

## موثر بودن زمین در تصفیه فلزات سنگین فاضلابها

دکتر محمد شریعت پناهی

دانشکد داروسازی دانشگاه تهران

### چکیده

روش تصفیه فاضلابهای شهری و صنعتی به وسیله زمین به منظور استفاده از مواد مغذی آنها در کشاورزی و جبران آب زیرزمینی در بعضی از نقاط دنیا، مخصوصاً نقاط کم آب، رو به توسعه می باشد. برای جلوگیری از آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی، تعیین بازدهی تصفیه انواع آلوده کننده ها، مانند فلزات سنگین، لازم است. در این مقاله، برای ارزیابی موثر بودن زمین در تصفیه فلزات سنگین فاضلابها، از نتایج آزمایشات جذب<sup>۱</sup> و دفع<sup>۲</sup> سه فلز جیوه، آرسنیک، و کادمیوم به توسط اجزای مختلف خاک، ضریب  $K_{INS}^3$ ، و خطوط متساوی الدمای<sup>۴</sup> جذب و دفع استفاده شده است.

آزمایشات نشان دادند که میل ترکیبی جیوه معدنی با خاکهای حاوی سولفور، خاک رس ها و ترکیبات مصنوعی از قبیل سیلیکون، رزینهای مبادله کننده غیر یونی، و کربن فعال زیاد بود. دفع جیوه معدنی از بیشتر خاکها، تقریباً قابل اغماض بوده و می توان درصد دفع را بدین ترتیب نوشت: شن ها ۱۰٪ < خاک رس ها ۱٪ < مواد آلی. جیوه آلی میل زیادی به ترکیب با مواد آلی حاوی سولفیدریل، مواد معدنی مانند سولفید، و خاک رس ها از قبیل مونت موریلونایت<sup>۵</sup> و ایلایت<sup>۶</sup> داشت. دفع جیوه آلی شبیه جیوه مدنی بود.

میل ترکیبی کادمیوم معدنی با اکسیدهای معدنی، مواد آلی حاوی سولفیدریل، و خاک رس ها از قبیل ایلایت و کلینوپتیلونایت<sup>۷</sup> زیاد بود. بطور کلی، اکسیدها با سرعت کمی کادمیوم را دفع کردند به استثنای مواقعی که غلظت کلسیم و کلرور زیاد و PH کمتر از ۷ بود. هیومیک های آلی دارای ظرفیت جذب کمی برای کادمیوم بوده و سرعت دفع کادمیوم ۸۰٪ بود. آرسنیک معدنی، مخصوصاً اکسیدها، میل زیادی به ترکیب با خاکها نشان دادند. بطور کلی، آرسنیت در مقایسه با آرسنات دارای میل ترکیبی بیشتری با خاکها بوده و هر دو خیلی خوب جذب اکسیدهای معدنی و خاک رس ها شدند. آرسنیت میل به ترکیب با گروه های سولفیدریل آلی را داشت و آرسنات میل به ترکیب با گروه های آمین آلی را، منوسدیم متان آرسونات<sup>۸</sup> (MSMA) کمترین میل ترکیب با خاکها را داشته، اما در تمام حالات شبیه به آرسنات بود. سرعت دفع ترکیبات آرسنیک به

1- Adsorption

2- Desorption

3- Instability Partition Coefficient

4- Isotherm

5- Montmorillonite

6- Illite

7- Clinoptilolite

8- Monosodium Methanearsonate

ترتیب MSMA) ارسنات) ارسنیت، بود.

ضمناً، در این بررسیها مشاهده شد که مکانیسم نقل و انتقال ارسنیک، کادمیوم، و جیوه در خاک و رسوبات تحت تاثیر پدیده های تشکیل کمپلکس ها، تغییرات PH و اکسیژن محلول و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، و تغییر و تبدیل بیولوژیکی فلزات قرار می گیرد. درجه تشکیل کمپلکس به ترتیب ارجحیت زیر صورت گرفته است: جیوه < کادمیوم < ارسنیک. تغییرات PH باعث حلالیت و تصعید فلزات مجذوب می شود. تغییرات پتانسیل اکسیداسیون و احیاء تاثیر زیادی بر دفع جیوه، کادمیوم، و ارسنیک می نماید. تغییر و تبدیل بیولوژیکی فلزات سنگین از قبیل جیوه، ارسنیک، و کادمیوم می تواند ترکیبات سمی این فلزات را تولید کرده، و خاصیت های بیولوژیکی، فیزیکی، و شیمیایی فلزات فوق را تغییر دهد.

این بررسی اولین مرحله از پیشبینی موثر بودن زمین در جذب سه فلز انتخابی جیوه، کادمیوم، و ارسنیک از پساب خروجی فاضلابها می باشد. نتایج حاصل از این بررسی لزوم تعیین صفات اختصاصی فاضلابها، کیفیت پساب آن ها، و ترکیبات خاک را تاکید نموده و برای هریک از کاربردهای پیشنهادی، ضابطه های خاص و معینی را جهت انتخاب محل باید در نظر گرفت.

### ۱- پیشگفتار

ریختن فاضلابهای شهری و صنعتی یا پساب تصفیه شده آنها به رودخانه ها، دریاچه ها، و اقیانوسها باعث آلودگی آب شده و مشکلات بسیاری به وجود می آورد. معمولاً، افزایش حجم فاضلاب شهری بستگی به ازدیاد مصرف آب دارد که در نقاط خشک یا مواقع خشکسالی باعث کم آبی شدید می شود. از اینرو، استفاده از زمین جهت تصفیه فاضلابهای شهری و صنعتی و پساب تصفیه شده این فاضلابها و قرار دادن گل ولای تصفیه خانه ها در زمین مورد توجه قرار گرفت. قبلاً از این روش برای دفع فاضلاب و محصولات زاید، و اخیراً برای استفاده از مواد مغذی موجود در مواد زاید جهت رشد محصولات کشاورزی مفید و تصفیه مرحله سوم (پیشرفته) آب به منظور بالا بردن کیفیت آب رودخانه یا برای جبران و بالا بردن سطح آب زیر زمینی می باشد. در بسیاری از موارد، طبقه بندی فاضلابها، مقادیر لازم برای تصفیه به وسیله زمین را که از نظر اقتصادی با صرفه و عملی باشد معین می نماید. با توسعه روزافزون این روش تصفیه، تعیین و تخمین بازده تصفیه انواع آلوده کننده ها مانند فلزات سنگین ضروری می باشد.

