

Investigating the removal of toxic pollutants (diazinon and Phosalone) with use of the clay soils

Maryam Ahankoub^{1*}

¹. Department of Geology, Payam Noor University, Tehran, Iran.

*Email Address: m.ahankoub@pnu.ac.ir

Article Info	ABSTRACT
Article Type: Research Paper	<p>The effort to reduce the risks and threats against humans and the environment has led to research and research to find new materials and use them in soil and water purification, and clay minerals can be introduced as an effective example of such materials. Many researchers have studied the absorption of organic pollutants and the permeability of liners containing clay minerals. Among the pollutants, organophosphates are one of the most widely used and toxic compounds that are used as pesticides to protect agricultural products in today's world. These toxic compounds easily enter the human food chain and pose serious risks to the health of animals and humans or people who are exposed to low concentrations create. Pollutant removal is a process by which pollutants are removed by suitable absorbents and reduced to a harmless or less toxic state for human health or the environment or less toxic compounds for cleaning polluted environments. Studies show that clay soils have a high ability to absorb toxins. During the research, clay minerals were tested in a set consisting of sand, bentonite, Montmorillonite and kaolinite to remove Phosalone and diazinon toxins. Samples impregnated with studied poisons were collected during the period of one day, one week, two weeks, three weeks, and four weeks and then analysis was done using HPLC device. The analysis data of the device indicates the absorption of Phosalone and diazinon toxic pollutants in a significant amount (with a removal efficiency of 42.5%). Also, studies show that bentonite has a higher absorbency in removing toxic pollutants (by 58.3%) compared to other clay minerals. The results of the data show that the use of clay soils can play a significant role in removing environmental pollutants, including organophosphorus insecticides, including sewage and soil.</p>
Article History:	
Received Date: 2023/11/08	
Revised Date: 2023/12/10	
Accepted Date: 2024/05/05	
Published Date: 2025/07/21	
Keywords: Clay, pollutant, toxins, diazinon, Phosalone.	

Cite this article: Maryam Ahankoub (2025). Investigating the removal of toxic pollutants (diazinon and Phosalone) with use of the clay soils, Journal of Environmental Sciences Studies, 10 (2), Pages 10038- 10048.

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

According to the definition of the American Society of Materials and Testing, clay refers to agglomerated natural minerals including hydrous aluminum phyllosilicates, which acquire plastic properties by adding enough moisture and become rigid upon drying. In the classification of soils, clay is placed in the fine-grained group. Clay particles are usually defined as smaller than 0.002 mm in size. But sometimes particles with a size of 0.002 to 0.005 mm may also be defined as clay. In soil mechanics, clays are said to be particles that, if mixed with a limited amount of water, exhibit pasty properties. Pasty is the property of putty in the form of clay mixed with water. The types of clay are: 1- Sedimentary clay: 2- Pellet clay: 3- Red clay, 4- Calcareous clay, 5- Refractory clays. Clay minerals is used in the following cases: plant breeding, building and construction, in the ceramic industry, in pottery and handicrafts, in medicine, in the paper industry, Construction of underground facilities, mining, geology and so on have many applications. One of the important properties of clay is its ability to absorb and interact with metal ions in the surrounding environment, for this reason this soil has an important place in the list of natural absorbents and can be used to separate heavy metal ions and organic compounds from water. He used an industry that is considered one of the most important challenges of modern civilization. In this study, the removal of diazinon and Phosalone toxic pollutants has been investigated using three types of selected clay: kaolinite, Montmorillonite and bentonite.

Materials and methods

After preparing valid documents about soil and clay minerals, 3 clay samples with different types of minerals such as Montmorillonite, kaolinite and bentonite were prepared. Then sterile pilots were prepared from each of the soils in three containers to be tested at pH 7 and temperature 25 degrees Celsius. The selected poisons in this research are diazinon and Phosalone insecticides. The following substances were added to the samples in two stages. Then, in 5 steps, after one day, one week, two weeks, three weeks and four weeks, samples were taken to measure the parameters with HPLC. Finally, the device analysis data were processed and interpreted with SPSS software.

Results and discussion

Preparation of HPLC sample to examine the removal of toxins in different containers, 50 mg of mixed soil was sampled from each container and dried. After grinding the soil, it was mixed with 2 ml of acetonitrile and to extract the toxins, this mixture was placed in an ultrasonic device for 10 minutes. Finally, the samples were centrifuged at 2000 rpm for 10 minutes, and the excess material was filtered using a membrane filter. 20 microliters of each sample was injected into the HPLC device. 3-3- Instrumental analysis data In the present study, the standard solutions used in HPLC analysis to measure diazinon and Phosalone had concentrations of 100, 50, 25, 12.5, and 25.ng per microliter respectively. The calibration curves of diazinon and Phosalone poisons were made with correlation coefficients of 0.99954, 0.99994, and 0.99958, respectively. The HPLC mobile phase contained 80% acetonitrile and 20% H₂O with a flow rate of 1 ml/min and a wavelength of 240 nm.

