

Research Article

The Study of Toluene Adsorption by Humin Extracted from a Forest Soil

A.H. Mahdi Motlagh^{1*}, M. Zamir²

Received: September 19, 2022

Accepted: May 6, 2023

Revised: April 19, 2023

Published online: March 20, 2024

1-M.Sc., Dept. of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran.

* Corresponding Author, Email: amir.motlagh.am@gmail.com

Abstract

Background and Objective

Soil plays an important role in the environment by controlling the fate and availability of organic compounds due to the ability to absorb these substances. The absorption and desorption of these substances in the soil is basically controlled by soil organic matter. Therefore, to clean up organic chemicals, it is important to study the absorption behavior of these substances by soil organic matter. Soil organic matter has a complex structure and composition that depends on the source of organic matter. Soil organic matter plays an important role in environmental processes such as the transfer of natural and unnatural pollutants and their fate in the soil environment. Several studies have concluded that adsorbent properties can have a significant correlation with the adsorption of hydrophobic organic materials. For example, the adsorption of hydrophobic organic substances to soil organic substances is inversely proportional to the polarity of these substances. It has been reported that the absorption of chloro-aliphatic chemicals decreases with the increase of oxygenated functional groups in the organic matter. The normal absorption coefficient of organic carbon (K_{oc}) of naphthalene was inversely proportional to the polarity of organic matter $((O+N)/C)$ of different soils and sediments. Volatile organic compounds (VOCs) are organic chemical compounds that have a high vapor pressure under normal conditions, which causes these substances to quickly enter the atmosphere. Toluene is volatile organic compounds found in petroleum products such as diesel. These materials are well known for soil and surface water pollution. Toluene has been shown to cause various risks to human health such as carcinogenicity. Leakage of these materials during transportation and storage can pollute groundwater, land, soil, and atmosphere. The American Environmental Protection Agency has determined the maximum amount of toluene to be 1000 micrograms per liter. Volatile organic compounds are one of the main sources of polluting the environment, among which the compounds mentioned above are one of the most effective polluting substances due to their high consumption in industry and agriculture. Also, these materials are abundant in petroleum products such as gasoline and diesel. Humin has a high capacity to absorb petroleum hydrocarbons and can play the role of an absorbent for these substances in water and soil environments. These hydrocarbons are produced in large quantities in the industry. These substances pose harmful risks to the health of humans and living beings. The purpose of this research is to investigate the role of humin extracted from soil in absorbing toluene as a part of petroleum hydrocarbons. In order to better understand the movement process of these materials in the soil and to evaluate the effect of humin as a part of soil organic matter on volatile petroleum hydrocarbons, it is necessary to investigate the behavior and extent of absorption of these materials.

Methodology

For humin extraction, a soil with a high percentage of organic carbon was needed, and for this purpose, after examining the soils of northern Iran, the desired soil was sampled from the research Forest station of the University of Tehran with the financial classification of Sol and was air-dried for the next steps. After these steps, it was passed through a two mm sieve and stored in the laboratory. The chemical properties of soil and



organic matter were measured, and the results are shown in Table 1. First, the soil sample was shaken for 48 hours with hydrochloric acid at a ratio of 1:10 on a reciprocating shaker and then centrifuged. Then the sample was shaken with distilled water on a shaker and centrifuged again. After completing the first step, the soil sample was mixed with a ratio of 1:10 with 0.1 N NaOH for 24 hours shaken and then centrifuged, the supernatant solution was discarded and finally the above process until the supernatant solution of the sample turned pale yellow. This continued to be repeated 17 times. To investigate the interaction between toluene and humin, first, 0.1 g of humin was weighed and poured into a 120 ml vial. Then 30 ml of background solution was poured on the sample. Amounts of 0.2, 0.35, 0.5, 0.75, 1, 1.5 and 5 microliters of toluene were injected with a Hamilton syringe and closed with a rubber cap and sealed by an aluminum cover. In order to reach the equilibrium state, the samples were shaken at the equilibrium time obtained in the previous step on the shaking device with 150 revolutions and at a temperature of 25 ± 2 centigrade inside the incubator, and finally after reaching the equilibrium time, samples were taken by a gas syringe and the absorbed values was read.

Findings

Adsorption of volatile hydrophobic materials is due to hydrophobic and van der Waals forces. The reason of the initial increase in toluene adsorb is emptiness of humin surface, but afterward, with the reduction of adsorbent surface, the effect of the surface factor has decreased and the hydrophobic forces has become main factors of absorption. The partition coefficient and adsorption percentage decreased suddenly and then they have been almost constant.