چهار جزء ترکیب کننده خاک - خاک رس های معدنی، هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم و منگنز، مواد آلی، و موجودات زنده خاک عوامل اصلی کنترل کننده غلظت فلزات سنگین در خاک می باشند. توجه مخصوص به فلزات روی، مس، نیکل، و کادمیوم که برای گیاهان و حیوانات بسیار سمی می باشند ضروری است. معمولاً، لجن تصفیه خانه ها بیشتر عناصر جزئی فاضلابها را گرفته و پساب

خروجی تصفیه خانه های فاضلاب شهری حاوی غلظت خیلی کمی (کمتر از ۱۰۰ میکروگرم در لیتر) از فلزات بسیار سمی مانند کادمیوم می باشد. پدیده های فرضی که غلظت فلزات سنگین در محلول خاک را کنترل می نمایند عبارتند از:

الف - جذب سطحی به وسیله لایه سیلیکاتها، تشکیل کمپلکس یونی سطحی، نفوذ در شبکه و مبادله یونی.  
ب - ثبوت فلز و جذب به وسیله مواد آلی.  
پ - جذب سطحی یا رسوب سطحی کربنات و سیلیکاتها.

ت - رسوب به صورت اکسید یا هیدروکسید.  
ث - جذب بیولوژیکی به توسط گیاهان.

ج - تغییر و تبدیل به توسط میکروارگانیسم ها و واکنشهای جذبی، بیشتر با غلظتهای کم و واکنشهای

رسوبی، با غلظتهای بالاتر فلزات سنگین صورت می گیرد. هیدروکسیدهای نامحلول آهن و منگنز به تنهایی یا همراه با

مواد آلی یکی از عوامل اصلی کنترل کننده غلظت فلزات سنگین مانند نیکل، مس، کبالت، و روی در خاک می باشند.

عواملی که جذب و دفع فلزات فوق به توسط اکسیدها را کنترل می نمایند عبارت انداز: پتانسیل اکسیداسیون و احیاء،

PH، و غلظت فلز مورد نظر و فلزات ثابت کننده و سایر یون هایی که قادر به تشکیل کمپلکس های آلی و معدنی

می باشند. PH و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ممکن است از مهمترین این عوامل باشند، زیرا در نگهداشتن فلزات در

چند سانتیمتری قسمت فوقانی خاک اهمیت بسیاری دارند [۱].

تشکیل کمپلکس ها، تاثیر اکسیژن محلول، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، تغییرات PH خاک و تغییر شکل های بیولوژیکی.

### ۳- روش کار

#### ۳-۱- انتخاب اجزای خاک

به علت کمی اطلاعات درباره پدیده جذب فلزات، یکی از اهداف این بررسی تهیه سیستمی بود که بتوان فلزات سنگین یافت شده در خاک و رسوبات طبیعی را به یکدیگر ربط داده و باهم مقایسه نمود. برای مطالعه خاصیت جذبی خاک رس رسوبات، از خاک رس خالص مانند مونت موریلونایت، ایلیایت و کائولینایت به علت حضور تقریباً "همیشگی آنها در رسوبات استفاده شد. خصوصیات شنها که بیشتر از جنس کوارتز بودند با انتخاب سه اندازه ۲۰-۳۰ مش<sup>۱</sup> (شن درشت)، ۷۰-۱۰۰ مش (شن متوسط)، و ۱۵۰-۲۰۰ مش (شن نرم) بررسی شدند. قبل از استفاده شنها با آب مقطر شسته و در حرارت ۳۰۰ درجه فارنهایت خشک شدند [۱]. برای مطالعه اثر مواد آلی خاک و رسوبات در جذب، سه گروه اصلی آلی کربوکسیل، آمین، و مرکاپتان انتخاب گردیدند. ترکیبات آلی از زنجیرهای طویل آلکن حاوی یک گروه اصلی که در آب نامحلول هستند انتخاب شدند. ترکیبات مصرفی عبارت اند از: اسید استتاریک (R-COOH)، اوکتادسیل آمین<sup>۴</sup> (R-NH<sub>2</sub>)، و دودکانتیول<sup>۵</sup> (R-SH). این ترکیبات در اثر حل و باشنها مخلوط شده و پس از تبخیر اثر، مواد آلی به نسبت ۲۰٪ (برحسب وزن) بر روی شن ها قرار گرفتند [۲].

#### ۳-۲- آزمایشهای جذب و دفع جیوه و آرسنیک

آزمایشهای جذب و دفع جیوه و آرسنیک در درجه حرارت ثابت  $1 \pm 25$  درجه سانتیگراد انجام گرفت. محلولهای استاندارد ۱ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر کلرور-مرکوریک، سدیم آرسنات، سدیم آرسنیت، و منوسدیم متان آرسونات (MSMA) تهیه گردید. PH محلولهای مورد بررسی از ۵ تا ۱۱ به وسیله اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم

تجمع و جابجایی فلزات سنگین در خاک و گیاهان از نکات بسیار مهم در ارزیابی اثر تصفیه به وسیله زمین بر روی محیط می باشد. در مطالعاتی که پیچ<sup>۱</sup> در اثرات عناصر جزئی لجن و لای تصفیه خانه های فاضلابهای شهری و صنعتی و استفاده از آنها در کشاورزی نموده نتایج زیر را بدست آورده است:

الف - تجمع عناصر جزئی در خاک، تحت تاثیر ترکیب و PH خاک، و نوع گیاه می باشد.

ب - چغندر با سیب زمینی، و هویج بعد از مدت طولانی مس، روی، و نیکل را درخود انباشته می کنند و در مدت کوتاهی منگنز، روی، کادمیوم، و بور در ذرت تجمع می یابند.

پ - اگر PH خاک بعلا استفاده زیاد از لجن کمتر از ۵/۵ شود، در نتیجه تجمع مس و روی زیان فراوانی به محصولات کشاورزی وارد می شود، اما اگر چنانچه PH محدود به ۶/۸ گردد، فلزات فوق در محصولات کشاورزی تجمع نیافته و رشد گیاهان متوقف یا کاهش نمی یابد.

ت - برای اکثر خاکها (به استثنای خاکهای شنی و خیلی اسیدی) بعد از استفاده از لجن، غلظت فلزات سنگین (نقره، باریم، کادمیوم، کبالت، کرم، جیوه، منگنز، نیکل، سرب، قلع، و روی) در منطقه کشت و زرع<sup>۲</sup> قابل اغماض می باشد.

ث - در شرایطی که PH خاک خنثی یا قلیائی است مولیبدن، آرسنیک، و سلنیم به طبقات پائین تر خاک نفوذ کرده و باعث آلودگی آب زیرزمینی می شوند.

