

تأثیر اندازه ذرات رسوبات رودخانه‌ای بر ویژگی‌های جذب فسفر (مطالعه موردی: رسوبات رودخانه کرج)

زهرا نوری^۱، علی سلاجقه^{۲*}، تقی عبادی^۳، علیرضا مقدم‌نیا^۴

۱. دانشجوی دکتری علوم و مهندسی آبخیز-آب، گروه احیا مناطق خشک و بیابانی، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
Zahra.noori@ut.ac.ir

۲. استاد دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، گروه احیا مناطق خشک و بیابانی، کرج، ایران

۳. استادیار دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
tebadi@aut.ac.ir

۴. دانشیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، گروه احیا مناطق خشک و بیابانی، کرج، ایران
a.moghaddamnia@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۰۷/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۸/۰۱/۱۹

چکیده

ورود مواد مغذی مانند فسفر در اکوسیستم‌های آبی به ایجاد تغذیه‌گرایی و کاهش کیفیت آب می‌شود. رسوبات به‌عنوان مخزنی برای ذخیره فسفر عمل می‌کنند و تحت شرایط محیطی مختلف آن را انتشار و انتقال می‌دهند. اندازه ذرات رسوب یکی از فاکتورهای مهمی است که جذب فیزیکی فسفر توسط رسوبات را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه تأثیر اندازه ذرات رسوب و غلظت‌های مختلف روی جذب فسفر توسط رسوبات رودخانه کرج بررسی شد. به‌منظور حذف تأثیر دیگر مؤلفه‌های رسوب بر فرایند جذب، مواد آلی، مواد معدنی و اکسیدهای آهن از رسوبات رودخانه‌ای که جمع‌آوری شده بود حذف شد. سپس آزمایش‌های سینتیک جذب در غلظت‌های ۲۳ mg/L و ۱۰۰ mg/L محلول (KH_2PO_4) و دو غلظت رسوب ۱ gr/L و ۲ gr/L انجام شد. با توجه به آزمایش‌های جذب، ظرفیت جذب فسفر توسط رسوبات با افزایش اندازه ذرات رسوب، کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که مقدار جذب فسفر (P) در واحد جرم رسوبات با اندازه‌های مختلف، با افزایش غلظت اولیه فسفر افزایش می‌یابد. در غلظت ثابت جذب شونده (C_0)، مقدار جذب P با افزایش غلظت رسوب از ۱ به ۲ گرم رسوب، افزایش می‌یابد و در این مطالعه تقریباً ۱/۵ برابر است. تغییر غلظت رسوب نیز با افزایش مقدار جایگاه‌های فعال جذب روی رسوبات به افزایش جذب فسفر می‌انجامد. استفاده از معادله‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای توصیف سینتیک جذب فسفر نشان داد که معادله شبه مرتبه دوم با داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری دارد و پیش‌بینی خوبی را از میزان جذب در مرحله اولیه و میزان جذب در مرحله تعادل انجام داده است. به‌طور کلی این مطالعه به درک اهمیت و نقش رسوبات در جذب و انتقال فسفر در محیط‌های آبی و نحوه مدیریت آن کمک می‌کند.

کلیدواژه

اندازه ذرات، جذب فسفر، رسوب، رودخانه کرج، سینتیک جذب.

۱. مقدمه

مانند کشاورزی، صنعت، شهری و تغییرات آب و هوایی است (Shamrukh & Abdel-wahab, 2011). انتقال رسوبات معلق و آلاینده‌ها توسط رواناب به خروجی آبخیز، یکی از مهم‌ترین دلایل کاهش کیفیت سامانه‌های آبی است. در دهه‌های اخیر، ورود مقادیر زیاد مواد آلاینده‌ها به منابع آبی، به یکی از مشکلات زیست‌محیطی جهان تبدیل شده است (واعظی و همکاران، ۱۳۹۳).

رودخانه‌ها یکی از منابع اساسی تأمین آب برای کشاورزی، شرب و مصارف صنعتی هستند. آلودگی رودخانه‌ها، از مهم‌ترین مشکلات دنیای امروز به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه است (خادم‌پور و سیاری، ۱۳۹۷). کیفیت آب‌های سطحی نه تنها تحت تأثیر شرایط هیدرودینامیک رودخانه است بلکه تحت تأثیر تغییرات کاربری اراضی

پخشیدگی بین سطح مشترک رسوب و آب و اندازه ذرات رسوبات است (Singh et al., 2005). هوروایتز و الریک (۱۹۸۷) بیان کردند که به احتمال قوی، اندازه ذرات رسوبات مهم‌ترین عامل در غلظت و انتقال آلاینده‌ها در رسوبات معلق و رسوبات تحتانی در رودخانه است (Horowitz & Elrick, 1987). دانه‌بندی یکی از اساسی‌ترین و مهم‌ترین ویژگی‌ها در رسوبات است که در انتقال و فرسایش مؤثر است. برای بررسی رسوب، آنالیز توزیع اندازه ذرات بسیار مهم است زیرا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌ها دارای همبستگی نزدیکی با اندازه ذرات است (He et al., 2008). رسوبات ریزدانه (سیلت+رس) نقش مهمی در انتقال سالانه مقدار قابل توجهی از آلاینده‌ها مانند فلزات، فسفر، آفت‌کش‌های کلر و بسیاری از ترکیبات صنعتی به دلیل سطح ویژه نسبتاً بالای آن‌ها دارند که به تسهیل جذب آلاینده‌ها منجر می‌شود.

در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در زمینه تأثیر رسوبات و ویژگی‌های آن در جذب و انتقال فسفر گزارش شده است، Sen Gupta و Bhattacharaya (۲۰۱۱) با بررسی و مرور بیش از ۲۰۰ پژوهش در خصوص جذب سیستیک فلزهای سنگین توسط مواد غیرآلی مانند رس، زئولیت، خاک و ... به این نتیجه رسیدند که معادله‌های شبه مرتبه اول و دوم بهترین برازش را با نتایج بسیاری از پژوهشگران دارند و در عین حال بیان کردند که معادله شبه مرتبه دوم برجسته‌ترین و غالب‌ترین برازش را بر داده‌ها دارد. پژوهشگران دو مدل سیستیک شبه مرتبه اول و دوم را به‌طور معمول بدون هیچ فرضی با در نظر گرفتن شرایط خاص فرایند استفاده می‌کنند. Azzouz و همکاران (۲۰۱۲) به بررسی ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات دریاچه سد Beni Haroun پرداختند. در این مطالعه تأثیر زمان، غلظت فسفر، غلظت رسوب، pH و دما در جذب فسفر بررسی شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می‌یابد و در pH برابر با ۷-۸ به حداکثر مقدار خود می‌رسد. همچنین معادله شبه مرتبه دوم به‌خوبی سیستیک

فسفر یکی از مهم‌ترین مواد مغذی در سیستم‌های آبی است و نقش مهمی در وضعیت تروفیک منابع آب دارد که به‌منظور جلوگیری از تغذیه‌گرایی^۱ باید مدیریت شود. انتشار و انتقال فسفر محلول در رودخانه‌ها به‌شدت تحت تأثیر فرایند متقابل بین فسفر با رسوبات معلق و بار رسوب بستر است (House et al., 1995). بنابراین برای درک بهتر ارتباط متقابل بین فسفر و رسوبات، مطالعه ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات ضروری است. آگاهی از تغییرات بار رسوب و اندازه دانه‌ها که بار معلق را در سیستم رودخانه تشکیل می‌دهد، به‌عنوان پیش‌نیازی برای شناخت منبع، فرایند انتقال و در برخی موارد آثار زیست‌محیطی رسوبات است.

