

بررسی واکنش های جذبی آفت کش لیندین در رسوبات رودخانه ی کارون (بازه اهواز-خرمشهر)

حسن کلاچیان^۱، مصطفی چرم^{۲*} و نادر حسینی زارع^۳

۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

۲- نویسنده مسئول: دانشیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز (mchorom@yahoo.com)

۳- کارشناس ارشد خاکشناسی و مسئول آزمایشگاه آب اهواز سازمان آب و برق خوزستان

تاریخ دریافت: ۸۹/۹/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۱۷

چکیده

سموم پس از کاربرد می توانند به وسیله ی آبشویی به آب های زیرزمینی و از طریق روان آب های تولیدی به آب های سطحی برسند و رسوبات رودخانه ها مقصد نهایی این مواد می باشند. هدف از این تحقیق تعیین پتانسیل جذب رسوبات رودخانه کارون برای آفت کش لیندین و همچنین بررسی نقش برخی پارامتر های فیزیکی و شیمیایی رسوبات در میزان جذب لیندین بود. نمونه برداری از آب و رسوبات رودخانه در دو فصل پر آبی و کم آبی از پل پنجم اهواز تا خرمشهر انجام شد. نتایج نشان داد شوری آب و رسوبات رودخانه کارون از اهواز به سمت خرمشهر روند افزایشی مشهودی را داشت. رسوبات دارخوین دارای بیش ترین درصد ماده آلی (۲/۴۵) و درصد رس (۳۰/۸) و پل پنجم اهواز دارای کم ترین درصد ماده آلی و رس به ترتیب ۰/۴۹ و ۲/۱ را دارا هستند. ضریب جذب معادله فروندلیچ (K_f) لیندین در رسوبات دارخوین بیش ترین (۱۹۵/۵ میلی گرم بر کیلو گرم) و در ایستگاه پل پنجم اهواز کم ترین میزان (۸۱/۵ میلی گرم بر کیلو گرم) بود. همچنین بیش ترین و کم ترین ضریب حداکثر جذب معادله لانگ مویر (b) در رسوبات به ترتیب مربوط به دارخوین (۳۴۰ میلی گرم بر کیلو گرم) و پل پنجم اهواز (۱۴۰ میلی گرم بر کیلو گرم) شد. در ضمن ارتباط معنی داری بین میزان جذب لیندین با درصد مواد آلی و رس رسوبات به دست آمد.

کلید واژه ها: کارون، رسوب، جذب، کروماتوگرافی، فروندلیچ، لانگ مویر

مقدمه

ارتقای جذب سطحی می شود. در شرایط یکسان، هرچه مولکول آلی بزرگ تر و تراکم بار در واحد سطح بیش تر باشد جذب سطحی شدید تر است (شفتمز و همکاران^۱، ۲۰۰۴) در قرن گذشته توسعه و استفاده از آفت کش ها نقش مهمی در افزایش تولید محصولات کشاورزی داشته است (اسپارک و سویفت^۲، ۲۰۰۲) آفت کش های آلی کلره یکی از تولیدات خطرناک به کار رفته برای حفاظت از محصولات کشاورزی می باشند که در نیمه ی دوم قرن گذشته به شدت مورد استفاده قرار گرفته است. به هر حال امروزه می دانیم که این ترکیبات در

جذب مواد شیمیایی از جمله آفت کش ها به وسیله خاک عمدتاً در ارتباط با خصوصیت آفت کش ها و خاکی است که به آن افزوده می شوند. مواد آلی خاک و رس های دارای سطح ویژه زیاد قوی ترین جذب کننده برای بعضی از ترکیبات می باشند؛ در حالی که پوشش اکسیدی بر روی ذرات خاک سبب جذب شدید برخی ترکیبات دیگر می شود. حضور گروه های عامل مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، کربونیل، آمید، آمین در ساختمان شیمیایی آفت کش ها جذب آنها را به ویژه در روی هوموس خاک تسریع می کند. پیوند تیروژن و اضافه شدن به گروه عامل مانند آمین احتمالاً سبب

1- Chefetz et al.

2- Spark & Swift

محیط زیست بسیار پایدار و تمایل به تجمع در بدن موجودات زنده را دارند و در نتیجه استفاده از آنها ممنوع می باشد (باکوره و همکاران^۱، ۲۰۰۴). این سموم با دارا بودن خصوصیتی نظیر پایداری، تجمع زیستی و سمیت مزمن پتانسیل بالایی برای تهدید اکوسیستم های مختلف و سلامتی انسان را دارند (ایکسو و همکاران^۲، ۲۰۰۷). اگرچه تولید و مصرف آنها در بسیاری از کشورهای پیشرفته ممنوع شده است؛ اما در بسیاری از کشورهای در حال توسعه مصرف آنها هنوز ادامه دارد. این سموم پس از کاربرد می توانند توسط خاک، گیاهان و موجودات زنده جذب شده یا به وسیله ی آبشویی به آب های زیرزمینی و از طریق رواناب تولیدی منابع غیر نقطه ای، تخلیه فاضلاب صنایع و زه آب های کشاورزی به آب های سطحی برسند. در آب های سطحی رسوبات مقصد نهایی این مواد می باشند اما از طرف دیگر رسوبات با تعلیق محدود می توانند منبع مهمی برای این آلاینده ها باشند و منجر به آلودگی ثانویه برای منابع آبی شوند (اریاس استیواز و همکاران^۳، ۲۰۰۸). بنابراین بررسی مقادیر کمی بقایای آفت کش های آلی کلره در آب های سطحی، آب منفذی، مواد معلق در آب و رسوبات می تواند در جهت بررسی پتانسیل ایجاد خطر زیست محیطی این ترکیبات به کار گرفته شود؛ بعلاوه بررسی واکنش جذب و واکنش جذب و واکنش جذب سموم در رسوبات از دیدگاه زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است؛ زیرا این فرایند در کنار فرایند هایی مثل پویایی، تخریب، تصعید، تجمع زیستی که سرنوشت سموم در محیط آبی را تعیین می کند، قرار دارد. با توجه به نتایج تحقیقات به عمل آمده توسط دانشمندان مختلف جذب و واکنش فرایند اصلی تاثیر گذار بر سرنوشت ترکیبات آلی آب گریز^۴ در رسوبات می باشند (شفتز و همکاران^۴، ۲۰۰۴). با رشد گسترده ای از میوه ها و محصولات، گیاهان زینتی،

