

بررسی منشأ و تغییرات کربن آلی محلول (DOC) در منابع آب

زهرایشیرنژاد^{۱*}، حسین محمدزاده^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران، مشهد.

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات آبهای زیرزمینی (متآب)، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد،

کد پستی: ۹۱۷۷۵-۱۴۳۶

Zahrashirnezhad@yahoo.com

چکیده

امروزه می توان با اندازه گیری کربن آلی محلول^۱ (DOC)، که به عنوان یکی از شاخصهای عمده ی کربن محلول در آب محسوب می شود، به بررسی میزان تغییرات کربن آلی محلول در منابع آبهای سطحی و زیرزمینی و منشأ کربن پرداخت. DOC همچنین به عنوان یک آلاینده در منابع آبی نیز محسوب می شود که در این مقاله به شرح مختصری به این موضوعات و اهمیت آنها، پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: کربن، DOC، آلاینده، منابع آب.

۱- مقدمه

اشکال اصلی کربن در چرخه ی آب، شامل کربن آلی محلول (DOC) و کربن معدنی محلول^۲ (DIC) و کربن آلی ذره ای^۳ (POC) و کربن زیستی^۴ (BC) می باشد (Tue-Ngeun O., et al, 2005). پارامترهای TDC^۵ (کل کربن محلول)، DOC و DIC به عنوان شاخصهای عمده ی کربن محلول در آب محسوب می شوند. با ریزش های جوی، و نفوذ آب در خاک و سنگ ها، DOC (ناشی از انحلال مواد آلی ناپایدار موجود در خاک) وارد منابع آبهای سطحی و زیرزمینی می شوند. ردیابی منابع و تبدیلات زیستی DOC در آبهای زیرزمینی به کمک آنالیز ایزوتوپی اجزاء DOC صورت می گیرد (e.g., Wassenaar L. I. et al, 1990). به عنوان مثال مقادیر $\delta^{13}C_{DOC}$ برای شناسایی ورودی هایی که از منابع آبی یا خشکی منشأ گرفته اند و نیز برای درک فرایند های میکروبی تأثیر گذار بر DOC در آبهای سطحی و زیرزمینی استفاده می شود (Wassenaar L. I. et al, 1991).

۲- مفاهیم و مبانی نظری

مواد آلی موجود در آبهای طبیعی را می توان به دو گروه مواد ارگانیکی معلق غیر محلول^۶ (POM) و مواد ارگانیکی محلول^۷ (DOM) تقسیم نمود (e.g. Thurman E.M. 1985). مواد آلی که با فیلتر نمودن نمونه های آب (با فیلتر 0.45 μ m) بر روی آن باقی می مانند را POM، و در صورت عبور کردن از فیلتر DOM می نامند. DOM ها کمپلکس قوی هستند که از یک کاتیون فلزی و تعدادی لیگاند متصل به آن تشکیل شده اند. لیگاند، آنیون یا مولکولی است که حداقل یک جفت الکترون آزاد دارد

¹ Dissolved organic carbon
² Dissolved inorganic carbon
³ Particulate organic carbon
⁴ Biotic Carbon
⁵ Total dissolved carbon
⁶ Particulate organic matter
⁷ Dissolved organic matter

(البته به جز چند استثنا) که میتواند به وسیله جفت الکترون هایش با اربیتال خالی کاتیون فلز مرکزی پیوند داتیو^۱ برقرار نماید. DOM ها کمپلکس قوی برای فلزاتی مانند آهن، مس، آلومینیوم، روی و جیوه است که بر انحلال و انتقال و سمیت آنها تأثیر گذار است. (Schnitzer, M. and Khan, S.U., 1972).

DOC مهمترین بخش DOM است که از مولکولهای ریزی نظیر اسیدهای ساده و هیدرات های کربن و مولکولهای درشتی نظیر ترکیبات پیچیده هیومیکی تشکیل شده است. مواد هیومیکی^۲ (H.S) اغلب بیشترین قسمت DOC (بین ۳۰ تا ۹۰ درصد) را به خود اختصاص می دهند. وجود درصدهای متفاوت مواد هیومیکی در ترکیبات شیمیایی DOC خصوصیات تجزیه پذیری متفاوتی به آن می دهد (Walage Z.E. et al, 2006). DOC می تواند به عنوان منبع و مأخذ CO₂ اتمسفری نیز در نظر گرفته شده و تأثیر مستقیمی بر گرم شدن زمین داشته باشد (Froberg, M. 2004). ماهیت ناهمگن DOC این ویژگی مهم را به آن می دهد که با ترکیبات مختلفی همانند فلزات و آلاننده های آلی و حتی ترکیبات سیلیسی پیوند برقرار کند. DOC به دلیل نقش بسیار زیادی که در انتقال فلزات سنگین (Neff and Anser, 2001)، تأثیر بر حلالیت و فراهم کردن زیستی عناصر (Qualls et al, 1991) دارد، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است.