رسوبات یکی از مهم‌ترین منابع و عوامل انتقال مواد مغذی به رودخانه‌ها هستند که بر روی عواملی از قبیل نفوذ نور و دمای آب تأثیر قابل ملاحظه‌ای دارد (Eder et al., 2010). رسوبات به‌مانند یک مخزن ذخیره فسفر می‌باشند که تحت تأثیر شرایط فیزیکی و شیمیایی و هواشناسی معینی می‌تواند مقدار قابل توجهی از این فسفر را به ستون آب آزاد کند که منجر به ایجاد مشکلات مختلفی در منابع آب می‌شود (Fytianos and Kotzakioti, 2005). از یک طرف رسوب باعث پرشدن و کوتاه شدن عمر مفید سدها شده و از سوی دیگر با توجه به ترکیب کانی شناختی خود می‌تواند عناصر و آلاینده‌ها را جذب کرده و از سرشاخه به پایین دست انتقال دهد و به عبارتی غلظت آن‌ها را در آب کنترل کند. نیتروژن و فسفر در بین مواد مغذی موجود در رسوبات، بیشترین تأثیر را بر کیفیت آب دارند. از این‌رو، رسوب به‌عنوان یکی از اجزای مهم عملکرد هیدرولوژیک، ژئومورفولوژیک و اکولوژیک حوزه‌های آبخیز و عامل اصلی کاهش کیفیت آب رودخانه‌ها شناخته شده است (USEPA, 2000).

عوامل مختلفی در انتقال و توزیع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین بین فازهای محلول و جامد رسوبات تأثیر دارند. این عوامل شامل بافت رسوبات و ژئومورفولوژی، اقلیم و فصول سال، عمق آب و دینامیک جریان،

توسط رسوبات را بیان می‌کند. همچنین میزان جذب فسفر از رسوبات در دریاچه با سطح متوسط تغذیه‌گرایی در تابستان و رسوبات دریاچه‌های با سطح تروفیک کم و زیاد در بهار و زمستان بسیار بیشتر است. Richardson و River (۲۰۱۸) به بررسی توزیع اندازه ذرات رسوب در پیش‌بینی جذب فسفر ذره‌ای در وتلندها پرداختند. نتایج نشان داد که یک رابطه قوی بین سطح ویژه ذرات و میزان PP وجود دارد و ذرات ریزدانه به واسطه سطح ویژه بزرگ‌تری که نسبت به دیگر ذرات دارند بیشترین میزان جذب PP را نیز دارند. Omari و همکاران (۲۰۱۹) به مطالعه تأثیر زمان تماس، غلظت رسوب، غلظت اولیه فسفر و دما روی جذب فسفر توسط رسوبات پرداختند. نتایج نشان داد که با افزایش دما و غلظت رسوب میزان جذب فسفر افزایش می‌یابد و در $pH=12$ به حداکثر مقدار خود می‌رسد. همچنین مطالعه سینتیک جذب فسفر نشان داد که با مدل شبه مرتبه دوم تطابق دارد.

با توجه به اینکه مطالعات متعددی درباره تأثیر رسوبات و انواع جاذب‌ها در جذب آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین و ... در ایران انجام شده است و تمرکز بیشتر بر جذب فلزات سنگین بوده است در حالی که مواد مغذی مانند نیتروژن و فسفر نیز از جمله آلاینده‌های مهم در رودخانه‌ها هستند و مطالعه‌ای درباره تأثیر ذرات رسوب در جذب و انتقال مواد مغذی از جمله فسفر توسط رسوبات رودخانه‌ای انجام نشده است، لذا هدف از این پژوهش بررسی تأثیر ویژگی‌های ذرات رسوب در جذب و انتقال فسفر و بررسی سینتیک جذب فسفر توسط رسوبات رودخانه‌ای است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. منطقه مورد پژوهش

رودخانه کرج در سلسله کوه‌های البرز بین $36^{\circ} 0'40.14''$ $51^{\circ} 2'E$ - $51^{\circ} 35' N$ ، به مساحت ۸۵۵ کیلومتر مربع واقع شده است. رودخانه کرج رودخانه‌ای دائمی است که $22/3$ درصد حوزة آن متعلق به شاخه‌های فصلی است

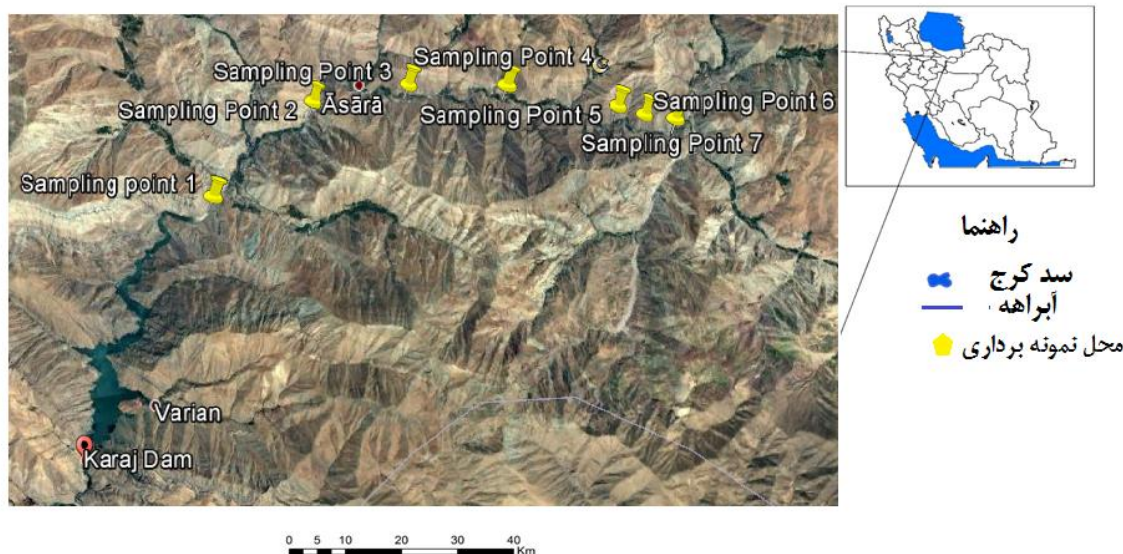
جذب فسفر را نشان می‌دهد. Xiao و همکاران (۲۰۱۳) به بررسی ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات با اندازه‌های مختلف در رودخانه یانگ‌تسه پرداختند. نتایج نشان داد که بین اندازه ذرات و سطح ویژه آن‌ها یک رابطه توانی وجود دارد و ذرات ریزدانه رسوب دارای سطح ویژه بزرگ‌تری نسبت به ذرات درشت دانه هستند که به جذب بیشتر فسفر می‌انجامد و با افزایش D_{50} ظرفیت جذب فسفر کاهش می‌یابد. همچنین در بین معادله‌های سینتیک جذب از جمله الویچ، سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم، معادله سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین تطابق را داده‌های مورد آزمایش داشته است. Meng و همکاران (۲۰۱۴) به بررسی ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات با اندازه‌های مختلف در رسوبات ساحل دریای شرق چین پرداختند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب، نرخ جذب و ایزوترم جذب به شدت توسط اندازه ذرات رسوب کنترل می‌شود. براساس نتایج حداکثر مقدار فسفر کل در رسوبات ریزدانه ۶ برابر بزرگ‌تر از رسوبات درشت دانه بود. Li و همکاران (۲۰۱۶) سینتیک جذب فسفر توسط رسوبات و تأثیر سرعت و غلظت فسفر را بررسی کردند. نتایج نشان داد که ایزوترم جذب توسط مدل لانگمویر به خوبی بیان می‌شود. همچنین با افزایش غلظت اولیه فسفر میزان جذب نیز افزایش می‌یابد و سینتیک جذب فسفر با زمان به خوبی توسط مدل شبه مرتبه دوم پیش‌بینی می‌شود. Xiao و همکاران (۲۰۱۶) به بررسی تأثیر سرعت جریان بر جذب فسفر توسط رسوبات پرداختند. نتایج نشان داد که جریان آب به طور معناداری جذب فسفر توسط رسوبات را تحت تأثیر قرار می‌دهد و ظرفیت جذب فسفر با افزایش سرعت جریان افزایش می‌یابد. Huang و همکاران (۲۰۱۸) ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات در فصل‌های مختلف در دریاچه‌های با وضعیت تروفیک مختلف را مطالعه کردند. در این مطالعه ویژگی‌های جذب فسفر در رسوبات در سه دریاچه با وضعیت‌های مختلف تروفیک شامل متوسط، کم و زیاد بررسی شد. نتایج نشان داد که معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به خوبی فرایند جذب فسفر