سریع اقتصادی بیش تر کارخانه ها و جوامع در کنار رودخانه ها گرد هم آمدند و آلاینده هایی در اقسام متفاوت را به درون رودخانه تخلیه نمودند. در این فاصله با افزایش حمل و نقل از راه آبی حوادث اتفاقی باعث آزادسازی مواد شیمیایی به درون رودخانه ها شده است که در حال حاضر نیز در حال افزایش است. اگر چه سطوح بقایای ترکیبات کلره در محیط زیست به طور قابل ملاحظه ای در سی سال گذشته کاهش یافته است؛ اما مطالعات اخیر نشان داده است که سموم کلره در مقادیر ۰/۰۴-۳۳۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک در رسوبات جمع آوری شده از اقیانوس ها و رودخانه های کشورهای آسیایی وجود دارد. به علاوه سموم ارگانوکلره ای شامل هگزاکلروسیکلو هگزان، ددت و اندوسولفان هنوز نیز به آرامی در کشورهایی که در کمربند گرمسیری و نیمه گرمسیری قرار دارند، جهت اهداف کشاورزی و دارویی مورد استفاده قرار می گیرند (دارکو و همکاران^۵، ۲۰۰۸). لیندین^۶ یک حشره کش ارگانوکلره با پایداری بالا و نیمه عمر طولانی می باشد که به صورت گسترده در محیط زیست توزیع شده و از گروه هگزاکلروسیکلو هگزان است. پروسه ی تولید لیندین که شامل کلردار کردن بنزن است، از مخلوطی از هگزا کلرو هگزان دی استر و ایزومر ساخته می شود که عمدتاً چهار ایزومر (α ، β ، γ ، δ) می باشند و تنها ایزومر γ به عنوان حشره کش شناسایی شده است که فقط ۱۵-۱۲ درصد از ایزومرها را شامل می شود؛ در نتیجه مخلوط ایزومر های (α ، β ، δ) به صورت ناخواسته و هم تولید در مقدار وسیعی تولید می شود که عمدتاً لجن HCH نامیده می شوند و این مواد زائد و خطرناک می باشند (ویجن و همکاران^۷، ۲۰۰۶). لیندین از سال ۱۹۴۰ میلادی جهت استفاده به عنوان تیمار بذر برای سطح گسترده ای از میوه ها و محصولات، گیاهان زینتی،

5- Darko *et al.*

6- Lindane

7- Vijgen *et al.*1- Bakore *et al.*2- Xu *et al.*3- Arias-Estévez *et al.*

4- Hydrophobic Organic Component

نمودن فاضلاب های شهری، صنعتی و زه آبهای کشاورزی به رودخانه کارون ۳ - نقش چشمگیر فعالیت های صیادی در امرار معاش مردم خرمشهر و دارخوین.

مواد و روش ها

ویژگی های منطقه مورد مطالعه

حوضه آبریز رودخانه کارون با مساحتی معادل ۴۰۸۵۰ کیلومتر مربع بین ۴۸ درجه و ۴ دقیقه تا ۵۱ درجه ۵۵ دقیقه طول شرقی و ۳۰ درجه ۱۷ دقیقه تا ۳۳ درجه و ۴۹ دقیقه عرض شمالی واقع است. رودخانه کارون پرآب ترین رودخانه ایران می باشد که از سلسله جبال زاگرس سرچشمه می گیرد. در این مطالعه بازه انتخاب شده از پل پنجم اهواز تا خرمشهر است. دبی متوسط سالانه این رودخانه در سال های اخیر برابر ۱۶۵ متر مکعب بر ثانیه در ایستگاه اهواز اندازه گیری شده است. نمونه برداری از رسوبات رودخانه در عمق ۵۰-۰ سانتیمتری صورت گرفت. برای نمونه برداری از آب و رسوبات از دستگاه نمونه گیر مغزی استفاده گردید. این دستگاه حالت پیستونی دارد و هنگام نمونه برداری از رسوبات مقداری آب نیز با خود همراه با رسوبات بالا می آورد. رسوبات هر ایستگاه را همراه با مقدار آب بالا آمده آن در ظروف جداگانه ریخته شد تا رسوب آن ته نشین شود. نمونه های بخش رسوب هر ایستگاه در کیسه های جداگانه ریخته شدند و پس از کد گذاری و ثبت مشخصات روی پلاستیک به آزمایشگاه منتقل گردید. نمونه های رسوب را در هوای آزاد خشک و از الک دو میلی متری عبور داده شدند. سپس برای آزمایش های جذب و تجزیه های فیزیکی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند.

آنالیزهای فیزیکی و شیمیایی رسوبات

بافت رسوبات با استفاده از روش هیدرومتری تعیین شد (اسپارکس^۴، ۱۹۹۶). اندازه گیری مواد آلی رسوب

توتون، سبزیجات گلخانه ای و تزئینی، جنگل ها، مزرعه درختان کریسمس و در خانه ها جهت مبارزه با حشرات مورد استفاده قرار گرفته است. اثرات لیندین بر انسان در مرحله نخست بر سیستم عصبی تاثیر می گذارد و همچنین سبب ایجاد خطراتی برای کلیه و کبد می شود؛ بعلاوه این آگاهی به دست آمده است که لیندین برهم زنده ی کار های غدد درون ریز^۱ است. اسمیت و همکاران^۲ (۲۰۰۹) اثرات سمیت سموم در رسوبات رودخانه چنتابوری در کشور تایلند را بر روی میگو پلنگ سیاه مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که از بین انواع سموم اندازه گیری شده، لیندین و اندوسولفان با غلظت $58/1 \mu\text{g/g}$ و $49/4 \mu\text{g/g}$ به ترتیب بیش ترین غلظت را در رسوبات رودخانه چنتابوری تایلند داشت. همچنین آنها مرگ و میر میگو های پلنگ سیاه را نتیجه تجمع بیش از اندازه سموم لیندین و اندوسولفان در بدن آنها گزارش کردند. تنها تحقیقی که در خصوص الودگی رسوبات نسبت به سموم در ایران شده توسط مورا و همکاران^۳، (۲۰۰۴) بود که بررسی ترکیبات ارگونه کلره در رسوبات دریای شمال ایران را انجام دادند. نتایج آنها نشان داد که سموم DDT با غلظت $1300-7400 \text{ pg/g}$ و پس از آن لیندین با 609 pg/g بیش ترین غلظت را داشت. مصرف آفت کش لیندین در طی سال های قبل، در استان خوزستان بالا بوده است؛ لذا این تحقیق با هدف تعیین پتانسیل جذب رسوبات برای آفت کش لیندین و همچنین بررسی نقش برخی پارامتر های فیزیکی و شیمیایی رسوبات در میزان جذب لیندین انجام شده است. دلایل انتخاب بازه اهواز - خرمشهر عبارتند از:

۱- صنعتی بودن شهر اهواز و وجود جمعیت بالا

۲- نقش بسیار پر رنگ فعالیت های انسانی بدون در نظر داشتن اهمیت زیست محیطی این فعالیت ها از قبیل وارد

1- Endocrinology

2- Smith *et al.*

3- Mora *et al.*

فرندلیچ ضرایب جذبی (K_f و n) محاسبه گردید. فرم کلی معادله فرندلیچ:

$$\frac{x}{m} = K_f C^{1/n} \quad (1)$$

X/m = مقدار ماده جذب شده به وسیله واحد جرم جذب کننده.

