اثر مواد هیومیکی تهیه شده از پوسته نرم پسته بر استخراج فلزات سنگین از خاک های آلوده

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

در طول دو دهه گذشته، توجه گسترده‌ای به آلودگی محیط زیست توسط مواد خطرناک مانند فلزات سنگین شده‌است. روش‌های متفاوت و متنوعی برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی مانند آب، خاک و پساب‌ها ابداع شده‌است و شستشوی‌خاک[۱] یکی از روش‌های اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین می‌باشد. در این مطالعه از مواد هیومیکی[۲] تهیه شده از پوسته نرم پسته به منظور استخراج عنصر مس از خاک آلوده استفاده و اثر شرایط شستشو از جمله غلظت (در ۵ سطح، ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ میلی مولار کربن آلی محلول)، pH (در دامنه ۵ تا ۱۰) و زمان تعادل (در ۸ سطح، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۸، ۲۴، ۴۸ ساعت)، بر استخراج فلز مورد نظر از خاک آلوده بررسی گردید. نتایج نشان داد که مواد هیومیکی پتانسیل بالایی برای اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین دارند.

واژه‌های کلیدی: شستشوی خاک، فلزات سنگین، مواد هیومیک

مقدمه

نگرانی در مورد آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین به طور چشم‌گیری افزایش یافته‌است (Mukwaturi and Lin, 2015; Rosestolato et al .,2015). آلودگی خاک به فلزات سنگین به دلیل سمیت، پایداری و تجمع آن‌ها در محیط به یک نگرانی بزرگ تبدیل شده است. تجمع بیش از اندازه فلزات سنگین در خاک کشاورزی علاوه بر آلودگی‌های محیطی باعث افزایش جذب آن‌ها توسط گیاهان شده که بر کیفیت و سلامت محصولات کشاورزی اثر می‌گذارد (Williams P. N and Meharg., 2008). به دلیل پتانسیل این فلزات در ایجاد خطر برای سلامتی انسان، آلودگی خاک با فلزات سنگین توجه عموم و سازمان های دولتی به ویژه در کشورهای در حال توسعه را به خود جلب کرده است (Xiaoqing et al., 2010).

آبشویی خاک با عوامل شوینده یک روش در حال ظهور برای اصلاح خاک‌های آلوده می‌باشد (Wang et al., 2014; Kulikowska et al., 2015a). در این فرایند آلاینده‌ها با استفاده از مواد شوینده از خاک حذف می‌شوند که این مواد شوینده معمولاً شامل اسیدهای غیرآلی (از جمله اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریدریک)، اسیدهای آلی (مانند اسید استیک و اسید سیتریک) و عوامل کلات کننده مانند EDTA و NTA می‌باشند (Mullingan et al., 2001).

اغلب از EDTA به عنوان عامل کلات‌کننده برای استخراج فلزات سمی از خاک‌های آلوده استفاده می‌شود زیرا ظرفیت بالایی در کمپلکس نمودن فلزات سنگین و افزایش حلالیت آن‌ها دارد (Dermont et al., 2008; Satyro et al., 2016). متاسفانه EDTA زیست تخریب‌پذیری ضعیفی دارد و در محیط خاک کاملا پایدار است که ممکن است اثر سوء بر میکروارگانیسم‌ها و گیاهان بگذارد و از طریق آبشویی به آب‌های زیر زمینی، منجر به آلودگی ثانویه گردد (Jez and Lestan, 2016; Suanon et al., 2016). از این رو از

[1] .Soil washing
[2] . Humic Substances

مواد هوموسی استخراج شده از مواد آلی طبیعی مختلف به تازگی به عنوان یک جایگزین امن و سازگار با محیط زیست، بجای EDTA در فرایند آبشویی خاک استفاده‌شده‌است (Yip et al. et al., 2013; Ferraro et al, 2015) که این مواد زیست تخریب‌پذیری آسانی دارند و توانایی تشکیل کمپلکس نسبتاً قوی با فلزات دارند (fabbricino et al., 2010). بنابراین پژوهش حاضر به منظور بررسی کارایی مواد هیومیکی تهیه شده از پوسته نرم پسته در شستشوی خاک‌های آلوده انجام گرفته‌است.