### ۲- هدف از بررسی

هدف از این بررسی ازاله فلزات سنگین از فاضلابها یا از پساب تصفیه شده آنها به وسیله زمین می باشد. برای این منظور کادمیوم (فلز کاتیونی)، جیوه (فلز غیر یونی)، و آرسنیک (فلز آنیونی) به علت تنوع واکنش در محیط خاک آبدار انتخاب شدند. سرنوشت این فلزات بعد از کاربرد آنها در خاک با توجه به چندین عامل موثر بر انتقال آنها بررسی گردید. این عوامل عبارت اند از: تغییرات حلالیت،

1- Page

2- Tillage Zone

3- Mesh

4- Octadecylamine

5- Dodecanethiol

## ۴- نتایج و بحث

همانطور که قبلاً توضیح داده شد، آزمایشات جذب و دفع به منظور ارزیابی قدرت اتصال جیوه، آرسنیک و کادمیوم به اجزای مختلف خاک انجام گرفته و برای مقایسه<sup>۶</sup> درجه<sup>۶</sup> توزیع و پخش اجسام فوق در خاکهای طبیعی و رسوبات از ضریب  $K_{INS}$  و خطوط متساوی الدمای جذب و دفع استفاده گردید. ظرفیت جذب این خاک ها برای فلزات کاتیونی، آنیونی، و غیر یونی مقایسه گردید. اثرات PH، کلرور، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء و تغییرات غلظت را بر جذب و دفع فلزات مورد استفاده بررسی گردید.

## ۴-۱- جیوه

تابلوی ۱، ضریب  $K_{INS}$  ی جذب کلرور مرکوریک را به خاک های طبیعی و مصنوعی در  $PH=7$  با غلظت های کم کلرور نشان می دهد. مواد آلی خاک، حاوی گروه های سولفیدریل دارای بیشترین میل ترکیب با جیوه<sup>۶</sup> معدنی بودند (به علت میل ترکیب زیاد جیوه با گوگرد). ظرفیت جذب سولفیدها در مرتبه<sup>۶</sup> بعدی قرار داشت. در شرایطی که غلظت سولفید زیاد بود، جیوه<sup>۶</sup> معدنی با سولفید تولید کمپلکس دی سولفید مرکوریک کرد. مرکاپتان های آلی که ایجاد کمپلکس های باردار نمی کنند، میل بیشتری برای اتصال به جیوه<sup>۶</sup> معدنی داشتند. جدا از رسوبات حاوی سولفور، سیلیکون، رزین های مبادله کننده<sup>۶</sup> غیر یونی، و ذغال فعال بهترین جاذب های جیوه بودند. اجزای دیگر خاک که میل زیادی به جذب جیوه<sup>۶</sup> معدنی داشتند عبارت اند از: مواد پروتئینی، خاک رس ها (ایلیت و مونت موریلونایت)، و شن های تازه. نتایج حاصل نشان می دهد هر یک از اجزای خاک تقریباً دارای مقداری ظرفیت جذب برای جیوه<sup>۶</sup> معدنی می باشد. خطوط متساوی الدمای فروندلیش شکل ۲۱۰ موهید بسیاری از  $K_{INS}$  های جذب کلرور مرکوریک به وسیله<sup>۶</sup> شن ها، خاک رس ها، و مواد آلی هستند (تابلوی ۱).

مقدار جیوه<sup>۶</sup> معدنی دفع شده از خاک رس ها، مواد آلی، و شن بسیار ناچیز بود. ایلیت محتوی کلرور زیاد و در PH بالاتر از ۷ و همچنین شن های حاوی کلسور

استاندارد تنظیم گردید. غلظت آرسنیک و جیوه<sup>۶</sup> محلول اولیه و نهایی اندازه گیری شده و کلرور و پتانسیل اکسیداسیون و احیای محلول اولیه تعیین گردید. همچنین PH، سنگینی (تمامی کلسیم)، قلیائیت، کلرور، کلسیم، و آرسنیک با جیوه<sup>۶</sup> آب مقطر استفاده شده در تهیه<sup>۶</sup> محلولهای استاندارد اندازه گیری شد. آزمایش جذب خطوط متساوی الدما به مدت ۴ ساعت انجام گرفت و سپس محلول و رسوب به وسیله<sup>۶</sup> سانتریفیوژ جدا شدند و غلظت آرسنیک یا جیوه<sup>۶</sup> محلول تعیین شد. آزمایش دفع جیوه<sup>۶</sup> و آرسنیک مدت ۲۴ ساعت تحت همان شرایط (بدون محلول استاندارد جیوه یا آرسنیک) انجام گرفت [۳۰۲].

## ۳-۳- تعیین مقدار جیوه و آرسنیک تام

الف - تعیین مقدار جیوه<sup>۶</sup> تام - جیوه<sup>۶</sup> تام به روش جذب اتمی بدون شعله<sup>۱</sup> با استفاده از دستگاه تجزیه کننده<sup>۶</sup> جیوه (Colman MAS-20) ساخت پرکین المر اندازه گیری شد. قبل از تعیین مقدار، تمام نمونه ها با اسید نیتریک برای ثبوت جیوه<sup>۶</sup> اسیدی شدند.

ب - تعیین مقدار آرسنیک تام - فقط منوسدیم منان آرسونات (MSMA) در دستگاه کجلدال<sup>۲</sup> با مخلوط اسید نیتریک و سولفوریک غلیظ هضم شد. تعیین مقدار آرسنیک نمونه ها به روش جذب اتمی بدون شعله انجام گرفت.

## ۴-۳- محاسبه

اطلاعات حاصل از تجربه<sup>۶</sup> فوق و استخراجی از مقالات مطالعه شده با استفاده از فرمول زیر به ضریب  $K_{INS}$  که یک اصطلاح جهت مقایسه می باشد تبدیل شدند.  $K_{INS}$  را ممکنست درجه<sup>۶</sup> دفع یک فلز از جاذب تعریف نمود.

$$K_{INS} = \frac{\text{غلظت فلز در محلول (قسمت در میلیون، ppm)}}{\text{غلظت فلز مجذوب (قسمت در میلیون، ppm)}}$$

خطوط متساوی الدمای فروندلیش به طریق زیر محاسبه گردید تا بتوان بهترین و مناسبترین جاذب فلز مورد نظر را تعیین نمود.

$1/n$  (غلظت فلز محلول آبی در نقطه تعادل) = غلظت فلز  
برحسب قسمت در بیلیون، ppb  
برحسب قسمت در میلیون ppm

ظرفیت جذب زیاد برای کادمیوم معدنی بودند. تقریباً هر یک از اجزای خاک یا جاذب های سنتتیک کم و بیش دارای ظرفیت جذب برای کادمیوم معدنی بودند (مانند جیوه). بهرحال، ذغال فعال دارای ظرفیت جذب خیلی کمی بود زیرا که کادمیوم یک کاتیون بوده و نسبت به جیوه واکنش زیادتری با اکسیدها دارد. جذب کادمیوم معدنی به وسیله خاکها بستگی به نوع خاک، غلظت کادمیوم، غلظت سایر فلزات، زمان تماس، درجه حرارت، مقدار PH، و سنگینی آب دارد. خاکهای حاوی مقدار زیاد سیلیکات و اکسید، به مقدار بسیار ناچیزی کادمیوم معدنی را دفع کردند، اما دفع کادمیوم معدنی از اسیدهای هیومیک قابل توجه بود [۶]. گاردینر گزارش داده است که جذب و دفع کادمیوم معدنی بوسیله عوامل مختلف بسیار سریع انجام گرفته و حتی با غلظت های زیاد کلسیم، کلرور، و PH بالا ظرفیت جذب خاکهای معدنی فقط ۱۵-۲۵٪ کاهش می یابد. بهرحال، در PH پائین تر از ۶ تقریباً ۹۵٪ ظرفیت نگهداری کادمیوم آنها کاسته می گردد [۹].