C = غلظت تعادلی جذب شونده در فاز محلول.

K_f = ضریب جذب.

$1/n$ = شدت جذب

فرم خطی معادله فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\text{Log} \frac{X}{m} = \text{Log} k_s + \frac{1}{n} \text{Log} C \quad (2)$$

شکل خطی معادله لانگ مویر به صورت زیر است:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C \quad (3)$$

X/m = مقدار وزن جذب شونده در واحد وزن جذب شونده.

C = ضریب غلظت تعادلی جذب شونده در فاز محلول.

k = انرژی پیوند.

b = ضریب حداکثر جذب.

اگر این معادله بر داده های به دست آمده تطبیق

کند، رسم پارامتر $\frac{C}{X/m}$ در مقابل C ، به خطی راست با یک شیب $\frac{1}{b}$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{kb}$ به دست می آید که از روی شیب این خط مقدار b و با قرار دادن آن در مقدار عرض از مبدأ خط مقدار k به دست می آید.

تنظیم دستگاه کروماتوگرافی جهت قرائت

برای اندازه گیری مقادیر لیندین موجود در نمونه های آب و رسوب، پس از تنظیم دمای دستگاه آون، محلول استاندارد لیندین با استفاده از مواد تکنیکال آن که ساخت شرکت سیگما می باشد، تهیه شد و این محلول به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق و کروماتوگرام این آفت کش به دست آمد. سپس منحنی کالیبراسیون لیندین تعیین گردید. غلظت لیندین موجود در هر یک از نمونه ها در نتیجه ی مقایسه ی کروماتوگرام این نمونه ها با کروماتوگرام تعیین شده

به روش ولکلی و بلاک اکسیداسیون تر با استفاده از بی کربنات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ و تیتراسیون با سولفات آمونیوم فرو در مجاورت معرف دی فنیل آمین انجام گرفت (اسپارکس، ۱۹۹۶). اندازه گیری pH با استفاده از دستگاه pH متر در محلول خاک به نسبت ۱:۱ صورت گرفت.

نحوه آماده سازی نمونه ها جهت انجام آزمایش های جذب

از آفت کش لیندین به عنوان ماده جذب شونده برای بررسی واکنش های جذب و واجذب رسوبات رودخانه کارون استفاده شد. آزمایش های جذبی با استفاده از روش تعادل پیمانه ای انجام گرفت. در این آزمایش آفت کش لیندین در غلظت های ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در محلول نگه دارنده کلرید کلسیم (۰/۰۱ مولار) تهیه شد. این آزمایش ها در ۳ تکرار انجام و میانگین دادها گزارش شد. ۲۵ میلی لیتر از محلول دارای آفت کش لیندین بر روی ۵ گرم از رسوب فاقد سموم در یک لوله ساتریفوژ شیشه ای اضافه و سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه بهم زن قرار داده شد؛ سپس سوسپانسیون با دور ۴۸۰۰ rpm برای مدت ۳۰ دقیقه ساتریفوژ گردید. سپس مواد رویی را با محلول هگزان نرمال استخراج و برای دفع آب اضافی از نمونه ها از سولفات سدیم استفاده شد. سپس نمونه ها با استفاده از دستگاه روتاری به حجم ۲ میلی لیتر تغلیظ گردیدند. نمونه های تغلیظ شده را به دستگاه کروماتوگرافی تزریق نموده و با استفاده از این دستگاه (کروماتوگرافی با آشکار کننده گیرنده الکترون) میزان آفت کش اندازه گیری گردید. این کار برای تک تک غلظت های آفت کش لیندین به طور جداگانه انجام شد. میزان لیندین جذب شده توسط رسوبات از تفاضل مقدار لیندین موجود در نمونه ها و غلظت اولیه محاسبه شد (کریشنا و همکاران^۱، ۲۰۰۸). سپس با استفاده از معادله

آبی و پرآبی به ترتیب در اشکال ۲ و ۳ نشان داده شده است. روند تغییرات این منحنی ها نشان می دهد که در غلظت های کم شباهت بین نمودارها نسبت به غلظت های زیاد، بیش تر است که این خود حاکی از اشباع شدن مکان های تبادلی دارد. همچنین مشاهده می کنیم که رسوبات پل پنجم نسبت به رسوبات دارخوین و خرمشهر به دلیل کم تر بودن مکان های تبادلی، جذب کم تری را نشان می دهند، اما نمودارهای دو ایستگاه دارخوین و خرمشهر بسیار به هم شبیه اند. دلیل آن می تواند این باشد که رسوبات پل پنجم دارای بافت شنی و سبک است و همچنین میزان کل کربن آلی آن نیز بسیار کم است. رسوبات پل پنجم اهواز با دارا بودن کم تر از ۳ درصد رس و با بافت سبک دارای سطوح تبادلی اندکی می باشد که این سطوح نیز در غلظت های کم لندین به سرعت اشباع می شود و با افزایش غلظت لندین مقدار جذب آن نیز توسط رسوبات در مقایسه با رسوبات دارخوین و خرمشهر کم تر افزایش پیدا می کند. نتایج نشان داد نمودار جذبی رسوبات پل پنجم در مقایسه با دو ایستگاه دیگر در سطح پایین تری قرار گرفته است (شکل ۲ و ۳)؛ اما رسوبات دو ایستگاه دارخوین و خرمشهر به خاطر شباهت های فیزیکی و شیمیایی دارای نمودار جذب مشابهی نیز می باشند. وجود درصد رس مشابه در رسوبات دارخوین و خرمشهر بیانگر برابر بودن جذب آنها نیست؛ به طوری که میزان جذب لندین در ایستگاه خرمشهر در هر دو فصل پرآبی و کم آبی، کم تر از ایستگاه دارخوین است؛ بنابراین وجود تشابه در مقدار جذب نیست بلکه در روند جذبی آنها است. بسیاری از تحقیقات انجام شده در گذشته روابط مستحکمی را بین کربن آلی کل و میزان رس با پویایی سموم در خاک بیان نموده اند. کالدربنک^۱ (۱۹۸۹) گزارش کرد که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک ها سرعت فرایند های جذب و آبشویی را تحت تأثیر قرار می دهد. کومار

استاندارد برای لندین و تعیین مقدار کمی سطح زیر پیک از طریق منحنی کالیبراسیون و استفاده از نرم افزار Chemstation به دست آمد. همچنین برای رسم نمودار و مقایسه ی میانگین ها به ترتیب از نرم افزار SPSS و Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