Conclusion

Fitting the absorption data with the surface absorption equations showed that the humin-toluene system had a good correlation with the Freundlich equation, and this correlation was well seen in the absorption of toluene. The absorption of toluene on humin was probably due to the roughness of the surfaces and little penetration in the structure of humin. In general, the absorption of hydrocarbon substances, especially volatile substances, on humic substances is a complex phenomenon. The absorption of toluene on humic material is only the absorption of a small part of hydrocarbon materials on a part of humic materials, and more research should be done on the absorption and desorption of these hydrocarbon materials on humic materials.

Keywords: Adsorption, Gas chromatography, Humin, Soil organic matter, Volatile organic hydrocarbons

مقاله پژوهشی

مطالعه جذب تولوئن به وسیله هیومین استخراج شده از یک خاک جنگلی

امیرحسین مهدی مطلق^{۱*}، سید مرتضی ضمیر^۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۸

تاریخ انتشار آنلاین: ۱۴۰۳/۰۱/۰۱

تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۱/۳۰

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: amir.motlagh.am@gmail.com

چکیده

امروزه یکی از بزرگترین چالش‌های بشر، آلودگی محیط‌زیست توسط تولیدات دست بشر می‌باشد. بررسی میزان ماندگاری آلاینده‌ها در محیط‌زیست برای پاکسازی این مواد امری ضروری است. فلزات سنگین، سموم و آفت‌کش‌ها و همین‌طور مواد نفتی از جمله مواد آلوده کننده محیط زیست خاکی ما می‌باشند. در این تحقیق هیومین به عنوان قسمتی از ماده آلی خاک انتخاب و جذب تولوئن به نمایندگی از هیدروکربن‌های نفتی فرار بر هیومین مورد بررسی قرار گرفت. خاک مورد آزمایش جهت استخراج هیومین از جنگل تحقیقاتی خیرود از عمق ۱۰ سانتی متری و از رده مالی سول نمونه برداری شد. پس از حدود یک ماه خالص سازی خاک از هیومیک اسید، فولویک اسید و مواد معدنی توسط محلول‌های مختلف هیومین مورد نظر جداسازی شد. این بررسی بر روی هشت غلظت (۶ الی ۱۴۵ میلی گرم بر لیتر) از تولوئن و در ظرف‌های ایزوله و با میزان ۰/۱ گرم جاذب هیومین پس از رسیدن به زمان تعادل تعیین شده، در دو تکرار انجام شد. پس از قرائت میزان جذب شده تولوئن بر هیومین توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی معادلات فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شد که ضریب تشخیص معادله فروندلیچ و لانگمویر بر داده‌های جذب تولوئن به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۶ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: جذب، کروماتوگرافی گازی، ماده آلی خاک، هیدروکربن‌های آلی فرار، هیومین

مقدمه

نشان داد که همبستگی مثبتی بین K_{oc} و آلیفاتیک بودن جاذب وجود دارد. نتایج فوق نشان می‌دهد که ترکیبات آلیفاتیک در ماده آلی خاک به‌طور اساسی در جذب مواد آلی هیدروفوبیک شرکت دارند.

ترکیبات آلی فرار (VOCs) ترکیبات شیمیایی آلی هستند که فشار بخار بالایی در حالت عادی دارند که باعث ورود سریع این مواد به اتمسفر می‌شود. تولوئن و زایلین جزء ترکیبات آلی فرار هستند که در مواد نفتی مانند گازوئیل یافت می‌شوند. این مواد به دلیل آلودگی خاک و آب‌های سطحی به‌خوبی شناخته شده هستند. این مواد می‌توانند اثرات مضر بر سیستم عصبی مرکزی داشته باشند. همچنین این مواد در رابطه با بیماری‌های تنفسی و سرطان نیز می‌توانند مهم باشند. این مواد باعث مشکلات محیط‌زیستی در رابطه با گرمایش جهانی، تقلیل اوزون استراتوسفر و اثرات آزاردهنده سیستم بویایی می‌شوند (فارست و همکاران ۱۹۹۸). تولوئن و زایلین نشان داده‌اند که دلیل خطرات مختلفی برای سلامتی انسان مانند سرطان‌زایی هستند (آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان ۲۰۱۴). نشت این مواد طی جابه‌جایی و ذخیره‌سازی می‌تواند آب‌های زیرزمینی، زمین، خاک و اتمسفر را آلوده کند (هیلمپرت و همکاران ۲۰۱۵). آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا حداکثر میزان موجود تولوئن و زایلین را به ترتیب ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر و ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است (گورچو اوزالین ۲۰۱۱). ترکیبات فرار آلی یکی از منابع اصلی آلوده‌کننده محیط‌زیست می‌باشند در این میان ترکیبات یادشده در بالا یکی از مؤثرترین مواد آلوده‌کننده به دلیل مصرف بالا در صنعت و کشاورزی می‌باشند. همچنین این مواد فراوانی بالایی در مواد نفتی مانند بنزین و گازوئیل دارند (مارتینز و همکاران ۲۰۱۳). کروماتوگرافی گازی نقش مهمی در تعیین مقدار ترکیبات آلی فرار در

