

بررسی امکان جذب فلزات سنگین فاضلاب صنعتی توسط شن، خاک و ماده آلی

میترا محمدی^۱

امیر فتوت^۲

غلامحسین حق نیا^۳

(دریافت ۸۷/۳/۳۰ پذیرش ۸۸/۳/۵)

چکیده

به منظور مقایسه و بررسی کارایی شن، خاک (آهکی و غیرآهکی) و ماده آلی (پوسته برنج و کمپوست برگ) در حذف یا کاهش فلزات سنگین مس، نیکل، روی و کروم از فاضلابهای صنعتی و بررسی اجمالی اثر متقابل آنها، آزمایشی در گلخانه و در قالب طرح کاملاً تصادفی با چهار تیمار و چهار تکرار انجام گرفت. تیمارها در این آزمایش عبارت بودند از: خاک آهکی-پوسته برنج، خاک آهکی-کمپوست برگ، خاک غیرآهکی-پوسته برنج و خاک غیرآهکی-کمپوست برگ. برای آماده سازی تیمارها، لوله های پلی وینیل کلراید به ارتفاع ۶۶/۵ و قطر ۱۰ سانتی متر انتخاب و با توجه به تیمارهای آزمایشی، به ترتیب از پایین به بالا به وسیله ریگ درشت، شن، خاک، ماده آلی و ریگ ریز پر شدند. سپس به مجموعه مذکور، فاضلاب صنعتی حاصل از کارخانه آبکاری به تعداد نه مرتبه (9 pore volumes) اضافه گشت؛ به این صورت که بعد از هر بار افزودن فاضلاب و خشک شدن کامل سطح فیلترها، فاضلاب مرحله بعد ریخته شد. سپس در انتهای آزمایش، مقطعی از هر کدام از جاذبها تهیه گردید و بعد از هوا خشک شدن، به منظور اندازه گیری غلظت کل فلزات سنگین و بررسی کارایی آنها به آزمایشگاه منتقل شد. نتایج این مطالعه نشان داد که قرار گرفتن خاک آهکی و غیرآهکی در زیر هر یک از مواد آلی به کار رفته در این مطالعه، بر توانایی آنها در جذب فلزات سنگین اثرگذار بوده و یافته های حاصل متفاوت بود. همچنین مشخص شد که ظرفیت پایین تبادل کاتیونی خاک نسبت به مواد آلی همواره باعث کاهش قدرت جذب توسط آن نمی گردد. آنالیز مواد آلی به کار رفته نیز مشخص کرد که پوسته برنج برای عنصر کروم و کمپوست برگ برای عناصر روی و نیکل جاذب مناسب تری به نظر می رسند. علاوه بر این، شن مورد استفاده در این آزمایش نیز، توانایی جذب مناسبی را برای فلزات سنگین موجود در فاضلاب از خود نشان داد. در نهایت می توان گفت که کاربرد جاذبهای مورد مطالعه برای حذف فلزات سنگین موجود در فاضلابها مؤثر بود.

واژه های کلیدی: فاضلاب صنعتی، فلزات سنگین، تبادل کاتیونی، جاذب آلی، خاک، شن

Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Sand, Soil and Organic Matter

Mitra Mohammadi¹

Amir Fotovat²

Gholamhosein Haghnia³

(Received June.20, 2008 Accepted May. 26, 2009)