هانگ مشاهده کرد که کمپلکس کادمیوم با مواد آلی مختلف در PH کمتر از ۸، ظرفیت جذب خاک دلاور<sup>۸</sup> را افزایش می دهد. اثر کمپلکس های آلی بر ظرفیت جذب خاک دلاور بترتیب زیر می باشد:

اسید هیومیک < نیتریلوتری استات > گلیسین تارترات، بود [۱۰].

هنوز مکانیسم افزایش ظرفیت جذب به وسیله کمپلکس های آلی فوق، بخوبی واضح و روشن نشده است.

#### ۳-۴- ارسنیک

توزیع ارسنیک در خاک و رسوبات در درجه اول بیشتر بستگی به نوع ترکیب ارسنیک و خاک دارد. همچنین PH خاک، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، درجه حرارت، مقدار مواد آلی، و غیره نیز از عوامل موثر می باشند. تابلوی ۴،  $K_{INS}$  های اجزای مختلف خاک در  $PH=7$  برای ارسنیت، ارسنات، و منوسدیم متان ارسونات (MSMA) را

زیاد از این قاعده مستثنی بودند. بطور کلی، درصد دفع جیوه در مدت ۲۴ ساعت به ترتیب زیر بود:

شن ها ۱۰٪ < خاک رس ها ۱٪ > مواد آلی بسیار ناچیز (مشاهده نگردید).

تابلوی ۲ جذب متیل مرکوری به وسیله خاکها و رسوبات مختلف را نشان می دهد. این تابلو با استفاده از نتایج تحقیقات ریمرز و همکاران<sup>۱</sup> تهیه و تنظیم شده است [۴]. تمام خاکها و رسوبات مورد بررسی مقداری متیل مرکوری جذب نمودند ولی  $K_{INS}$ ی متیل مرکوری از جیوه معدنی بیشتر است (کاهش ظرفیت جذب متیل مرکوری).

شن ها ۱۰٪ از متیل مرکوری مجدوب را دفع کردند و ایلاتیت و مونت موریلونایت مقداری خیلی کمتر از آن را در غلظت های زیاد (ده هزار قسمت در میلیون)، ایلاتیت در مدت ۴۸ ساعت ۴۰٪ از متیل مرکوری مجدوب را از دست داد. همانطور که انتظار می رود، مواد آلی حاوی سولفیدریل مقدار ناچیزی از متیل مرکوری مجدوب را رها نمودند. خطوط متساوی الدمای فروندلیش در شکل ۳ موید بسیاری از  $K_{INS}$  های متیل مرکوری (تابلو ۲) به وسیله اجسام مختلف هستند.

#### ۴-۲- کادمیوم

تابلوی ۳،  $K_{INS}$  های کمپلکس کادمیوم معدنی و آلی را برای خاکها و رسوبات مختلف در  $PH=7$  و غلظت کم کلرور نشان می دهد. تابلوی فوق یا استفاده از نتایج تحقیقات اوکونر و همکاران<sup>۲</sup>، پوسلت و وبر<sup>۳</sup>، اندرسون و نیلسون<sup>۴</sup>، بلوم<sup>۵</sup>، گاردینر<sup>۶</sup>، و هانگ<sup>۷</sup> تهیه و تنظیم شده است [۱۰، ۹، ۸، ۷، ۶، ۵].  $PH=7$  بیشترین میل ترکیب با کادمیوم معدنی را داشت. نتایج نشان می دهند که قسمتهای معدنی خاک (سولفیدها یا اکسیدها) دارای بیشترین ظرفیت جذب کادمیوم معدنی هستند. سپس، خاک رس ها (ایلاتیت و مونت موریلونایت) و مواد آلی دارای ظرفیت بیشتری بودند. از اجزای دیگر خاک سیلیس، مواد گیاهی، خاکهای شنی، و کائولی نایت دارای

1- Reimers et al

3- Posselt and Weber

5- Blom

7- Huang

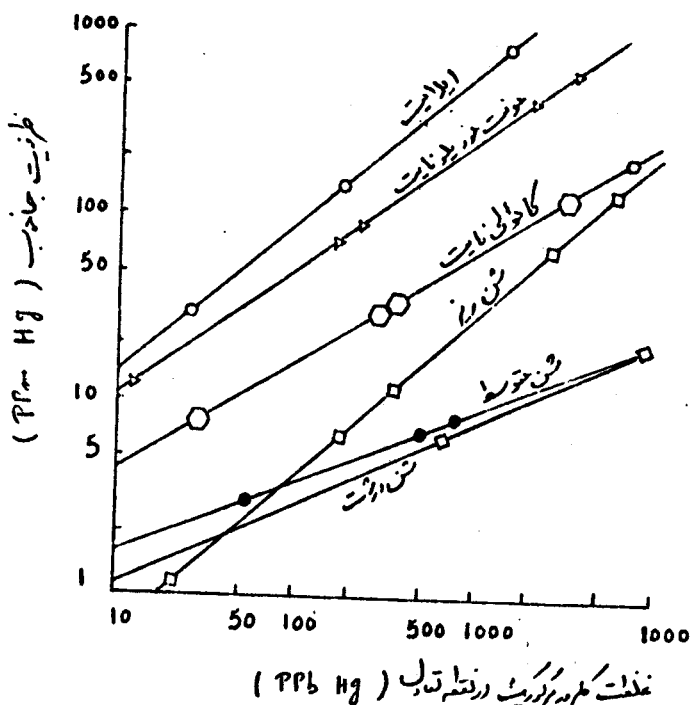
2- O'Conner et al

4- Anderson and Nilsson

6- Gardiner

8- Delaware (Meta Peak)

نشان نداده اما با مواد معدنی و هیومات ها تشکیل کمپلکس می دهد .