خاک با کنترل سرنوشت و دسترسی ترکیبات آلی به دلیل قابلیت جذب این مواد نقش مهمی در محیط‌زیست ایفا می‌کند. جذب و واجذب این مواد در خاک اصولاً توسط مواد آلی خاک کنترل می‌شود (هانگ و وبر ۱۹۹۷، چو و همکاران ۱۹۹۸). بنابراین برای پاک‌سازی مواد شیمیایی آلی مهم است تا دانش رفتار جذب این مواد توسط ماده آلی خاک مطالعه شود. ماده آلی خاک ساختار و ترکیب پیچیده‌ای دارد که به منبع ماده‌ی آلی بستگی دارد (کجمستاد و همکاران ۱۹۸۶، لین‌وبر و همکاران ۱۹۹۶). ماده آلی خاک نقش مهمی در فرآیندهای محیط‌زیستی، انتقال مواد آلوده‌کننده طبیعی و غیرطبیعی و سرنوشت آن‌ها در محیط خاک دارد. چندین مطالعه به این نتیجه رسیده‌اند که ویژگی‌های جاذب می‌تواند همبستگی معنی‌داری با جذب مواد آلی هیدروفوبیک داشته باشد. به‌طور مثال جذب مواد آلی هیدروفوبیک به مواد آلی خاک به‌طور عکس با قطبیت این مواد متناسب است (گرسول ۱۹۹۰، چی و همکاران ۲۰۰۰). گزارش شده است که جذب مواد شیمیایی کلرو آلیفاتیک با افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در ماده آلی کاهش می‌یابد (گرسول ۱۹۹۰). ضریب جذب نرمال کربن آلی (K_{oc}) نفتان به‌طور معکوس با قطبیت ماده آلی ($(O+N)/C$) خاک‌های مختلف و رسوبات متناسب بوده است (ژینگ ۱۹۹۷). یافته‌های اخیر نشان دادند که مواد آلی خاک که گروه‌های عاملی زیادی دارند نیز ظرفیت جذب بالایی دارند (شفتز و همکاران ۲۰۰۰، مائو و همکاران ۲۰۰۲، سیمپسون و همکاران ۲۰۰۳) که همین امر مکانیسم جذب به دلیل وجود گروه‌های عاملی آروماتیک فراوان را رد می‌کند. یافته اخیر (شفتز و همکاران ۲۰۰۰) در جذب پیرن در مواد آلی متفاوت در ویژگی‌های ذاتی مانند آلیفاتیک بودن یا آروماتیک بودن

اسید یکدهم نرمال به نسبت ۱:۱۰ بر روی دستگاه تکان دهنده رفت و برگشتی با سرعت ۹۰ تکان در دقیقه تکان داده شده و سپس با ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس نمونه خاک به همراه آب مقطر با نسبت ۱:۱۰ بر روی دستگاه تکان دهنده با سرعت ۹۰ تکان در دقیقه، تکان داده شده و دوباره با ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از انجام مرحله اول نمونه خاک با نسبت ۱:۱۰ با سود یکدهم نرمال در محیطی همراه با گاز N_2 به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه تکان دهنده، تکان داده شده و سپس سانتریفیوژ شده، محلول رویی دور ریخته شده و در نهایت عمل بالا تا زمانی که محلول رویی نمونه زرد کم رنگ شود ادامه پیدا کرد که این کار ۱۷ بار تکرار شد (شکل ۱). در همه ۱۷ مرحله سرعت تکان دهنده ۹۰ رفت و برگشت در دقیقه و سانتریفیوژ ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه بود (سوئیفت ۱۹۹۶، سالوم و همکاران ۲۰۰۱).



روند خالص سازی هیومین از هیومیک و فولویک - شکل ۱
اسید.

ماده باقی مانده بعد از جداسازی هیومیک اسید و فولویک اسید ماده آلی ناخالص به همراه مواد معدنی می باشد که به آن هیومین گفته می شود (ژانگ و همکاران ۲۰۰۹، چن و همکاران ۲۰۱۷). به منظور خالص سازی

محیط زیست بازی می کند (سانتوز و همکاران ۲۰۰۲). برای تعیین ترکیبات آلی فرار در نمونه های آبی معمولاً از دستگاه کروماتوگرافی گازی با تشخیص دهنده یونی شعله (GC-FID) یا جرمی (MS) استفاده می کنند (بوردن و همکاران ۲۰۰۲، ژوئینگ و همکاران ۲۰۰۴، گونزالو و همکاران ۲۰۰۸).

