การชะละลายไดยูรอนออกจากดินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์และสารลดแรงตึงผิว

นายโกสินทร์ เพิ่มพูนสถาพร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาหลักสูตรเทคโนโลยีชีวภาพ
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2620-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LEACHING OF DIURON FROM SOIL BY ORGANIC SOLVENT AND SURFACTANT

Mr. Kosin Phuempoonsathaporn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Biotechnology Program

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

ISBN 974-14-2620-8

Copyright of Chulalongkorn University

492176

Thesis Title	Leaching of diuron from soil by organic solvent and surfactant
By	Mr. Kosin Phuempoonsathaporn
Field of Study	Biotechnology Program
Thesis Advisor	Assistant Professor Alisa Vangnai, Ph. D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph. D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph. D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Associate Professor Aran Incharoensakdi, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Alisa Vangnai, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Prakitsin Sihanonth, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Nattaya Ngamrojnavanich, Ph. D.)

โกสินทร์ เพิ่มพูนสถาพร : การชะละลายไดยูรอนออกจากดินโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์และสารลดแรงตึงผิว. (LEACHING OF DIURON FROM SOIL BY ORGANIC SOLVENT AND SURFACTANT) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. อลิสา วังใน, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. วรงค์ ปวราจารย์, 194 หน้า. ISBN 974-14-2620-8.

ไดยูรอนเป็นสารปราบวัชพืชในกลุ่มฟีนิลยูธียซึ่งเป็นสารปราบศัตรูพืชที่ใช้ปราบศัตรูพืชก่อนหรือหลังในการเกษตรกรรมในประเทศไทย กรรมวิธีเบื้องต้นในการบำบัดดินที่ปนเปื้อนด้วยวิธีทางชีวภาพหรือทางเคมีประกอบด้วยการล้างดินเพื่อเพิ่มการชะละลายของสารปนเปื้อนออกจากดิน งานวิจัยนี้ศึกษาภาวะของการชะละลายไดยูรอนจากดินตัวอย่างโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์หรือสารลดแรงตึงผิว ดินชนิดดินเหนียวปนโคลนจากพื้นที่เกษตรกรรมถูกนำมาปนเปื้อนด้วยไดยูรอนให้มีความเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วน คอลัมน์ดินในระดับห้องปฏิบัติการถูกใช้ในการหาค่าการชะละลายของไดยูรอนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ (เมทานอล, เอทานอล, บิวทานอลปฐมภูมิ, บิวทานอลทุติยภูมิ, โทลูอีน, เบนซีน และอะซิโตน) หรือสารลดแรงตึงผิว (โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต, ไตรตรอน เอ็กซ์-100, เทอร์จิทอล เอ็นพี10, ทวีน80 และบริดจ์35) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าบิวทานอลปฐมภูมิที่มีความเข้มข้น 10% โดยปริมาตรเป็นตัวทำละลายที่สามารถชะละลายได้ดีที่สุดโดยมีประสิทธิภาพในการชะละลายในดินที่ปนเปื้อนด้วยไดยูรอนและไดยูรอน80 เท่ากับ 50.99±2.32% และ 72.95±1.7% โดยน้ำหนักตามลำดับ ประสิทธิภาพการชะละลายของไดยูรอนจากดินที่ปนเปื้อนโดยใช้สารลดแรงตึงผิวมีประสิทธิภาพน้อยกว่า สารลดแรงตึงผิวที่ชะละลายได้ดีที่สุดคือไตรตรอน เอ็กซ์-100 ที่มีความเข้มข้น 20 เท่าของความเข้มข้นที่โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวรวมกันเป็นไมเซลล์ โดยมีประสิทธิภาพการชะละลายเท่ากับ 39.68±2.73% และ 45.07±1.19% โดยน้ำหนักสำหรับไดยูรอนและไดยูรอน80 ตามลำดับ ผลของระยะเวลาการปนเปื้อนในดินแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดูดซับที่ขึ้นกับระยะเวลามีความสำคัญในการชะละลายไดยูรอนจากดิน ประสิทธิภาพของการชะละลายโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ (บิวทานอลปฐมภูมิ) ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว(ไตรตรอน เอ็กซ์-100) เพิ่มขึ้นถึง 21% โดยน้ำหนักสำหรับไดยูรอน และ 44% โดยน้ำหนักสำหรับไดยูรอน80 เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการชะล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์หรือสารลดแรงตึงผิวเพียงอย่างเดียว ประสิทธิภาพการชะละลายของไดยูรอนด้วยบิวทานอลปฐมภูมิหรือไตรตรอน เอ็กซ์-100 ลดลงเมื่อ pH ของดินมีค่าลดลง การชะละลายไดยูรอนโดยใช้บิวทานอลปฐมภูมิที่มีความเข้มข้น 10% โดยปริมาตรลดลงเมื่อเพิ่มความแรงอิออน ในขณะที่ไม่มีผลต่อการชะละลายโดยไตรตรอน เอ็กซ์-100 การศึกษาการย่อยสลายไดยูรอนด้วยแสงโดยใช้ระบบแสงอุลตราไวโอเลตร่วมกับไททาเนียมไดออกไซด์ตามหลังกระบวนการชะล้างดินแสดงให้เห็นว่าอัตราการย่อยสลายไดยูรอนด้วยแสงในสารละลายที่ถูกชะจากกระบวนการชะล้างดินด้วยบิวทานอลปฐมภูมิที่มีความเข้มข้น 10% โดยปริมาตร เร็วกว่าการชะล้างโดยใช้สารชะล้างชนิดอื่น