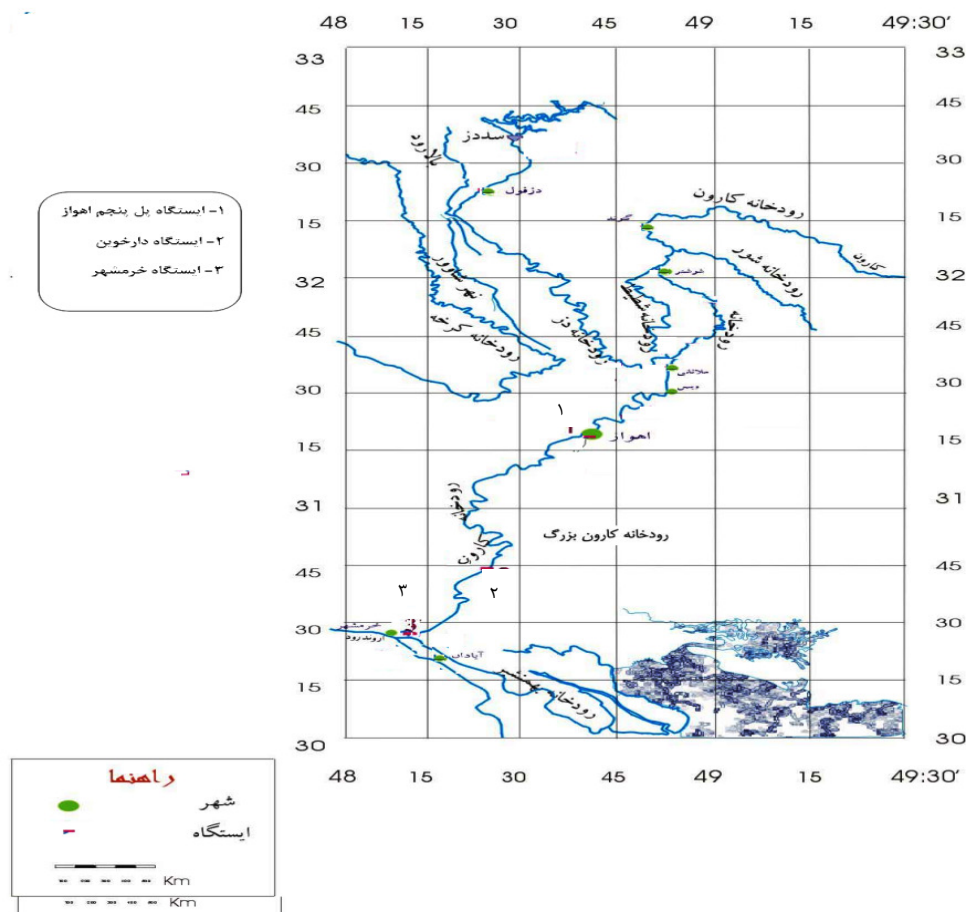
بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رسوبات مورد مطالعه

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رسوبات در دو فصل کم آبی و پرآبی رودخانه کارون در جدول ۱ نشان داده شده است. رسوبات مورد مطالعه در سه ایستگاه آب سنجدی پل پنجم اهواز، دارخوین و خرمشهر (شکل ۱) دارای درصد مواد آلی متفاوت از مقدار ۰/۳۸ درصد در پل پنجم اهواز تا ۲/۴۲۵ درصد در ایستگاه دارخوین بوده که میانگین درصد مواد آلی در فصل پرآبی رودخانه ۱/۴۸ درصد و در فصل کم آبی رودخانه ۱/۵۶ درصد می باشد. همچنین درصد رس نیز در رسوبات مورد مطالعه بسیار متنوع بوده به طوری که میزان رس در رسوبات ایستگاه پل پنجم اهواز بسیار ناچیز و از نظر بافت، شنی می باشد؛ در حالی که درصد رس در ایستگاه آب سنجدی دارخوین در فصل پر آبی ۲۶/۶ درصد و در فصل کم آبی ۳۲/۸۲ است. و بافت این رسوبات به ترتیب لومی و لوم رسی لای می باشد. درصد رس در ایستگاه آب سنجدی خرمشهر در فصل کم آبی ۲۴/۷۴ درصد و در فصل پرآبی ۳۰/۸ و از نظر بافت به ترتیب لوم لای و لوم رسی بود. درصد آهک در رسوبات بین ۳۲/۷ و ۳۸/۳ درصد در نوسان بود. به دلیل آهکی بودن خاک های اراضی مشرف به رودخانه کارون، آهکی بودن رسوبات طبیعی است.

همدماهای جذب لندین در رسوبات مورد مطالعه

جذب لندین بر روی رسوبات سه ایستگاه آب سنجدی پل پنجم، دارخوین و خرمشهر در دو فصل کم

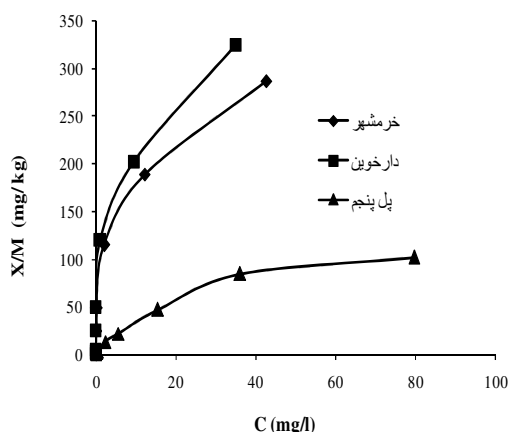
کلاچیان و همکاران: بررسی واکنش های جذبی آفت کش لیندین...



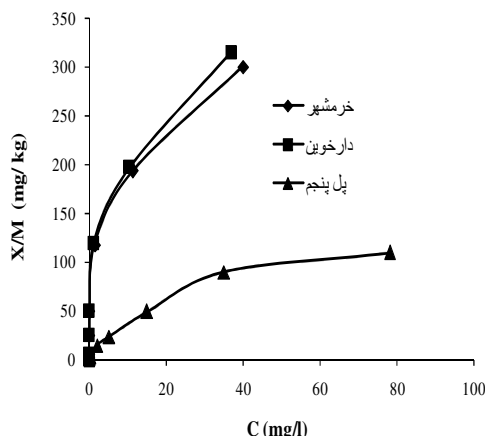
شکل ۱- موقعیت ایستگاه های مطالعاتی رودخانه کارون بزرگ

جدول ۱- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رسوبات شوری و آب رودخانه