هیومین دارای ظرفیت بالایی در جذب هیدروکربن های نفتی بوده و می تواند نقش جاذب برای این مواد را در محیط های آبی و خاکی بازی کند. تولید این هیدروکربن ها در صنعت به مقدار زیادی صورت می گیرد. این مواد خطرات زیان باری برای سلامت انسان و موجودات زنده به بار می آورند. هدف از این تحقیق بررسی نقش هیومین مستخرج از خاک در جذب تولوئن به عنوان قسمتی از هیدروکربن های نفتی است. برای درک بهتر روند حرکت این مواد در خاک و ارزیابی تأثیر هیومین به عنوان قسمتی از ماده آلی خاک بر هیدروکربن های نفتی فرار ضروری است تا رفتار و میزان جذب این مواد بررسی شود.

مواد و روش ها

برای استخراج هیومین نیاز به خاکی با درصد بالای کربن آلی بود که به همین منظور پس از بررسی خاک های شمال ایران خاک مورد نظر از جنگل تحقیقاتی دانشگاه تهران (خیرود) واقع در نجارده به مختصات $36^{\circ}36.344'$ شمالی و $51^{\circ}33.767'$ شرقی در ارتفاع ۱۹۷ متری از عمق ۱۰ سانتی متری رویی خاک با رده بندی مالی سول نمونه برداری شده و برای مراحل بعدی هوا خشک شد. پس از هوا خشک شدن کوبیده شده و از الک دو میلی متر عبور داده شد. برای جداسازی هیومین ابتدا نمونه خاک ۴۸ ساعت همراه با هیدروکلریک

آزمایش جذب: ابتدا ۰/۱ گرم هیومین توزین و در ویال ۱۲۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس ۳۰ میلی‌لیتر از محلول زمینه (کلسیم کلراید ۰/۰۱ مولار + سدیم آزید ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر روی نمونه ریخته شد (کانگ و ژینگ ۲۰۰۵). سپس مقادیر ۰/۱۷۴، ۰/۳۰۴، ۰/۴۳۵، ۰/۶۵۲، ۰/۸۷، ۱/۳۰۵، ۱/۷۴ و ۴/۳۵ میلی‌گرم تولوئن با سرنگ همیتون درون ظروف تزریق شده و با درپوش لاستیکی بسته و توسط پوشش آلومینیومی پلمب شدند. برای رسیدن به حالت تعادل نمونه‌ها ۲۴ ساعت بر روی دستگاه تکان‌دهنده با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه و در دمای 25 ± 2 سلسیوس داخل انکوباتور تکان داده شده و در نهایت بعد از ۲۴ ساعت توسط سرنگ گازی از هوای داخل نمونه، نمونه‌برداری شده و سپس به داخل دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق گردید. اعداد بدست آمده غلظت گاز در فاز گاز نمونه را نشان می‌دهد؛ برای بدست آوردن غلظت در فاز مایع از ضریب تبدیل هنری استفاده شد (رابطه ۱). [۱]

$$C_g = H * C_{aq}$$

C_{aq} غلظت تولوئن در فاز مایع، H ضریب هنری و C_g غلظت تولوئن در فاز گاز می‌باشد. برای به دست آوردن مقدار جذب تولوئن بر روی هیومین از رابطه ۲ استفاده شد. [۲]

$$q = (MT_{(aq)} + MT_{(g)}) - \text{میزان کل تزریق شده}$$

$MT_{(aq)}$ میزان تولوئن موجود در محلول زمینه، $MT_{(g)}$ میزان تولوئن موجود در هوای داخل ظرف و q میزان جذب تولوئن بر روی هیومین می‌باشد.

نتایج و بحث

هیومین در ۱۳ مرحله، با محلول هیدروفلوریک اسید سه مولار و هیدروکلریک اسید یک‌ونیم مولار به نسبت ۱:۱۰ و در هر مرحله به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۹۰ تکان بر دقیقه تکان داده شده و سپس با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از اتمام مرحله خالص‌سازی، نمونه با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه تکان‌دهنده، با سرعت ۹۰ تکان بر دقیقه تکان داده و با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. این روند تا ۵ بار تکرار شد تا تست نقره نیترات منفی شد. (کانگ و ژینگ ۲۰۰۵). نمونه خالص‌سازی شده درون ظرف دربسته ریخته شده و داخل فریزر قرار داده شد تا یخ بزند، سپس نمونه توسط دستگاه خشک انجمادی^۱ رطوبت‌گیری شد (گوناسکارا و ژینگ ۲۰۰۳، کانگ و ژینگ ۲۰۰۵). نمونه خشک هیومین درون آسیاب دستی کاملاً پودر شده و از الک ۱۰۴ میکرومتر عبور داده شد و درون ظرف دربسته ریخته شده و سپس به منظور جلوگیری از اکسید شدن درون یخچال قرار گرفت. برای اندازه‌گیری غلظت تولوئن از دستگاه کروماتوگرافی گازی (طیف گستر فراز، مدل ۲۵۵۲TG - ایران) مجهز به یک ستون موئینه (۵TRB- و ۲۵m و $0.32 \mu m$) و آشکارساز یونی شعله‌ای^۲ استفاده شد. در این دستگاه از هیدروژن به عنوان گاز حامل با دبی دو میلی‌لیتر بر دقیقه با نسبت جداسازی یک به ده استفاده شد. دماهای ستون، آشکارساز و محل تزریق به ترتیب ۱۵۰، ۲۵۰، ۲۵۰ درجه سلسیوس بودند. دبی هیدروژن و هوای استفاده‌شده برای آشکارساز به ترتیب ۳۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. برای تهیه نمونه از سرنگ گازی با حجم ۱۰۰ میکرو لیتر استفاده شد که حجم تزریق به دستگاه ۵۰ میکرو لیتر بود.