شکل ۱- ایزوترم های جذب خاک رس ها و شن ها برای جذب کلروز مرکوریک در ۲۵° سانتیگراد ، PH=۷

نشان می دهد . از میان اجزای بررسی شده خاک ، اکسید فریک بیشترین ظرفیت جذب ارسنیت را دارا بود . آلومینیوم و بوکسیت فعال ( دو ترکیب اکسیدی ) و ایلاتیت هم دارای ظرفیت جذب بالایی برای ارسنیت بودند . کائولین نایت ، مونت موریلونایت ، و مخلوط شن با دودکانتیول و شن ریز دارای ظرفیت کمتری برای جذب ارسنیت بودند . شکل ۴ خصوصیات جذب خطوط متساوی الدمای شن و مخلوط شن با سولفیدریل آلی را نشان می دهد . ارسنیت با آلکیل های آلی ، گروه های اصلی کربوکسیل با آمین ترکیب نمی شود . معمولاً ، ظرفیت جذب خاک برای ارسنات شبیه ارسنیت می باشد . اما به علت اختلاف ظرفیت شیمیایی ارسنیک در دو ترکیب فوق ( ظرفیت ۳ و ۵+ ارسنیک ) ، کمی اختلاف در جذب آنها توسط اجزای مخصوص خاک مشاهده گردید . آلومینیوم و بوکسیت فعال بیشترین ظرفیت جذب ارسنات را دارا بودند ( تابلوی ۴ ) . ظرفیت جذب ذغال فعال و اکسیدهای خالص فریک و آلومینیوم برای ارسنات در ردیف بعدی قرار داشت . شکل ۵ نشان می دهد که ظرفیت جذب اجزای مختلف خاک برای ارسنات بترتیب :

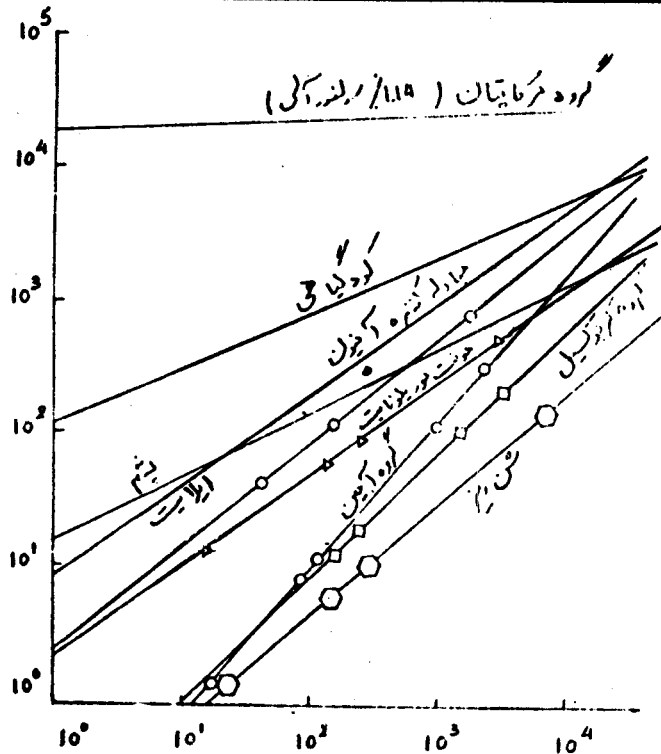
مخلوط اکتادسیل آمین و شن < کائولین نایت < ایلاتیت < مونت موریلونایت می باشد . نتایج نشان می دهد که گروه اصلی آمین میل زیادی به ترکیب با ارسنات داشته و ظاهراً " قابلیت جذب گروه های کربوکسیل ، سولفیدریل ، و آلکیل برای ارسنات کمتر می باشد .

منوسدیم متان ارسونات (MSMA) دارای حداکثر میل ترکیب با اکسید فریک بود و مخلوط اکتادسیل آمین و شن در مرحله بعدی قرار داشت . به طور کلی ، قابلیت جذب MSMA به اجزای مختلف خاک کمتر از ارسنیت و ارسنات بود . خاک و رسوبات MSMA را سریعتر و بیشتر دفع می کنند .

#### ۴-۴- کلرور

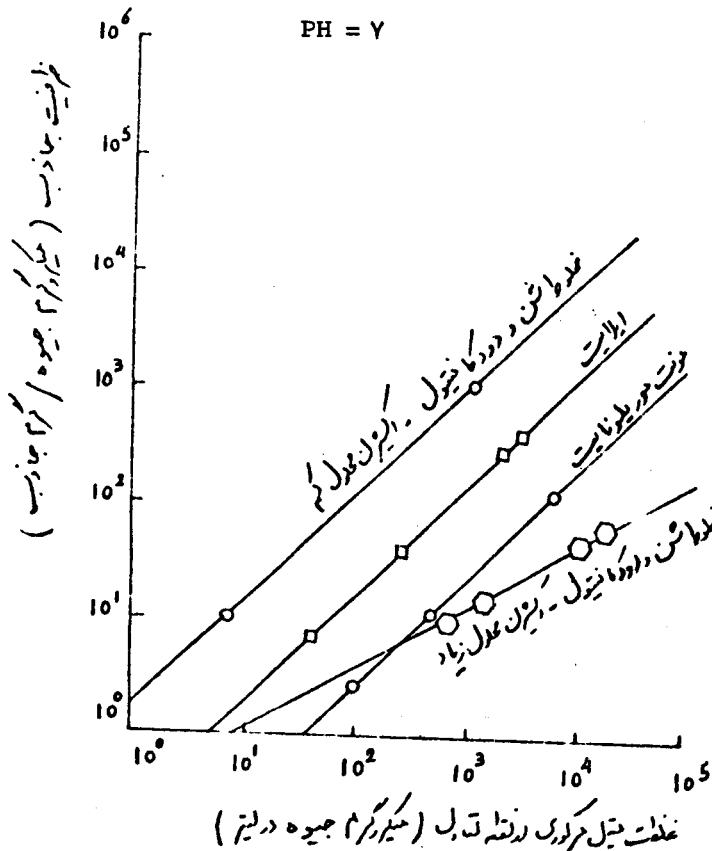
جیوه معدنی در آبهای نمکی و شور تولید کمپلکس تتراکلراید محلول در آب را می نماید . بنابراین وجود غلظت زیاد کلرورها در آب سبب تغییر شکل جیوه معدنی مجذوب و باعث دفع آن می شود .

کادمیوم هم با خاک رس ، کلرورها ، و هیومات ها تشکیل کمپلکس های محلول می دهد . در بررسی های انجام شده ، غلظت کمپلکس های آلی کادمیوم کمتر از جیوه گزارش شده است . ارسنیک آنیونی تمایلی برای واکنش با کلرورها



غلظت کلرور مرکریته رفته تبدیل (میتیت رسیدن)

شکل ۲- ایزوترم های جذب خاک رس ها، مواد آلی و شن ها برای جذب کلرور مرکریته در ۲۵° سانتیگراد و



غلظت تبدیل مرکریته رفته تبدیل (میکروگرم / جرم جاذب)