فسفر، با حذف مواد معدنی، مواد آلی و اکسیدهای آهن از رسوبات طبیعی، رسوبات برای انجام آزمایش‌ها آماده‌سازی شد. قبل از انجام آزمایش‌ها، آماده‌سازی رسوبات در سه مرحله انجام شد: ۱. شستشوی رسوبات با پراکسید هیدروژن و آب مقطر برای حذف مواد آلی؛ ۲. شستشوی رسوبات با هیدروکلریک اسید برای ۱۲ ساعت به منظور حذف اکسیدهای معدنی و فلزی جذب شده توسط رسوبات و ۳. شستشوی مجدد رسوبات با آب مقطر. پس از حذف آلودگی رسوبات، نمونه‌های رسوب مورد آزمایش دانه‌بندی قرار گرفت. آماده‌سازی اولیه رسوبات به منظور انجام آزمایش‌ها شامل خشک‌کردن و دانه‌بندی رسوبات با روش الک تر و خشک در چهار گروه با اندازه ذرات مختلف انجام شد (Meng et al., 2014). گروه D1 با اندازه ($63 \mu\text{m} <$)، D2 با اندازه (0/05 mm تا 0/1 mm) ذرات ریزدانه، D3 با اندازه (0/1 mm تا 0/6 mm) ذرات متوسط و D4 با اندازه ذرات (0/6 mm تا 1) بیان‌کننده ذرات درشت دانه است. بعد از این مراحل تمام ناخالصی‌ها حذف شده و رسوبات توسط آون خشک شده و برای انجام آزمایش‌های جذب استفاده می‌شود.

(Khorasani et al., 1997). به منظور انجام این مطالعه نمونه‌برداری رسوبات از هفت نقطه از بستر رودخانه کرج (35° 02' - 36° 11' N, 51° 8' 24.87" E) واقع در استان البرز و در سه تکرار انجام شد. نمونه‌ها از ۱۵ سانتی‌متری زیر رسوب سطحی به صورت ترکیبی برداشت شد، به این صورت که در نقاط مشخص شده بسته به عرض رودخانه، بین ۳ تا ۴ نقطه نمونه‌برداری از هر مقطع تصادفی انتخاب شد و هر نمونه در سطحی برابر با عرض و طول ۵۰ سانتی‌متر از ۱۵ سانتی‌متری زیر رسوب نمونه‌ها برداشت شد. و پس از حذف مواد اضافی مانند آشغال‌ها و شاخ و برگ‌ها در محل، نمونه‌های رسوب توسط کیسه‌های پلاستیکی به آزمایشگاه انتقال داده شد. در شکل ۱ موقعیت جغرافیایی محل برداشت نمونه رسوبات نشان داده شده است.

۲.۲. تهیه و آماده‌سازی رسوبات

پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه خاکشناسی، آنالیز اولیه رسوبات توسط روش مولیدات بلو با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری نشان داد که غلظت اولیه فسفر در نمونه‌های رسوب ۰/۰۳۳ میلی‌گرم در لیتر است. به منظور کاهش تأثیر دیگر مؤلفه‌های رسوب در جذب فیزیکی



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی و محل‌های برداشت نمونه رسوب در رودخانه کرج

شوند و روند جذب فسفر توسط رسوبات بررسی شود. pH محلول باید در محدوده ۷/۵ باشد که با اضافه کردن 0.01 mol/L از NaOH و 0.01 mol/L از HCL تنظیم می‌شود. هر تست سه بار تکرار شد و نتایج به صورت میانگین سه تست به دست می‌آید. همه بطری‌ها را در سرعت 190 r/m بر شیکر قرار داده شدند و از نمونه‌ها در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۴۸۰ و ۷۲۰ دقیقه نمونه‌برداری و به سرعت در سرعت چرخش 5000 r/min به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس سوپرناتانت آن از فیلتر واتمن ۰/۴۵ عبور داده شد و فسفر کل به روش مولیبدات و با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۷۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. پس از برقراری تعادل، تفاضل غلظت اولیه و مقدار باقیمانده مقدار ماده جذب شده توسط رسوبات را تعیین می‌کند. رابطه (۱) تفاوت بین غلظت فسفر در محلول اولیه و نهایی برابر با مقدار فسفر جذب شده و رابطه (۲) درصد جذب را بیان می‌کند (Onyango, 2010).

$$Q_e = \frac{[(C_0 - C_e)] \cdot V}{M} \quad (1)$$

(۲)

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

در این رابطه Q_e مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی ماده جذب شونده بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و M وزن ماده جذب شده بر حسب کیلوگرم است.