1- Freeze dryer
2- Flame Ion Detection (FID)

$$\text{مقدار ماده آلی خاک انتخاب شده در این تحقیق} \% = \frac{\text{وزن خاکستر باقیمانده}}{\text{وزن هیومین خشک}} \times 100 = \frac{0.71}{4.05} \times 100 = 17.53\%$$

مقدار ماده آلی خاک انتخاب شده در این تحقیق ۱۰/۰۸ و pH عصاره اشباع آن برابر ۸/۱ بود.

بعد از ۱۳ مرحله خالص سازی با هیدروفلوریک اسید ۳ مولار و هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار میزان ناخالصی از حدود ۶۴٪ به ۱۷٪ کاهش پیدا کرد و پس از آن تغییر محسوسی مشاهده نگردید.

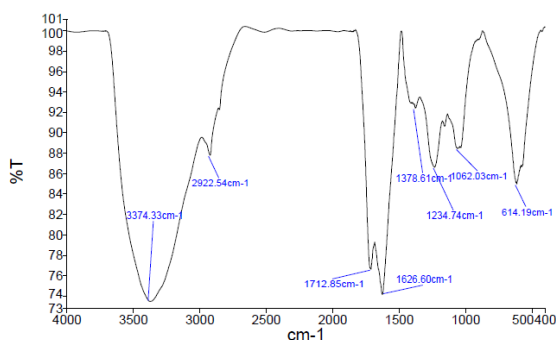
تجزیه عنصری هیومین استخراج شده از خاک پس از خالص سازی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات تجزیه عنصری هیومین.

C	H	N	O	ناخالصی	C/H	C/O	(N+O)/C
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			قطبیت
۴۹/۳	۴/۴۸۵	۴/۵۱	۴۲/۶۵	۱۷/۵۳	۰/۹۱	۱/۵۴	۰/۷۲

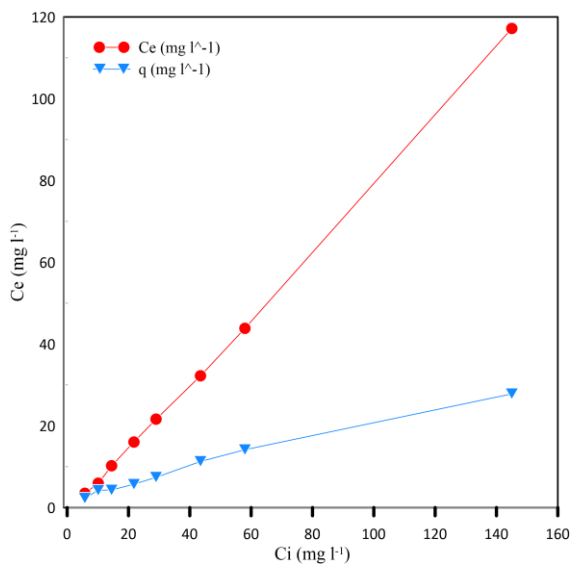
کمتراز وزن مولکولی بالاتری دارند نبوده و میزان جذب شده به مراتب پایین تر از تحقیقات مشابه می باشد (کانگ

شکل ۲ طیف FTIR هیومین مستخرج را نشان می دهد. در ناحیه ۳۳۷۴ (کششی O-H)، در ناحیه ۲۹۲۲ (پیوند کششی C-H در CH₃ و CH₂ ترکیبات آلیفاتیک)، در ناحیه ۱۷۱۲ (پیوند کششی C=O کربوکسیلیک اسید و یا کتون-ها)، در ناحیه ۱۶۲۶ (پیوند C=C آروماتیک آلکنها)، در ناحیه ۱۳۷۸ (آلکانها به صورت CH₃ و CH₂)، در ناحیه ۱۲۳۴ (کششی C-O)، در ناحیه ۱۰۶۲ (کششی C-O) و در ناحیه ۶۱۴ (C-H خمیده مربوط به ارتعاشات خارج صفحه ای) می باشد.



