محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی دو روش استخراج (پیمانه‌ای و ستونی) برای حذف فلزات سنگین از خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA

امیرحسین دانش‌فر[1*]، شاهین اوستان[2]، عادل ریحانی‌تبار[3]، زینب احمدیان[1]

[1] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[2] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[3] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

شستشوی خاک با عوامل متحرک‌کننده یکی از تکنیک‌های درجا برای آلودگی‌زدایی خاک است که در آزمایشگاه به دو صورت پیمانه‌ای و ستونی قابل اجرا می‌باشد. در تحقیق حاضرکارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در سه خاک آلوده اطراف کارخانه سرب و روی زنجان با EDTA به دو روش استخراج پیمانه‌ای (۰/۱ مول EDTA به ازای یک کیلوگرم خاک) و ستونی (پیوسته و پالسی) به‌دست آمد. نتایج نشان داد روی، سرب و سپس کادمیم به ترتیب بیشترین آلودگی را در هر سه خاک داشتند. کارایی حذف روی در روش استخراج ستونی پیوسته بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای (۲۶ درصد) بود. روش ستونی پیوسته در مقایسه با روش پیمانه‌ای به نفع استخراج روی بوده و تأثیری بر استخراج سرب نداشت. در مورد کادمیم نتایج متفاوت بود. علاوه بر این در روش استخراج ستونی پالسی کارایی حذف روی و سرب به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، استخراج پیمانه‌ای، استخراج ستونی، کارایی حذف.

مقدمه

شستشوی خاک با عوامل متحرک‌کننده مانند EDTA یکی از تکنیک‌های درجا برای آلودگی‌زدایی خاک است. استخراج فلزات سنگین خاک به دو روش آزمایشگاهی پیمانه‌ای و ستونی[1] امکان‌پذیر است. هر یک از استخراج‌های پیمانه‌ای و ستونی دارای یک سری مزایا و معایب می‌باشند. در استخراج پیمانه‌ای بهم خوردن ساختمان خاک و نیز سایش ذرات اولیه خاک باعث افزایش سطوح تماس ذرات با محلول می‌گردد (Chaiyaraksa and Sriwiryanuphap, 2003). مهم‌ترین مزیت استخراج ستونی این است که ساختمان خاک دست نخورده باقی می‌ماند و بهتر می‌توان آن را به مقیاس‌های مزرعه‌ای تعمیم داد (Hauser و همکاران ۲۰۰۵). لذا به نظر می‌رسد بتوان با برقراری ارتباط مناسبی بین این دو روش، با صرف وقت و هزینه کمتر به نتایج قابل قبولی دست یافت. روش استخراج ستونی به عنوان روشی سازگار با سینتیک رهاسازی-انحلال فلزات سنگین در شرایط طبیعی خاک شناخته شده است (Kedziorek و همکاران ۱۹۹۸). با این‌حال، بیشتر مطالعات استخراج فلزات سنگین از خاک به دلیل سادگی اجرا، با روش استخراج پیمانه‌ای انجام یافته و روش استخراج ستونی به دلیل مشکلات اجرایی کمتر مورد استفاده قرار گرفته است (Tsang و همکاران ۲۰۱۲، Sun و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کرده‌اند که در روش پیمانه‌ای، غلظت زیاد و حجم کمی از محلول استخراج‌کننده به یک‌باره به خاک افزوده می‌شود لذا، برخلاف روش ستونی، همه فلزات سنگین با کارایی یکسانی استخراج می‌شوند. یکی از مشکلات اجرایی روش ستونی و استخراج کننده‌های اسیدی در خاک‌های آهکی، تولید گاز دی‌اکسیدکربن و کاهش هدایت هیدرولیکی خاک است (Heil و همکاران ۱۹۹۹ و Kedziorek and Bourg, 2000). EDTA کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد. همچنین، این کمپلکس‌کننده قابل بازیافت از خاک می‌باشد. این ترکیب دارای معایبی نیز مانند گرانی، عملکرد غیر انتخابی، تجزیه‌ناپذیری و نهایتاً وابستگی شدید کارایی استخراج به منشاء آلودگی و توزیع فلز در بین شکل‌های آن در خاک، است (Baorna و همکاران ۲۰۰۱). در این تحقیق سعی شده است حذف فلزات روی، سرب و کادمیم توسط EDTA به دو روش استخراج پیمانه‌ای و ستونی (پیوسته[2] و پالسی[3]) مورد بررسی قرار گیرد.

