محور مقاله: آلودگی زیست‌بوم، سلامت انسان و زیست‌پالایی

اصلاح خاک مونت‌موریلونایتی آلوده شده به مس و کادمیوم با استفاده از هیومیک اسید

سجاد حضرتی [۱]، محسن فرحبخش [۲*]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران

[۲] دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران

چکیده

انباشت فلزات سنگین در خاک‌ها در دهه‌های اخیر تبدیل به یکی از مهم‌ترین بحث‌های مجامع علمی شده است. در تحقیقات، از روش‌های مختلفی برای پالایش آلاینده‌های خاک استفاده شده است. یکی از مؤثرترین مواد در شستشو و حذف فلزات سنگین از خاک‌ها، استفاده از مواد هیومیکی است. در این تحقیق از هیومیک اسید مستخرج از پیت برای حذف مس و کادمیوم از یک خاک با رس غالب مونت‌موریلونایت آلوده استفاده شد. غلظت‌ها و زمان‌های مختلف برای استخراج بهینه اعمال شد. پس از دستیابی به شرایط بهینه، شستشوی خاک در سه مرحله انجام گرفت و نتایج نشان داد که پس از سه مرحله شستشوی خاک با هیومیک اسید، ۷۸/۶ درصد از مس و ۹۵/۳ درصد از کادمیوم از خاک حذف گردید. هیومیک اسید کارایی بالایی را در استخراج و حذف فلزات سنگین از خاک داشت و همچنین به‌عنوان یک منبع غیر آلاینده و سازگار با محیط‌زیست می‌تواند به کار گرفته شود.

کلمات کلیدی: اصلاح خاک، شستشوی خاک، فلزات سنگین، مونت‌موریلونایت، هیومیک اسید

مقدمه

گسترش صنایع و نیاز روزافزون به مواد معدنی در دهه‌های اخیر، باعث افزایش استخراج فلزات سنگین از معادن و به‌تبع آن افزایش ورود این فلزات به محیط‌زیست شده است (Udovic و Lestan، ۲۰۱۲). روش‌های مختلفی برای پالایش فلزات سنگین به کار می‌رود. یکی از روش‌های متداول، شستشوی خاک است، که مبنای این روش افزایش تحرک فلزات، توسط عامل شیمیایی در خاک و استخراج آن از محیط خاک است. عامل‌های متعددی مانند اسیدهای آلی (اگزالیک اسید، استیک اسید)، کیلیت کننده (EDTA)، سورفاکتانت‌ها و بیوسورفاکتانت‌ها به کار گرفته شده است (Mulligan، ۲۰۰۹). ازجمله بیوسورفاکتانت‌های طبیعی که توانایی بالایی در تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین و افزایش تحرک آن دارد، مواد هیومیکی، مانند فولویک اسید و هیومیک اسید است (Mulligan، ۲۰۰۵).

در تحقیقات انجام‌شده در دو خاک با بافت‌های سنگین و متوسط، نتایج نشان داده که مقادیر کادمیوم و مس حذف‌شده از خاک رسی، به ترتیب برابر ۳۶/۵ درصد و ۵۳/۲ درصد و از خاک بافت متوسط ۶۹/۱ درصد و ۸۰/۷ درصد بود. نتایج این تحقیق حاکی از مؤثر بودن مواد هیومیکی در حذف فلزات سنگین از خاک‌ها و کاهش ریسک آلایندگی زیست‌محیطی بود (Kulikowska و همکاران، ۲۰۱۵). نتایج تحقیقات دیگری نیز نشان داد که مواد هیومیکی توانایی بالقوه‌ای در حذف کادمیوم از سه خاک با بافت‌های متفاوت دارد و این محققین گزارش کردند که مواد هیومیکی به دلیل ماهیت ساختاری خود، کمترین اثرات سوء محیط‌زیستی را دارد (Meng و همکاران، ۲۰۱۷). همچنین در گزارش‌های مختلف نیز به هزینه‌های پایین کاربرد مواد هیومیکی به‌عنوان عامل استخراج‌کننده فلزات سنگین از خاک‌ها پرداخته شده است (Zhang و همکاران، ۲۰۱۹). در تحقیق حاضر از هیومیک اسید به‌عنوان عامل سازگار با محیط‌زیست، برای پالایش فلزات سنگین استفاده شده و هدف از این پژوهش، برآورد و امکان‌سنجی کارآیی هیومیک اسید در حذف آلاینده‌ها از یک خاک با رس غالب مونت‌موریلونایت است.