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 مس خاک با دستگاه جذب اتمی (GBC Avanta ساخت استرالیا) اندازه‌گیری شد.

تهیه مواد هیومیک

آماده‌سازی مواد هیومیک مطابق با روش امیر و همکاران (۲۰۰۶) با کمی تغییرات صورت گرفت که برای این منظور ابتدا نمونه‌های مورد نظر (پوست نرم پسته فندقی) هوا خشک و در هاون کوبیده شدند و سپس نمونه‌های تهیه‌شده با آب مقطر به منظور حذف مواد غیر هیومیکی(شکر و پروتیین) شسته شدند و در مرحله بعد به نمونه مورد نظر محلول NaOH با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۵۰ شیک شدند و پس از سانتریفیوژ (۳۰۰۰دور به مدت ۱۰ دقیقه) محلول رویی جدا گردید و به منظور اندازه‌گیری مقدار کربن مواد هیومیکی تهیه‌شده از روش والکی و بلک (۱۹۳۴) استفاده‌شد.

بررسی فاکتورهای مؤثر بر آبشویی فلزات توسط مواد هیومیک

اثر غلظت مواد هوموسی

تمامی آزمایش‌های استخراج با استفاده از تکنیک پیمانه‌ای[1] و با سه تکرار در در دمای آزمایشگاه انجام شد. قبل از شروع آزمایش‌های واجذب، مقادیر ۲/۵ گرم خاک آلوده به ظروف پلی اتیلن اضافه و سپس ۲۵ میلی لیتر لیگاند در پنج سطح غلظت (۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی‌مولار (براساس مقدار کربن)) به ظروف اضافه گردید و پس از مخلوط شدن در مدت زمان معین (۲۴ ساعت با دور rpm ۱۵۰)، به وسیله سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۳۰۰۰rpm در 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 فلزات سنگین به وسیله دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (GBC Avanta ساخت استرالیا) اندازه‌گیری شد. در این آزمایش pH اولیه تنظیم نشد و pH نهایی آزمایش همان پی‌اچ طبیعی سوسپانسیون‌ها بود.

اثر pH

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 ۵ تا ۱۰ تنظیم شد. غلظت بهینه مواد هوموسی از آزمایش بررسی اثر غلظت مواد هیومیک انتخاب شد.

اثر زمان(سینتیک واجذب)

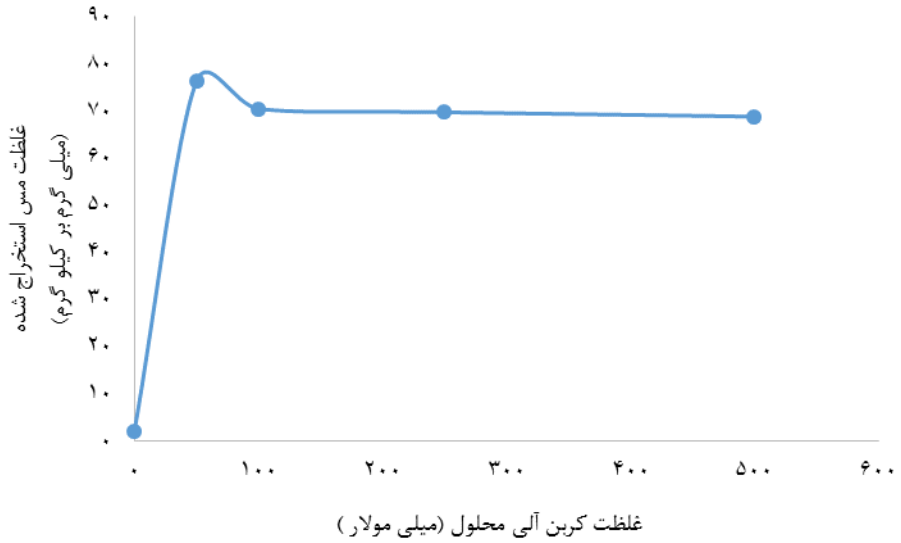
به منظور بررسی اثر زمان بر آبشویی مس از خاک نیز از روش تکنیک پیمانه‌ای استفاده شدکه با ثابت نگه داشتن دیگر فاکتورها، زمان آبشویی برای فواصل زمانی۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۸، ۲۴و ۴۸ ساعت (تا برقراری تعادل در سیستم) تنظیم گردید. غلظت بهینه مواد هوموسی و پ‌هاش بهینه از آزمایش‌های قبل انتخاب شدند.