* ایمیل نویسنده مسئول: amirhossein.daneshfar@yahoo.com

[1] Batch and column extractions
[2] Continuous mode
[3] Pulse mode

مواد و روش‌ها

سه نمونه خاک با مقادیر متفاوت فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک اطراف کارخانه سرب و روی واقع در ۱۲ کیلومتری جنوب شرقی شهر زنجان تهیه گردید. نمونه خاک‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند. برخی ویژگی‌های خاک‌ها شامل pH و EC در عصاره اشباع (Richards, 1954)، بافت به روش هیدرومتری (Gee and Or, 2002)، کربن آلی (OC) به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers, 1996)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (Allison and Moodie, 1965) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش Chapman (۱۹۶۵) تعیین گردیدند. غلظت کل Zn، Pb و Cd در خاک‌ها با استفاده از روش اسید نیتریک داغ (Sposito و همکاران ۱۹۸۲) تعیین شد. با توجه به مجموع غلظت کل این سه فلز در خاک، مقدار EDTA لازم برای استخراج این فلزات در هر دو روش پیمانه‌ای و ستونی یکسان و برابر ۱۰۰ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک خشک تعیین گردید. به منظور استخراج ستونی از ستون ۵۰۰ میلی‌لیتری به قطر داخلی ۵/۵ و طول ۳۰ سانتی‌متر استفاده شد. این ستون با ۵۷۰ گرم خاک هوا خشک (بر مبنای جرم خاک خشک) عبور کرده از الک ۲ میلی‌متری (به ارتفاع ۲۱ سانتی‌متر) پر شده و سپس از پایین با محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار اشباع گردید. استخراج Zn، Pb و Cd به روش پالسی (۲۸۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار EDTA که pH آن به منظور ممانعت از انحلال کربنات‌های خاک و استمرار جریان در ۸ تنظیم شده بود و سپس آبشویی ستون خاک با محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار) و روش پیوسته (۵۷۰۰ میلی‌لیتر محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار) با شدت جریان Ks ۰/۵ انجام گرفت. برای استخراج پیمانه ای، در دو حالت با و بدون تنظیم pH در ۸ انجام شد. در حالت اول، ۲/۵ گرم از سه نمونه خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار که pH آن‌ها توسط KOH ۱۰ مولار در ۸ تنظیم شد، اضافه گردید. سپس لوله‌ها به مدت یک ساعت (زمان تعادل تعیین شده در آزمایشات مقدماتی) در ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شدند و پس از سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه غلظت فلزات روی، سرب و کادمیم در محلول زلال رویی با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل ۶۳۰۰ قرائت گردید. کارایی حذف فلزات سنگین با استفاده از رابطه (۱) بر حسب درصد محاسبه شده (Ming و همکاران، ۲۰۰۸) و با نتایج روش ستونی پالسی مقایسه شد. در حالت دوم کلیه مراحل بالا بدون تنظیم pH انجام گرفت و کارایی حذف فلزات سنگین با نتایج حالت اول و روش ستونی پیوسته مقایسه گردید.

$$\text{کارایی حذف } (\%) = \frac{C_R}{C_T} \times 100 \qquad (۱)$$

C_R : مقدار فلز سنگین حذف شده ($mg\ kg^{-1}$)

C_T : مقدار کل فلز سنگین در خاک ($mg\ kg^{-1}$)

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های عمومی سه نمونه خاک در جدول ۱ ارائه شده است. خاک‌های مورد مطالعه نسبتاً ریز بافت و آهکی بودند. به‌علاوه، صرف نظر از خاک شور شماره ۳، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است. جدول ۲ غلظت‌های کل روی، سرب و کادمیم خاک‌ها را که به دو روش اسید نیتریک داغ و آکوارجیا اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهد. مجموع غلظت کل این سه فلز در خاک‌ها (بر حسب واحد میلی مول بر کیلوگرم) از ترتیب خاک ۲> خاک ۱> خاک ۳ پیروی کرد. همچنین، روی، سرب و سپس کادمیم به ترتیب بیشترین آلودگی را در هر سه خاک داشتند.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های سه نمونه خاک مورد مطالعه.