Abstract

A greenhouse experiment was conducted with a completely randomized design with four treatments and four replicates to investigate the efficiency of sand, soil (calcareous and non-calcareous), and organic matter (rice husk and leaf compost) for the removal of copper, nickel, zinc, and chromium from industrial wastewater by filtration. PVC tubes (columns) 66.5 cm high and 10 cm diameter were chosen and each was filled from bottom to top with coarse gravel, sand, soil, organic matter, and fine gravel, respectively. Then, plating wastewater was added at nine pore volumes to each column. When the filter's surface was completely dried, a second round of wastewater addition was performed. At the end of the experiment, the columns were cut to collect the adsorptive materials which were then air-dried and transferred to the laboratory for measurement of heavy metal concentrations by atomic absorption spectroscopy. The results showed that putting calcareous and non-calcareous soils under the applied organic matter (rice husk and leaf compost) affected their capacity for adsorbing heavy metals to varying degrees. It was also found that low the cation exchange capacity of soil compared to organic matter did not lead to its reduced adsorption capacity. Analysis of the organic matter revealed that rice husk was the best adsorbent for Cr, while leaf compost was the best for Zn and Ni. In addition, applied sand in this experiment was a good adsorbent for heavy metals in wastewater. Generally, it seems that application of the studied adsorbents was effective and that they could be recommended for the removal of heavy metals from industrial wastewater.

Keywords: Industrial Wastewater, Heavy Metals, Cation Exchange, Organic Adsorbent, Soil and Sand.

1. M.Sc. of Soil Sciences Dept. of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, (Corresponding Author) (+98 511) 8795617
Mitra_Mohammadi01@yahoo.com

2. Assoc. Prof., Dept. of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

3. Prof., Dept. of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی،

دانشگاه فردوسی مشهد (نویسنده مسئول) ۸۷۹۵۶۱۷ (۰۵۱۱)

Mitra_Mohammadi01@yahoo.com

۲- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

خاکها به دلیل سطح ویژه زیاد و حضور گروههای عامل سطحی، عوامل مؤثری در جذب فلزات سنگین هستند [۸]. در مطالعه‌ای که توسط اچوریا و همکاران^۳ بر جذب رقابتی فلزات سنگین در سه نوع خاک انجام شد، مشخص گردید که تبادل کاتیونی با کلسیم اساسی‌ترین مکانیسم نگهداری در خاکهای آهکی می‌باشد [۹]. به‌طور کلی با افزایش pH، به دلیل کاهش پویایی فلزات سنگین، ظرفیت خاکها برای جذب یون‌های فلزی زیاد می‌شود [۱۰]. با افزایش pH، بار منفی خاک زیاد شده و مکان‌های اضافی برای جذب روی فعال گشته و مقدار این عنصر در محلول کاهش می‌یابد [۱۱].

پوسته برنج به دلیل داشتن خصوصیات مثل ساختمان دانه‌ای، غیر محلول بودن در آب، پایداری شیمیایی، قدرت مکانیکی بالا و قابل دسترس بودن، توانایی جذب آلاینده‌های محلول را داشته و به عنوان جاذب مناسب برای تیمار فاضلابها به حساب می‌آید [۱۲]. هیو و همکاران^۴ پوسته برنج را برای جذب Cr^{6+} از فاضلاب حاوی Cr^{6+} ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مدت زمان ۱۲ و ۴۸ ساعت به کار بردند [۱۳]. نتایج میکروننگار الکترونی نشان داد که شکل پوسته برنج بعد از آزمایش‌های جذب، تغییر قابل توجهی می‌کند. در مدت زمان ۴۸ ساعت، پوسته برنج ۸۸ درصد از Cr^{6+} جذب شده را به صورت شیمیایی به Cr^{3+} کاهش داده و در مدت زمان ۱۲ ساعت این مقدار ۶۸ درصد بود. توانایی جذب پوسته برنج برای کروم در ۱۲ و ۴۸ ساعت به ترتیب در حدود ۱۲۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم کروم بر کیلوگرم پوسته برنج بود.

همچنین در مطالعه دیگر انجام شده توسط الیویرا و همکاران^۵ مشخص شد که Cr^{3+} به صورت خودبه‌خود روی پوسته برنج خام جذب می‌شود، ولی Cr^{6+} و Ni^{2+} به دلیل اثرات متقابل قوی با مکان‌های فعال جاذب جذب می‌شوند [۱۴].

