آبشویی خاک آلوده به آرسنیک با استفاده از عامل کلات‌کننده EDTA

الهه روحانی[۱] ، محسن حمیدپور[۲] ، محسن سلیمانی[۳] و مسعود روحانی[۴]

۱ و۲- دانشجوی کارشناسی ارشد و دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، ۳- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۴- استادیار گروه شیمی تجزیه، دانشگاه ولی عصر(عج) رفسنجان

چکیده

پیامدهای انباشتگی فلزات سنگین در خاک خطرناک و نگران کننده است. یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی این فلزات از خاک استفاده از ترکیبات کلات‌کننده است. در این تحقیق، استخراج عنصر آرسنیک، از خاک اطراف معدن مس سرچشمه رفسنجان به روش شستشوی خاک توسط عامل کلات‌کننده EDTA[۱] بررسی شد و اثر فاکتورهای مختلف مانند، غلظت (۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ میلی‌مولار)، pH (در دامنه ۳ تا ۱۰/۳) و زمان تعادل (۰/۵، ۴، ۱۸، ۲۴، ۴۸ ساعت) بررسی گردید. نتایج نشان داد که EDTA ظرفیت قابل توجهی در حذف آرسنیک از خاک مورد نظر را دارا می‌باشد و چون آرسنیک عنصر خطرناکی برای سلامت بشر محسوب می‌شود، می‌توان با کمک EDTA به سرعت مکان‌های آلوده به این فلز را پاکسازی کرد.

واژه های کلیدی: فلزات سنگین، شستشوی خاک، EDTA ، پالایش

مقدمه

نگرانی در مورد آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین به طور چشم‌گیری افزایش یافته است (Huber et al., 2016). این آلاینده‌ها بعد از آزادسازی و انتشار، می‌توانند در گیاهان زراعی تجمع یابند و با مصرف گیاهان توسط بشر، سلامتی بشر را تهدید کنند (Lee et al., 2006). آرسنیک (As) یکی از عناصر خطرناک برای سلامت انسان، گیاه و حیوان است که در طول تاریخ به عنوان عوامل کشنده مورد توجه بوده است. غلظت بیش از حد مجاز این عنصر به عنوان عامل سرطان‌زا و جهش‌زا شناخته شده و باعث ایجاد آثار خطرناک بر سیستم ایمنی بدن می‌شود (Smite et al., 1998).

در طول دهه گذشته فناوری‌های مختلفی برای اصلاح خاک و حذف فلزات سنگین توسعه یافته است. در میان این روش‌ها، شستشوی خاک با اسید، کلات‌کننده‌ها، سورفکتانت‌ها یا لیگاندهای آلی، یک روش مناسب برای حذف درجا فلزات سنگین از اکوسیستم می‌باشد (Oustan et al., 2011). متداول‌ترین کلات‌کننده‌ای که برای استخراج فلزات سنگین از خاک استفاده‌شده، EDTA می‌باشد، EDTA یک اسید کربوکسیلیک پلی آمین با فرمول شیمیایی $[CH_2N\ (CH_2CO_2H)_2]_2$ است. این ترکیب کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد، لذا توانایی بالایی در رهاسازی یون‌های فلزی دارد (Wasay et al., 2001). بنابراین، این پژوهش به منظور ارزیابی کارایی عامل کلات کننده (EDTA) در شستشوی آرسنیک از خاک آلوده انجام گرفته است.

[1] . Ethylene diaminetetraacetic Acid

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک

نمونه خاک مورد مطالعه از اطراف معدن مس سرچشمه واقع در استان کرمان تهیه گردید و بعد از هوا خشک شدن، و عبور از الک دو میلی‌متری، مقدار کل آرسنیک خاک با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی (GBC Avanta ساخت استرالیا) اندازه‌گیری شد.