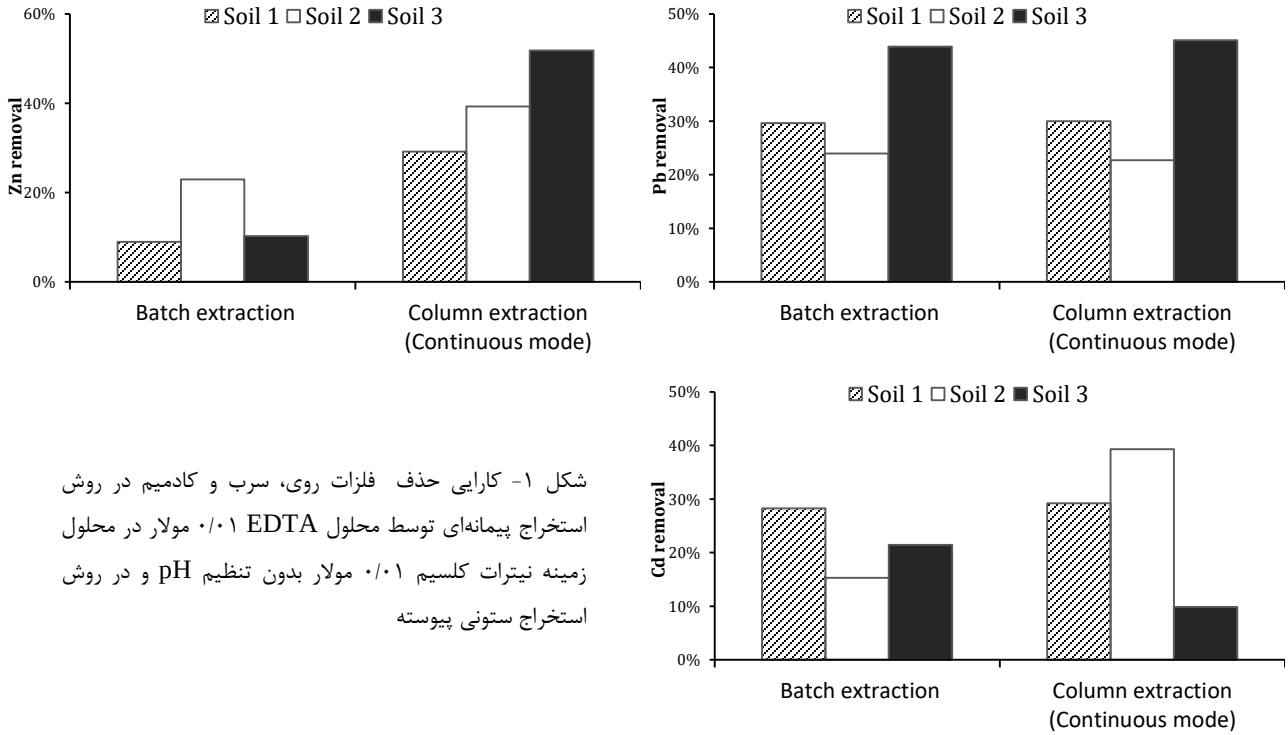
شماره خاک	pH عصاره اشباع	EC عصاره اشباع $dS\ m^{-1}$	کلاس بافت	درصد رس	OC (%)	CCE (%)	CEC $cmol_c kg^{-1}$
۱	۸	۲/۱	SCL	۳۰	۲	۱۱/۱	۲۲
۲	۸	۰/۹	CL	۳٤	۱/۷	۱٤	۲٤
۳	۷/۶	۵	SCL	۲۳	۰/۳	۱۰/۹	۱۵

جدول ۲- غلظت کل روی، سرب و کادمیم به روش اسید نیتریک داغ ($mg\ kg^{-1}$).

شماره خاک	Zn ($mg\ kg^{-1}$)	Pb ($mg\ kg^{-1}$)	Cd ($mg\ kg^{-1}$)
۱	۳۴۱۲/۴	۳۵۰/۳	۱۸۷/۴
۲	۵۹۱/۲	۸۰/۲	۱۰۲/۹
۳	۴۷۸۰/۹	۱۱۱۷/۴	۱۳۰/۷

مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH با کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج ستونی پیوسته