۲-۱- ورود و انتقال DOC به منابع آب

کربن آلی و معدنی به میزان کمی از جو وارد منابع آب می شود. غلظت و ورود کربن آلی در بارش ها نسبت به کربن معدنی بیشتر است (Likens, G.E. et al, 1977). از اینرو، بارندگی می تواند یکی از منابع DOC باشد که مقدار DOC بارندگی بسته به تماس با پوشش گیاهی شدیداً متغیر است. به طور کلی غلظت DOC در منابع آب به عوامل مختلفی از جمله دبی، اقلیم و زمین شناسی، هیدروژئولوژی و هیدروژئولوژی حوضه، فرایندهای فیزیکی و شیمیایی خاک و غیره وابسته است. به عنوان مثال در طی فصول با دبی زیاد (بهار)، احتمالاً به علت حمل ناگهانی DOC بین دانه ای و DOC آب خاک به داخل کانال، بیشترین مقدار DOC در آب وجود دارد. همچنین ماده آلی خاک، یک منبع مهم ماده آلی اکوسیستم آبی محسوب می شود. علفزارها محتوی بیشترین ماده آلی خاک محسوب می شوند، بیابانها کمترین و جنگلها در حد متوسط قرار دارند. آب بین دانه ای خاکها معمولاً به علت محلولیت ذرات آلی محتوی غلظت های زیاد DOC است که محدوده ی آن بین ۳۰-۲ میلی گرم در لیتر است (Thurman, E.M. 1985). تحرک زیاد DOC در اکوسیستم های خاکی می تواند موجب انتقال آن به اکوسیستم های آبی گردد. امروزه این مسأله از نقطه نظر هدر رفت منابع غذایی خاک و آلودگی آبهای زیرزمینی مورد توجه محققین قرار گرفته است. در کشور ما آبشویی DOC در جنگل های شمال ایران که سطح آب زیرزمینی بالایی دارند موجب ایجاد آلودگی و بروز طعم و بو در منابع آبی شده است که تاکنون در ایران مورد مطالعه و بررسی علمی قرار نگرفته است (مصدقی، م، ۱۳۸۷). اما از طرفی آب زیرزمینی به علت تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی مواد آلی در موقع عبور از سطح خاک و رسیدن به لایه های عمقی تر

^۱ پیوند داتیو نوعی پیوند کووالانسی بین دو اتم است که دو الکترون از یک اتم وارد اربیتال خالی اتم دیگر می شوند. بسیاری از ترکیبات شیمی از جمله ترکیبات کمپلکس در شیمی معدنی پیوند داتیو دارند.

^۲ Humic Substance

و به علت آنکه زمان توقف آب زیرزمینی ممکن است صدها تا هزار ها سال طول بکشد، ممکن است محتوی مقدار کمی DOC باشد، که مقدار متوسط آن معمولا کمتر از ۲-۱ میلی گرم در لیتر است (Thurman, E.M. 1985).

گوردون و همکاران^۱ (2007) در تحقیقاتشان به این نتیجه رسیدند که خشک و مرطوب شدن خاک، بر جمعیت میکروبی تأثیر گذاشته و در نهایت منجر به افزایش کربن آلی محلول می شود. حرکت کربن آلی محلول در خاک یک فرایند مهم در انتقال کربن از اکوسیستم های خشکی به اکوسیستم های آبی به شمار می رود (Neff, j.c., and Anser, G.P., 2001). انتقال DOC از خاک به آب زیرزمینی تحت تأثیر شرایط آب موجود در خاک و ساختار خاک می باشد. تحت شرایط زیر مقدار DOC در منطقه اشباع نیز زیاد می شود:

- ❖ دوره هایی که سطح ایستابی بالا است.
- ❖ آبهای زیرزمینی که از خاک های اشباع شده در تندرها (دشت های بی درخت پوشیده از گلسنگ در نواحی قطبی) و باتلاق های زغالسنگی تغذیه می شوند.
- ❖ آب های زیرزمینی مرتبط با محل های دفن زباله (landfill) یا مخازن مواد فاسد هستند (Clark, I.D. and Fritz, P, 1997).
- ❖ پیت های دفن شده که در تشکیلات رسوبات کواترنری هستند، ممکن است منبع DOC برای آب زیرزمینی باشند (Aravena, R., and Wassenaar, L.I. 1993).

از مطالعه ۴۵ نهر و رودخانه های کوچک و بزرگ در ایالت متحده آمریکا میانگین غلظت DOC سالانه، ۰/۷ تا ۲۸ میلی گرم در لیتر بدست آورده شده است. اگر چه مقادیر معمولی ۴-۱ میلی گرم در لیتر و مقدار حداکثر به ندرت متجاوز از ۱۰ میلی گرم در لیتر بود. اغلب مقادیر از رودخانه های بزرگ و مداخله انسان به دست آمده است و غلظت DOC هر جا که تولید زیاد و تجزیه کم باشد، بیشتر است. در آب هایی که از زمین های مرطوب نشت می کنند، pH آب بدلیل غلظت زیاد اسیدهای آلی تا حد ۶-۳ کاهش می یابد و در نتیجه سرعت تجزیه مواد ارگانیکی توسط باکتریایی کم می شود و در نتیجه مقدار DOC بسیار زیاد می شود (Thurman, E.M. 1985).

۲-۲- DOC و روند تغییرات اکسیداسیون و احیاء

به طور کلی وقتی که یک عنصر یا ترکیب شیمیایی الکترون از دست می دهد، اصطلاحا گفته می شود که اکسید شده و بلعکس با دریافت الکترون، احیا می شوند. زمانی که الکترون از یک جسم به جسم دیگر منتقل می شود، بین آن دو ماده اختلاف پتانسیل ایجاد می گردد که مقدار آن بر حسب میلی ولت (mv) قابل اندازه گیری است. تعادل احیاء توسط فعالیت الکترون های آزاد و منفی کنترل می شود و آن را با علامت (pE) نشان می دهند و خاصیت یا میزان پتانسیل احیا را با علامت (Eh) نشان می دهند. ارقام مثبت و بالای pE و Eh (۳۰۰ تا ۸۰۰ میلی ولت) نشان دهنده حضور کانی های اکسید شده است و ارقام پایین Eh (بین ۱۱۸ تا -۴۱۴ میلی ولت) نشان دهنده وجود شرایط احیاء است. ارقام Eh قابل تبدیل به pE از طریق فرمول شماره ۱ می باشند (Lindsay, W.L., 1979)

$$\text{Eh(mv)} = 59.2 \text{ pE} \quad (1)$$

Eh = پتانسیل احیا بر حسب میلی ولت (mv)

^۱Gordon et al

$pE = \text{لوگ منفی فعالیت الکترون در حالت تعادل } (-\log a_e)$

پدیده اکسیداسیون در آبهای نفوذی و بخصوص در منطقه تغذیه حائز اهمیت است. بین حد فوقانی سفره های آب زیرزمینی و سطح زمین عمل اکسیداسیون بالا بوده و علت آن وجود اکسیژن نسبتاً فراوان در این ناحیه است که در اثر آبهای نافذ و هوای وارد شده به فضای خالی بین ذرات می باشد. اکسیداسیون می تواند سولفیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی کم اکسیژن (اکسید فرو) و مواد آلی را تحت تأثیر قرار دهد و باعث ایجاد سولفات، لیمونیت و CO_2 در آب زیرزمینی گردد.