Conclusion

The effort to reduce the risks and threats against humans and the environment has led to research and research to find new materials and use them in soil and water purification, and clay minerals and organic clay can be introduced as efficient examples of such materials. Many researchers have studied the amount of absorption of organic pollutants and the amount of permeability of liners containing clay minerals and organic friendly clays. During the research, clay minerals were tested in a set consisting of sand, bentonite, Montmorillonite and kaolinite. Absorption of Phosalone and diazinon toxic pollutants increases significantly (with 42.5% removal efficiency). Also, studies show that compared to other clay minerals, bentonite has a high absorption ability in removing toxic pollutants.



بررسی حذف آلاینده‌های سموم (دیازینون و فوزالون) به کمک بستر خاکهای رسی

مریم آهنکوب^{*۱}

^{*۱}-گروه زمین‌شناسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

^{*}ایمیل نویسنده مسئول: m.ahankoub@pnu.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله علمی پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۷</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۹/۱۹</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۶</p> <p>تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۴/۳۰</p> <p>کلید واژه ها: خاک رس، آلاینده، سموم، دیازینون، فوزالون.</p>	<p>تلاش برای کاهش خطرات و تهدیدات علیه انسان و محیط زیست باعث پژوهش و تحقیق جهت یافتن مصالح جدید و به کار بردن آنها در پالایش خاک و آب گردیده است که میتوان کانی‌های رسی را نمونه کارآمدی از این گونه مصالح معرفی نمود. محققان بسیاری میزان جذب آلاینده‌های آلی و میزان نفوذپذیری، لاینرهای حاوی کانی‌های رسی را مورد بررسی قرار داده‌اند. در بین آلاینده‌ها سموم ارگانوفسفات از پرمصرف‌ترین و سمی‌ترین ترکیباتی هستند که به عنوان آفت کش برای حفاظت از محصولات کشاورزی در دنیای امروزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات سمی به آسانی وارد زنجیره غذایی انسان شده و خطرات جدی برای سلامتی جانوران و یا افرادی که حتی در معرض غلظت‌های کم هستند ایجاد می‌کنند. حذف آلاینده‌ها، فرآیندی است که به وسیله‌ی آن آلاینده‌ها توسط جاذب‌های مناسب حذف شده و به یک حالت بی‌ضرر یا سمیت کمتر برای سلامتی انسان یا محیط زیست یا ترکیباتی با سمیت کمتر برای تمیز کردن محیط‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته‌است. مطالعات نشان می‌دهد خاک‌های رسی توانایی بالای در جذب سموم داشته‌اند. طی پژوهش انجام‌شده کانی‌های رسی در مجموعه‌ای متشکل از ماسه، بنتونیت، مونت‌موریونیت و کائولینیت برای حذف سموم فوزالون و دیازینون آزمایش قرار گرفتند. برداشت نمونه‌های آغشته به سموم مورد مطالعه در طی دوره زمانی یک روز، یک هفته، دو هفته، سه هفته، و چهار هفته و سپس آنالیز با استفاده از دستگاه HPLC انجام گرفت. داده‌های آنالیز دستگاهی دال بر جذب آلاینده‌های سمی فوزالون و دیازینون به مقدار قابل توجهی (با بازده حذف ۴۲/۵٪) می‌باشد. همچنین بررسیها نشان می‌دهد بنتونیت در مقایسه با سایر کانی‌های رسی دارای قابلیت جذب بالاتری در حذف آلاینده‌های سمی (به میزان ۵۸/۳٪) دارد. نتایج داده‌ها نشان می‌دهد که استفاده از خاکهای رسی می‌تواند نقش بسزای در حذف آلاینده‌های محیط زیستی از جمله حشره‌کش‌های ارگانوفسفره از جمله پساب و خاک داشته‌باشند.</p>