در این پژوهش به منظور بررسی رفتار جذب فسفر روی رسوبات از دو مدل ایزوترم شبه مرتبه اول^۲ و شبه مرتبه دوم^۳ استفاده شد که روابط آن در معادله ۳ و ۴ بیان شده است (Lagergerm, 1898; Ho, 2004).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

q_t و q_e به ترتیب نشان دهنده میلی‌گرم فسفر جذب شده به ازای هر گرم از رسوب در زمان تعادل و زمان t (mg/g)

۳.۲. آزمایش‌های جذب فسفر

نظر به اینکه دو پارامتر غلظت و دانه‌بندی رسوبات وفق مطالعات انجام شده نقش اساسی در جذب را ایفا می‌کنند از این رو تأثیر آن‌ها به شرح زیر مورد پژوهش قرار گرفته است. در این پژوهش دو غلظت ۲۳ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان حد پایین و بالا در پدیده تغذیه‌گرایی در رودخانه‌ها انتخاب شد.

۱.۳.۲. تأثیر دانه‌بندی و غلظت فسفر در فرایند جذب

به منظور بررسی تأثیر غلظت فسفر در فرایند جذب توسط رسوبات مقدار ۰/۲ گرم از رسوبات آماده شده با دانه‌بندی‌ها مختلف D1 تا D4 در فلاسک‌های ۱۰۰ ml از محلول فسفر (KH_2PO_4) با غلظت‌های مختلف ۲۳ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد و روی شیکر 250 rpm در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس از نمونه‌ها در فواصل زمانی مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۴۸۰ و ۷۲۰ در سه تکرار نمونه‌برداری و به سرعت 5000 rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد سپس محلول رویی برای اندازه‌گیری فسفر به روش مولیبدات مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۳.۲. تأثیر غلظت رسوب بر روی فرایند جذب فسفر

به منظور بررسی تأثیر غلظت رسوب بر جذب فسفر توسط رسوبات از ترکیب محلول فسفر (KH_2PO_4) با غلظت mg/l ۱۰۰ در فلاسک‌های ۱۰۰ ml و وزن‌های مختلف رسوب از ۱ تا ۲ گرم رسوب استفاده شد.

۴.۲. سینتیک جذب فسفر توسط رسوبات

به منظور بررسی میزان جذب رسوبات با پیشروی زمان آزمایش‌های جذب سطحی در غلظت‌های مختلف انجام شد. برای آزمایش جذب فسفر ۰/۲ گرم رسوب به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول فسفر (KH_2PO_4) با غلظت ۲۳ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درون ظروف پلی‌اتیلن ریخته شد تا سوسپانسیون‌های تهیه شده درون شیکر با هم مخلوط

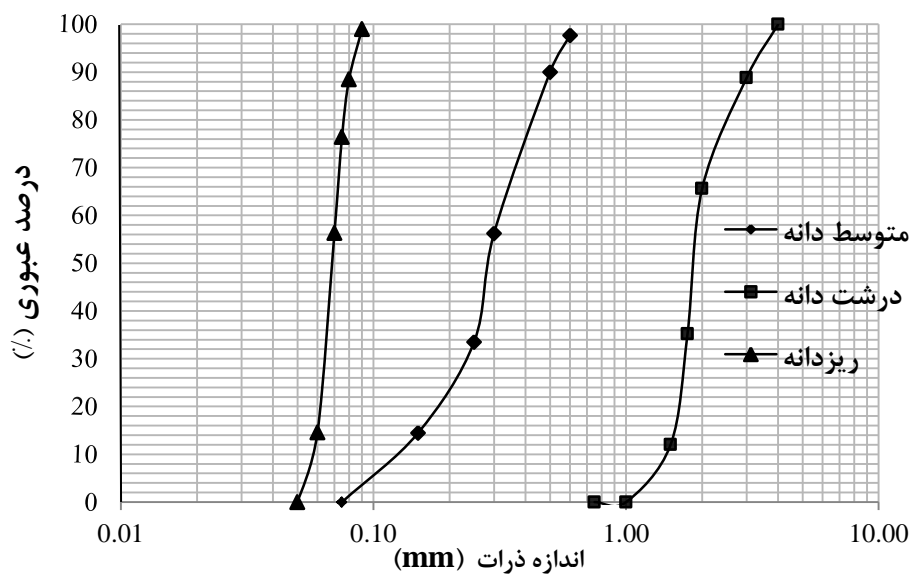
داده شد تا ذرات براساس اندازه قطر بزرگشان توسط الک‌های موجود بر دستگاه جدا شوند. در نمونه‌های ریزدانه دانه‌بندی به روش الک تر انجام شد. توزیع و تحلیل دانه‌بندی رسوبات جمع‌آوری شده در شکل (۲) و جدول (۱) نشان داده شده است. D_1 ذرات ۶۳ میکرون ($63\mu\text{m}$ < سیلت و رس)، D_2 (0.05 تا 0.1) ذرات ریز، D_3 (0.1 تا 0.6) ذرات متوسط و D_4 (1 تا 0.6) بیان‌کننده ذرات درشت است. با توجه به شکل سه گروه رسوبات دارای دانه‌بندی یکنواخت هستند.

و k_1 ثابت سرعت سیپتیک شبه مرتبه اول (min^{-1}) و k_2 ثابت سرعت سیپتیک شبه مرتبه دوم ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$) است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. دانه‌بندی رسوبات

اندازه ذرات رسوب در ایجاد فرسایش و انتقال رسوب و آلاینده‌های عاملی مهم محسوب می‌شود، بنابراین ارائه و تحلیل دانه‌بندی رسوبات ضروری است. نمونه‌های رسوب از عمق ۰-۱۵ سانتی‌متری برداشته شدند و پس از انتقال به آزمایشگاه و خشک‌کردن، مقدار ۱۰۰۰ گرم از هر نمونه رسوبی جدا شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه لرزان قرار



شکل ۲. منحنی دانه‌بندی نمونه‌های رسوبات

جدول ۱. نتایج تحلیل دانه‌بندی رسوبات

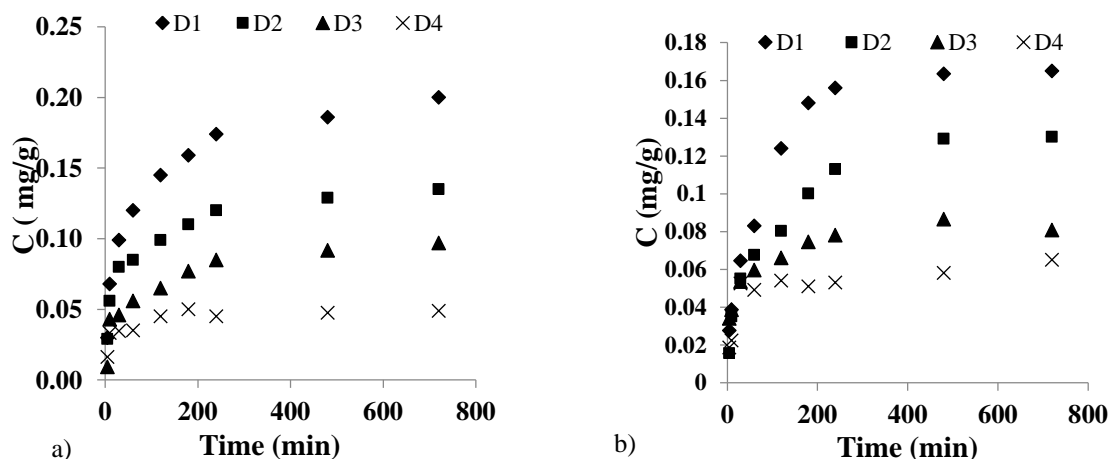
اندازه ذرات	D10	D30	D60	CU	CC
ریزدانه	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۹	۱/۲۹	۰/۰۱
متوسط دانه	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۷	۱/۴۲	۰/۰۳
درشت دانه	۰/۸	۱/۲	۱/۴	۱/۷۵	۲/۵۲