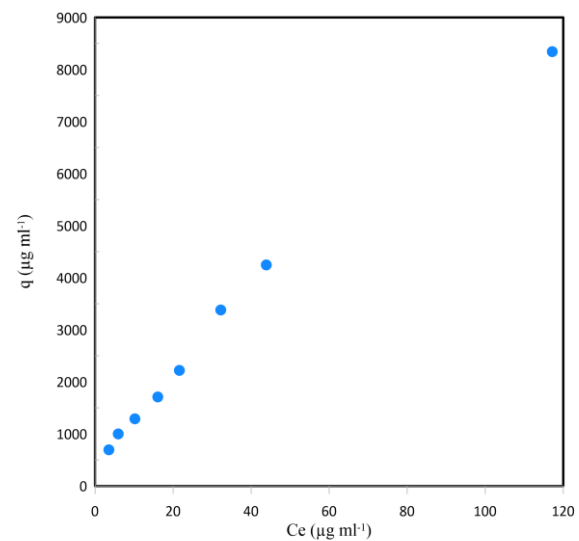
شکل ۲- طیف FTIR هیومین استخراج شده از خاک.

همدمای جذب سطحی تولوئن در سیستم هیومین-تولوئن در شکل ۳ نشان داده شده است. داده های به دست آمده نشان می دهد که نمودار به دست آمده از نوع C شکل می باشد و بیانگر آن است که هرچه میزان تولوئن تزریق شده به سیستم افزایش پیدا کرده است جذب به نسبت شیب اولیه افزایش داشته است که در مقایسه با سایر هیدروکربن های نفتی که فشار بخار



شکل ۴- رابطه بین غلظت تعادلی و مقدار جذب در سیستم هیومین-تولوئن.

رابطه بین درصد جذب و ضریب تقسیم تولوئن در سیستم هیومین-تولوئن در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل همانطور که مشاهده می‌شود در ابتدا ضریب تقسیم با افزایش غلظت اولیه تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر افزایش کمی داشته و سپس با افزایش میزان غلظت اولیه ضریب توزیع نیز کاهش یافته است تا جایی که در ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۱۴۰ میلی‌گرم بر لیتر تقریباً ثابت شده است. بررسی درصد جذب به نسبت غلظت اولیه نیز نشان می‌دهد که تا غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر نمودار روند افزایشی داشته و تمایل برای جذب تولوئن بالا رفته است ولی در ادامه با افزایش غلظت اولیه درصد جذب کاهش یافته و از ۴۱/۶٪ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم به ۱۹٪ در غلظت اولیه ۱۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است. جذب مواد هیدروفوبیک فرار به دلیل نیروهای آبریزی و واندروالس می‌باشد و دلیل افزایش اولیه بیشتر به دلیل خالی بودن سطوح جاذب می‌باشد اما در ادامه با کاهش سطوح جاذب اثر عامل سطح کاهش پیدا کرده و بیشتر نیروهای هیدروفوبیک عامل جذب بوده‌اند به همین دلیل



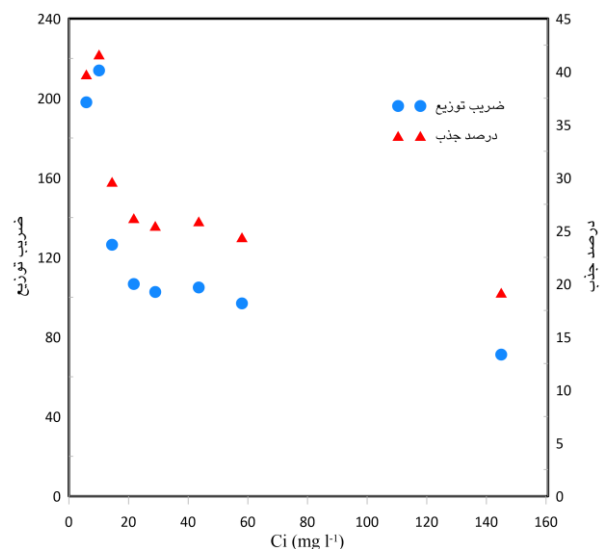
شکل ۳- هم‌دمای جذب سطحی تولوئن در سیستم هیومین-تولوئن.