رس طبق تعریف انجمن مواد و آزمون آمریکا به کانی‌های طبیعی آگلومره شده شامل فیلوسیلیکات آلومینیوم آبدار گفته می‌شود که با افزودن رطوبت کافی ویژگی‌های پلاستیک پیدا می‌کنند و با خشک شدن صلب می‌شوند. در طبقه‌بندی خاک‌ها، رس در گروه ریزدانه قرار می‌گیرد. ذرات رس معمولاً با اندازه کوچک‌تر از 0.002 میلی‌متر تعریف می‌شوند. اما گاهی مواقع ممکن است ذراتی با اندازه 0.002 تا 0.005 میلی‌متر نیز رس تعریف شوند. رس‌ها در مکانیک خاک به ذراتی گفته می‌شود که اگر با مقدار محدودی آب مخلوط شوند، خاصیت خمیری از خود نشان می‌دهند. خمیری بودن، خاصیت بتونه شکلی است که رس مخلوط با آب از خود نشان می‌دهد. انواع خاک رس عبارتند از ۱- خاک رس رسوبی، ۲- خاک رس گلوله‌ای ۳- خاک رس قرمز، ۴- خاک رس آهکی، ۵- خاک رس‌های دیرگداز خاک رس هنگامی که به مقدار معین با آب مخلوط شود قابلیت شکل‌پذیری پیدا می‌کند که در بین مواد معدنی طبیعی، خاک رس تنها ماده‌ای است که این خاصیت را دارد. این خاصیت به کوچک بودن ذرات موجود در گل رس برمی‌گردد که پس از ترکیب با آب حالت لغزش‌پذیری آن باعث این قابلیت می‌شود. عدسی بودن ذرات خاک رس سهم بسزایی در این خاصیت دارد. به طور کلی از خاک رس در موارد زیر استفاده می‌شود: پرورش گیاه، ساختمان و ساخت و ساز، در صنعت سرامیک سازی، در سفال‌گری و صنایع دستی، در پزشکی، در صنایع کاغذسازی گرفته، ساخت تاسیسات زیرزمینی، معادن، زمین‌شناسی و غیره کاربردهای فراوانی دارند گل حفاری در کارهای اکتشاف نفت شامل مخلوط خاک رس بوده که به عنوان سیالات حفاری نفت و گاز، انتقال مواد حفر شده در سیستم‌های حفاری به سطح زمین و همچنین چرب کردن و خنک کردن ابزار برش و مته‌ها استفاده می‌شود. علاوه بر این خاک رس با بتون تازه ریخته‌شده یک مانع ضد آب می‌سازد که در ساخت و ساز تاسیسات زیرزمینی، سیستم‌های فاضلاب، تانکرهای آب، انبارهای هسته‌ای و دیگر انبارهای ذخیره زیاده‌ها و غیره به کار می‌رود. از خاک رس به طور گسترده در صنعت فولادسازی و همچنین به عنوان اتصال دهنده در ساخت گلوله‌های سنگ آهن استفاده می‌شود. رس‌ها در رنگ‌های متنوعی وجود دارد. طیف رنگی این نوع خاک‌ها از سفید تا رنگ مایل به خاکستری و از قهوه‌ای تا نارنجی پیرنگ مایل به قرمز وجود دارد. وجود ناخالصی‌ها در رس‌ها باعث این طیف رنگی می‌شود یکی از خواص مهم خاک رس جذب و توانایی تعامل آن با یون‌های فلزی محیط اطراف است، به همین دلیل این خاک در لیست جاذب‌های طبیعی جایگاه مهمی دارد و می‌توان از آن برای جدا کردن یون‌های فلزات سنگین و ترکیبات آلی از آب صنعتی استفاده کرد که یکی از مهم‌ترین چالش‌های تمدن مدرن محسوب می‌شود. خاک رس در حفاظت از محیط زیست نیز نقش دارد و از آن به عنوان ماده جاذب در صنایع غذایی و شفاف‌سازی برخی نوشیدنی‌ها استفاده می‌شود. اولین مرجع مکتوب شناخته شده برای استفاده از خاک رس به رم، ۶۰ سال قبل از میلاد برمی‌گردد. ارسطو به استفاده از رس برای درمان بیماری‌ها اشاره کرده‌است. پذیرا در سال ۱۳۹۴ به بررسی حذف فاضلابهای مقواسازی با استفاده از خاک رس پرداخته است. وی اذعان داشت با استفاده از فرآیند انعقاد با خاک رس، می‌توان فاضلاب مقواسازی را پیش تصفیه نمود، به گونه‌ای که با استفاده از این ماده می‌توان با صرف هزینه کمتر نسبت به سایر مواد منعقد کننده متعارف، بهبود نسبی کیفیت فاضلاب را جهت ورود به تصفیه بیولوژیکی فراهم نمود. نسبت COD/BOD5 فاضلاب بعد از تصفیه با خاک رس از $4/5$ تا حدود ۳ تقلیل یافته‌است. مهرآوران و اسمعیلی (۱۳۹۳) به مطالعه حذف فاکتورهای بیماری‌زا در آبهای زیرزمینی با استفاده از خاک رس پرداخته‌است. در مطالعه ویروانگود و همکاران در سال ۲۰۰۲، استفاده از خاک رس به عنوان منعقد کننده جهت افزایش کیفیت پساب خروجی از واحد لجن فعال تصفه خانه مورد بررسی قرار گرفت. میزان خاک رس در حد ۹۰ گرم در لیتر و $pH=8$ به عنوان دوز و pH بهینه انتخاب شد و راندمان حذف COD، ۷۵٪ گزارش شد. با توجه به افزایش روزافزون مصرف کودهای طبیعی و شیمیایی در صنایع کشاورزی، بررسی کاهش کیفیت آب سطحی و زیرزمینی شده و نقش خاک در جذب و حذف این آلاینده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌است. همچنین روش جذب سطحی به کمک خاک رس اصلاح شده به عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی جهت حذف فلوراید از منابع آبی باشد. همچنین آهنکوب و همکاران (۱۴۰۳) به بررسی حذف سموم پایرن و فناترن توسط بیوراكتور باکتری مهندسی شده پرداخته‌اند. علاوه بر این ذوالفقاری (۱۴۰۳) به بررسی حذف ترکیبات فنلی با استفاده از کربن نانومتخلخل پرداخته است. در این مطالعه، در راستای توسعه تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، به بررسی میزان بازدهی حذف جیوه از خاک آلوده مصنوعی با این روش در حضور کاتولیت های آب مقطر، 0.1 مولار EDTA-Na، $1/0$ مولار KI و 0.4 مولار KI پرداخته شده است. همچنین با استفاده از خاک رس طبیعی سپیولیت و نمک‌های نترات فلزات آهن، روی و نیکل با روشی ساده و سریع سنتز برای حذف رنگ صنعتی بکار گرفته شد. کیایی و همکاران، ۱۳۸۴ در طی مطالعاتی به بررسی حذف جیوه از خاک رس آلوده به روش احیای خاک‌های آلوده با استفاده از میدان الکتریکی، الکتروکیتیک پرداختند. با توجه به اهمیت حذف حشره‌کشهاو سموم در طبیعت و اثرات مخرب آنها، در این مطالعه به بررسی حذف آلاینده‌های سمی دیازینون و فوزالون با استفاده از سه تیپ خاکرس انتخابی کائولینیت، مونتورونیت و بنتونیت پرداخته شده‌است.