شکل ۳- ایزوترم های جذب متیل مرکریته بوسیله اجزاء خاک در ۲۵° سانتیگراد و PH=7

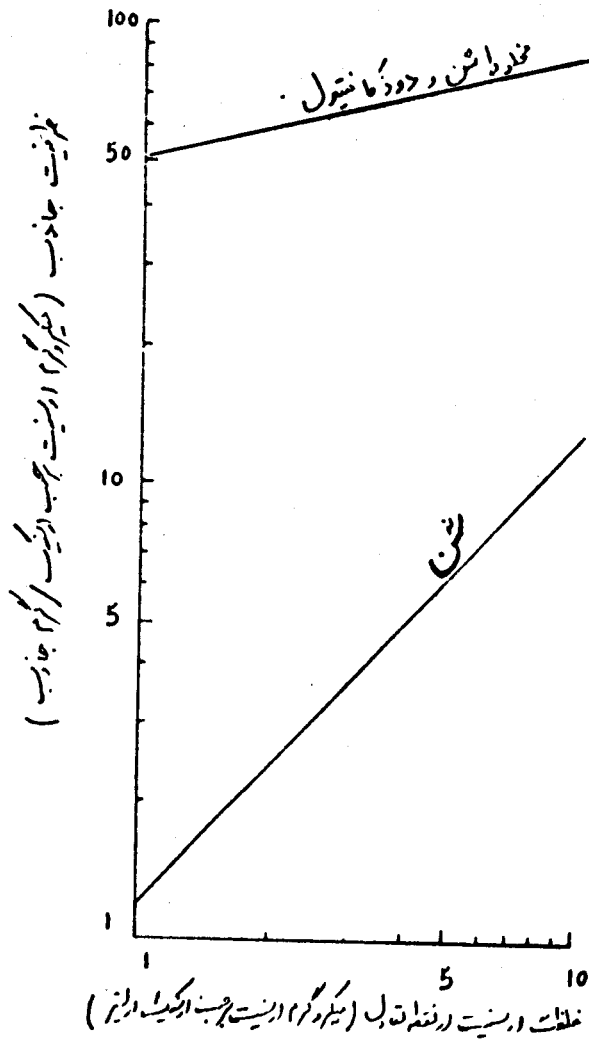
تابلوی ۱- K<sub>INS</sub> جذب کلرور مرکوریک به خاک ها و رسوبات مختلف

K <sub>INS</sub>	مواد معدنی	مواد آلی	خاک رس ها	شن ها
$5 \times 10^{-8}$		کود گیاهی		
$1 \times 10^{-7}$		مرکاپتان های آلکیل		
$1 \times 10^{-6}$	سولفور ووی			
$5 \times 10^{-6}$	سولفور آهن			
$1 \times 10^{-5}$	سولفور آهن،			
$5 \times 10^{-5}$	سولفور روی			
	SiMg <sub>2</sub> +Ca, Si, Ba			
$1 \times 10^{-4}$	مبادله کننده غیر یونی و ذغال فعال	اسیدهای هیومیک آلی		
$5 \times 10^{-4}$	پشم ها و پره های جوجه		ایلاتیت	
$1 \times 10^{-3}$		اکسید آهن		مونت موریلونایت
$5 \times 10^{-3}$	نایلون ها و پلی استرها		خاکهای گیاهی و آمین های آلکیلی	شن ریز (۱۵۰-۲۰۰مش)
$1 \times 10^{-2}$	آلبومین سرم گاوی،		اسیدهای آلکیلی و آلکن ها	
$5 \times 10^{-2}$	ابریشم، گندم و زلاتین	آپاتیت		شن های درشت و متوسط کائولین
$1 \times 10^{-1}$	پلی پروپیلین، آرد و سیوس گندم			
$5 \times 10^{-1}$	مبادله کننده کاتیونی			