یک رابطه توانی وجود دارد و ذرات ریزدانه رسوب دارای سطح ویژه بزرگ تری نسبت به ذرات درشت دانه هستند که به جذب بیشتر فسفر می‌انجامد و همچنین با مطالعه Richardson و River در سال ۲۰۱۸ همخوانی دارد. با افزایش زمان منحنی جذب به صورت مستقیم شده و به تدریج مقدار جذب فسفر با کاهش جایگاه‌های فعال در دسترس به سمت کاهش یافتن گرایش می‌یابد که نشان دهنده وابسته به زمان بودن فرایند جذب است. سینتیک جذب در مرحله سریع که در دقایق اولیه رخ می‌دهد به دلیل دسترسی به تعداد معناداری جایگاه‌های فعال در سطح رسوبات در ابتدای فرایند جذب است (Dincer et al., 2006; Yaneva et al., 2007). فرایند سینتیک اطلاعات مفیدی در رابطه با مکانیسم جذب و انتقال محلول از فاز مایع به فاز جامد را بیان می‌کند (Guechi et al., 2013).

همچنین شکل ۳ تأثیر غلظت اولیه فسفر (C_0) را بر میزان جذب در مرحله تعادل (q_e) نشان می‌دهد که با افزایش C_0 مقدار q_e به طور غیرخطی افزایش می‌یابد و رسیدن به حالت تعادل در رسوبات با اندازه‌های مختلف با افزایش غلظت اولیه فسفر افزایش می‌یابد. نتایج این بخش با نتایج Li و همکاران (۲۰۱۶) و Huang و همکاران (۲۰۱۸) که نشان دادند غلظت تعادلی جذب فسفر با غلظت مواد مغذی یا غلظت اولیه آن‌ها رابطه مثبت معناداری دارد، همخوانی دارد.

۲.۳. ویژگی‌های جذب فسفر در رسوبات با اندازه‌های مختلف

انتقال و انتشار آلودگی‌ها در محیط آب بستگی به ویژگی‌های واکنش متقابل جذب و واجذب بین ذرات رسوب و آب دارد (Zhu et al., 2014). فرایند سینتیک جذب در ذرات با اندازه‌های مختلف در دو غلظت ۲۳ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به نتایج، تفاوت آشکار و مشخصی بین جذب فسفر در ذرات با اندازه‌های مختلف رسوب مشاهده می‌شود. فرایند جذب سطحی شامل سه مرحله است: مرحله اول (جذب سریع)، مرحله دوم (مرحله انتقالی) و مرحله سوم (تعادل). ارزیابی مقادیر جذب شده در طول زمان نشان می‌دهد که فرایند جذب سریع و بیشترین مقدار جذب در ۵ ساعت اولیه رخ می‌دهد و مقدار آن از ۰/۰۴ تا ۰/۰۲ mg/g در غلظت ۱۰۰ mg/l و از ۰/۱۶ تا ۰/۰۲۳ mg/g در غلظت ۲۳ mg/l متغیر است و با گذشت زمان ۷ ساعت به مرحله تعادل می‌رسد. میزان بسیار زیاد فضاهای خالی بر رسوب (جاذب) برای جذب فسفر در ابتدای فرایند جذب باعث جذب سریع در مراحل اولیه می‌شود. در مقایسه با ذرات بزرگ، ذرات D_1 یا ریزدانه با توجه به سطح ویژه بالایی که دارند مقدار بیشتری فسفر را جذب می‌کنند که توسط مطالعه Xiao و همکاران (۲۰۱۳) نیز نشان داده شد که بین اندازه ذرات و سطح ویژه آن‌ها



شکل ۳. فرایند جذب فسفر در ذرات رسوب با اندازه‌های مختلف با غلظت اولیه فسفر ۱۰۰ mg/l (a) و ۲۳ mg/l (b)

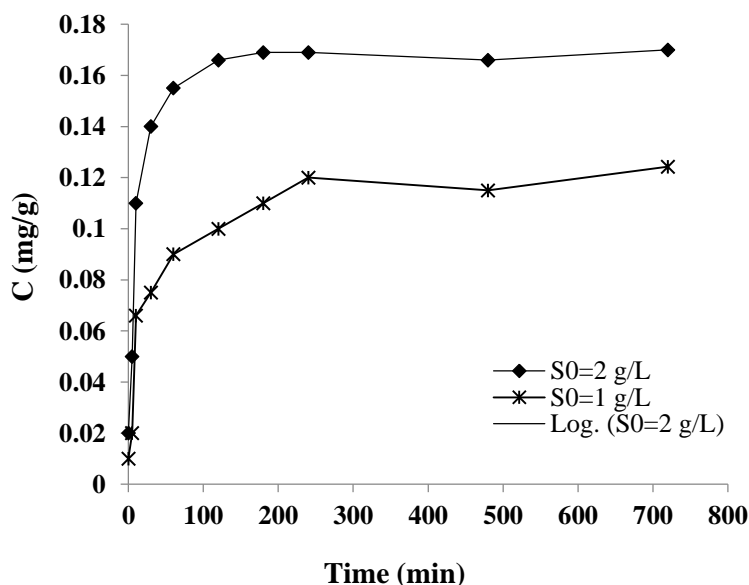
جدول ۲ نشان داده می‌شود که معادله شبه مرتبه دوم با توجه به ضریب تبیین (R^2) بالا (۰/۹۹) بین مقادیر محاسبه شده و اندازه‌گیری شده میزان فسفر جذب شده، برای توصیف ویژگی‌های جذب فسفر توسط رسوبات تطابق بهتری نسبت به معادله شبه مرتبه اول دارد. همچنین جدول ۲ نشان می‌دهد که ذرات با اندازه بزرگ‌تر (D_4) دارای مقادیر کمتر q_e (۰/۰۴۸) هستند که با رابطه معکوس بین اندازه ذرات و ظرفیت جذب ذرات همخوانی دارد.

نتایج حاصل از برازش داده‌های ثابت تعادل بر معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم در شکل ۶ نشان می‌دهد که روند جذب فسفر توسط رسوبات از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین در این نوع مدل سینتیکی مشخص شد که مقادیر ثابت تعادل حاصل از آزمایش‌ها با مقادیر ثابت تعادل محاسبه شده از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین $R^2 = 0.99$ اختلاف کمتری را نسبت به مقادیر به دست آمده از معادله سینتیکی شبه درجه اول از خود نشان می‌دهد.