* ایمیل نویسنده مسئول: mfbakhsh@ut.ac.ir

مواد و روش‌ها

خاک مورد آزمایش از شهرک محمودآباد استان قزوین با مختصات جغرافیایی N ″۴.۱ ′۱۷ °۳۶ و E ″۵۲.۱ ′۵۳ °۴۹ نمونه‌برداری شد. مطابق با بررسی‌های قبلی انجام‌شده، خاک این منطقه دارای کانی غالب مونت‌موریلونایت می‌باشد و انتخاب خاک این منطقه بدین‌جهت صورت گرفت. پس از هوا خشک و الک کردن خاک، آنالیزهای اولیه بر روی خاک انجام گردید. سپس برای آلوده سازی خاک به دو عنصر کادمیوم و مس، مطابق با دستورالعمل (Thawornchaisit و Polprasert، ۲۰۰۹)، ۵۰۰ گرم خاک با محلول حاوی نمک دو عنصر با غلظت‌های ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس، به مدت یک ماه در دمای آزمایشگاه بر روی دستگاه شیکر تکان داده شد. پس از این مدت، خاک هوا خشک شده و در ظرف پلی‌اتیلنی نگه‌داری شد.

هیومیک اسید از منبع پیت، مطابق با روش ارائه شده توسط انجمن بین‌المللی مواد هیومیکی (IHSS) استخراج و خالص‌سازی گردید (Swift، ۱۹۹۶). سپس هیومیک اسید استخراج‌شده توسط دستگاه فریز درایر خشک در ظرف پلی‌اتیلنی در یخچال نگه‌داری شد. تمامی آزمایش‌ها بر مبنای غلظت میلی‌گرم کربن هیومیک اسید که توسط دستگاه TOC analyzer مورد آنالیز قرار گرفته بود، انجام گردید. برای رسیدن به زمان بهینه استخراج فلزات سنگین، زمان‌های متعددی (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰، ۷۲۰، ۱۴۴۰، ۲۸۸۰ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. پس از دستیابی به زمان بهینه استخراج فلزات سنگین، غلظت‌های هیومیک اسید شامل ۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰ میلی‌گرم کربن بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. پس از دستیابی به زمان و غلظت بهینه استخراج فلزات سنگین، در طی سه مرحله شستشوی خاک انجام گرفت. تمامی آزمایش‌ها در pH محدوده ۷ تنظیم شد و نسبت یک گرم خاک به ۴۰ میلی‌لیتر محلول استخراج‌کننده، در دمای ۲۵±۰/۳ درجه سانتی‌گراد انجام شد و نمونه‌های آزمایش در سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه بر روی دستگاه شیکر تکان داده شد.

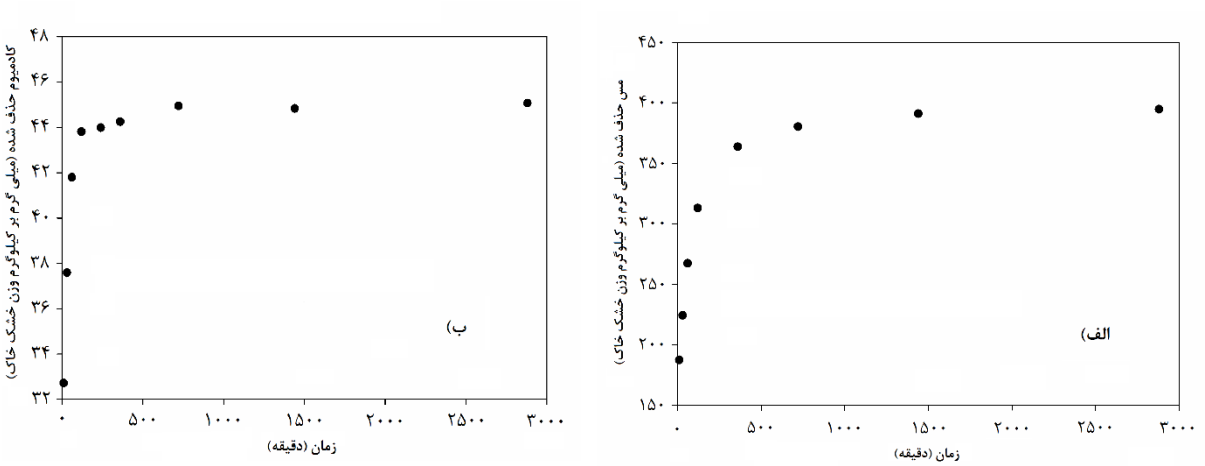
نتایج و بحث

اثر زمان بر حذف فلزات سنگین از خاک

در زمان‌های ابتدایی آزمایش، حذف عنصر مس دارای سرعت بیشتری بود. با گذشت زمان و نزدیک شدن به تعادل، افت سرعت آزادسازی مشاهده شد (شکل ۱). در مورد فلز کادمیوم، پس از گذشت زمان حدود ۱۲۰ دقیقه، تعادل نسبی در آزادسازی فلز کادمیوم مشاهده شد که در مقایسه با مس زمان تعادلی پایین‌تری را داشت. آزادسازی فلزات از خاک و برقراری زمان تعادل بستگی به ویژگی‌های خاک، نوع عامل استخراج‌کننده و نوع فلز آلاینده دارد (Meng و همکاران، ۲۰۱۷). با توجه به نتایج، زمان ۷۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای استخراج هردو عنصر از خاک انتخاب شد.