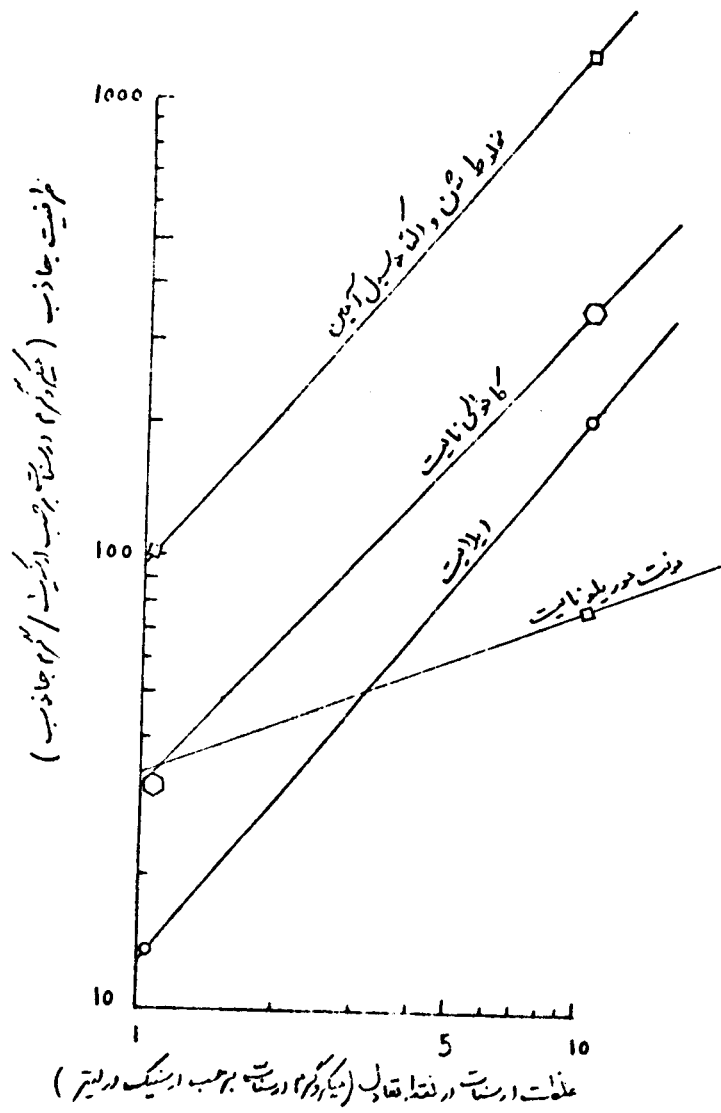


تابلوی ۲-  $K_{INS}$  جذب متیل مرکوری به خاک ها و رسوبات مختلف

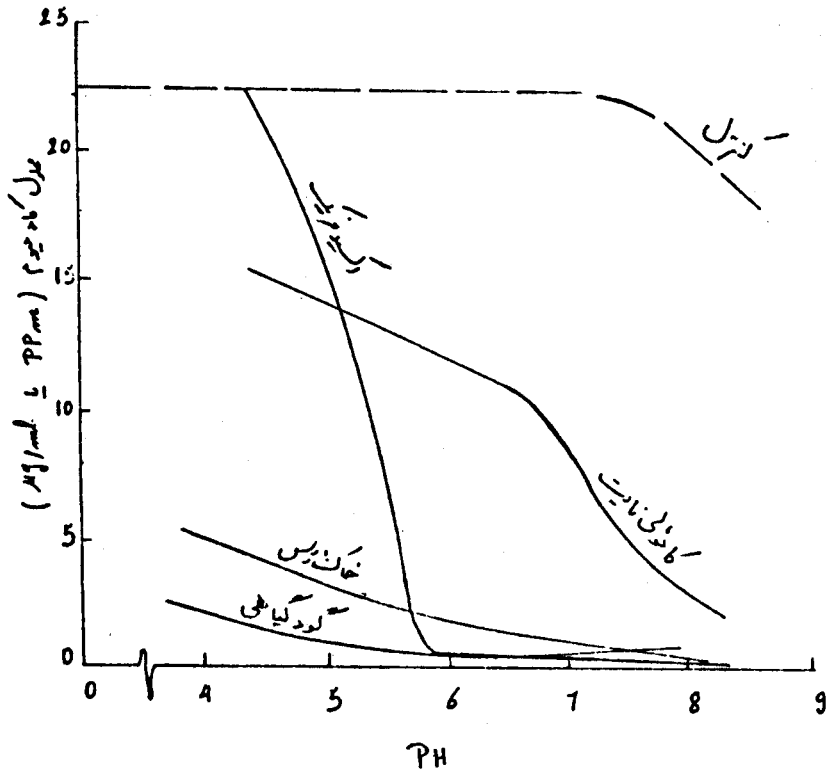
$K_{INS}$	مواد معدنی	مواد آلی	خاک رس ها	شن ها
$1 \times 10^{-5}$		شن و دود کانتیول		
$1 \times 10^{-3}$	پشم ها و مخلوط پشم و پلی استر	شن و دود کانتیول با کمی اکسیژن		
$1 \times 10^{-2}$	مبادله کننده یونی سولفور روی			
$1 \times 10^{-1}$	گلوتن گندم ، پر جوجه ، ابریشم ، پلی استر ، نایلون پروپیلن ، و تمام آرد گندم	شن و دود کانتیول با اکسیژن زیاد	مونت موریلونایت ، ایلایت	شن ریز ( ۱۵۰-۲۰۰مش )
$1 \times 10^{-0}$	پیریت			



شکل ۴ - ایزوترم های جذب برای ارسنیک



شکل ۵ - ایزوم های جذب برای آرسنات



شکل ۶ - انتشار و پخش کادمیوم میان مواد خاک و محلول از نقطه تعادل برحسب تاءثیر PH

تابلوی ۳ -  $K_{INS}$  ی جذب کادمیوم به خاکها و رسوبات مختلف

$K_{INS}$	کادمیوم معدنی	کادمیوم آلی
$1 \times 10^{-6}$	اکسید منگنز	
$1 \times 10^{-5}$	اکسید آلومینیوم ، اکسید فریک اسیدهای هیومیک کلینوپیلوناتیت ( یکزئولیت خاکرسی )	
$1 \times 10^{-4}$	شن متوسط و ریز	
$1 \times 10^{-3}$	سیلیس ، مواد گیاهی ، خاک های شنی کائولی نایت	ذغال فعال (کمپلکس با EDTA) متاپیک (کمپلکس با اسیدهای هیومیک) متاپیک (کمپلکس با نیتریلواستات)
$1 \times 10^{-2}$	خاک Delaware ذغال فعال	متاپیک (کمپلکس با نارترات) ذغال فعال (کمپلکس با سیترات)
$1 \times 10^{-2}$		متاپیک* (کمپلکس با گلیسین)

\* متاپیک (Meta Peak) خاک Delaware میباشد که در  $PH=7$  کادمیوم معدنی را جذب نمیکند.

تابلوی ۴ -  $K_{INS}$ ی جذب ارسنیک به خاک ها و رسوبات مختلف

$K_{INS}$	ارسنیک	ارسات	MSMA
$1 \times 10^{-5}$	اکسید فریک	آلومینیم و بوکسیت فعال	
$1 \times 10^{-4}$		اکسید فریک و آلومینیم	اکسید فریک
$1 \times 10^{-3}$	بوکسیت و آلومینیوم فعال	ذغال فعال ، مخلوط شن ریز اکتادسیل آمین	مخلوط شن و اکتادسیل آمین
$1 \times 10^{-2}$	مخلوط شن و دودکانتیول	کاثولی نایت ، آلومینیم فعال، ایلایت ، بوکسیت فعال ، مونت موریلونایت	ذغال فعال ، مخلوط شن ، خاک رس ، ایلایت
$1 \times 10^{-1}$	مونت موریلونایت ، کاثولی نایت	مونت موریلونایت	شن ، مونت موریلونایت ، کاثولی نایت ، شن ریز
$1 \times 10^0$	<u>جذب مشاهده نشد</u> مخلوط اسید استاریک و شن	<u>جذب مشاهده نشد</u> مخلوط شن و اسید استاریک	<u>جذب مشاهده نشد</u> مخلوط شن و اسید استاریک مخلوط شن و دودکانتیول

موضوع مخصوصاً " در مطالعه سرنوشت آرسنیک بعد از کاربرد آن در خاک بسیار مهم می باشد .

۴-۵ - PH

تغییرات PH می تواند باعث حل یا تصعید فلزات مجذوب گردد. خصوصاً " کادمیوم کاتیونی ، آرسنیک آنیونی ، و جیوه غیر یونی به تغییرات PH حساس می باشند . سرعت دفع فلزات بستگی به حضور سایر اجزای خاک یا رسوبات از قبیل هیومات ها ، خاک رس ها ، مواد معدنی ، و سایر فلزات سنگین دارد .

معمولاً " کادمیوم و سایر فلزات سنگین کاتیونی دارای حلالیت کمتری بوده و صرفنظر از نوع خاک و افزایش PH، تمایل بیشتری برای جذب دارند .

شکل ۶ ارتباط میان جذب کادمیوم ، نوع خاک ، و PH را نشان می دهد . اکسید فریک در PH کمتر از ۴/۵ مقدار کمی از کادمیوم را جذب کرده و در PH بیشتر از ۶ ظرفیت جذب به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد . PH اثر کمی بر جذب کادمیوم به وسیله خاکهای آلی دارد . شاید بتوان نتیجه گرفت که اجزای اصلی خاک به اندازه PH بر ظرفیت جذب موثر واقع می شوند .