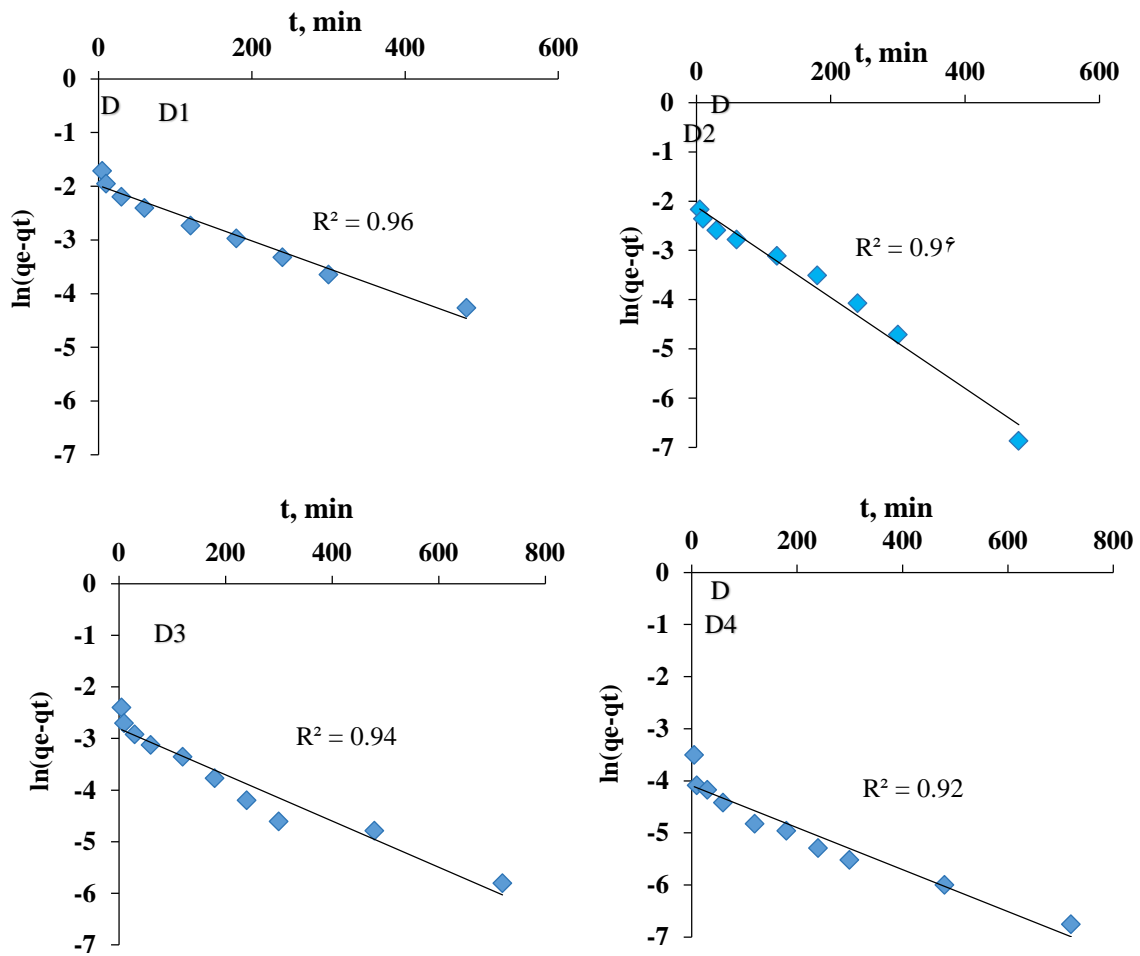
شکل ۴ تغییرات زمانی میزان جذب فسفر (P) در واحد جرم رسوبات با غلظت‌های مختلف رسوب (S_0) با غلظت اولیه P در آب (C_0) 100 mg/l را نشان می‌دهد. این آزمایش در دمای $21 \pm 2^\circ \text{C}$ و $\text{pH} = 6.5-7$ انجام شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد در غلظت ثابت جذب شوند، مقدار جذب P با افزایش غلظت رسوب از ۱ به ۲ گرم رسوب، افزایش می‌یابد و در این مطالعه تقریباً ۱/۵ برابر است. این ممکن است به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های فعال و سطح دسترسی بیشتر رسوبات به محلول فسفر باشد (Omari et al., 2019).

۳.۳. بررسی سینتیک جذب

شکل ۵ نشان دهنده برازش مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول بر داده‌های آزمایشگاهی است. با توجه به ضریب تبیین ($R^2 = 0.92-0.96$) و مقایسه مقادیر جذب محاسبه شده^۵ با مقادیر آزمایشگاهی جذب^۶ که بسیار باهم متفاوت هستند این مدل فرایند جذب فسفر را به خوبی توصیف نمی‌کند. مقادیر پارامترهای معادله‌های سینتیک جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در جدول ۲ بیان شده است.



شکل ۴. تغییرات جذب فسفر با غلظت فسفر 100 mg/L در رسوبات با غلظت مختلف (S_0)



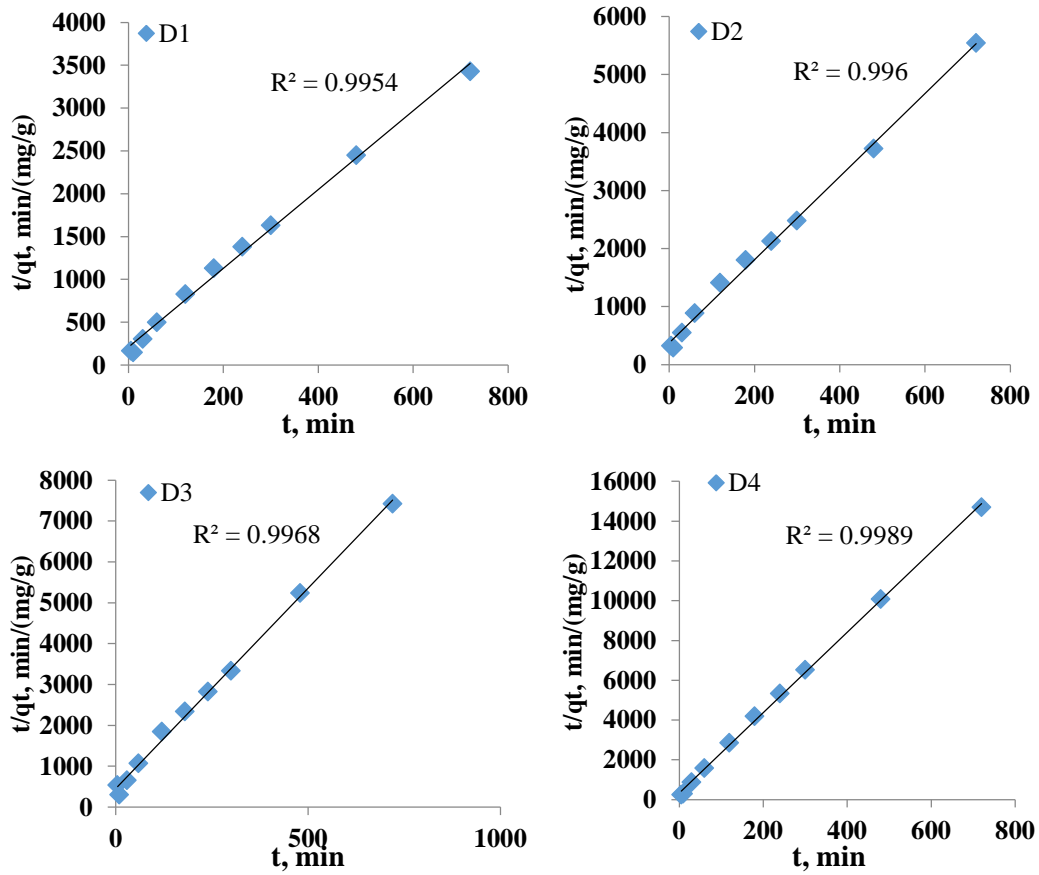
شکل ۵. برازش مدل سینتیک شبه مرتبه اول بر داده‌های آزمایشگاهی