اثر غلظت هیومیک اسید بر حذف فلزات سنگین از خاک

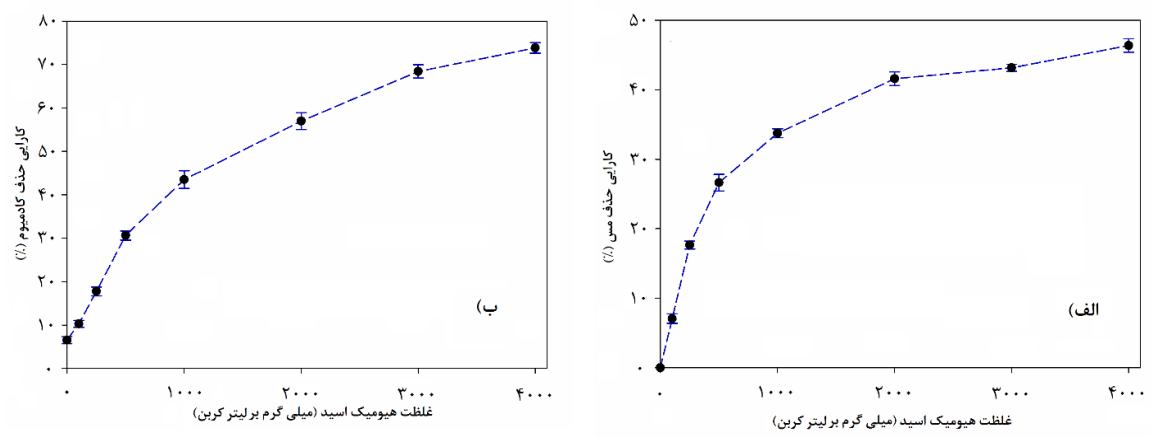
غلظت‌های مختلف هیومیک اسید برمبنای میلی‌گرم کربن بر لیتر ، برای ارزیابی کارآیی حذف دو فلز سنگین ارزیابی شد. در غلظت‌های ابتدایی به خصوص در حذف عنصر مس، سرعت آزادسازی بالا بوده و پس از غلظت ۲۰۰۰ میلی‌گرم کربن بر لیتر هیومیک اسید، اختلاف مقادیر آزادشده از فلز مس ناچیز بود. در عنصر کادمیوم با افزایش غلظت هیومیک اسید مقادیر آزادشده افزایش قابل‌توجهی داشت. نتایج تحقیقات نیز حاکی از آن است که در آلودگی‌های ثانویه فلزات سنگین، کادمیوم تمایل بیشتری به ماندن در فازهای متحرک‌تر دارد و نسبت به آلودگی‌های ناشی از مواد مادری، زیست‌فراهمی کادمیوم در این شرایط بالاتر است (Kashem و همکاران، ۲۰۰۷). نتایج تحقیق حاضر نیز نشان‌دهنده این مورد است. با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت ۳۰۰۰ میلی‌گرم کربن بر لیتر هیومیک اسید، به‌عنوان غلظت بهینه در استخراج دو فلز مورد بررسی انتخاب گردید (شکل ۲).



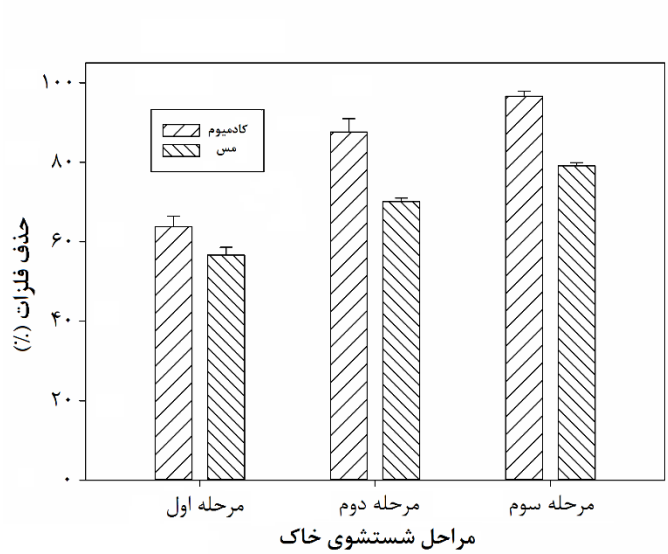
شکل ۱- اثر زمان بر حذف (الف) مس و (ب) کادمیوم از خاک (غلظت هیومیک اسید محلول استخراج‌کننده برابر ۸۵۲ میلی‌گرم کربن بر لیتر)