بررسی فاکتورهای مؤثر بر آبشویی فلزات توسط مواد هیومیک

اثر غلظت لیگاند (EDTA)

تمامی آزمایشات استخراج با استفاده از تکنیک پیمانه ای[1] در در دمای آزمایشگاه (۲±۲۳ درجه سانتیگراد) و با سه تکرار انجام گردید. برای این منظور مقادیر ۲/۵ گرم خاک آلوده به ظروف پلی اتیلن اضافه شد. سپس ۲۵ میلی لیتر لیگاند EDTA در پنج سطح غلظت (۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ میلی مولار) اضافه شد. پس از شیک نمونه‌ها با دور ۱۵۰ به مدت ۲۴ ساعت ، به وسیله سانتریفیوژ (با سرعت دورانیrpm ۳۰۰۰به مدت ۱۰ دقیقه) بخش محلول تعادلی از بخش جامد جدا گردید. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با اسید نیتریک غلیظ (۱۰۰ میکرولیتر) در یخچال نگهداری و سپس غلظت آرسنیک به وسیله دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی (GBC Avanta ساخت استرالیا) اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که در این فاکتور pH نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ و جداسازی محلول رویی قرائت گردید و در این آزمایش تنظیم پی اچی انجام نگرفت و pH نهایی آزمایش همان پی اچ طبیعی سوسپانسیون‌ها بود.

اثر پ‌هاش

به منظور بررسی اثر pH بر آبشویی مس از خاک نیز مشابه روش قبل عمل شد و با ثابت نگه‌داشتن دیگر فاکتورها pH سیستم به وسیله HNO_3 رقیق و یا محلول NaOH یک مولار، از ۳ تا ۱۰/۳ تنظیم شد. غلظت بهینه عامل کلات‌کننده از آزمایش بررسی اثر غلظت عامل کلات‌کننده انتخاب شد.

اثر زمان(سینتیک واجذب)

به منظور بررسی اثر زمان بر آبشویی آرسنیک از خاک نیز از روش تکنیک پیمانه ای استفاده شد که با ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها، زمان آبشویی برای فواصل زمانی ۰/۵، ۴، ۱۸، ۲۴و ۴۸ ساعت (تا برقراری تعادل در سیستم) تنظیم گردید. غلظت بهینه عامل کلات‌کننده و پ‌هاش بهینه از آزمایش‌های قبل انتخاب شدند.