واکنش های احیائی در آب زیرزمینی در اعماق بیشتر در شرایط بدون اکسیژن در اثر فعالیت باکتری های بی هوازی صورت می گیرد؛ بطوری که این باکتری ها اکسیژن موجود در ترکیب کانیها را برای ادامه فعالیت های متابولسمی آزاد کرده و به مصرف می رسانند. مهمترین واکنش های احیائی شامل احیای سولفات ها در اعماق و لایه های هیدروکربوردار توسط باکتری های احیا کننده می باشد (موسوی حرمی، ر. ۱۳۷۴)

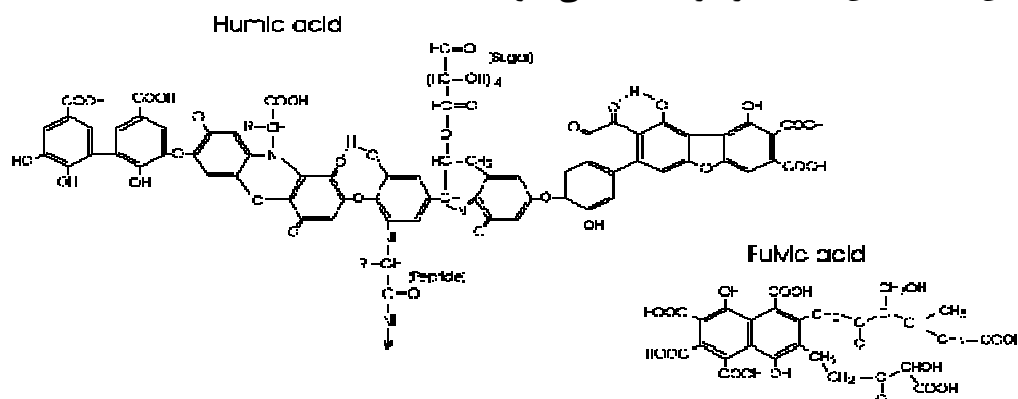


طبق واکنشهای شماره ۲، ۳ و با وجود مواد آلی در محیط، نتیجه احیای $CaSO_4$ ، تولید گاز H_2S می باشد که حضور آن در آب حتی به میزان کم باعث ایجاد بوی نامطبوع در آب می گردد (قائدامینی اسدآبادی، ر.، ۱۳۸۱).

DOC نقش مهمی در واکنش های اکسیداسیون- احیا دارد. فتوستتر (رابطه شماره ۴) یک نمونه از واکنشهای اکسیداسیون- احیا گرماگیر است که طی آن، برای کاهش ظرفیت کربن از $+4$ به 0 انرژی مصرف می گردد.