ایستگاه	EC (دسی زیمنس بر متر)	pH	ماده آلی (%)	آهک (%)	رس (%)	بافت	EC (دسی زیمنس بر متر)
فصل	۱/۲	۷/۲۱	۰/۳۹	۳۲/۷	۲/۱	شنی	۴/۰۶
کم آبی	۳/۸	۷/۳۸	۲/۲۵	۳۸/۳	۲۶/۶	لوم	۵/۲۴
	۴/۷	۷/۱۶	۱/۸	۳۵/۵	۳۰/۸	لوم رسی	۶/۷۰
فصل	۱/۹	۷/۱۷	۰/۳۸	۳۳/۳	۲/۰۰	شنی	۳/۳۱
پر آبی	۲/۹	۷/۲۲	۲/۴۲	۳۵/۶	۳۲/۸۲	لوم رسی لای	۴/۰۷
	۳/۳	۷/۲۱	۱/۹	۳۳/۲	۲۴/۷۴	لوم لای	۵/۱۸



شکل ۳- مقایسه منحنی های جذب لیندین در سه ایستگاه آب سنجی در فصل پر آبی



شکل ۲- مقایسه منحنی های جذب لیندین در سه ایستگاه آب سنجی در فصل کم آبی

می‌شود. چنانچه لیندین بین فاز محلول و سطح جذب کننده که در اینجا رسوب می باشد را به دو بخش مقدار جذب شده توسط فاز جامد و مقدار باقی مانده در محلول رسوب تقسیم کنیم، می توان از این تقسیم بندی به عنوان شاخصی از حضور لیندین در سطح رسوبات و مقدار آن در محلول رسوب استفاده کرد. لیندین به سرعت در مکان های سطحی قابل دسترس جذب می شود و مهاجرت و انتشار مولکول لیندین برای سایر مکان ها به زمان طولانی تری نیاز دارد (کریشنا و فیلیپ^۴، ۲۰۰۸). از معادلات فرندلیچ و لانگمویر جهت پیش بینی جذب آفت کش لیندین در غلظت های مختلف لیندین استفاده شد. اشکال ۴، ۵ و ۶ نتایج برازش داده های جذب لیندین در ایستگاه های مختلف را در دو فصل کم آبی و پر آبی با معادله خطی فرندلیچ نشان می دهد. در ایستگاه پل پنجم اهواز نمودارهای خطی فرندلیچ برای جذب لیندین در دو فصل کم آبی و پر آبی یکسان بود (شکل ۴). ظرفیت جذب رسوبات (k_f)

و فیلیپ^۱، (۲۰۰۶) در آزمایش های خود به این نتیجه رسیدند که جذب اندوسولفان در خاک های رسی و کمپوستی از نظر آماری معنی دار است؛ اما جذب این آفت کش در خاک های شنی معنی دار نبود. رامن و همکاران^۲، (۱۹۸۷) بیان نمودند که در جذب لیندین در رسوبات و خاک ها نیروهای واندروالس و پیوندهای هیدروژنی مکانیسم های محتمل فرآیند جذب هستند. پیشگویی سرعت جذب اطلاعات مهمی درباره ی قابلیت دسترسی سموم در فاز مایع به ما می دهد. انتقال و تغییر شکل (تبدیل) سموم به غلظت آنها وابسته است. جذب همه آفت کش ها با یک سرعت بالا در ابتدا و با سرعت کم تری در مراحل بعدی اتفاق می افتد. خصوصیات جذبی لیندین در خاک ها و رسوبات مختلف متفاوت است (شاروم و همکاران^۳، ۱۹۸۰). منحنی های جذب لیندین نشان می دهد که جذب لیندین بر روی مکان های تعادلی باعث کاهش انرژی جذب، جاذب می شود و در اثر جذب یک روند کاهشی در انرژی جذب مشاهده

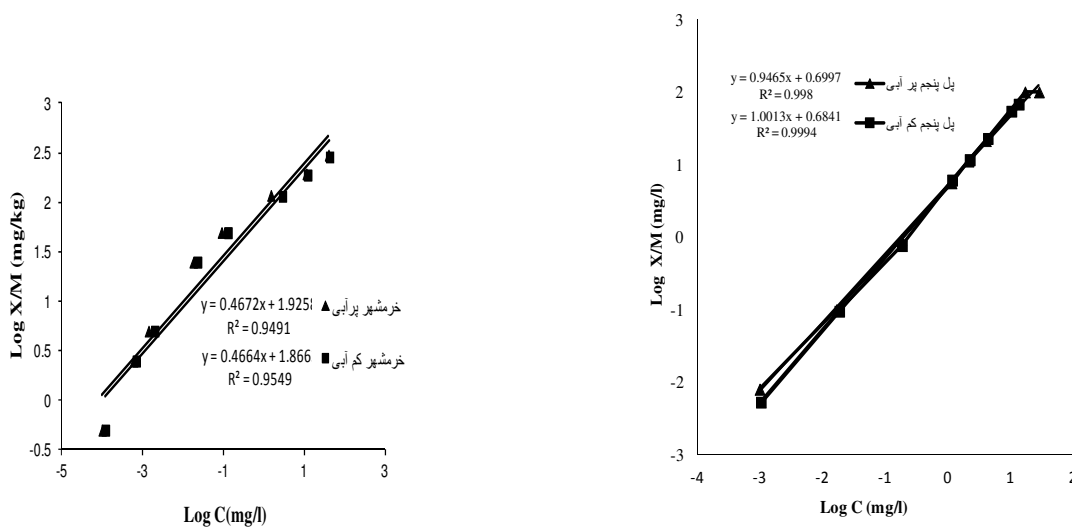
4- Krishna & Philip

1- Kumar & Philip

2- Raman *et al.*

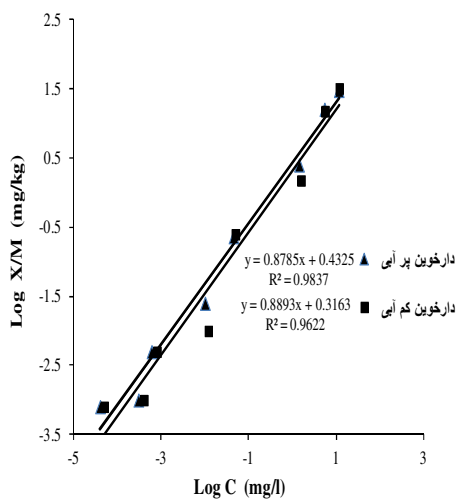
3- Sharom *et al.*

کلاچیان و همکاران: بررسی واکنش های جذبی آفت کش لیندین ...