۲- روش انجام تحقیق

به منظور نیل به اهداف این طرح و در راستای اجرای هرچه دقیق‌تر مراحل مختلف آن طی یک برنامه زمان‌بندی ابتدا به بررسی‌های ویژگی‌های خاک‌های رسی پرداخته شد. پس از تهیه مستندات معتبر در خصوص خاک و کانی‌های رسی ۳ نمونه خاک رس با تیپ متفاوت کانی‌های از جمله مونت‌موریونیت، کائولینیت و بنتونیت تهیه شد. سپس پایلوت‌های استریل از هر کدام از خاک‌ها در سه ظرف تهیه شد تا در PH 7 و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شوند. سموم انتخابی در این پژوهش، حشره‌کش‌های دیازینون و فوزالون هستند. در دو مرحله به نمونه‌ها مواد الاینده اضافه شد. سپس در ۵ مرحله پس از گذشت یک روز، یک هفته، دو هفته، سه هفته و چهار هفته از مدتی از نمونه‌ها برداشت شد تا با دستگاه HPLC الاینده‌ها اندازه‌گیری شود. نهایتاً داده‌های آنالیز دستگاهی با نرم افزار SPSS پردازش و مورد تفسیر قرار گرفتند.

۳- بحث

ذخایر رس در ایران با تکیه بر مطالعات کانی‌شناسی آنها به هفت رده تقسیم شده‌اند:

- الف) ذخایر رسی وابسته به خانواده کائولینیت مانند ذخایر معدنی کاتولن و نسوز.
- ب) ذخایر رسی وابسته به خانواده پیروفیلیت مانند ذخایر نسوز پیروفیلیتی.
- پ) ذخایر رسی وابسته به خانواده اسمکتیت مانند ذخایر بنتونیتی.
- ت) ذخایر رسی وابسته به خانواده میکاها مانند ذخایر ایلیتی و سریسیتی.
- ث) ذخایر رسی وابسته به خانواده کلریت.
- ج) ذخایر رسی وابسته به خانواده ورمیکولیت.
- ح) ذخایر رسی وابسته به خانواده سپیولیت و پالیگورسکیت.

هر کدام از رده‌های فوق براساس کانی غالب طبقه‌بندی شده‌اند. با این حال ممکن است در هر یک از ذخایر مذکور یک یا چند کانی رسی دیگر نیز حضور داشته باشند. بطور مثال معمولاً در ذخایر کائولینیتی (کاتولن) کانی‌های رسی نظیر ایلیت، سریسیت و حتی گاه مونت‌موریونیت و پیروفیلیت یافت می‌شوند با تلفیق مطالعات کانی‌شناسی و زمین‌شناسی و نیز با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی شش تیپ ژنتیکی شناسائی شده‌اند: الف: ذخایر رسی هیدروترمال، ب: ذخایر رسی هوازده، ج: ذخایر رسی باقیمانده، د: ذخایر رسی رسوبی، ه: ذخایر رسی هالمرولیزی، و: ذخایر رسی دگرگونی. مهمترین ذخایر رسی در ایران عبارتند از استان‌های فارس، یزد، مرکزی و همدان قرار گرفته‌اند. کانی‌های رسی با استفاده از روشهای متفاوتی از جمله (۱) پراش پرتو ایکس (XRD ، ۲) طیف سنجی فلورسانس، (۳) اشعه ایکس (XRF ، ۴) میکروسکوپ الکترونی (SE ، ۵) اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی CEC قابل شناسایی هستند. عدم وجود فرمول شیمیایی ثابت برای کانیهای رسی، شناسایی آنها را صرفاً از طریق داده‌های پتروفیزیکی بسیار دشوار می‌کند. روشهای آزمایشگاهی نیز با توجه به زمانبر بودن و هزینه‌های زیاد این آزمایشها و دسترسی دشوار به نمونه برای آزمایشها، همیشه قابل انجام نیستند. با این وجود از بین روشهای تشخیص کانیهای رسی روش پراش پرتو ایکس به همراه روش طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس با دقت بهتری نسبت به سایر روشها توانایی شناسایی کانیهای رسی را دارند. همچنین روش میکروسکوپ الکترونی نیز در تعیین نحوه توزیع کانیهای رسی در سازند و تشخیص کیفی آنها بسیار کارآمد است. کانیهای رسی بر اساس شرایط رسوبگذاریشان به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند. آلوزنیک و اتوزنیک. همچنین این گروه از کانیهای به ۵ گروه کائولینیت، اسمکتیت، ایلیت، کلریت و سپیولیت تقسیم می‌شوند (جدول ۱).