ลายมือชื่อนิสิต.....โกสินทร์.....

สาขาวิชา หลักสูตรเทคโนโลยีชีวภาพ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772227823 : MAJOR BIOTECHNOLOGY

KEY WORD: DIURON / SOIL WASHING / ORGANIC SOLVENT / SURFACTANT / LEACHING

KOSIN PHUEMPOONSATHAPORN : LEACHING OF DIURON FROM SOIL BY ORGANIC SOLVENT AND SURFACTANT. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. ALISA VANGNAI Ph.D., THESIS COADVISOR : ASST. PROF. VARONG PAVARAJARN, Ph.D., 194 pp. ISBN 974-14-2620-8.

Diuron, a phenylurea herbicide, is one of the most pesticides used for pre- or post-emergence weed control in agriculture in Thailand. To remedy biologically or chemically the pesticide contaminated in soil, pretreatment of the contaminated soil including soil washing is often necessary to enhance the leaching of the contaminated compound from soil. This research project was to study the leaching conditions of diuron from soil sample facilitated by organic solvent or surfactant. Silty-clay type soil from agricultural area was intentionally contaminated with diuron to 100-ppm concentration. A laboratory-scale soil column was then conducted to evaluate the leaching of diuron using various concentrations of organic solvents (methanol, ethanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, toluene, benzene and acetone) as well as surfactants (SDS, Triton X-100, Tergitol-NP10, Tween 80 and Brij35). The results indicated that 10% (v/v) *n*-butanol is the most desorbable solvent, exhibiting the leaching efficiency of approximate 50.99±2.32% w/w in diuron-contaminated soil and 72.95%±1.7% w/w in diuron 80-contaminated soil, respectively. The leaching efficiency of diuron from contaminated soil facilitated by surfactant was found to be less effective. The most desorbable surfactant is 20-CMC Triton X-100 with 39.68±2.73% w/w and 45.07±1.19% w/w leaching efficiency for diuron and diuron80, respectively. Aging soil residue studies indicate that time-dependent sorption process are important in leaching diuron in soil. Leaching efficiency using combination of organic solvent (*n*-butanol) and surfactant (Triton X-100) are increased up to 52.93±2.11% w/w for diuron and 81.01±3.40% w/w for diuron80 compared to that of a washing process with pure organic solvent- or surfactant-aided individually. Diuron leaching efficiency by *n*-butanol or Triton X-100 decreased when the soil pH was reduced. Leaching of diuron using 10% (v/v) *n*-butanol was also decreased with increasing ionic strength, while that with 20-CMC Triton X-100 was not strongly affected. The photolytic destruction of diuron using UV/TiO_2 system following a soil washing process was investigated. The data was demonstrated higher rate of diuron photodegradation in leached solution from soil washing process using 10% (v/v) *n*-butanol over that using other eluent.

