانویه زیاد) و ضریب نابودی دارند. در پژوهش‌های متعدد ثابت شده است که نگهداشت کلونیدهای با بار منفی (اغلب سلول‌های ریزجانداران) در pH پایین، قدرت یونی زیاد و یا در حضور غلظت زیاد کاتیون‌های دوظرفیتی افزایش می‌یابد. زیرا این ویژگی‌ها شرایط را برای جذب مهیا می‌کنند. در شرایط نامطلوب جذب (ناهمگنی ژئوشیمیایی، بیولوژیک و...) ممکن است شرایط برای جذب به طور ناحیه‌ای مهیا شود (Bradford et al., 2013). بر اساس نظریه پالایش، اثرات عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک به دو حالت امکان‌پذیر است: ۱- احتمال برخورد باکتریایی به یک ذره رسوب به هنگام نزدیک شدن (کارایی جمع‌کننده) و ۲- احتمال جذب باکتریایی به محیط جمع‌کننده به هنگام برخورد (کارایی برخورد). کارایی جمع‌کننده برای عوامل فیزیکی در نظر گرفته می‌شود که تناوب برخورد باکتری‌ها نسبت به شار باکتری‌ها به سمت جمع‌کننده را کنترل می‌کنند و برای عوامل شیمیایی و بیولوژیک، کارایی برخورد محاسبه می‌شود که با استفاده از نظریه DLVO توصیف می‌شود. به طور خلاصه، این نظریه نیروهای برهم‌کنش کل بین باکتری و سطوح ذرات معدنی را در یک فاصله معین تعیین می‌کند. در شرایطی که نیروهای برهم‌کنش کل باکتری‌های تزریق‌شده مثبت باشد احتمال جذب باکتری‌ها بیش‌تر از زمانی است که این نیرو منفی است (Dong et al., 2002).

جذب باکتری‌ها روی سطوح کانی‌ها پخشیدگی موثر باکتری‌ها در خاک را به طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. جذب باکتری‌ها روی سطوح کانی‌ها تاثیرپذیر از عوامل بیولوژیکی مرتبط با سلول باکتری‌ها و عوامل فیزیکی و شیمیایی مرتبط با

محیط متخلخل است (Bradford et al., 2013). یکی از ویژگی‌های مهم سطح ذرات که نقش بسیار زیادی در انتقال و نگهداشت باکتری‌ها در محیط متخلخل دارد آب‌گریزی است. از این رو، این پژوهش به بررسی اثر آب‌گریزی بر انرژی‌های واکنش بین ذرات شن و باکتری/یکولای به عنوان سویه شاخص در برنامه‌های کنترل آلودگی باکتریایی آب و خاک پرداخته است.

مواد و روش‌ها

برهم‌کنش ویژگی‌های سطح یک جامد با یک مایع با زاویه تماس به یکدیگر ارتباط دارند و با استفاده از معادله ون-چاودری-گود بیان می‌شود (Goebel et al., 2013):

$$(1 + \cos \alpha) \gamma_1 = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_1^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_1^+}) \quad (1)$$

که α زاویه تماس جامد-مایع ($^\circ$)، γ_1 انرژی آزاد سطح مایع ($J m^{-2}$)، γ_s انرژی آزاد جامد ($J m^{-2}$)، LW ، $+$ و $-$ به ترتیب بیان‌گر اجزا معادله وان‌دروالس، پذیرنده و دهنده الکترون است. برای تعیین سه متغیر γ_s^{LW} ، γ_s^+ و γ_s^- در معادله ۱ باید سه جز سمت راست معادله باید به‌طور مجزا حل شوند. این کار با اندازه‌گیری زاویه تماس سه مایع مختلف (دو مایع قطبی و یک مایع غیرقطبی) انجام شد. در این پژوهش از آب مقطر و اتیلن‌گلیکول به عنوان دو مایع قطبی و دی‌پرومتان به عنوان مایع غیرقطبی استفاده شد. زاویه تماس با استفاده از روش قطره چسبان تعیین شد (Bachmann et al., 2000).