رابطه بین غلظت تعادلی و مقدار جذب در سیستم هیومین-تولوئن در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده دو نمودار که بالایی نشان‌دهنده رابطه بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی و پایینی میزان جذب تولوئن از محلول می‌باشد، نشان می‌دهد که ابتدا در غلظت اولیه ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب بیشتر می‌باشد و با وجود اینکه میزان تولوئن در محلول کمتر می‌باشد درصد بیشتری از تولوئن جذب شده است، اما در ادامه فارغ از افزایش میزان یا غلظت اولیه تولوئن جذب به همان نسبت اولیه افزایش نیافته و این دو نمودار از یکدیگر فاصله بیشتری می‌گیرند. بنابراین تمایل به جذب به دلیل پر شدن سطوح جاذب بعد از غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است. مسئله پر شدن سطوح جاذب و کاهش جذب هیدروکربن‌های نفتی در تحقیقات افرادی چون (بونین و سیمپسون ۲۰۰۷، چین و همکاران ۲۰۱۰) نیز مشاهده شده است.

توزیع انرژی ناهمگن تر و ساختار هیومین متراکم تر می- باشد. برای جذب مطلوب و برازش مناسب این معادله بر داده های جذب مقدار n را بین ۰ تا ۱۰ برآورد کرده اند (ژانگ و همکاران ۲۰۰۹، چین و همکاران ۲۰۱۰). می توان گفت که با افزایش پوشش سطوح هیومین توسط تولوئن مقدار جذب به صورت لگاریتمی کاهش پیدا کرده است و دلیل این امر به احتمال زیاد سطوح ناهمگن هیومین می- باشد.

معادله لانگمویر نیز برازش خوبی را بر داده های جذب نشان داده است ($R^2=0/96$). در تحقیقات گذشته برای جذب تولوئن بر روی مواد آلی و معدنی (شارماساکار و همکاران ۲۰۰۰، کاستا و همکاران ۲۰۱۲)، برازش معادله فروندلیچ نتیجه بهتری را نشان داده است. اما در تحقیقی دیگر (هکبرث و همکاران ۲۰۱۴) عکس نتایج بالا اتفاق افتاد و معادله لانگمویر با اختلاف کمی برازش بهتری را بر داده های جذب مواد آروماتیک تک حلقه ای بر روی جذب های مختلف نشان داد. برازش این معادله بیانگر آن است که هیومین به صورت تک لایه مولکولی در سطحی با انرژی جذبی یکسان و سطحی یکنواخت صورت گرفته است.

ضریب تقسیم و درصد جذب به یکباره کاهش پیدا کرده و در ادامه تقریباً ثابت شده اند (اسپارکس ۲۰۰۳، هوآنگ و وبر ۱۹۹۷، رن و همکاران ۲۰۰۲، تن و همکاران ۲۰۱۰).



شکل ۵- رابطه بین درصد جذب و ضریب تقسیم تولوئن.

برازش معادله فروندلیچ بر داده های جذب تولوئن همبستگی مناسب این معادله با داده های به دست آمده ($R^2=0/99$) را نشان می دهد که بیانگر قابلیت مناسب این معادله در توصیف فرآیند جذب تولوئن بر هیومین می- باشد. در این معادله n مربوط به به توزیع انرژی محل های جذبی می باشد و هرچه مقدار این عدد کمتر باشد

جدول ۲- نتایج برازش داده های جذب سطحی با معادلات همدمما .

معادله لانگمویر		معادله فروندلیچ	
$Y=0.0044X+0.0002$	$R^2=0.9672$	$Y= 0.7214X+2.4168$	$R^2=0.9907$

جدول ۳- ضرایب معادلات جذب .

معادله فروندلیچ			معادله لانگمویر		
SEE (mg kg ⁻¹)	N	K _f (mg g ⁻¹)	SEE (mg kg ⁻¹)	B	K(L mg ⁻¹)
۰/۰۵۱	۱/۳۸۶	۶۷۹۸/۴	۹/۴۲۲۷E-۰۰۵	۵۰۰۰	۰/۰۴۳

نتیجه گیری کلی

برازش داده‌های جذب با معادلات جذب سطحی بیانگر آن بود که سیستم هیومین-تولوئن با معادله فروندلیچ همبستگی مناسبی داشت. جذب تولوئن بر روی هیومین احتمالاً بیشتر به دلیل ناهموازی سطوح و نفوذ اندک در ساختار هیومین بوده است. طبق نتایج به دست آمده در می‌یابیم هیومین ظرفیت جذب بالایی در غلظت های کم تولوئن دارد و می‌تواند فراهمی زیستی این ماده را کاهش داده و از سمیت آن در محیط بکاهد. به طور کلی جذب مواد هیدروکربنی به خصوص مواد فرار بر روی مواد هیومیکی پدیده‌ای پیچیده است. جذب تولوئن بر روی

هیومین تنها جذب بخش کوچکی از مواد هیدروکربنی بر روی قسمتی از مواد هیومیکی می‌باشد و باید تحقیقات بیشتری بر روی جذب و واجذب این مواد هیدروکربنی بر روی مواد هیومیکی انجام شود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود فرض می‌دانند که از تلاشها و راهنمایی های مرحوم جناب آقای دکتر محسن فرحبخش، استاد فقید گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران، که راهنمایی این پژوهش را در زمان اجرا برعهده داشتند، سپاسگزاری نمایند. روحشان شاد و یادشان گرامی.