Student's Signature: Kosin

Field of Study: Biotechnology program Advisor's Signature: Alisa Vangnai

Academic Year: 2006 Co-advisor's Signature: Varong Pavarajarn

ACKNOWLEDGEMENTS

Many individuals contributed to the successful completion of this thesis. I would like to express my appreciation to my advisor, Assist Prof. Dr. Alisa Vangnai, Deparment of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, for her helpful advice, creative comment and constant encouragement throughout my graduate work. I would also like to sincerely thank my co-advisor with the same sense of gratitude, Assist Prof. Dr. Varong Pavarajarn, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, his valuable guidance, useful suggestion and providing me synthesized catalyst titania and UV chamber to use in this experiment. Their wisdom and experience have helped me complete my research work.

I also extend my sincere gratitude to National Reserch Center for Environmental and Hazardous Waste Management (NRC-EHWM) and Graduate School, Chulalongkorn University for providing me the graduate scholarship during my graduate study.

This research cannot be complete without support from Deparment of Biochemistry and Program of Biotechnology, Faculty of Science, Chulalongkorn University. I am very grateful to the laboratory staffs, offices for constant support. I am very thankful to Thanit Samatavittayavech who was the most helpful for the completion of this thesis. I would thank to Jitlada Klongdee who gave me the useful information

Finally, I also appreciate the help and care of my family and friend.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... xi