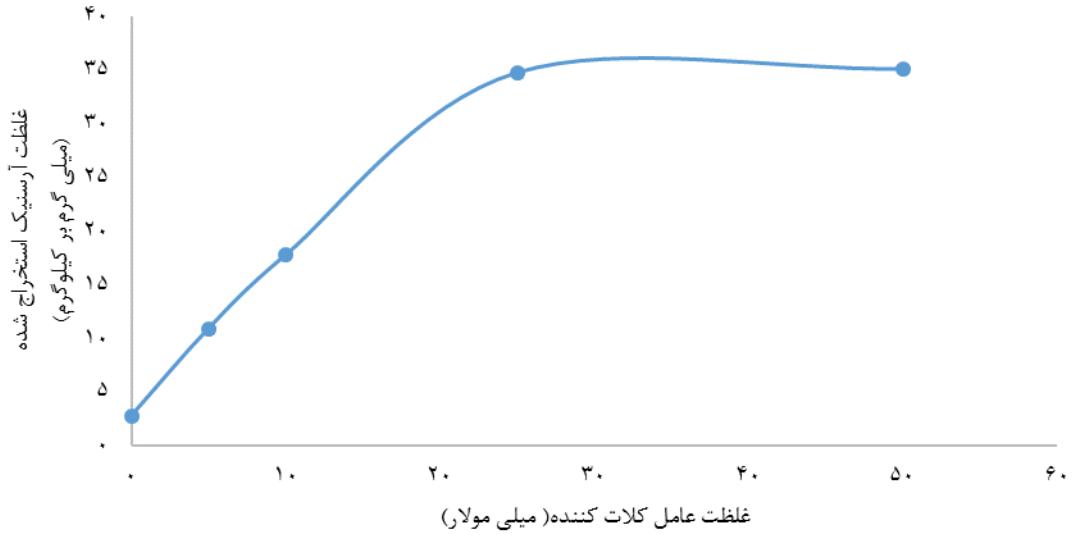
نتایج و بحث

اثر غلظت عامل کلات‌کننده بر حذف آرسنیک از خاک آلوده

استخراج آرسنیک از خاک آلوده، با افزایش غلظت عامل کلات‌کننده از ۰ تا ۵۰ میلی مولار، به‌طور قابل توجهی افزایش یافت ($P<0.01$) (شکل ۱). نتایج نشان داد که غلظت ۲۵ میلی‌مولار EDTA منجر به حذف بهتر فلزات سنگین شد. در غلظت بالا، مواد کلات‌کننده بهتر به فلز سنگین متصل شده و آسانتر به عنوان لیگاند به یون فلزی متصل شده و کمپلکس تشکیل می‌دهد در حالی اثر رقابتی بین فلز سنگین و فلزاتی مانند Ca, Mg, Fe, Al ممکن است حذف فلز سنگین مورد نظر را به ویژه در غلظت کم عامل کلات‌کننده کاهش دهد (Wu *et al.*, 2015).

---

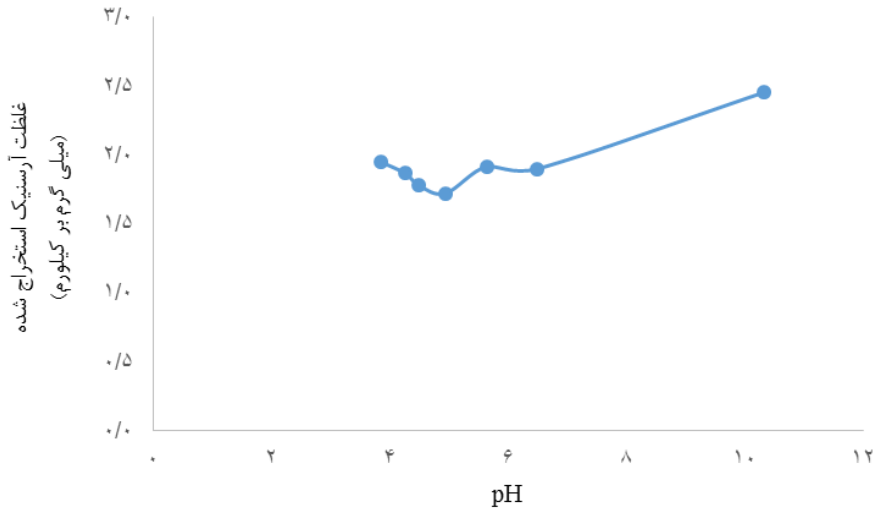
1. Batch method



شکل ۱- اثر غلظت عامل کلات کننده بر استخراج آرسنیک از خاک آلوده

اثر pH سوسپانسیون بر استخراج آرسنیک از خاک آلوده مورد نظر

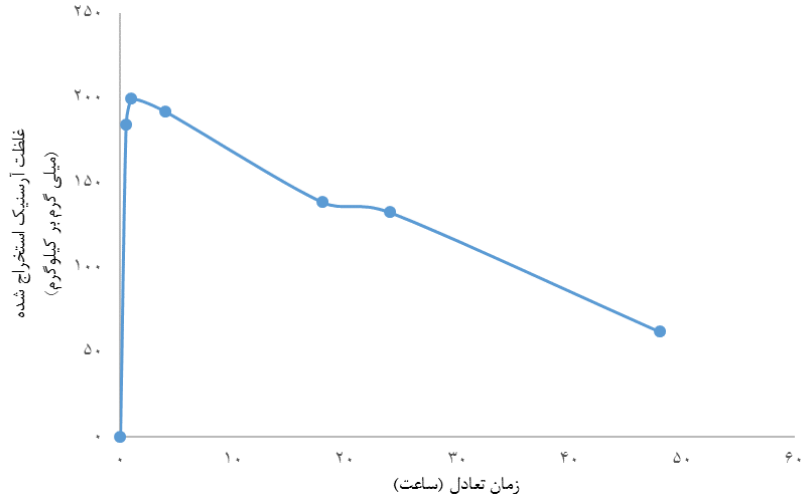
pH محلول آبشویی‌کننده ممکن است ظرفیت عامل شوینده را در حذف فلز مورد نظر تحت تأثیر قرار دهد (Wang et al., 2014). اثر پی اچ روی فرایند حذف در یک غلظت ثابت EDTA (۲۵میلی مولار) بررسی شد (شکل ۲). افزایش pH، از ۵ تا حدود ۸ مقدار استخراج آرسنیک خاک افزایش یافت ($P<0.05$) و از پی اچ ۳ تا ۱۰/۳، حذف آرسنیک از خاک آلوده مورد نظر افزایش یافت($P<0.05$) . که این موضوع ممکن است به دلیل افزایش پی اچ و قلیایی شدن محیط، و رسوب کلسیم در خاک، فعالیت یون کلسیم کاهش یافته و در نتیجه حذف آرسنیک توسط EDTA از خاک افزایش می‌یابد (اوستان، ۱۳۸۳).