شکل ۶- همدمای جذب سطحی لیندین در ایستگاه آب سنجی خرمشهر بر اساس معادله فرندلیچ در دو فصل پرباری و کم ابری

شکل ۴- همدمای جذب سطحی لیندین بر اساس معادله فرندلیچ در ایستگاه آب سنجی پل پنجم در دو فصل پرباری و کم ابری



شکل ۵- همدمای جذب سطحی لیندین در ایستگاه آب سنجی دارخوین بر اساس معادله فرندلیچ در دو فصل پرباری و کم ابری

لیندین در ایستگاه خرمشهر در فصل کم آبی نسبت به پر آبی بیش تر است. مقدار ظرفیت جذب (k_f) لیندین در رسوبات ایستگاه خرمشهر در دو فصل کم آبی و پر آبی به ترتیب برابر با ۱۶۶/۴ و ۱۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود (جدول ۲). شدت جذب ($1/n$) لیندین در رسوبات خرمشهر به ترتیب در دو فصل کم آبی و پر آبی ۰/۴۶۶ و ۰/۹۴۶ بود (جدول ۲). با بررسی نمودارها و مقایسه ظرفیت جذب به این نکته پی می بریم که میزان جذب در فصل کم آبی برای دو ایستگاه دارخوین و خرمشهر، بیش تر از فصل پر آبی می باشد.

اما شدت جذب در فصل کم آبی و پر آبی برای این دو ایستگاه روند یکسانی را نشان نداد (جدول ۲)؛ با این حال در ایستگاه دارخوین در فصل کم آبی مقدار بیشتر ظرفیت جذب و شدت جذب را با ضریب همبستگی زیاد داریم. دلیل متفاوت بودن جذب، تفاوت در مقدار مواد آلی و رس است. این نتایج که خاکها و رسوبات شنی دارای مقدار جذب کم تری نسبت به سایر خاکها

ایستگاه پل پنجم برابر با ۸۱/۲۸ و ۸۱/۸۴ میلی گرم بر کیلوگرم به ترتیب در دو فصل کم آبی و پر آبی بود (جدول ۲). همچنین شدت جذب نیز به ترتیب ۰/۹۶۶ و ۰/۹۴۸ شد. این میزان اندک جذب می تواند به دلیل درصد بسیار کم رس و مواد آلی در رسوبات باشد. شکل ۵ جذب لیندین را ایستگاه آب سنجی دارخوین نشان می دهد. در این ایستگاه میزان جذب لیندین در فصل کم آبی نسبت به فصل پر آبی بیش تر است. مقدار ظرفیت جذب سم لیندین در این ایستگاه در فصل کم آبی و پر آبی به ترتیب برابر است با ۱۹۵/۵۲ و ۱۸۶ میلی گرم بر کیلوگرم بود (جدول ۲). همچنین شدت جذب به ترتیب ۰/۸۷۸ و ۰/۸۹۹ است. همچنین نتایج نشان داد که میزان جذب لیندین در غلظت های پایین بسیار بالا است. اما در غلظت های بالا شیب منحنی برای جذب کاهش می یابد که این مربوط به اشباع شدن سطوح تبادل است. دلیل بالا بودن جذب بیش تر لیندین در رسوبات دارخوین علاوه بر درصد رس بیش تر به مقدار بالاتر مواد آلی نیز مربوط می شود. شکل ۶ نشان می دهد که مقدار جذب

جدول ۲- ضرایب $1/n$ و k_f معادله فروندلیچ برای آفت کش لیندین در دو فصل کم آبی و پر آبی رسوبات رودخانه کارون

ایستگاه	فصل پر آبی			فصل کم آبی		
	k_f	$1/n$	R^2	k_f	$1/n$	R^2
پل پنجم اهواز	۸۱/۸۴	۰/۹۳۸	۰/۹۹۸	۸۱/۲۸	۰/۹۶۶	۰/۹۹۸
دارخوین	۱۸۶	۰/۸۷۸	۰/۹۷۵	۱۹۵/۵۲	۰/۸۸۹	۰/۹۷۲
خرمشهر	۱۶۰/۸۱	۰/۹۴۶	۰/۹۴۹	۱۶۶/۴	۰/۴۶۶	۰/۹۵۴

تأثیر فصول بر جذب لیندین معنی دار نیست. در واقع فصول اثر معنی داری بر ظرفیت جذب و همچنین شدت جذب نداشته اند. اشکال ۷، ۸ و ۹ که نتایج برآزش داده های جذب لیندین در رسوبات سه ایستگاه در دو فصل کم آبی و پرآبی است با شکل خطی معادله لانگ مویر کاملاً هماهنگی و ضریب همبستگی بسیار معنی داری در سطح ۰/۰۱ دارد. شکل ۵ نشان می دهد که حداکثر جذب لیندین (b) در رسوبات پل پنجم اهواز در دو فصل کم آبی و پرآبی با هم برابر است. شکل ۸ برآزش شکل خطی جذب سطحی لیندین در ایستگاه دارخوین است که تفاوت معنی داری بین دو فصل کم آبی و پرآبی را نشان نمی دهد. در شکل ۹ جذب سطحی لیندین در رسوبات ایستگاه خرمشهر را نشان می دهد. با توجه به این سه نمودار حداکثر جذب لیندین در سه ایستگاه و در دو فصل کم آبی و پرآبی مربوط به رسوبات ایستگاه دارخوین در فصل کم آبی و کم ترین حداکثر جذب مربوط به رسوبات پل پنجم می باشد. بر اساس نتایج جدول ۴ ضرایب حداکثر جذب (b) و انرژی جذب (k) معادله لانگ مویر برای برآزش داده های جذبی رسوبات رودخانه کارون در ایستگاه های مختلف اختلاف معنی داری را نشان می دهد. مقدار ضریب b در رسوبات ایستگاه پل پنجم اهواز ۱۴۰/۸۵ و ۱۳۸/۸۹ میلی گرم بر کیلو گرم به ترتیب برای دو فصل پر آبی و کم آبی بود. در صورتی که میزان حداکثر جذب برای ایستگاه دارخوین ۳۳۳/۳ و ۳۴۲/۸ میلی گرم بر کیلو گرم و در خرمشهر ۳۲۲/۵ و ۳۰۳/۲ میلی گرم بر کیلو گرم به ترتیب در دو فصل پر آبی و کم آبی بود (جدول ۴). این نتایج گویای این است که رسوبات در منطقه پل پنجم توانایی جذب کم تری از لیندین را به دلایل میزان بسیار کم درصد رس و مواد آلی در خود را دارا هستند ولی رسوبات مناطق دارخوین و خرمشهر به

هستند، توسط محققان زیادی گزارش شده است (گااو و همکاران^۱، ۱۹۹۸؛ رامان و همکاران^۲، ۱۹۸۷؛ اسپارک و سویت^۳، ۲۰۰۲). با توجه به مقادیر متفاوت جذب و ضرایب جذبی در دو فصل کم آبی و پر آبی برای ایستگاه های مختلف و در نظر گرفتن این نکته که این رسوبات از یک مکان ولی دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوتی هستند، برای مقایسه ضرایب جذبی در دو فصل کم آبی و پرآبی از مقایسه میانگین جفت شده استفاده شد. به منظور بررسی تغییرات پارامترهای ثابت معادله فروندلیچ، ظرفیت جذب و شدت جذب در رسوبات مورد مطالعه و تأثیر ویژگی های رسوبات در جذب لیندین، می توان بین این ضرایب و برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رسوبات مورد مطالعه در این تحقیق مانند درصد رس و درصد ماده آلی روابط رگرسیونی برقرار نمود. جدول ۳ روابط حاکم بین ظرفیت جذب معادله فروندلیچ با درصد رس و مقدار ماده آلی را نشان می دهد. دو معادله بیان شده در این جدول حاکی از روابط مستقیم بین میزان رس و مواد آلی با ظرفیت جذب است؛ یعنی با افزایش درصد رس و یا درصد ماده آلی ظرفیت جذب افزایش می یابد و این روابط در هر دو سطح ۰/۰۱ و ۰/۰۵ معنی دار است.