انرژی آزاد الکترواستاتیک (J ، ΔG_{132}^{EL})، بین یک کلئوئید کروی شکل (۱) و یک ذره صاف (۲) در یک محیط (۳) آبی با پتانسیل سطح ثابت با استفاده از معادله ۲ محاسبه می‌شود (Goebel et al., 2013):

$$\Delta G(h)_{132}^{EL} = \pi R_c \varepsilon_r \varepsilon_0 (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \left[\frac{1 + \exp(-kh)}{1 - \exp(-kh)} \right] + \ln[1 - \exp(-2kh)] \right\} \quad (2)$$

که R_c شعاع کلئوئید (m)، ε_r ثابت دی‌الکتریک آب در دمای ۲۰ درجه سلسیوس (برابر ۸۰/۱۰)، ε_0 نفوذپذیری خلاء (10^{-12})، κ عکس ضخامت لایه دوگانه پخشیده (m^{-1})، h فاصله بین کلئوئید و ذرات شن (m)، ψ_1 و ψ_2 به ترتیب پتانسیل سطح کلئوئید و ذرات هستند که با اندازه‌گیری پتانسیل-زتا (V) کلئوئید (باکتری) و ذرات شن تخمین زده شدند (۳):

$$\psi = \zeta \left(1 + \frac{Z}{R_c} \right) \exp(\kappa z) \quad (3)$$

که Z فاصله از سطح ذره تا سطح کلئوئید است (تقریباً ۰/۵ نانومتر) مقدار κ از معادله ۴ محاسبه شد:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{2N_A e^2 I}} \quad (4)$$

که κ ثابت بولتزمن ($1/38 \times 10^{-23} J K^{-1}$)، T دمای مطلق ($^\circ K$)، N_A عدد آووگادرو ($6/02 \times 10^{23} mol^{-1}$)، e بار الکترون ($1/6 \times 10^{-19} C$)، I قدرت یونی محلول ($mol m^{-3}$) است. انرژی آزاد واکنش وان‌دروالس (J ، ΔG_{132}^{LW}) با استفاده از معادله ۵ محاسبه شد:

$$\Delta G(h)_{132}^{LW} = -4\pi R_c \frac{h_0^2}{h} \left(\sqrt{\gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW}} \right) \quad (5)$$

که h_0 کمترین فاصله تعادلی است که تماس فیزیکی رخ می‌دهد (۰/۱۵۷ نانومتر). واکنش انرژی آزاد اسید-باز لوئیس ($J, \Delta G_{132}^{AB}$) با استفاده از معادله ۶ محاسبه شد:

$$\Delta G(h)_{132}^{AB} = -4\pi R_c \lambda \exp\left(\frac{h_0^2}{h}\right) [\sqrt{\gamma_3^+} (\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-}) + \sqrt{\gamma_3^-} (\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+}) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+}] \quad (6)$$

که λ طول فرسودگی آب (۰/۶ نانومتر) است. انرژی آزاد کل ($J, \Delta G_{132}^{TOT}$) بین کلئید و سطح با وجه به فاصله با استفاده از معادله ۷ محاسبه شد (Goebel et al., 2013):

$$\Delta G(h)_{132}^{TOT} = \Delta G(h)_{132}^{EL} + \Delta G(h)_{132}^{LW} + \Delta G(h)_{132}^{AB} \quad (7)$$

برای تعیین واکنش‌های انرژی آزاد بین کلئیدها (باکتری-باکتری)، ($J, \Delta G_{132}^{TOT}$) از معادلات ۱ تا ۳ استفاده شد. معادلات ۲، ۵ و ۶ برای باکتری‌های مورد بررسی با در نظر گرفتن قطر کروی معادل آنها محاسبه شدند. به این ترتیب که عبارت سمت راست معادلات ۲، ۵ و ۶ به عدد ۲ تقسیم شده و سپس مقادیر اجزا معادلات (مانند $\gamma^+, \gamma^-, \gamma^{LW}, \psi$) مربوط به باکتری‌ها جایگزین شدند.

منحنی‌های رخنه باکتری/یکولای در آزمایش آب‌شویی با استفاده از نفوذسنج مکشی و تزریق باکتری در دو زمان متفاوت (۲ پالس) با برقراری جریان اشباع به شکل پیوسته در ستون‌های شن (از جنس PVC، قطر داخلی ۸/۳ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۸/۲ سانتی‌متر) بررسی شد. تزریق باکتری‌ها در هر پالس با غلظت $10^8 \times 10^8$ CFU ml⁻¹ انجام شد. تزریق پالس اول، در زمان خشک‌بودن ستون‌ها اعمال و با برقراری جریان اشباع ماندگار پس از ۴ برابر حجم منفذی پالس دوم تزریق شد.

نتایج و بحث

محاسبات انرژی‌های واکنش (DLVO) با استفاده از ویژگی‌های الکتروستاتیک و زاویه تماس برای توصیف نشست و نگهداشت باکتری‌ها در ستون‌های شن آب‌دوست و آب‌گریز در جدول ۱ آورده شده است.