شکل ۲- اثر پی اچ بر استخراج آرسنیک از خاک آلوده

اثر زمان تعادل بر استخراج مس از خاک آلوده

حذف فلز آرسنیک از خاک آلوده با افزایش زمان تعادل تا ۱ ساعت افزایش یافت ($p<0.01$). سپس روند کاهشی را نشان داد (شکل ۳). این نتایج نشان می‌دهد که حذف فلز در یک سینتیک دو مرحله‌ای اتفاق می‌افتد. مرحله اول نسبتاً سریع است که در ۱ ساعت اولیه (۶۰ دقیقه) رخ می‌دهد و مرحله دوم استخراج تدریجی می‌باشد. این یافته‌ها مطابق با نتایج مطالعه وانگ و همکاران (۲۰۱۶) می‌باشد. کاهش استخراج آرسنیک در زمان‌های طولانی ممکن است به دلیل اثر رقابت با سایر یون‌های موجود در محلول در اثر افزایش حلالیت فازهای جامد خاک باشد (اوستان، ۱۳۸۳).



شکل ۳- اثر زمان تعادل بر استخراج آرسنیک از خاک آلوده

منابع

شاهین، او. ۱۳۸۳. شیمی خاک با نگرش زیست محیطی(ترجمه). انتشارات دانشگاه تبریز.

Huber M., Welker A., Helmreich B. 2016. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: occurrence, influencing factors, and partitioning. Sci. Total Environ, 541: 895–919.

Lee S.W., Lee B.T., Kim J.Y., Kim K.W., Lee J.S. 2006b. Human risk assessment for heavy metals and as contamination in the abandoned metal mine areas, Korea. Environ. Monit. Assess, 119: 233-244.

Wu Q., Cui Y., Li Q., Sun J. 2015. Effective removal of heavy metals from industrial sludge with the aid of a biodegradable chelating ligand GLDA. J. Hazard. Mater, 283: 748–754.

Wang G.Y., Zhang S.R., Xu X.X., Li T., Li Y., Deng O.P., Gong G.S. 2014. Efficiency of nanoscale zero-valent iron on the enhanced low molecular weight organic acid removal Pb from contaminated soil. Chemosphere, 117: 617–624.

Wang G., Zhang Sh., Xua X., Zhong Q., Zhang Ch., Jia Y., Li T., Deng O., Li Y. 2016. Heavy metal removal by GLDA washing: Optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility. Science of the Total Environment, 569-570: 557-568.

Washing contaminated Soil by arsenic using chelating agent EDTA

E. Rouhani[1], M. Hamidpour[2], M. Soleimani[3], and M. Rouhani[4]

1 and 2- M.Sc. Student, and Associate Professor., Dept. of Soil Science, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, 3- Assistant Professor, Dept. of Environmental Sciences, Isfahan University of Technology, 4- Assistant Professor., Dept. of Chemistry, Vali-e-Asr University of Rafsanjan

Abstract

The consequences of the accumulation of heavy metals in the soil are dangerous. One of the decontamination methods of these metals from soil is use of chelates especially the EDTA. In this study, extract of arsenic from a contaminated soil around Sarcheshmeh copper mine in Kerman province by soil washing was determined by the EDTA chelates and the effect of different conditions such as EDTA concentration (0, 5, 10, 25, 50 mM), pH (in the range of 3 to 10.3) and equilibrium time (0.5, 1, 4, 18, 24, 48 hours) was investigated. The results showed that EDTA has a significant capacity in removal of arsenic from the soil. Because arsenic is an element of danger to human health, EDTA can help to speed the cleanup of contaminated sites by this metal.

Keywords: Heavy metals, soil Washing, EDTA, Purification