[1] . Batch method

نتایج و بحث

اثر غلظت مواد هیومیک بر حذف مس از خاک آلوده

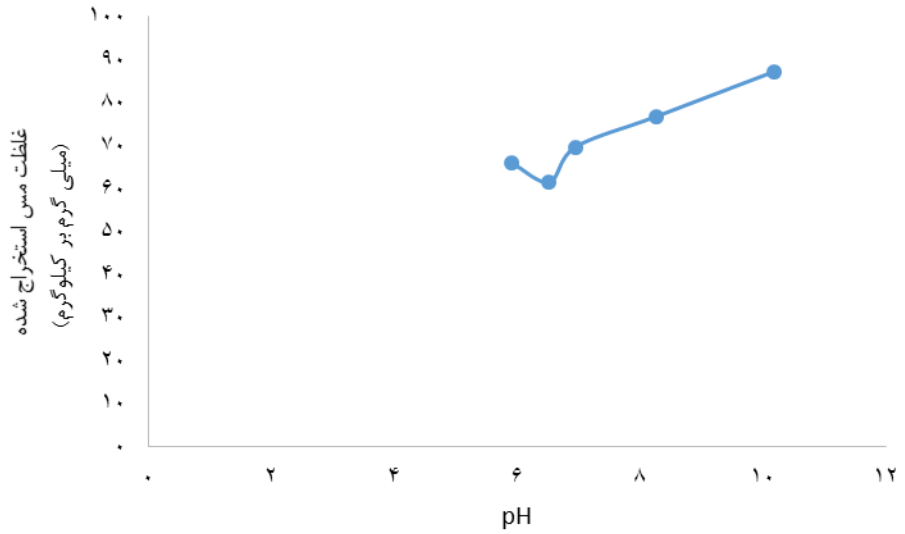
حذف فلز با افزایش غلظت کربن آلی محلول از ۰تا ۵۰ mM، غلظت مس استخراج شده به طور قابل توجهی افزایش یافت ($p<0.01$). در حالی که در غلظت بالای ۵۰mM تغییرات ناچیز بود ($p<0.01$) (شکل ۱). که این نتایج با نتایج Wang وهمکاران در سال ۲۰۱۶ مطابقت دارد. مواد هیومیکی محلول ممکن است به دلیل دارا بودن گروه های عامل مختلف، مس را از خاک کمپلکس نموده و موجب افزایش حلالیت و استخراج آن از خاک شده باشند (اوستان.، ۱۳۸۳).