جدول ۳- روابط خطی بین ضریب K_f معادله

فروندلیچ با درصد مواد آلی و درصد رس

$$K_f = 60 + 56\% \text{ OM} \quad R^2 = 0.90$$

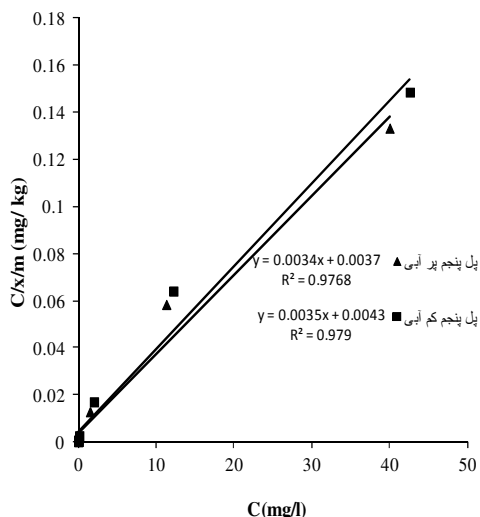
$$K_f = 60 + 3\% \text{ Clay} \quad R^2 = 0.92$$

جدول ۲ ضرایب معادله فروندلیچ را برای ایستگاه های مختلف در دو فصل کم آبی و پرآبی نشان می دهد. این ضرایب ارتباط قوی بین ظرفیت و شدت جذب را نشان می دهند. این جدول همچنین به خوبی نشان می دهد که

1- Gao *et al.*

2- Raman *et al.*

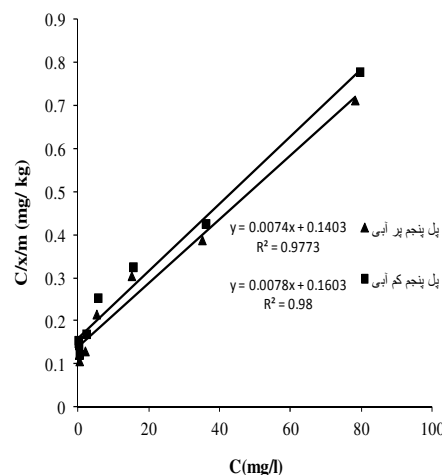
3- Spark & Swift



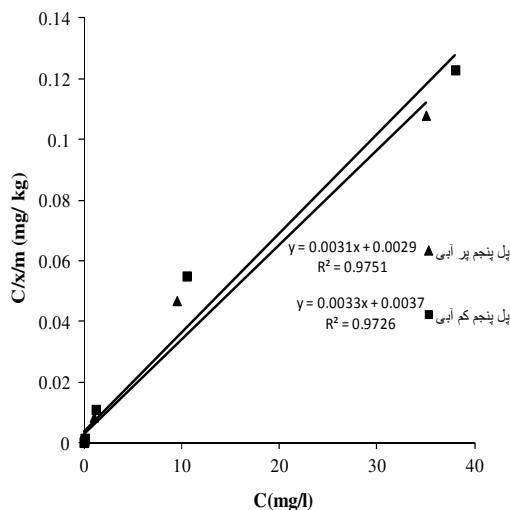
شکل ۹- همدمای جذب سطحی لیندین در ایستگاه خرمشهر بر اساس معادله لانگ مویر در دو فصل پر آبی و کم آبی

ویلی و نلسون^۲ (۲۰۰۴) در مطالعات خود بر روی جذب کادمیم در رسوبات رودخانه نشان دادند که ارتباط معنی داری بین درصد مواد آلی و درصد رس با ضرایب ثابت معادله لانگ مویر وجود داشت. معادلات جدول ۵ نشان می دهد که ضریب b معادله لانگ مویر با درصد ماده آلی و همچنین میزان درصد رس رابطه مستقیم برقرار است؛ یعنی با افزایش درصد رس و یا درصد ماده آلی حداکثر جذب افزایش می یابد. ضریب k معادله لانگ مویر که بیان کننده میزان انرژی جذب یا انرژی پیوند سطح ذرات جذب کننده برای مواد جذب شونده است نیز از روند میزان b تبعیت می کند که نتایج به دست آمده این مکانیزم را به خوبی تائید می کند (جدول ۴). ضریب انرژی جذب سطوح جذب کننده لیندین در رسوبات ایستگاه پل پنجم اهواز ۵ و ۴ درصد به ترتیب در دو فصل پر آبی و کم آبی است، در صورتی که در ایستگاه دارخوین ۲۳ و ۲۶ درصد و در خرمشهر ۳۵ و ۵۴ درصد به ترتیب در دو فصل پر آبی و کم آبی بود. همانگونه که قبلاً اشاره شد درصد کم

علت داشتن درصد بالای رس و مواد آلی توانایی جذب بیشتر سم لیندین را در خود هستند (جین^۱، ۲۰۰۰).



شکل ۷- همدمای جذب سطحی لیندین در ایستگاه آب سنجی پل پنجم بر اساس معادله لانگ مویر در دو فصل پر آبی و کم آبی



شکل ۸- همدمای جذب سطحی لیندین در ایستگاه آب سنجی دارخوین بر اساس معادله لانگ مویر در دو فصل پر آبی و کم آبی

مکان های فعال به وسیله شکستن زنجیره ها در سطوح جذب است؛ بنابراین تغییرات فصلی دمای هوا می تواند بر جذب در سطح رسوبات تأثیر بگذارد و در حالت کلی می توان گفت که خطر آلودگی و آزاد شدن عناصر سنگین در محیط مخصوصاً رودخانه در فصول گرم و کم آبی بیش از فصول سرد و پر آبی است.