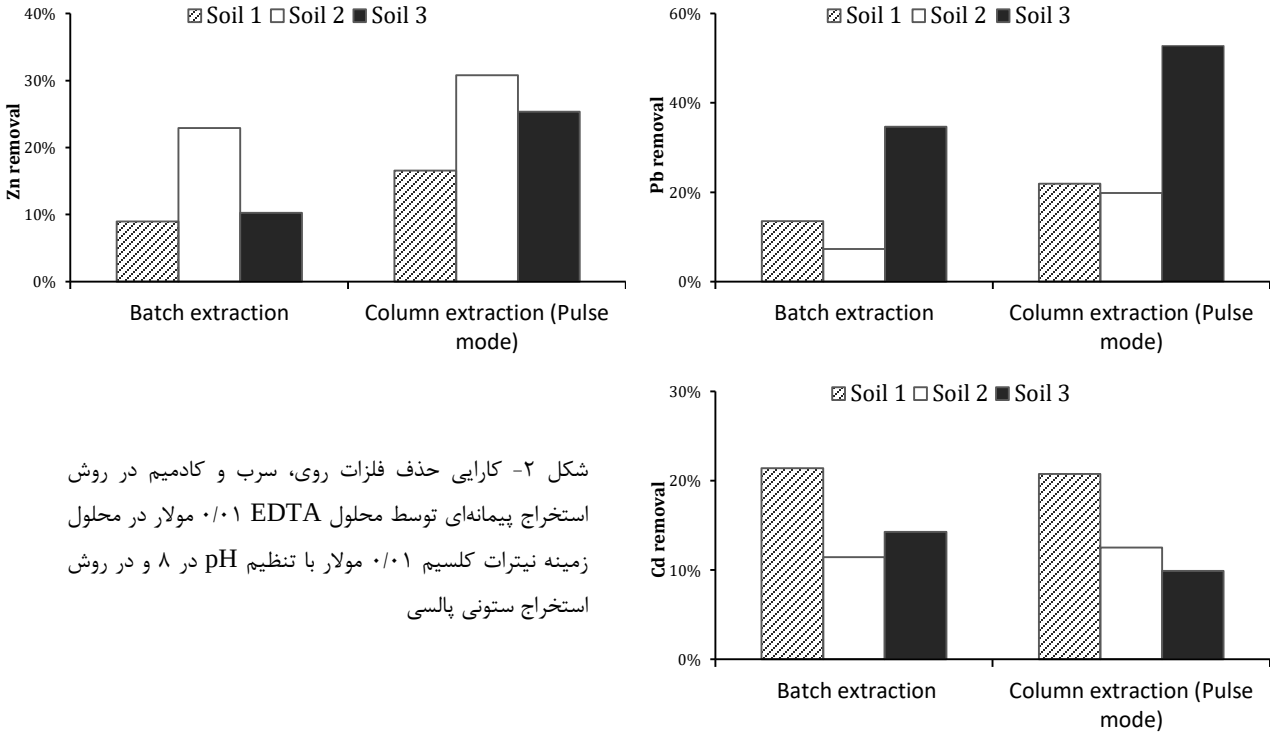
ترسیم مقادیر کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم با روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH و با روش استخراج ستونی پیوسته در سه خاک مورد مطالعه در شکل ۱ ارائه شده است. با توجه به اینکه در این تحقیق روش استخراج ستونی بدون تکرار انجام شده، بنابراین برای مقایسه نتایج روش ستونی و روش پیمانه‌ای تجزیه و تحلیل آماری صورت نگرفت. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود کارایی حذف روی با روش استخراج ستونی پیوسته خیلی بیشتر و به طور متوسط ۲۶ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. همچنین بیشترین تفاوت در حذف روی در خاک شماره ۳ مشاهده شد. کارایی حذف کادمیم در خاک شماره ۲ با روش استخراج ستونی پیوسته به طور متوسط ۲۴ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای اندازه‌گیری شد ولی در خاک شماره ۳ کارایی حذف کادمیم با روش استخراج ستونی پیوسته به طور متوسط ۱۱/۵ درصد کمتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش در خاک شماره ۱ ناچیز بود. همچنین تفاوت کارایی حذف سرب توسط دو روش در سه خاک مورد مطالعه ناچیز بود. لذا به نظر می‌رسد که چنانچه مقدار کل و غلظت EDTA اضافه شده به خاک آلوده ثابت باشد، برقراری یک سیستم باز در مقایسه با یک سیستم بسته به نفع حذف روی بوده و تأثیری بر حذف سرب ندارد. در مورد کادمیم نتایج بر حسب نوع خاک می‌تواند متفاوت باشد. در این خصوص به نظر می‌رسد تفاوت درجه آلودگی خاک تعیین کننده باشد.