LIST OF FIGURES..... xiii

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

1.1 Introduction..... 1

1.2 Hypothesis and Objectives..... 4

1.3 Research Output 5

CHAPTER

II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW..... 6

2.1 Literature Review..... 6

2.2 Background..... 15

2.2.1 Diuron..... 15

2.2.2 Contaminant Adsorption Isotherm..... 23

2.2.3 Soil Washing..... 26

2.2.4 Herbicide Photodegradation..... 35

Page

CHAPTER

III METHODOLOGY..... 38

3.1 Chemicals..... 38

3.2 Equipments..... 41

3.3 Experiment Design..... 42

3.4 Soil Sampling, Analysis and Preparation..... 43

3.5 Sorption Isotherm..... 45

3.6 Diuron and Diuron80 Solubility..... 46

3.7 Determination of Leaching Conditions of Diuron-contaminated Soil..... 46

3.7.1 Pre-washing of diuron contaminated soil using 0.01 M $CaCl_2$..... 46

3.7.2 Leaching conditions of diuron and diuron80-contaminated soil..... 47

3.7.2.1 Static condition (soil column)..... 47

3.7.2.2 Mixing condition (shaking-flask)... 48

3.7.3 Investigation of leaching conditions of diuron contaminated in soil by organic solvents and surfactants..... 49

3.7.3.1 Effect of aging period of contaminated soil with diuron and diuron80..... 49

3.7.3.2 Effect of type and concentration of organic solvents..... 50

Page

3.7.3.3 Effect of type and concentration of surfactant on leaching of diuron..... 50

3.7.3.4 Effect of combination of suitable organic solvent and surfactant..... 51

3.7.3.5 Effect of pH on leaching of diuron in soil... 52

3.7.3.6 Effect of ionic strength (μ) on leaching of diuron in soil..... 52

3.8 Photocatalytic Degradation of Diuron 52

3.9 Analytical Method of Diuron..... 53

3.10 Diuron and Diuron80 Calibration Curve..... 54

CHAPTER

IV RESULTS..... 55

4.1 Soil Properties..... 55

4.2 Diuron and Diuron80 Solubility..... 56

4.3 Contaminant Adsorption Isotherms..... 58

4.4 Soil Washing Experiment..... 61

4.4.1 Pretreatment of diuron contaminated soil using 0.01 M $CaCl_2$..... 61

4.4.2 Determination of leaching conditions of diuron-contaminated soil using soil column..... 62

4.4.3 Determination of leaching conditions of diuron-contaminated soil using mixing condition..... 72

Page

4.4.4 Effect of combination of suitable organic solvent and surfactant..... 80

4.4.5 Effect of pH on leaching of diuron in soil..... 84

4.4.6 Effect of ionic strength on leaching of diuron in soil. 89

4.5 Photodegradation of Diuron..... 93

CHAPTER

V DISCUSSIONS..... 112

5.1 Diuron and Diuron80 Solubility..... 112

5.2 Contaminant Adsorption Isotherm..... 114

5.3 Determination of Leaching Conditions of Diuron-contaminated 116

5.3.1 Determination of leaching conditions of diuron-contaminated soil using soil column and mixing condition..... 117

5.3.2 Effect of combination of suitable organic solvent and surfactant..... 124

5.3.3 Effect of pH on leaching of diuron in soil..... 126

5.3.4 Effect of ionic strength on leaching of diuron in soil 128

5.4 Photodegradation of Diuron..... 130

CHAPTER

VI CONCLUSIONS..... 134

REFERENCES..... 137

Page

APPENDICES 156

Appendix A Chemical solutions 157

Appendix B Diuron standard curve 158

Appendix C Diuron80 standard curve 159

Appendix D Raw data 160

Appendix D-1 Adsorption Isotherm 160

Appendix D-2 Leaching Experiment 163

Appendix D-3 Photodegradation 185

Appendix D-4 Examples of HPLC peaks 189

BIOGRAPHY 194

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Main herbicides imported in Thailand in 1999 (tons).....	2
2.1	Properties of organic solvent and surfactant.....	34
3.1	The analysis methods for soil properties.....	44
3.2	The CMC value and chemical structure of surfactants.....	51
4.1	Properties of soil samples.....	55
4.2	Solubility of diuron and diuron80 in various organic solvents and chemical surfactants at room temperature (25°C).....	57
4.3	Leaching of 1-week diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column using organic solvent and surfactant.....	63
4.4	Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column using organic solvent.....	69
4.5	Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column using surfactant.....	70
4.6	Leaching of 1-week diuron- and diuron80-aged soil under a shaking condition using organic solvent and surfactant.....	73
4.7	Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil under a shaking condition using organic solvent.....	76
4.8	Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil under a shaking condition using surfactant.....	78
4.9	Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column using combination of *n*-butanol and Triton X-100.....	82

Table **Page**

4.10 Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil under shaking condition using combination of *n*-butanol and Triton X-100..... 83

4.11 Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust pH..... 87

4.12 Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil under shaking condition using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust pH..... 88

4.13 Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column condition using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust ionic strength..... 91

4.14 Leaching of 1-month diuron- and diuron80-aged soil under shaking condition using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust ionic strength..... 92

4.15 Rate constants of the photocatalytic degradation of diuron fractions leached from soil column using different solvent..... 95

4.16 R-squared values of rate constants of the photocatalytic degradation of diuron fractions leached from soil column using different solvent..... 96

4.17 Rate constants of the photocatalytic degradation of diuron80 fractions leached from soil column using different solvent..... 96

4.18 R-squared values of rate constants of the photocatalytic degradation of diuron80 fractions leached from soil column using different solvent..... 97

5.1 Leaching of diuron- and diuron80-aged soil packed in soil column for 1 week and 1 month using organic solvent and surfactant..... 123