نتیجه گیری

رسوبات رودخانه کارون از لحاظ بافت و توزیع اندازه ذرات در بازه های مختلف، متفاوت می باشد. همچنین قسمت وسیعی از بستر رودخانه دارای بافت متوسط تا حدودی سنگین است. با توجه به شنی بودن رسوبات رودخانه در ایستگاه پل پنجم اهواز کم ترین میزان جذب لیندین در این رسوبات صورت گرفت. به عبارت دیگر به دلیل قدرت پایین شدت جذب رسوبات، آنها نمی توانند سموم (لیندین) را از فاز آبی جذب کنند و بیش ترین سموم در آب رودخانه باقی مانده و همراه

رس و مواد آلی در رسوبات پل پنجم اهواز از دلایل مهم میزان کم انرژی جذب رسوبات برای جذب لیندین است.

از نکات جالب و قابل توجه نتایج به دست آمده میزان متفاوت انرژی جذب در رسوبات ایستگاه خرمشهر نسبت به دارخوین با داشتن درصد رس و مواد آلی تقریباً "مشابه است (جدول ۱ و ۴). در فصل پر آبی که مصادف با درجه حرارت پایین دما و شوری کم آب رودخانه مواجه هستیم انرژی جذب رسوبات کم تر است (۳۵ درصد) در صورتی که در فصل کم آبی که درجه حرارت بالا و شوری آب رودخانه زیاد است، مکانیزم انرژی جذب بیشتر خواهد شد (۵۴ درصد). میزان شوری آب در ایستگاه آب سنجی دارخوین ۴۰۷۰ و ۵۲۴۰ میکرو زیمنس بر سانتی متر به ترتیب در دو فصل پر آبی و کم آبی بود، در صورتی که در ایستگاه خرمشهر ۵۱۸۰ و ۶۷۰۰ بود (جدول ۱). با افزایش دما جذب فلز سنگین بر روی رسوبات افزایش می یابد و این به دلیل تعداد

جدول ۴- ضرایب b و k معادله لانگ مویر برای آفت کش لیندین در دو فصل کم آبی و پر آبی رسوبات رودخانه کارون

ایستگاه	فصل پر آبی			فصل کم آبی		
	b	K	R^2	b	K	R^2
پل پنجم اهواز	۱۴۰/۸۵	۰/۰۵	۰/۹۷۷	۱۳۸/۸۹	۰/۰۴	۰/۹۸۱
دارخوین	۳۳۳/۳	۰/۲۲	۰/۹۷۵	۳۴۴/۸	۰/۲۶	۰/۹۷۲
خرمشهر	۳۲۲/۵	۰/۳۵	۰/۹۷۶	۳۰۳/۲	۰/۵۴	۰/۹۷۹

جدول ۵- روابط خطی بین ضریب b معادله لانگ مویر با درصد مواد آلی و درصد رس

$b = ۱۰۵/۳ + ۱۰۲/۸ / OM$	$R^2 = ۰/۹۶۲$
$b = ۱۳۳/۱ + ۶/۴۹ / Clay$	$R^2 = ۰/۹۱۸$

داد. این امر شاید به عنوان خود پالایی رودخانه در بهبود کیفیت آب آن تلقی شود؛ اما خطر بزرگتر زمانی است که تحت شرایط خاصی مجدداً این سموم جذب شده از سطح رسوبات با غلظت زیاد آزاد شده که این امر به مراتب زیان بارتر از شرایط عادی برای آبریان و مصرف کنندگان آب رودخانه خواهد شد. بنابراین جلوگیری از ورود پساب های شهری، کشاورزی و صنعتی قبل از تصفیه کامل، راه حلی ابتدایی برای جلوگیری از آلودگی رودخانه ها در دراز مدت خواهد بود.

جریان آب به پایین دست حرکت می کنند. نتیجتاً این آلودگی بر حیات آبریان و موجودات دریایی و مصرف کنندگان دیگر اثر ناخوشایندی دارد؛ اما در دو ایستگاه دارخوین و خرمشهر شرایط متفاوت است. رسوبات این دو ایستگاه به علت دارا بودن درصد رس و مواد آلی زیاد قادر هستند تا حجم گسترده ای از آفت کش ها را از فاز آبی بر سطح خود جذب کنند و غلظت این سموم را در فاز آبی کاهش دهند. که نتایج این تحقیق به روشنی غلظت بالای لیدین را در این دو ایستگاه نشان

منابع

1. Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J., Garcia-rio, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soil and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123: 247-260.
2. Bakore, N., John, P.J., and Bhatnagar, P. 2004. Organochlorine pesticide residues in wheat and drinking water samples from Jaipur, Rajasthan, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. 98: 381-389.
3. Calderbank, A. 1989. Physicochemical processes affecting pesticides in soil (Review). *Environmental Contaminant and Toxicology*. 10: 29-192.
4. Chefetz, B. Bilkis, Y, and Polubesova, T. 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research*. 38:4383 -4394.
5. Darko, G., Akoto, O., and Oppong, C. 2008. Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi, Ghana. *Chemosphere*. 72: 21-24.
6. Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, and P., Kettrup, A. 1998. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufesweiher pond (southern Germany), I. Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, 32: 2089-94.
7. Jain, C.K., 2000. Adsorption of metal ion on bed sediment. *Hydrological Sciences Journal*, 42:713-723.
8. Krishna, K.R., and Philip, L. 2008. Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *Journal of Hazardous Materials* 160: 559-567.
9. Kumar, M., and Philip, L. 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62: 1064-1077.

10. Mora, S.D., Villeneuve, J.P., Sheikholeslami, M.R., Cattini, C., and Tolosa, A. 2004. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 43; 30-43.
11. Raman, S. M., Krishna, P., and Chandrasekhar R. 1987. Adsorption–desorption of atrazine on four soils of Hyderabad. *Water, Air, Soil Pollution*, 40: 177–184.
12. Sharom, M.S., Miles, J.R.W., Harris, C.R., and McEwen, F.L. 1980. Behavior of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. *Water Reserch*. 14: 1095–1100.
13. Smith, J.A., Parkpian, P., and Leadprathom, N. 2009. Dredging influenced sediment toxicity of endosulfan and Lindane on black tiger shrimp (*Penaeus monodon Fabricius*) in Chantaburi river estuary in Thailand. *International Journal of Sediment Research*, 24: 455-464.
14. Spark, K.M., and Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The Science of the Total Environment*, 298: 147–161.
15. Sparks. D.L., 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* (Soil Science Society of America Book Series, 1390 p.
16. Vijgen, J., Li, Y.F., Martin, F., Lal, R., and Weber, R. 2006. The legacy of lindane and technical HCH production. *Organochemical Compound*. 68: 899–904.
17. Wiley, J.O., and Nelson, P.O. 2004. Cadmium adsorption by river sediments. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics*, 110(1): 456–462.
18. Xu, X., Yang, H., Li, Q., Yang, B., Wang, X., and Lee, F.S.C. 2007. Residues of organochlorine pesticides in near shore waters of Laizhou Bay, and Jiaozhou Bay Shangdong Peninsula, China. *Chemosphere*, 68: 126–139.