منابع مورد استفاده

- Bonin JL and Simpson MJ, 2007. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation? *Environmental Science and Technology* 41(1): 153-159.
- Borden RC, Black DC and McBlief KV, 2002. MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff. *Environmental Pollution* 118(1): 141-152.
- Chen W, Wang H, Gao O, Chen Y, Li S, Yang Y, Werner W, Tao S and Wang X, 2017. Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention. *Environmental Pollution* 230: 882-890.
- Chien SC, Chen CY, Chang JH, Chen SH, Wang MC, and Mannepalli MR, 2010. Sorption of toluene by humic acids derived from lake sediment and mountain soil at different pH. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3): 1068-1076.
- Chiou CT, Kile DE, Rutherford DW, Sheng G and Boyd SA, 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environmental Science and Technology* 34(7): 1254-1258.
- Costa AS, Romão LPC, Araújo BR, Lucas SCO, Maciel STA, Wisniewski JR and Alexandre MDR, 2012. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. *Bioresource Technology* 105: 31-39.
- Gorchev G and Ozolins G, 2011. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th Ed. WHO.
- Gouveia SEM, Pessenda LCR and Aravena R, 1999. Dating of the humin fraction of soil organic matter and its comparison with 14C ages of fossil charcoal. *Química Nova* 22(6): 810-814.
- Grathwohl P and Reinhard M, 1993. Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale. *Environmental Science and Technology* 27(12): 2360-2366.
- Griffith SM and Schnitzer M, 1975b. The isolation and characterization of stable metal organic complexes from tropical volcanic soils. *Soil Science* 120: 121-131
- Hackbarth FV, Vilar VJ, De Souza GB, de Souza S and De Souza AAU, 2014. Benzene, toluene and o-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes. *Adsorption* 20(4): 577-590.

- Hilpert M, Mora BA, Ni J, Rule AM and Nachman KE, 2015. Hydrocarbon release during fuel storage and transfer at gas stations: Environmental and health effects. *Current Environmental Health Reports* 2(4): 412-422.
- Huang W and Weber WJ, 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science and Technology* 31(9): 2562-2569.
- Kang S and Xing B, 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environmental Science and Technology* 39(1): 134-140.
- Lara-Gonzalo A, Sánchez-Uría JE, Segovia-García E and Sanz-Medel A, 2008. Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS. *Talanta* 74(5): 1455-1462.
- Leinweber P, Blumenstein O and Schulten HR, 1996. Organic matter composition in sewage farm soils: Investigations by ¹³C-NMR and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *European Journal of Soil Science* 47(1): 71-80.
- Mao JD, Hundal LS, Thompson ML and Schmidt-Rohr K, 2002. Correlation of poly (methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 36(5): 929-936.
- Moliner-Martínez Y, Herraez-Hernandez R, Verdú-Andres J, Campíns-Falcó P, Garrido-Palanca C, Molins-Legua C and Seco A, 2013. Study of the influence of temperature and precipitations on the levels of BTEX in natural waters. *Journal of Hazardous Materials* 263: 131-138.
- Swift RS, 1996. Organic matter characterization, In: Page L, (Ed.) *Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Ran Y, Huang W, Rao PSC, Liu D, Sheng G and Fu J, 2002. The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. *Journal of Environmental Quality* 31(6): 1953-1962.
- Salloum MJ, Dudas MJ and McGill WB, 2001. Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: the role of physical conformation. *Organic Geochemistry* 32(5): 709-719.
- Santos FJ and Galceran MT, 2002. The application of gas chromatography to environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21(9-10): 672-685.
- Sharmasarkar S, Jaynes WF and Vance GF, 2000. BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution* 119(1): 257-273.
- Simpson JM, Chefetz B and Hatcher PG, 2003. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *Journal of Environmental Quality* 32:1750-1758.
- Skjemstad JO, Dalal RC and Barron PF, 1986. Spectroscopic investigations of cultivation effects on organic matter of Vertisols 1. *Soil Science Society of America Journal* 50(2): 354-359.
- Sparks DL, 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego, CA. Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA.
- Stewart BW, 2014. *World Cancer Report*. International Agency for Research in Cancer: Lyon, France.
- Tan KH, 2010. *Principles of Soil Chemistry*. CRC press.
- Xiong G, Koziel JA and Pawliszyn J, 2004. Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography* 1025(1): 57-62.
- Zhang J, He M and Shi Y, 2009. Comparative sorption of benzo [α] phrene to different humic acids and humin in sediments. *Journal of Hazardous Materials* 166(2-3): 802-809.