شکل۱- اثر غلظت ماده هیومیک براستخراج عنصر مس از خاک آلوده

اثر pH سوسپانسیون بر استخراج مس از خاک آلوده مورد نظر

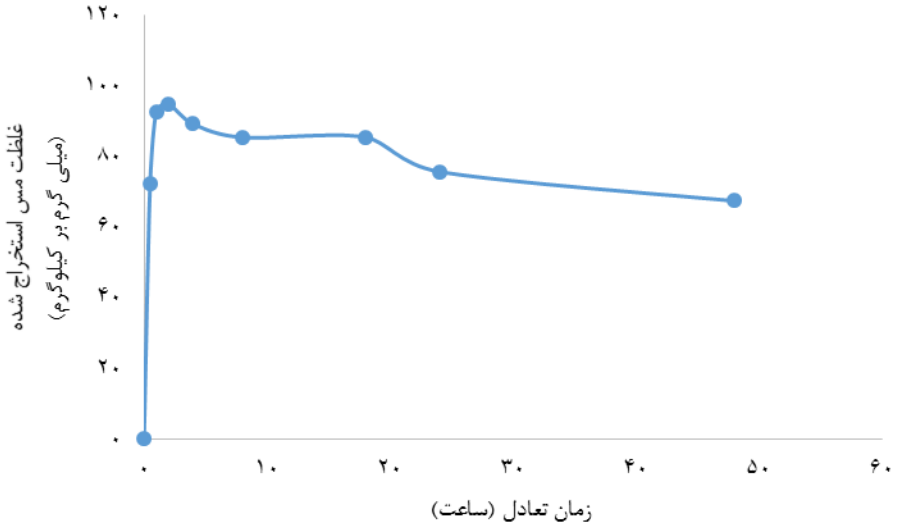
pH محلول آبشویی‌کننده ممکن است ظرفیت عامل شوینده را در حذف فلز مورد نظر تحت تاثیر قرار دهد (Wang et al., 2014). اثر پی‌اچ روی فرایند حذف در یک غلظت ثابت مواد هیومیک (100mM) بررسی شد (شکل ۲). با افزایش پی اچ از ۵ تا ۱۰، حذف مس از خاک افزایش یافت. این موضوع ممکن است به دلیل افزایش بار منفی گروه‌های عامل مواد هیومیک محلول با افزایش پ‌هاش باشد و در نتیجه قابلیت کمپلکس کردن مس افزایش یافته‌است (اوستان.، ۱۳۸۳)



شکل۲- اثر پی اچ بر استخراج مس از خاک آلوده.

اثر زمان تعادل بر استخراج مس از خاک آلوده

حذف فلز مس از خاک آلوده با افزایش زمان تعادل تا ۲ 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 ۲ ساعت اولیه (۱۲۰ دقیقه) رخ می‌دهد و مرحله دوم استخراج تدریجی می‌باشد. این یافته‌ها مطابق با نتایج مطالعه وانگ و همکاران (۲۰۱۶) می‌باشد. کاهش استخراج مس 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).



شکل۳- اثر زمان تعادل بر استخراج عنصر مس از خاک آلوده

منابع

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

Amir S., Hafidi M., Lemee L., Merlina G., Guiresse M., Pinelli E., Revel J. C., Bailly J. R., Ambles A. 2006. Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. Process Biochemistry, 41:410-422.

Fabbricino M., Ferraro A., Giudice G., Antonio L. 2013. Current views on EDDS use for ex situ washing of potentially toxic metal contaminated soils. Rev Environ Sci Biotechnol, 0: 1-8.

Ferraro A., Hullebusch E., Huguenot D., Fabbricino M., Esposito G. 2015. Application of an electrochemical treatment for EDDS soil washing solution regeneration and reuse in a multi-step soil washing process: Case of a Cu contaminated soil. Environmental Management, 163: 62-69.

Kulikowska D., Gusiatin Z. M., Bulkowska K., kierklo K. 2015. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. Chemosphere, 136: 42-49.

Kulikowska D., Gusiatin Z.M., Bułkowska K., Klik B. 2015a. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. J. Hazard. Mater, 300: 882–891.

Wang G., Zhang Sh., Xu 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 Enviroment, 569-570: 557-568.

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. Chemosphereو 117:617–624

.

Effect of humic substances made form soft shell of pistachios on the extraction of heavy metals from contaminated soils

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

Over the past two decades, it has been largely attentioned to environmental contamination by hazardous substances such as heavy metals. A variety of different methods to remove heavy metals from contaminated soils has been developed. Soil washing is one of the most effective forms of remediation. In this study, humic substances (HS) made from soft shells of pistachio used to extract copper from a contaminated soil and the effects of different factors such as HS concentration (0, 50, 100, 250, 500 mM dissolved organic carbon), pH (in the range of 5 to 10) and contact time (0.5, 1, 2, 4, 8, 18, 24, 48 hours) on the extraction of metals from contaminated soil were investigated. The results showed that humic substances increased Cu reachability and therefore, have the potential to extract Cu from contaminated soils.

Keywords: Soil Washing, Heavy metals, Humic Substances