جدول ۱. انواع گروه‌های کانی‌های رسی

گروه سیونیت	گروه کلریت	گروه ایلیت	گروه اسمکتیت	گروه کائولینیت
سیپولیت	کلریت	ایلیت	مونتموریونیت	کائولینیت
بالیگورسکیت	شاموزیت	گلوکونیت	نونترونیت	دیکیت
	نیمیت		ساپولیت	هالوزیت
	کلینوکلر		اسمکتیت	ناکریت
	پنتیت		بایدلیت	
	آمزیت		پیروفیلیت	
	دلست		ورمیکولیت	
	دافنیت		تالک	
	تورینجیت		ساتوکونیت	
	سودونیت		ساپونیت	
	ریبدولیت		بنتونیت	
	گونبریت			
	ادینیت			

مونتموریلونیت دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی و ساختار لایه‌ای ۱:۲ دارد و به راحتی $+Na$ و کاتیونهای دیگر را جذب میکند و به شدت متورم و پخش می‌شوند. مونتموریلونیت محصول شرایط آبشویی متوسط و هوازدگی است که در خاکهای معتدل با زهکشی خوب و PH خنثی و در خاکهای منطقه‌ی خشک که کمی قلیایی هستند، فراوان یافت می‌شود. کائولینیت دارای دامنه‌ی اندازه‌ی کریستال ۵ تا ۲۰ میکرومتر بوده و اغلب از انحلال کانیهای سیلیکاته‌ی آلومینیوم‌دار طی دیاژنز در ماسه‌سنگها به وجود می‌آیند. این کانی دارای ظرفیت تبادل کاتیونی پایینی بوده و ساختار لایه‌ای ۱:۱ دارند و غیرمتورم شونده هستند اما به راحتی می‌توانند پراکنده و جابه جا شوند. اغلب به شکل صفحات شش وجهی یا کتابی شکل دیده می‌شوند و عملکرد آنها به صورت پرکنندگی فضاهای خالی اولیه و ثانویه می‌باشد. سموم ارگانوفسفات از پرمصرف‌ترین و سمی‌ترین ترکیباتی هستند که به عنوان آفت‌کش برای حفاظت از محصولات کشاورزی در دنیای امروزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات بسیار سمی بوده و به آسانی وارد محیط زیست می‌شوند.

جدول ۲. مشخصات خاک مورد استفاده در آزمایش

Initial characteristics of soil for Pilot	
Gravel (%)	0
Sand (%)	0
Silt (%)	5
Clay (%)	93
Moisture (%)	30
pH	6.9

Organic carbon (%)	1.25
Bulk density (g/ml)	0.8
Uniformity coefficient (Uc)	5.2
Coefficient of curvature (Cc)	0.52
Effective size (mm)	0.0625
Type of soil *	C
*C: Clay, poorly graded clay mixture	

ابتدا کلیه تجهیزات و ظروف مورد استفاده در این آزمایش اتوکلاو شدند. سپس به هر ظرف ۳۰۰ گرم ماسه دانه متوسط و ۱۰۰ خاک رس اضافه شد. ۱ گرم دیازینون و فوزالون در ۴۰۰ میلی لیتر استونیتریل حل شد و ۵۰ میلی لیتر از این محلول به هر ظرف اضافه شد. ظروف را در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نگهداری شد تا حلال تبخیر شود. سپس در محیط‌های جداگانه در یک بستر ماسه و خاک‌های بنتونیت، کائولینیت و مونتموریونیت استفاده شد. این محیط‌ها برای PH 7 مورد آزمایش قرار گرفت. نهایتاً مجموعاً ۶ محیط تهیه شد. پس از آن به هر کدام از بستر ماسه دانه‌ریز مجموعه سم همراه با آب اضافه شد. سپس بعد از گذر زمانی متفاوت از یک روز تا یک ماه نمونه برداری و سپس اندازه‌گیری انجام گرفته شد. در جدول ۲ نمونه خاک‌ها مورد استفاده، آورده شده است. سپس نمونه‌های برداشت شده توسط دستگاه HPLC اندازه‌گیری شد.

جدول ۲. گروه‌بندی انواع خاک برای حذف سموم دیازینون و فوزالون

گروه ۱	دیازینون + بنتونیت	فوزالون + مونتموریونیت	دیازینون + کائولینیت	فوزالون + مونتموریونیت	فوزالون + کائولینیت
گروه ۲	فوزالون + مونتموریونیت	فوزالون + مونتموریونیت	فوزالون + کائولینیت	دیازینون + بنتونیت	دیازینون + کائولینیت

• تهیه نمونه HPLC

برای بررسی حذف سموم در ظروف مختلف، از هر ظرف ۵۰ میلی گرم خاک مخلوط نمونه‌گیری و خشک شد. پس از سایش خاک با ۲ میلی لیتر استونیتریل مخلوط شد و برای استخراج سموم، این مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. سرانجام، نمونه‌ها با ۲۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و مواد اضافی حاصل با استفاده از فیلترغشایی فیلتر شدند. ۲۰ میکرولیتر از هر نمونه به دستگاه HPLC تزریق شد.

• داده‌های آنالیز دستگاهی

در مطالعه حاضر، محلول‌های استاندارد مورد استفاده در آنالیز HPLC برای اندازه‌گیری دیازینون و فوزالون دارای غلظت متوالی ۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۲/۵، ۶/۲۵ نانوگرم در میکرولیتر بودند (شکل ۴ و ۵). منحنی کالیبراسیون سموم دیازینون و فوزالون به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۵۴، ۰/۹۹۹۹۴، ۰/۹۹۹۵۸ تشکیل شده است (شکل ۶ و ۷). فاز متحرک HPLC حاوی ۸۰٪ استونیتریل و ۲۰٪ H₂O با سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه و طول موج ۲۴۰ نانومتر بود.