برای ارزیابی اثر PH بر جذب جیوه غیر یونی ، فراوان ترین اجزای خاک و شکل شیمیایی جیوه باید در نظر گرفته شود . خاک رس ها و مواد آلی حاوی گروه های آمین و سولفیدریل در PH های ۵ و ۹ ، جیوه آلی را بهتر جذب می کنند تا در PH = ۷ . PH ظرفیت جذب شن ها و مواد آلی حاوی گروه های کربوکسیل یا آلکیل را تغییر نمی دهد . جذب جیوه به توسط مواد معدنی اکسیدی متناسب با عکس درجه حلالیت آنها می باشد . با افزایش PH ، حلالیت هیومات های آلی که با جیوه معدنی و آلی تشکیل می دهند بیشتر می شود . شن ها در PH کمتر از ۹ دارای ظرفیت جذب بیشتری هستند . اثر تغییرات PH بر ظرفیت جذب خاک رسها بستگی به نوع خاک رس دارد . PH دارای اثر قابل توجهی بر ظرفیت جذب خاکهای حاوی گوگرد نمی باشد . اثر PH بر جذب آرسنیک توسط بیشتر اجزای خاک عکس کادمیوم کاتیونی است . با افزایش PH ، ظرفیت جذب اکسیدهای معدنی و خاک رس ها برای آرسنات ، آرسنیت و MSMA کاهش می یابد . با افزایش PH ، ظرفیت جذب مواد آلی برای ترکیبات فوق بیشتر می شود . تغییر شکل جسم شیمیایی در نتیجه تغییرات PH را باید در ارزیابی ظرفیت جذب خاک در نظر گرفت . این

۴-۶ - پتانسیل اکسیداسیون و احیاء

غلظت اکسیژن محلول و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء دارای تاثیر زیادی بر جذب و دفع جیوه ، کادمیوم ، و آرسنیک است . از دیاد اکسیژن محلول ، ظرفیت جذب رسوبات حاوی سولفیدهای معدنی و آلی و شن های حاوی کمی پیریت را کاهش می دهد . با کاهش غلظت اکسیژن محلول و در حضور اکسیدهای معدنی مانند اکسید فریک و منگنز ، فلزات سنگین دفع می شوند .

حلالیت جیوه و آرسنیک متناسب با وضعیت اکسیداسیون محیط می باشد . در درجه حرارت اطاق ، حلالیت جیوه در آبهای بیهوازی ۲۰-۳۰ قسمت در بیلیون می باشد . در آبهای اشباع شده با اکسیژن ، حلالیت جیوه تقریباً " ۴۰۰۰۰ قسمت در میلیون می باشد . این افزایش حلالیت به علت اکسیداسیون جیوه عنصری به جیوه یونی است . همچنین اکسیداسیون آرسنیک به بالاترین وضعیت اکسیداسیون ، حلالیت آن را افزایش می دهد .

۴-۷ - تغییر و تبدیل فلزات سنگین به وسیله

موجودات زنده

همانطور که گفته شد ، جابجایی و در نتیجه اثر محیط بر فلزات سنگین بستگی به نوع فلز دارد . تبدیل بیولوژیکی ترکیباتی که حاوی فلزات هستند می تواند باعث جابجایی آنها گردد .

محققین سوئدی برای اولین بار موفق شدند متیلاسیون<sup>۱</sup> و دمتیلاسیون<sup>۲</sup> جیوه را در خاک و رسوبات پیدا و تعیین مقدار نمایند [۱۱] . سایر پژوهندگان ، متیلاسیون جیوه در خاک را با توجه به غلظت اکسیژن محلول و جیوه معدنی ، PH ، و درجه حرارت مطالعه نمودند [۱۲] . بعضی هم ارتباط میان فعالیت متیلاسیون و مواد آلی تخمیر پذیر موجود در خاک یا رسوبات را نشان داده و عقیده دارند که دمتیلاسیون بعد از رسیدن متیلاسیون به یک حد ثابت شروع می شود . تبدیل جیوه معدنی به متیل مرکوری باعث ایجاد کمپلکس های بسیار محلول متیل مرکوری سولفید ، هیدروکسید ، و کلرور در کمتر از ۹ می شود [۱۳] .

تغییر شکل بیولوژیکی آرسنیک در خاک و رسوبات و متیلاسیون آرسنیک در تمام وضعیت های اکسیداسیون آن گزارش شده است. احیای آرسنیک اکسید شده و دمتیلاسیون آرسنیک به وسیله میکرب های خاک دیده شده است. متیلاسیون آرسنیک ایجاد ترکیبات متیل آرسنیک فرار کرده، و دمتیلاسیون متیل آرسنیک تولید ارسنات محلول می نماید [۱۴].

متیلاسیون کادمیوم هم گزارش شده است [۱]، اما به علت حلالیت کم ترکیبات آلکیل کادمیوم، تحقیقات کمتری انجام گرفته است. ترکیبات کادمیوم آلی (بخصوص سولفیدریل آلی) بسیار سمی بوده و واکنش شیمیایی آنها متفاوت می باشد. تحقیقات بیشتری در این مورد ضروری می باشد.

## فهرست منابع:

- 1- Sanks, R.L., and Asano, T., "Land Treatment and Disposal of Municipal and Industrial Wastewater", Ann Arbor Science, U.S.A., 1975.
- 2- Eckenfelder, W.W., and Cecil, L. K., "Applications of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment", Pergamon Press, Inc., N.Y., Vol. I, 1972.
- 3- "Standard Method for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, U.S.A., 1975.
- 4- Reimers, R.S., Krenkel, P.A., and Eagle, M., "Capsulation of Mercury Sorption in Natural and Synthetic Media", Pergamon Press, Inc., Paris, 1974.
- 5- O'conner, J.T., Badorek, D., and Thiem, L., "Removal of Cadmium and Mercury Ions from Drinking Water Using Powder Activated Carbon", Presented at the 170 th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, 1975.
- 6- Posselt, H.S., and Weber, W.J., "Removal of Cadmium from Waters and Wastes by Sorption on Hydrous Metal Oxides for Water Treatment", Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution, Edited by A.J Rubin, Ann Arbor Sciences Publishers, Inc., PP. 89-108, 1974.
- 7- Anderson, A., and Nilsson, K.O., "Influence of Lime and Soil PH on Cadmium Availability to plants", Ambio., Vol. 3, PP. 198-200, 1974.
- 8- Blom, B.E., "Sorptions of Cadmium on Soils", Research Report 320 by Corps of Engineers, U.S. Army Cold Regions, Research and Engineering Laboratory for National Science Foundation, Hanover, New Hampshire, 1974.
- 9- Gardiner, J., "The Chemistry of Cadmium in Natural Water", Water Research, Vol. 8, Pergamon Press, PP. 23-30, 1974.
- 10- Huang, C.P., Elliott, H.A., and Ashmead, R.M., "Interfacial Reaction and Fate of Heavy Metals in Soil-Water Systems", Journal of W P C F, Vol. 49, No. 5, PP. 745-745, 1977.
- 11- Jernelov, A., "Factors in the Transformation of Mercury to Methylmercury, in Environmental Mercury", Ann Arbor Sci. Publishing, Inc. Ann Arbor, 1972.
- 12- Bisogni, J.J., and Lawrence, A.W., "Kinetics of Microbially Mediated Methylation of Mercury in Aerobic and Anaerobic Aquatic Environments", presented at the 46 th Annual Conference of W P C F, U.S.A., 1973.
- 13- Shin, E.B., and Krenkel P.A., "Methylmercury Uptake by Fish and Reaction Mechanisms of Mercury Biomethylation", Presented at the 41th Annual Conference of W P C F, U.S.A., 1974.
- 14- Shariat Panahi, M., "Biotransformation of the herbicide Monosodium Methan-ersonate (MSMA) and Sodium Arsonate in Batch and Continuous Culture", Dissertation at Tulane University, U.S.A., 1980.