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های مختلف سینتیک جذب برای رسوبات با اندازه‌های مختلف

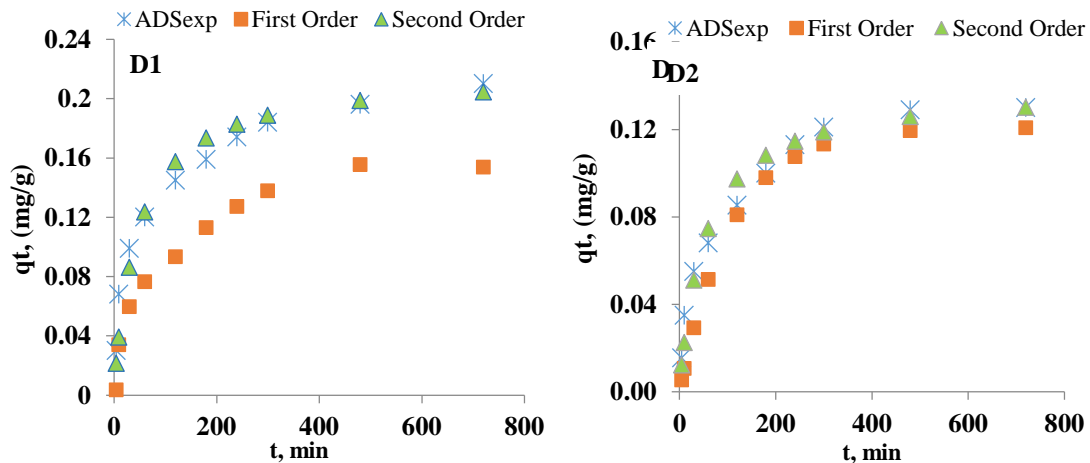
اندازه ذرات	معادله سینتیکی شبه درجه دوم			معادله سینتیکی شبه درجه اول			
	R^2	K_2	$q_{e,calc}$	R^2	K_1	$q_{e,calc}$	
D1	۰/۹۹	۰/۱۰۰	۰/۲	۰/۹۶	۰/۰۵۲	۰/۱۵	۰/۲۱
D2	۰/۹۹	۰/۱۳۷	۰/۱۳	۰/۹۷	۰/۰۹۲	۰/۱۲	۰/۱۳
D3	۰/۹۹	۰/۲۱۲	۰/۱	۰/۹۴	۰/۰۵۱	۰/۰۶	۰/۱
D4	۰/۹۹	۰/۱۲۴	۰/۰۴۸	۰/۹۲	۰/۰۴۰	۰/۰۲	۰/۰۵

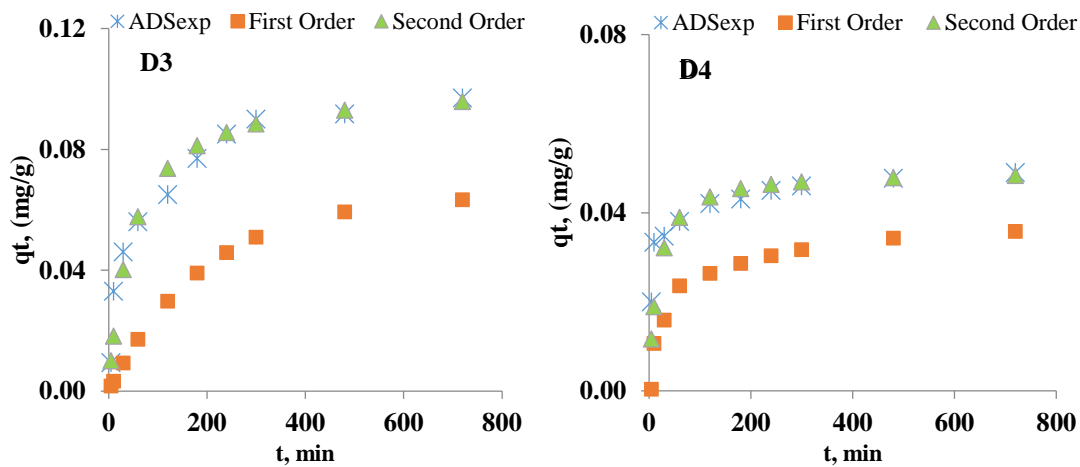
با ضریب تبیین ۰/۹۹ به خوبی نشان داده است. Sen Gupta و Bhattacharaya (۲۰۱۱)، Azzouz و همکاران (۲۰۱۲)، Li و همکاران (۲۰۱۸) و Omari و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعات خود نشان دادند که معادله شبه مرتبه دوم به خوبی سینتیک جذب فسفر را نشان می دهد که با نتایج این بخش همخوانی دارد.

شکل ۷ منحنی تغییرات q_t نسبت به زمان (t) و تطابق آن با معادله های شبه مرتبه یک و شبه مرتبه دو برای سه گروه دانه بندی نشان می دهد. با توجه به شکل دیده می شود که مقدار فسفر جذب شده تحت تأثیر اندازه ذرات رسوب است و ذرات ریز دانه دارای جذب بیشتر فسفر به واسطه سطح ویژه بیشتری که دارند هستند. با توجه به شکل ۷ مدل شبه مرتبه دوم فرایند جذب فسفر در مرحله تعادل را



شکل ۷. برازش مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده های آزمایشگاهی





شکل ۷. مقادیر مشاهداتی فسفر جذب شده توسط رسوبات با اندازه‌های مختلف و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

و در نتیجه مقدار فسفر جذب شده افزایش می‌یابد که به افزایش ظرفیت جذب فسفر می‌انجامد. نتایج حاصل از برازش داده‌های جذب در زمان تعادل با مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم نشان داد که سینتیک جذب فسفر از معادله شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. بنابراین رسوبات ریزدانه نقش مهمی در جذب و انتقال آلاینده‌ها به منابع آبی دارند و به دلیل ظرفیت جذب بالای فسفر توسط رسوبات ریزدانه در مقایسه با رسوبات درشت دانه، برنامه‌ریزی برای مدیریت آن‌ها نقش مهمی در کنترل غلظت فسفات و وضعیت تروفیک منابع آبی دارد.