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=254 nm

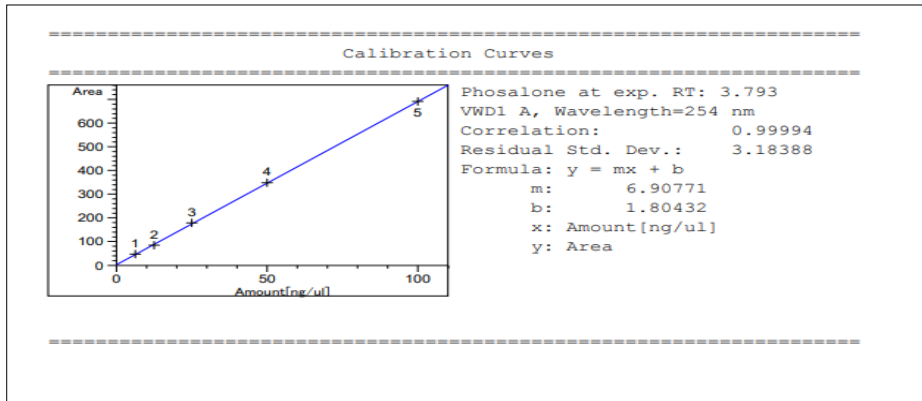
RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
3.793	1 1	6.25000	46.65000	1.33976e-1	Phosalone
	2	12.50000	84.41800	1.48073e-1	
	3	25.00000	178.92000	1.39727e-1	
	4	50.00000	347.56000	1.43860e-1	
	5	100.00000	691.64618	1.44583e-1	

=====
 Peak Sum Table
 =====

No Entries in table

=====

شکل ۱. داده‌های کالیبراسیون HPLC سم دیازینون



شکل ۲. منحنی کالیبراسیون HPLC دیازینون

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=245 nm

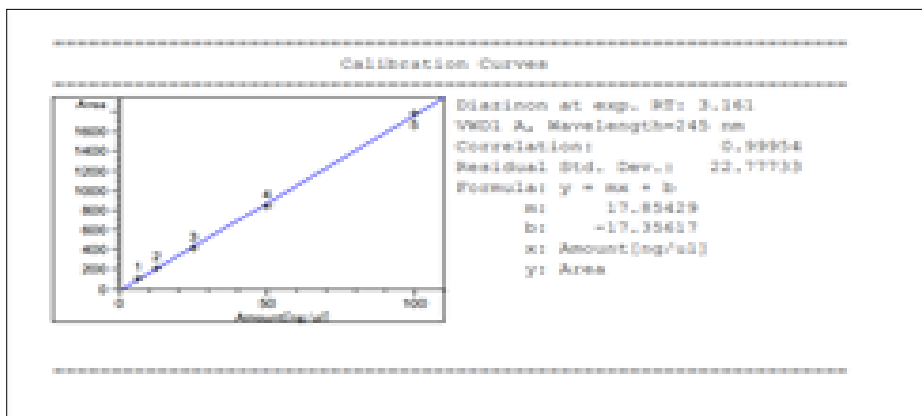
RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ng/ul]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
3.161	1 1	6.25000	105.19305	5.94146e-2	Diazinon
	2	12.50000	207.45866	6.02530e-2	
	3	25.00000	410.88016	6.08450e-2	
	4	50.00000	844.41449	5.92126e-2	
	5	100.00000	1787.18579	5.59539e-2	

=====
 Peak Sum Table
 =====

No Entries in table

=====

شکل ۳. داده‌های کالیبراسیون HPLC فوزالون



شکل ۴. منحنی کالیبراسیون HPLC فوزالون

• آزمون‌های تایید

در ابتدا بعد از یک روز، بعد یک هفته و سپس دوهفته، سه هفته و یک ماه ، ۵۰ میلی گرم خاک آلوده به سموم حاوی کانی‌های رسی به همراه آب مقطر از یک فیلتر مش عبور داده می‌شود تا عصاره خاک تهیه شود .

• تحلیل آماری

آمار توصیفی به عنوان میانگین \pm انحراف معیار گزارش شد و برای مقایسه تغییرات روند در هر گروه، تجزیه و تحلیل اندازه‌گیری مکرر انجام شد. علاوه بر این ، برای مقایسه گروه‌ها از تحلیل واریانس یک طرفه (ANOVA) و به دنبال آن آزمون توکی برای تجزیه و تحلیل پس از استفاده استفاده شد. تمام تجزیه و تحلیل آماری توسط نرم افزار SPSS 21.0 انجام شد و $p < 0.05$ از نظر آماری معنادار در نظر گرفته شد.