5.2 Leaching of diuron- and diuron80-aged soil under shaking condition for 1 week and 1 month using organic solvent and surfactant..... 124

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Chemical structure of diuron	3
2.1	Photosynthesis inhibition by diuron	17
2.2	A relationship between concentration of a contaminant in the sorbed state (C_s) and the dissolved state (C_w)	26
2.3	Step of soil washing	28
2.4	Schematic diagram of the variation of surface tension, interfacial and contaminant solubility with surfactant concentration	30
3.1A	Diuron (with a purity of 98%)	38
3.1B	Agriculture grade of a commercially available from of diuron (80% active ingredient)	39
3.1C	Physical characteristic of diuron powder (98% purity) and Agriculture grade diuron (80% active ingredient)	39
3.2	Glass column (5x15 cm) used in soil column experiment	41
3.3	UV chamber	42
3.4	The experimental design	43
3.5	Packed soil column	48
3.6	Laboratory-scale vertical, downward-flowed soil column	48
3.7	Mixing condition (shaking-flask)	49
3.8	Soil column-fractions sampling for photocatalytic degradation procedure. Fraction 5-10 was presented by F5-F10 in text	53
4.1	Adsorption isotherm of diuron on soil	59
4.2	Adsorption isotherm of diuron80 on soil	59

Figure **Page**

4.3 Freundlich adsorption isotherm of diuron on soil, C_s is milligrams of diuron sorbed per kilogram of soil, C_w is the equilibrium solution concentration (mg dm^{-3})..... 60

4.4 Freundlich adsorption isotherm of diuron80 on soil, C_s is milligrams of diuron sorbed per kilogram of soil, C_w is the equilibrium solution concentration (mg dm^{-3})..... 60

4.5 Pretreatment of soil column using 0.01M $CaCl_2$..... 61

4.6 Leaching of 1-week diuron-aged soil and 1-week diuron80-aged soil packed in soil column using organic solvents and chemical surfactants... 64

4.7 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil packed in soil column using organic solvents..... 70

4.8 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil packed in soil column using chemical surfactants..... 72

4.9 Leaching of 1-week diuron-aged soil and 1-week diuron80-aged soil under a shaking condition using organic solvents and chemical surfactants. 74

4.10 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil under a shaking condition using organic solvents..... 78

4.11 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil under a shaking condition using chemical surfactants..... 80

4.12 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil packed in soil column using combination of *n*-butanol and Triton X-100. 83

4.13 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil under a shaking condition using combination of *n*-butanol and Triton X-100..... 84

Figure **Page**

4.14 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil packed in soil column using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust pH. 87

4.15 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil under a shaking condition using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust pH..... 88

4.16 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil packed in soil column using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust ionic strength..... 92

4.17 Leaching of 1-month diuron-aged soil and 1-month diuron80-aged soil under a shaking condition using *n*-butanol and Triton X-100 after adjust ionic strength..... 93

4.18 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using methanol..... 98

4.19 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using ethanol..... 99

4.20 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using *n*-butanol..... 100

4.21 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using Triton X-100..... 101

4.22 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using Tween80..... 102

4.23 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using water..... 103

4.24 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using 0.01 M $CaCl_2$..... 104

4.25 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using methanol..... 105

4.26 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using ethanol..... 106

4.27 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using *n*-butanol..... 107

4.28 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using Triton X-100.. 108

4.29 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using Tween80..... 109

4.30 Photocatalytic degradation of diuron80 leachate by using water..... 110

Figure **Page**

4.31 Photocatalytic degradation of diuron leachate by using 0.01 M $CaCl_2$..... 111

5.1 Soil flushing followed by pump and treat technique 115

5.2 Sorption isotherms of diuron on the calcareous soil from Spain..... 116

5.3 Isotherms for sorption of diuron from water by soil, wheat char, and 1% char-amended soil as in fluenced by pH..... 128