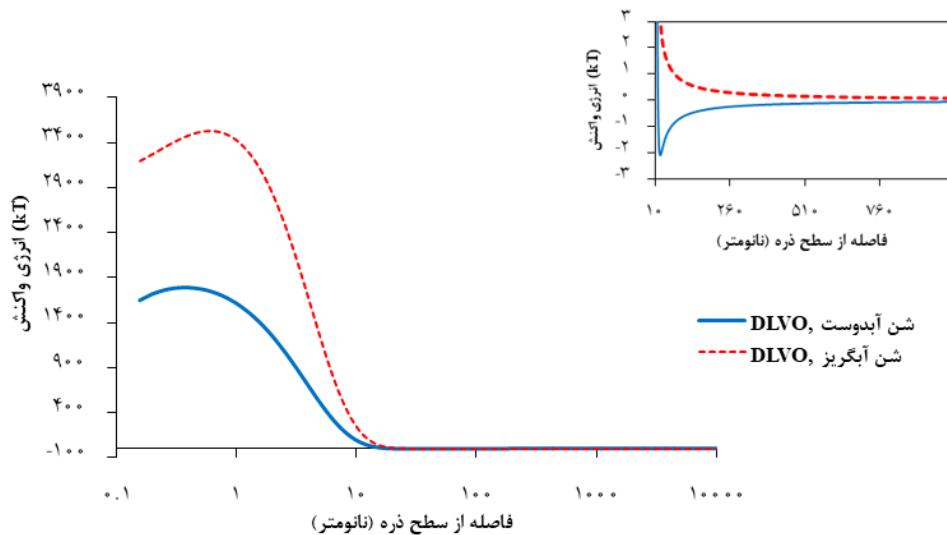
جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شن‌های آب‌دوست و آب‌گریز و باکتری/یکولای

ویژگی	CA	γ_s^{LW}	γ_s^-	γ_s^+	A
ماده	(°)	(mJ m ⁻²)	(J)	(J)	(J)
شن آب‌دوست	۰	۳۳/۶۰	۶۸/۶۰	۰/۶۰	$6/20 \times 10^{-20}$
شن آب‌گریز	۹۲/۷۰	۱۱/۲۸	۱۰/۶۳	۰/۲۵	$2/10 \times 10^{-20}$
یکولای	۵۱/۸۰	۲۸/۵۹	۵۰/۱۰	۰/۱۲	$5/30 \times 10^{-20}$

CA: زاویه تماس، γ_s : انرژی آزاد سطح، $^+$ و LW به ترتیب: دهنده الکترون انرژی آزاد سطح، پذیرنده الکترون انرژی آزاد سطح و انرژی وان‌دروالس است. A: ثابت هاماکر در فاصله ۰/۱۵۷ نانومتر از سطح ذره.

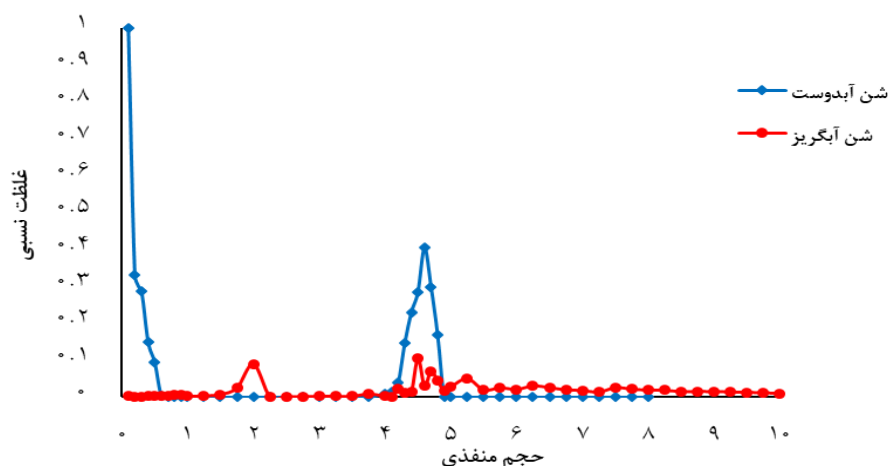
سد انرژی در شن-آب‌دوست (۱۹۰۰، kT) برای جذب و یا اتصال باکتری/یکولای کمتر از شن آب‌گریز (۳۴۰۰، kT) بود (شکل ۱). یک حداقل انرژی ثانویه با عمق بسیار اندک در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتر برای شن وجود داشت که می‌تواند محلی برای اتصال (جذب) برگشت‌پذیر باکتری/یکولای در شن آب‌دوست باشد (شکل ۱). اما با توجه به عمق کم این ناحیه، این مکان اهمیت چندانی در جذب باکتری/یکولای ندارد. از طرفی هیچ‌گونه حداقل انرژی اولیه در محاسبات انرژی واکنش بین یکولای و ذرات شن آب‌دوست و آب‌گریز دیده نشد که نشان‌دهنده نیروهای دافعه بسیار قوی بین باکتری/یکولای و ذرات شن

آب‌دوست و شن آب‌گریز (شکل ۱) بوده و احتمال جذب باکتری‌ها به صورت مستقیم بر سطح ذرات شن آب‌دوست و آب‌گریز بعید است. این نتیجه، هماهنگ با وضعیت انتقال و نگهداشت باکتری‌ها در منحنی‌های رخنه مربوط به /یکولای و شن آب-دوست بود (شکل ۲)؛ به طوری که ۹۹٪ باکتری‌های تزریق‌شده در زه‌آب بازیابی شدند. گابل و همکاران (۲۰۱۳) نیز با وجود مشاهده حداقل انرژی ثانویه (با عمق کم)، نیروهای دافعه قوی بین کلویدهای آب‌دوست و ذرات شن آب‌دوست مشاهده کردند.