جدول ۴. متغیرها مورد استفاده در آنالیز

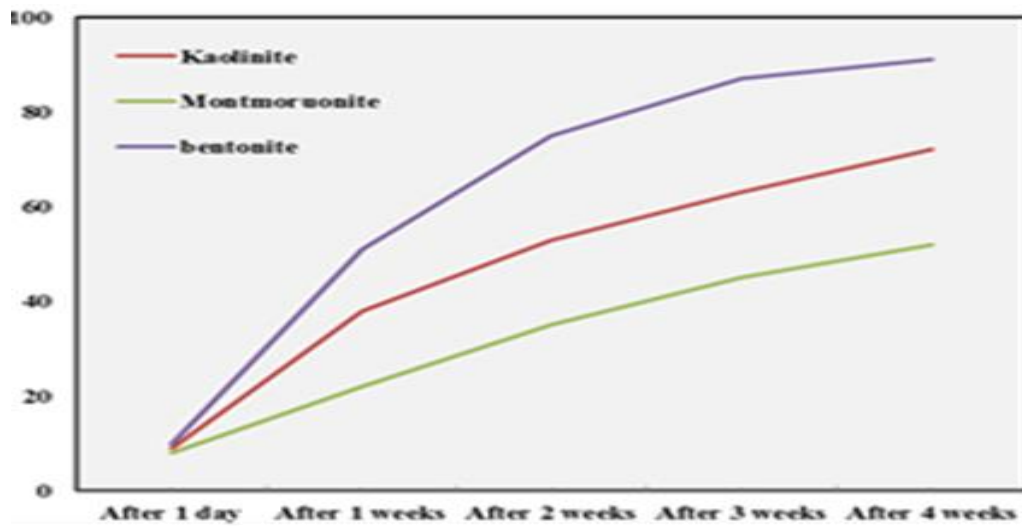
عنوان متغیر	نقش متغیر	نوع متغیر	تعریف علمی-عملی	مقیاس/نحوه اندازه‌گیری
تکرار	مستقل	کیفی / اسمی	ندارد.	ندارد.
زمان نمونه‌گیری	مستقل	کمی / گسسته	ندارد.	ندارد.
نوع تیمار	مستقل	کیفی / اسمی	ندارد.	ندارد.
میزان راندمان حذف (تجزیه زیستی)	وابسته	کمی / پیوسته	ندارد.	به کمک دستگاه hplc
نوع سم	مستقل	کیفی / اسمی	ندارد.	ندارد.

• تجزیه و تحلیل داده‌های HPC

معنی و انحراف معیار حذف سموم در هر ظرف در جدول ۶ خلاصه شده و تغییرات روند در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. آزمون ANOVA نشان داد که بین گروه‌ها بعد از یک روز و یک دو، سه و چهار هفته تفاوت معنی داری وجود دارد ($p < 0.001$, $p < 0.001$, $p < 0.001$, $p < 0.001$, respectively). نتایج آزمون توکی تایید کرد که میزان حذف سموم بعد از چهار هفته به طور قابل توجهی بالا رفته است. (شکل ۸).

جدول ۵. میانگین و انحراف استاندارد حذف دیازینون برای هر ظرف

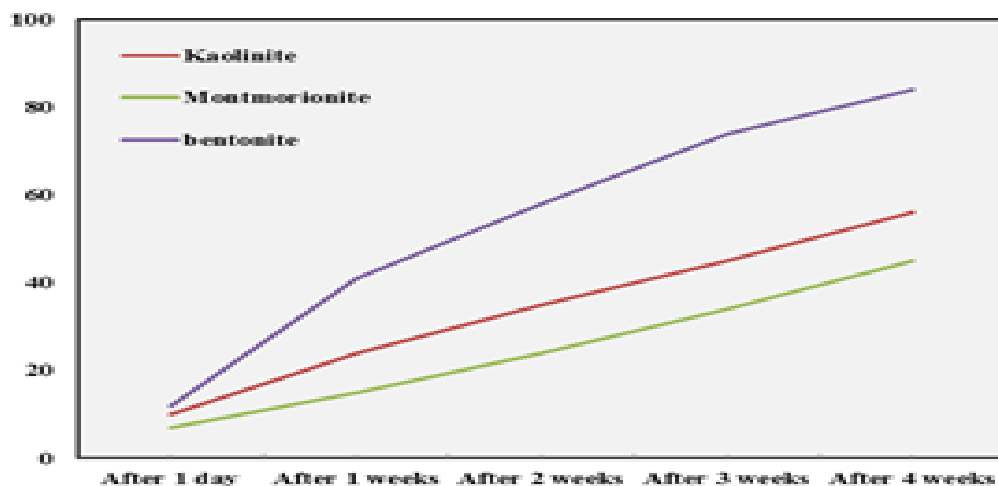
Group	Time				
	After 1 day	After 1 weeks	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks
Montmorillonite	8	22	35	45	52
Kaolinite	9	38	53	63	72
Bentonite	10	51	75	87	91



شکل ۵. نمودار میزان حذف دیازینون توسط گروه‌های مختلف خاک رس

جدول ۶. میانگین و انحراف استاندارد حذف فوزالون برای هر ظرف

Group	Time				
	After 1 day	After 1 weeks	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks
Montmorillonite	7	15	24	34	45
Bentonite	12	41	58	74	84
Kaolinite	10	24	35	45	56



شکل ۶. نمودار میزان تجزیه فوزالون توسط گروه‌های مختلف خاک رس

بنابر آزمایش‌های انجام شده، با استفاده از سیستم خاک رس برای حذف سموم حشره‌کش‌های ارگانوفسفره دیازینون و فوزالون استفاده شد. نتایج نشان داد که حذف سموم برای سه ترکیب (مونت‌موریونیت، کائولینیت و بنتونیت) به طور قابل توجهی بالا بوده است. نتایج بدست آمده از مطالعات این پژوهش دال بر توانایی بالای خاک‌های رسی در حذف آفت‌کش‌های دیازینون و فوزالون پس از ۴ هفته به ترتیب به میزان ۳۱،۶۴ و ۳۴،۳۷،۳۰،۵۰ درصد می باشد.