شکل ۱- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH و در روش استخراج ستونی پیوسته

مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ با کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج ستونی پالسی

ترسیم مقادیر کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم با روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ و با روش استخراج ستونی پالسی در سه خاک مورد مطالعه در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، کارایی حذف روی و سرب با روش استخراج ستونی پالسی به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش ناچیز بود. بیشترین تفاوت در حذف روی و سرب در خاک شماره ۳ مشاهده شد.



شکل ۲- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ و در روش استخراج ستونی پالسی

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که کارایی حذف روی با روش استخراج ستونی پیوسته خیلی بیشتر و به طور متوسط ۲۶ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. کارایی حذف روی و سرب با روش استخراج ستونی پالسی به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش ستونی و پیمانه‌ای ناچیز بود. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که چنانچه مقدار کل EDTA اضافه شده به خاک آلوده ثابت باشد، غلظت بیشتر EDTA در یک سیستم باز در مقایسه با غلظت کمتر EDTA در یک سیستم بسته به نفع حذف روی و سرب بوده و تأثیر چندانی بر حذف کادمیم ندارد.

منابع

Allison, L. E. and Moodie, C. D. 1965. Carbonate. In: C. A. Black, et al. (Eds) Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 1379-1400.

Baorna, A., Aranguiz, I. and Elías, A. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. Environmental Pollution, 113, 79-85.

Chaiyaraksa, C. and Sriwiryanuphap, N. 2003. Column washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and Na_2EDTA. Thammasat international journal of science and technology, 8, 1-10.

Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. In: C. A. Black et al. (Eds) Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 891-901.

Gee, G. W. and Or, D. 2002. Particle-size analysis. In: J. H. Dane and G. C. Topp (Eds) Methods of Soil Analysis Part 4, Physical methods. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 255-293.

Hauser, L., Tandy, S., Schulin, R. and Nowack, B. 2005. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology, 39, 6819-6824.

Heil, D. M., Samani, Z., Hanson, A. T., Hu, S. and Rudd, B. 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. Water, Air, and Soil Pollution, 113, 77-95.

Kedziorek, M. A. M. and Bourg, A. C. M. 2000. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities. Journal of Contaminant Hydrology, 40, 381-392.

Kedziorek, M. A. M., Dupuy, A., Bourg, A. C. M. and Compère, F. 1998. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environmental Science and Technology, 32, 1609-1614.

Ming, L., Bo-han, L., Qing-ru, Z., Pu-feng, Q. and khan, S. 2008. Fraction distributions of lead, cadmium, copper, and zinc in metal-contaminated soil before and after extraction with disodium ethylenediaminetetraacetic acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 39, 1963-1978.

Nelson, D. W. and Sommers, L. E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: D. L. Sparks (Eds) Methods of Soil Analyses, Part 3, Chemical methods. ASA and SSSA, Madison, WI, pp.961-1010.

Richards, L. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA ARS Agriculture Handbook No. 60. Government Printing Office, Washington, DC.

Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. 1982. Trace metal chemistry in arid-Zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, 46, 260-264.

Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. and McGrath, S. P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. Environmental Pollution, 113, 111-120.

Tsang, D. C. W., Lo, I. M. C., Surampalli, R. Y. 2012. Chelating agents for land decontamination technologies. Published by American Society of Civil Engineers. Virginia, USA.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of two extraction methods (modular and columnar) for removal of heavy metals from contaminated soils using EDTA

Daneshfar*[1], A.H., Oustan[2], Sh., Reihanitabar[3], A., Ahmadian[1] Z.

[1] M. Sc. Gradute, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[2] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[3] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

Abstract

Soil washing by mobilizing agents as one of in-situ techniques for soil decontamination is conducting laboratically in two ways: batch and column modes. In the present research, the removal efficiency of Zn, Pb and Cd in three contaminated soils from the zinc-lead smelting plant area in Zanjan were determined using two methods of batch (0.1 mole of EDTA and citric acid per one kilogram of soil) and column (continuous and pulse mode). The results indicated most pollution in all three soil related to pollution of Zn, Pb Cd respectively. The removal efficiency Zn in column extraction (continuous mode) method was more than batch extraction method (26%). The column extraction (continuous mode), compared with the batch extraction, favored removal of Zn but did not affect Pb removal. However, different results were obtained for Cd. In addition removal efficiency of Zn and Pb in column extraction (pulse mode) method was on average 10.1% and 13% more than batch extraction method, respectively.

Keywords: Heavy metals, Batch extraction, Column extraction, Removal efficiency

* Corresponding author, Email: amirhossein.daneshfar@yahoo.com