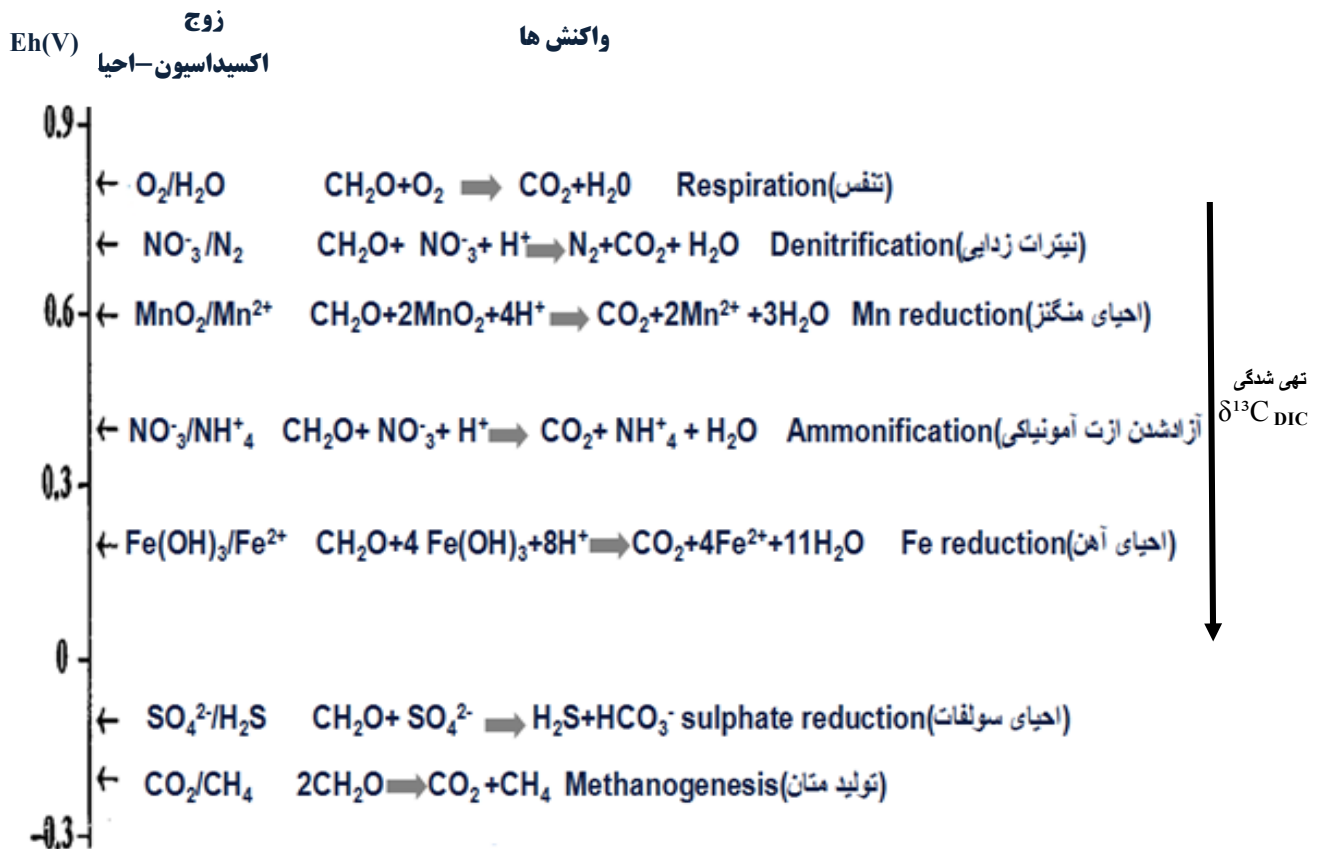
این واکنش اکسیداسیون- احیا، پایه و اساس تحول ژئوشیمیایی آب زیرزمینی می باشد به نحوی که سبب تولید و تجزیه مواد آلی می شود. اسید هیومیک^۱ (HA) و اسید فولویک^۲ (FA)، نتیجه ی متابولسم باکتریایی و انجام اکسیداسیون مواد هیومیک در خاک هوموس می باشند (Clark, I.D. and Fritz, P. 1997) که نمایی از ساختارهای آنها در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. HA رنگ تیره ای به خاک ها و آب های زیرزمینی مناطق مرطوب می دهند و از محلول های با pH کمتر از ۲ رسوب می کنند در حالی که FA در هر pH جدا می شوند (Stevenson F.J. 1985).



شکل ۱- نمایی از ساختارهای اسیدهای هیومیک و فولویک (Stevenson, F.J. 1985)

^۱ Humic Acids
^۲ Fulvic Acids

شکل ۲ توالی از واکنش های اکسیداسیون - احیا را نشان می دهد. این واکنش ها جنبشی و در واقع غیر تعادلی هستند.



شکل ۲- توالی از واکنش های اصلی اکسیداسیون - احیا بر اساس مقادیر پتانسیل الکتریکی (Eh) بر حسب ولت (v) که باعث تثبیت کربن آلی در آبهای زیرزمینی می شوند (Clark, I.D. and Fritz, P, 1997).

باکتری ها تقریباً در همه ی واکنش های اکسیداسیون هوازی و غیرهوازی مواد آلی در آبهای زیرزمینی وساطت میکنند. متابولیسم آنها می تواند میزان انجام واکنش را چندین برابر سرعت بخشد. توالی و ترتیب این واکنش ها به دسترس بودن اکسیدان ها و انرژی آزاد شده از واکنش آنها با DOC وابسته است. حضور یک زوج اکسیداسیون - احیا معین، زمانی که DOC مصرف می شود و گیرنده های الکترونی احیا میشود، باعث بافری شدن Eh آبهای زیرزمینی خواهد شد (محلول بافری توانایی حفظ pH آب، حتی در صورت افزودن اندکی باز یا اسید، را دارد). در نبود یک گیرنده الکترون مشخص، محیط اکسیداسیون - احیا مجبور به کاهش پتانسیل اکسیداسیون - احیا میشود تا که در این صورت گیرنده های الکترونی با انرژی آزاد کمتری بتوانند وارد عمل شوند. در این توالی، پابرجایی و حضور DOC در نبود NO_3^- ، Mn^{4+} ، Fe^{3+} ، یا SO_4^{2-} باعث می شود حالت احیایی - اکسیداسیونی به مقادیر خیلی پایین Eh برسد که منجر به تولید متان می شود. از آنجا که باکتری ها جهت متابولیسم، مواد ارگانیکی و اکسیدکننده هایی که از نظر ایزوتوپی سبک هستند را ترجیح میدهند؛ به این دلیل که شکستن پیوند

های $^{12}\text{C-H}$ از $^{13}\text{C-H}$ یا $\text{C-}^2\text{H}$ ساده تر است که در نتیجه در این سری از واکنش ها از بالا به پایین تهی شدگی ^{13}C در DIC را داریم.