شکل ۱- تغییرات انرژی آزاد بین باکتری/یکولای و ذرات شن آب‌دوست و شن آب‌گریز.

اما اطلاعات انرژی‌های واکنش در تضاد با نتایج منحنی رخنه /یکولای در شن آب‌گریز بود (شکل ۲). بیش از ۷۷٪ باکتری‌های /یکولای در ستون‌های شن آب‌گریز نگهداشته شدند؛ در حالی که انرژی‌های واکنش وجود نیروهای قوی را بین باکتری‌ها و ذرات شن-آب‌گریز نشان می‌دهند. این تناقض ممکن است به دو دلیل باشد: ۱- ناهمگنی در ویژگی‌های هیدرولیکی و فیزیکی در مقیاس منفذی که سبب انحراف در نتایج انرژی‌های واکنش می‌شوند و ۲- غالب شدن فرآیندهایی مانند هم‌آوری باکتری‌ها در زمان انتقال، نشست و نگهداشت باکتری‌ها به وسیله فرآیندهای فیزیکی-گیر/فتادگی-فیزیکی و انسداد باشد. اثر هم‌آوری باکتری‌ها با استفاده از آزمایش کدورت‌سنجی بررسی شد، اما هیچ‌گونه شواهدی از هم‌آوری در قدرت یونی اعمال‌شده به ستون‌ها دیده نشد.





شکل ۲- منحنی رخنه باکتری ایکولای در شن‌های آب‌دوست و آب‌گریز در جریان اشباع

به طور کلی نتایج انرژی واکنش ثابت کرد نیروی بین باکتری/یکولای و ذرات شن آب‌دوست و آب‌گریز در بیشتر موارد دافعه است. بنابراین نگهداشت فیزیکی (گیرافتادگی-فیزیکی)، می‌تواند عامل اصلی نگهداشت/یکولای در ستون‌های شن آب-گریز باشد.

منابع

- Bachmann, J., Ellies, A., and Hartge, K.H., 2000. Development and application of a new sessile drop contact angle method to assess soil water repellency. *J. Hydrol.*, 231–232: 66–75.
- Bradford, S.A., Morales, V.L., Zhang, W., Harvey, R.W., Packman, R.L., Mohanram, A., and Welty, C., 2013. Transport and fate of microbial pathogens in agricultural settings. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43(8): 775–893.
- Dong H., Rothmel R., Onstott T.C., Fuller M.E., DeFlaun M.F., Streger Sh. H., Dunlap R., and Fletcher M.S. 2002. Simultaneous transport of two bacterial strains in intact cores from Oyster, Virginia: biological effects and numerical modeling. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2120–2132.
- Goebel, M., Woche, S.K., Abraham, P.M., Schaumann, G.E. and Bachmann, J. 2013. Water repellency enhances the deposition of negatively charged hydrophilic colloids in a water-saturated sand matrix. *Colloids and Surfaces A.*, 431: 150–160.

Effect of water repellency on interaction energies between sand particles and *E. coli*

N. Sepehrnia¹, M.A. Hajabbasi², M. Afyuni², M.R. Mosaddeghi² and J. Bachmann³

1- Graduated PhD, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, 2- Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, 3- Professor, Institute of Soil Science, Leibniz Universität Hannover, Germany

Abstract

Characteristics and interaction energies play important roles in control of soil and water pollution. In this study, the effect of water repellency on interaction energies between sand particles and *E. coli* was investigated. The results showed high repulsive interactions between wettable/repellent sand particles and *E. coli* at all distances from the particle surfaces, indicating low probability of bacterial retention due to electrostatic forces. This conclusion was perfectly coincided with the breakthrough curve and mass balance data for the wettable sand. However, the breakthrough curve data illustrated high retention for *E. coli* in the repellent sand. Accordingly, the results indicated that physical straining is the main mechanism in retention of *E. coli* in the repellent sand medium. To sum up, the data showed that interaction energies, transport and retention of *E. coli* can be influenced by the surface wettability of porous media.

Key words: Water repellency, Water pollution, Porous media, Bacteria.