۴- نتیجه گیری

تلاش برای کاهش خطرات و تهدیدات علیه انسان و محیط زیست باعث پژوهش و تحقیق جهت یافتن مصالح جدید و به کار بردن آنها در پالایش خاک و آب گردیده است که میتوان کانی‌های رسی و خاک رس آلی دوست را نمونه کارآمدی از این گونه مصالح معرفی نمود. محققان بسیاری میزان جذب آلاینده‌های آلی و میزان نفوذپذیری، لاینرهای حاوی کانی‌های رسی و رسهای آلی دوست را مورد بررسی قرار داده‌اند. طی پژوهش انجام شده کانی‌های رسی در مجموعه‌ای متشکل از ماسه، بنتونیت و مونت‌موریونیت و کائولینیت مورد آزمایش قرار گرفتند. جذب آلاینده‌های سمی فوزالون و دیازینون به مقدار قابل توجهی (با بازده حذف ۴۲/۵٪) افزایش می‌یابد. همچنین بررسیها نشان می‌دهد بنتونیت در مقایسه با سایر کانی‌های رسی دارای قابلیت جذب بالای در حذف آلاینده های سمی دارد.

منابع

- Akhir, N., et al., 2015. Quantification of Clay Mineral and Log Response Toward Reservoir Rock Properties. Vol. 21, P. 221 231.
- Gitipour, S., et al., 1997. The efficiency Of Modified Bentonite Clays For Removal Of Aromatic Organics From Oily Liquid Wastes, University of Cincinnati, OH 45221, USA.
- Jeffrey, C and Stephen, E. 1989. Organic Waste Treatment With Organically Modified Clays, Pennsylvania.
- Meunier A. 2006. Why are clay minerals small? Clay Miner. Vol. 41, P. 551-66.
- Moore, D. M. and Reynolds, Jr, R. C., 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, Oxford University Press (OUP). Vol. 3, P. 332.
- Sun, X.L., et al., 2019. Characteristics and distribution of clay minerals and their effects on reservoir quality: Huagang Formation in the Xihu Sag, East China Sea Basin. Australian Journal of Earth Sciences. Vol. 66, P. 1163-1174.
- اشرفی، ب. ۱۳۹۴. ارزیابی آزمایشگاهی خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوزیست محیطی ترکیبات ماسه- بنتونیت جهت استفاده در آستر کف مدفنهای زباله، نشریه مهندسی عمران و محیط زیست، جلد ۴۵، شماره ۲.
- آهنکوب، م.، مردانی، گ.، اسدی، ا.، ۱۴۰۳. بررسی کارایی حذف فناترن و پایرن توسط بیوراكتور نوآورانه بیوفیلم مولد آنزیم دی اکسیژناز سودوموناس پوتیدا مهندسی ژنتیک شده، مجله مطالعات علوم محیط زیست، دوره ۱۰ شماره ۱.
- پذیرا، م. ۱۳۹۴. استفاده از خاک رس در پیش تصفیه فاضلاب صنعت مقواسازی، دوره ۱، شماره ۱.
- جوزانی کهن، گ.، نوروزی، ع.، سحابی، ف.، اوجانی، ح. ۱۳۹۵. مقایسه روشهای شناخت کانیهای رسی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و پتروفیزیکی در یکی از میداین گازی شرق کپه داغ. مجله مهندسی معدن، شماره ۳۰، صفحه ۱۱-۱.
- ذوالفقاری، ق. ۱۴۰۳. حذف ترکیبات فنلی کلردار از محیط زیست و گوگردزدایی نفت با کربن نانومتخلخل، فصلنامه مطالعات علوم محیط زیست، دوره ۱۰ شماره ۱.
- رسولی، ن.، والی نیا، ف.، یوسفی فرد، م. ۱۳۷۴. بررسی ویژگی جذبی جاذب طبیعی خاک رس سپیولیت اصلاح شده مغناطیسی (Sepiolite/5Fe2O4.5ZnO.NiO) در حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو از محلول آبی، مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۷۸۲، صفحه ۵۲-۲۸.
- کیایی، آ.، توکلی محمدی، م.، خدادادی، ا. ۱۳۹۴. بررسی بازدهی روش الکتروکیتیک در حذف جیوه از خاک رس آلوده. لوم و تکنولوژی محیط زیست، شماره ۳، صفحه ۴۸-۳۱.
- مهرآوران، آ.، اسماعیلی، م. ۱۳۹۳. رویکرد جدید در کاهش طعم و بو از آب سدکارده با استفاده از سامانه‌ی ترکیبی فراصوت، سوپرهواده و جذب سطحی (مطالعه موردی: تصفیه‌خانه‌ی آب شماره‌ی ۱ مشهد)، مجله آب و توسعه پایدار، شماره ۱۸، صفحه ۸۵-۶۳.