یادداشت‌ها

1. eutrophication
2. quasi-first-order
3. quasi-second-order
4. time-dependent
5. calculated (calc) qe
6. experimental (exp) qe

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش روند جذب فسفر توسط رسوبات با اندازه‌های مختلف و سینتیک جذب آن توسط مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد. نتایج نشان داد که جذب فسفر توسط رسوبات رودخانه‌ای در سه مرحله رخ می‌دهد که شامل مرحله اولیه سریع، مرحله دوم آهسته و مرحله سوم تعادل است و ذرات با اندازه‌های مختلف دارای ظرفیت جذب فسفر متفاوتی می‌باشند. اندازه ذرات رسوب و غلظت اولیه آلودگی تأثیر بسیار زیادی بر میزان جذب فسفر توسط رسوبات دارند، به طوری که با افزایش اندازه ذرات میزان جذب توسط رسوبات کاهش می‌یابد و افزایش غلظت اولیه فسفر، نسبت آنیون موجود در محلول به جاذب افزایش می‌یابد و مکان‌های جذبی فعال روی سطح جاذب توسط مقدار زیادی جذب‌شونده احاطه می‌شوند و به افزایش ظرفیت جذب توسط رسوبات می‌انجامد. همچنین ارتباط نزدیکی بین حداکثر ظرفیت جذب فسفر با غلظت رسوب (جاذب) وجود دارد و افزایش مقدار جاذب، سطح تحت استفاده برای عمل جذب

منابع

- خادم‌پور، ف. و سیاری، ن. ۱۳۹۷. مطالعه وضعیت کیفی آب رودخانه سردآبرود مازندران با استفاده از شاخص کیفیت آب. اکوهیدرولوژی، ۵(۱): ۴۹-۵۸.

واعظى، ع.ر.، كرباسى، ر.، ولى خانى سامانى، ع.، حيدرى، م. فخرابى، و. و رحمتى، ع.ر. ۱۳۹۳. پهنه بندى توزيع و منشأ هيدروكربن هاى نفتى كل و آلاينده هاى فلزى در رسوبات درياچه خور ماهشهر، خليج فارس. علوم و تكنولوژى محيط زيست، ۱۶(۹۳): ۱-۱۹.

Azzouz, S., Meribout, R. and Boukhalfa, C. 2012. Characterization of Phosphate Adsorption on Sediments. J. Procedia Engineering, 33 (2): 285 – 292.

Chien, S. H. and Clayton, W. R. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. J. Soil Science Society of America, 44(2): 265-268.

Dincer, A., Gunes, Y. and Karakaya, B. 2007. Coal-based bottomash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. J. Hazardous Materials, 141(3): 529–535.

Eder, A., Strauss, P., Krueger, T. and Quinton, J. N. 2010. Comparative Calculation of Suspended sediment loads with respect to hysteresis effects (in the Petzenkichen catchment, Austria), J. Hydro, 389: 168–176.

Fytianos, K. and Kotzakioti. A. 2005. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece. J. Environmental Monitoring and Assessment, 100 (1–3): 191–200.

Guechi, E. K. and Enlevement, D. 2013. Colorants `a Partir de Solutions aqueuses par des Mat´eriaux sorbants Non Conventionnels et `a Faible Coˆut, Universit´e Badji Mokhtar. J. Annaba Algeria, 20: 53-74.

Ho, Y.S. 2004. Selection of optimum sorption isotherm, Letters to the Editor, Carbon, 42: 2113–2130.

Horowitz, A.J. and Elrick, K.A. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. J. Applied GeoChemistry, 2: 437-451.

House, W.A. and Denison, F.H. 1995. Exchange of inorganic phosphate between river waters and bed sediments. J. Environ Sci Techno; 36(20):4295–301.

Huang, W., Xing Chen, X., Kun Wang, K. and Xia Jiang, X. 2018. Seasonal characteristics of phosphorus sorption by sediments from plain lakes with different trophic statuses. Soc Open Sci. 5(8): 172-183.

Zhu, H. W., Wang, D. Z., Cheng, P. D., Heng, D. 2014. Dynamic release process of pollutants during suspended sediment transport in aquatic system. J. Applied Mathematics and Mechanics, 35(11): 1411–1420

He, Y., Xu, Z., Chen, C., Burton, J., Ma, Q., Ge, Y. and Xu, J. 2008. Using light fraction and macroaggregate associated organic matters as early indicators for management-induced changes in soil chemical and biological properties in adjacent native and plantation forests of subtropical Australia. J. Geoderma. 147 (3): 116-125.

Khorasani, N. 1997. Environmental study and management of water resources of Tehran Province, Volume 1: Investigating the Environmental Management of Water Resources of Karaj River, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, 234.

Lagergern, S., and Sven, k. 1898. Comment on “Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas, J. Colloid and Interface Science (276): 255–258

Li, M., Whelan, M.J., Wang, G.Q. and White, S.M. 2013. Phosphorus sorption and buffering mechanisms in suspended sediments from the Yangtze Estuary and Hangzhou Bay, China. J. Bio geosciences, 10 (5): 3341–3348.

Li, Zh., Tang, H., Xiao, Y., Zhao, H., Li, Q. and Ji, F. 2016. Factors influencing phosphorus adsorption onto sediment in a dynamic environment. J. Hydro-environment Research 10: 1–11.

Meng, J., Yao, Q. and Yua, Zh. 2014. Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size. J. Ecological Engineering, 70: 140–145.

Omari, H., Dehbi, A., Lammini, A. and Abdallaoui, A. 2019. Study of the Phosphorus Adsorption on the Sediments. J. Chemistry, 40: 1-10.

Onyango, M. S., Masukume, M., Ochieng, A. and Otieno, F. 2010. Functionalized natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. J. Water SA.36 (5): 655-662.

River, M., and Richardson, C. R. 2018. Particle size distribution predicts particulate phosphorus removal. J. Ambio; 47(1): 124–133.

Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K. and Malik, A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments a tributary of the Ganges. J. Hydrology 312: 14-27.

- Shamrukh, M. and Adel-Wahab, A. 2011. Water Pollution and Riverbank Filtration for Water Supply along River Nile, Egypt. *Environmental Security*, 2: 220-243.
- Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K. G. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 162(1-2):39-58.
- United States Environmental Protection Agency Region. 2000. Sediment Screening Values. Environmental Response Team, Edison, NJ, EPA 540-R-97-006.
- Xiao, Y., Zhu, X. L., Cheng, H., Li, K. J., Lu, Q. and Liang, D.F. 2013. Characteristics of phosphorus adsorption by sediment mineral matrices with different particle sizes. *J. Water Science and Engineering*, 6(3): 262-271.
- Xiao, Y., Cheng, H.K., Wei-wei Yu, W.W. and Li, Zh. 2016. Effects of water flow on the uptake of phosphorus by sediments: An experimental investigation. *J. Hydrodynamics*, 28(2): 329-332.
- Yaneva, Z. and Koumanova, B. 2006. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonites from aqueous solutions. *J. Colloid and Interface Science*, 293(2): 303–311.