شستشوی سه مرحله‌ای خاک آلوده

پس از به دست آمدن زمان و غلظت بهینه برای استخراج فلزات سنگین از خاک آلوده، در طی سه مرحله شستشوی خاک انجام شد. در شستشوی مرحله اول، هیومیک اسید توانست ۵۶/۶ درصد مس و ۶۳/۸ درصد کادمیوم را از خاک آلوده حذف کند. افزایش مقدار آزاد شده از هر دو فلز سنگین در طی سه مرحله، نشان‌دهنده اهمیت و معنی‌داری شستشوی چندمرحله‌ای خاک آلوده بود. بدین نحو که در مجموع سه مرحله شستشوی خاک ۷۸/۶ درصد از فلز مس و ۹۵/۳ درصد از کادمیوم از خاک حذف گردید (شکل ۳). نتایج دیگر تحقیقات نیز حاکی از اهمیت شستشوی چندمرحله‌ای خاک آلوده است (Kulikowska و همکاران، ۲۰۱۵). این امر باعث استخراج بیشتر فلزات از بخش‌هایی مانند مواد آلی خاک و بخش کانی‌های رسی خاک می‌شود (Gusiatin و Klimiuk، ۲۰۱۲).



شکل ۲- اثر غلظت هیومیک اسید بر حذف (الف) مس و (ب) کادمیوم از خاک (زمان آزمایش برابر ۱۸۰ دقیقه)



شکل ۳- شستشوی سه مرحله‌ای خاک آلوده (زمان آزمایش برابر ۷۲۰ دقیقه و غلظت هیومیک اسید برابر ۳۰۰۰ میلی‌گرم کربن بر لیتر)

نتیجه گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در طی شستشوی خاک آلوده به فلزات سنگین، بخش قابل توجهی از فلزات از خاک حذف گردید. نتایج شستشوی چند مرحله نیز نشان دهنده تاثیر معنی دار حذف فلزات از ساختار خاک بود. با استناد به نتایج می توان نتیجه گرفت، هیومیک اسید با توجه به ویژگی های ساختاری خود توانایی ویژه ای در تشکیل کمپلکس و متحرک سازی فلزات در محیط خاک دارد. از طرفی، با توجه به ماهیت سازگاری با محیط زیست، استفاده از این ترکیب در پالایش آلاینده ها از خاک، می تواند کمترین اثرات منفی محیط زیستی را در پی داشته باشد.

منابع

Gusiatin, Z. M. and E. Klimiuk (2012). "Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin." Chemosphere **86**(4): 383-391.

Kashem, M. A., B. R. Singh and S. Kawai (2007). "Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh." Nutrient Cycling in Agroecosystems **77**(2): 187-198.

Kulikowska, D., Z. M. Gusiatin, K. Bułkowska and K. Kierklo (2015). "Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil." Chemosphere **136**(Supplement C): 42-49.

Meng, F., G. D. Yuan, J. Wei, D. X. Bi, Y. S. Ok and H. L. Wang (2017). "Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils." Chemosphere **181**: 461-467.

Mulligan, C. N. (2005). "Environmental applications for biosurfactants." Environmental Pollution **133**(2): 183-198.

Mulligan, C. N. (2009). "Recent advances in the environmental applications of biosurfactants." Current Opinion in Colloid & Interface Science **14**(5): 372-378.

Swift, R. S. (1996" .(Organic matter characterization." Organic Matter Characterization: 1011-1069.

Thawornchaisit, U. and C. Polprasert (2009). "Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils." Journal of Hazardous Materials **165**(1): 1109-1113.

Topic for submission: Ecosystem Pollution, Human Health and Bioremediation

Remediation of copper and cadmium from contaminated Montmorillonitic soil by applying humic acid

Hazrati[1], S., Farahbakhsh[*2], M.

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran, Iran
[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran, Iran

Abstract

The accumulation of heavy metals in soils has become one of the most important discussions of scientific communities in recent decades. In the research, various methods have been used to remediation of soil contaminants. One of the most effective agent in the washing and removal of heavy metals from soils is the humic substances. In this study, Humic acid extracted from Peat was used to remove copper and cadmium from a contaminated Montmorillonitic soil. Different Concentrations and times were applied to achieve optimal extraction. After reaching the optimum conditions, soil washing was performed in three stages and the results showed that after three stages of soil washing with humic acid, 78.6 percent of copper and 95.3 percent of cadmium were removed from soil. Humic acid has a high efficiency in extracting and removing heavy metals from the soil and can also be used as a clean and environmental friendly source.

Keywords: Remediation, Soil washing, Heavy metals, Montmorillonite, Humic acid

[*] Corresponding author, Email: mfbakhsh@ut.ac.ir