۳- نتیجه گیری

اگرچه DOC نقش مهمی را در سیستم های آب شیرین برای تحرك فلزات سنگین سمی و آلاینده های دیگر دارد، ممکن است به تنهایی آلاینده آبهای زیرزمینی باشد از این رو به منظور مدیریت صحیح اکوسیستم های آبی، شناسایی عوامل تأثیر گذار بر میزان مقادیر کربن آلی محلول و حضور آن به عنوان یک نوع آلاینده در منابع آبی اهمیت ویژه ای پیدا می کند که می توان با بررسی منشأ و تغییرات آن در منابع آبی به این امر مهم پرداخت.

منابع

قاندامینی اسدآبادی، ر.، (۱۳۸۱). "بررسی و آنالیز کیفیت شیمیایی منابع آب زیرزمینی دشت کبودر آهنگ"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه بوعلی

سینا، تهران

مصدقی، م.، (۱۳۸۷). "تأثیر آهک و کودهای نیتروژن بر کربن و نیتروژن آلی محلول در دو خاک آلفی سول". پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه

فردوسی، مشهد

موسوی حرمی، ر.، (۱۳۷۴). "رسوب شناسی". آستان قدس رضوی.

- Aravena, R., and Wassenaar, L.I. (1993). "Dissolved organic carbon and methane in a regional confined aquifer: Evidence for associated subsurface sources". *Applied Geochemistry*. 8: 483-493.
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997). "Environmental Isotope in Hydrogeology", pressLLC, IBSN:1-56670-249-6.
- Froberg, M. (2004). "Processes controlling production and transport of dissolved organic carbon in forest".
- Gordon, N.D., McMahon, T.A. and Finlayson, B.L. (1992). "stream hydrology. An Introduction for Ecologists. John Wiley, chichester.
- Lindsay, W.L. (1979). "Chemical Equilibria in soils", John Wiley and Sons, New York
- Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S and Johnson, N.M. (1977) "Biogeochemistry of a forested Ecosystem", Springer-Verlag, New York.
- Neff, j.c., and Anser, G.P. (2001). Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystem Synthesis and a model. *Ecosystem*, 4: 29-48.
- Qualls, R.G., and Haines, B.L. (1991). Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *soil sci. soc. Am. j.*, 55: 1112-1123.
- Stevenson, F.J. (1985). "Geochemistry of soil humic substances. Chapter 2, In: G.R.Aiken. DM. McKnight. R.L. Wershaw and P. MacCarthy (Bds.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley and Sons, New York: 13-52.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U. (1972). "Humic substances in the Environment. Dekker", New York, N.Y., 327PP.
- Thurman, E.M. (1985). "Organic Geochemistry of Natural Water", Murrinus Nijhoff/Dr. W. Junk publisher, Dordrecht, The Netherlands, 497pp
- Tue-Ngeun, o., Sandford, R., Jakmunee, J., and Grudpan, K. (2005). "Determination of dissolved inorganic carbon (DIC) and dissolved organic carbon (DOC) in freshwaters by sequential injection spectrophotometry with on-line UV photo-oxidation"
- Wassenaar L. I., Aravena R., FRITZ P. and BARKER J. F. (1990) "Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater". *Org. Geochem.* 15, 383-396
- Wassenaar L. I., Aravena R., HENDRY M. J. and Fritz P. (1991) "Radiocarbon in Dissolved Organic Carbon, a possible groundwater dating method: Case studies from Western Canada". *Water Resour. Res.* 27, 1975- 1986
- Walage, Z.E., Holden, j., and McDonald, A.T. (2006). "Drian blocking: An effective treatment for reducing dissolved organic carbon loss and water discoloration in a drained peatland. *Science of total Environment*" , 367: 811-821.