خاکستر پوسته برنج در آزمایشی برای جذب سرب و مس مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که توانایی جذب آن و میزان جذب به‌طور قابل توجهی برای یون‌های سرب بیشتر و سریع‌تر از یون‌های مس بود. کمترین اندازه ذرات خاکستر پوسته برنج به‌کار برده شده و بیش‌ترین pH محلول باعث جذب بیشتری از یون‌های مس و سرب روی خاکستر پوسته برنج شد [۱۵].

کمپوست برگ به دلیل دارا بودن قدرت تبادل یونی، می‌تواند برای حذف فلزات سنگین از فاضلابها به‌کار رود و به دلیل بالا بودن مقدار موادی آن، قادر است که برای مدت زمان طولانی آلاینده‌ها

آلودگی آب به دلیل تخلیه فاضلاب شهری و صنعتی، وجود فلزات سنگین سمی و مدیریت نامناسب زباله‌ها، سلامتی بشر را به گونه‌ای خطرناک تحت تأثیر قرار می‌دهد. متداول‌ترین فلزات یافت شده در فاضلابها، سرب، مس، روی، کادمیم، کروم و نیکل هستند. روشهای مختلفی برای کاهش مقدار یون‌های فلزی از فاضلابها وجود دارد که هر کدام از آنها دارای مزایا و مضراتی براساس سادگی، انعطاف‌پذیری، مؤثر بودن فرایندها، قیمت، مشکلات فنی و نگهداری می‌باشند. از این میان، جذب یک فرایند کارآمد در حذف فلزات سنگین از فاضلابها به حساب می‌آید [۱ و ۲]. انواع مختلفی از جاذبهای مصنوعی یا مواد قابل تبادل به‌عنوان تولیدات تجاری، قابل دسترس می‌باشند. هرچند به دلیل قیمت بالای آنها و بعضی اوقات به علت در دسترس نبودن، کاربرد آنها به اندازه کافی ممکن و میسر نخواهد بود. اما مواد طبیعی به دلیل هزینه کم و فراوانی زیاد آنها و محصولات جانبی کشاورزی به‌علت دارا بودن گروههای عامل از قبیل هیدروکسیل، کربوکسیل و فنل و میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین، از بین جاذبهای مختلف برای حذف فلزات سنگین مناسب‌تر می‌باشند [۳ و ۴]. بنابراین با توجه به هدف آزمایش و همچنین به‌منظور دسترسی به معیارهای مورد نظر در انتخاب مواد جاذب که شامل قابل دسترس بودن مواد، قیمت، خصوصیات فیزیکی (مانند pH، تخلخل و سطح ویژه)، ترکیب شیمیایی و توانایی جذب می‌باشد، شن، خاک (آهکی و غیر آهکی) و ماده آلی (پوسته برنج و کمپوست برگ) به‌عنوان محیط جاذب از میان دیگر جاذبهای واجد شرایط، در این آزمایش انتخاب گردید. شن جاذب ارزان قیمت و قابل دسترسی است، لکن حذف آلاینده‌های محلول مثل فلزات سنگین را به دلیل واکنش‌پذیری سطحی اندک، محدود می‌کند. شن، قدرت جذب خیلی کمی دارد، لکن با مواد دیگر توانایی جذب آن زیاد می‌شود [۵]. بایگ و همکاران^۱ در مطالعه‌ای، محلولهای کروم را با غلظت متفاوت آماده و از ستون شنی عبور دادند [۶]. توانایی حذف این عنصر ۸۹ تا ۱۰۰ درصد گزارش گردید که این توانایی به تمایل زیاد یون‌های کروم به ذرات شن مربوط است.

حذف چهار فلز سنگین سرب، کروم، مس و نیکل از محلولهای آبی آنها با استفاده از شن معمولی به‌عنوان جاذب در ۲۰ ناحیه توسط آون و همکاران^۲ مورد بررسی قرار گرفت و برطبق نتایج، ترتیب جذب فلزات سنگین توسط شن به این صورت گزارش شد [۷]:

³ Echeverria et al.

⁴ Hu et al.

⁵ Oliveira et al.

¹ Baig et al.

² Awan et al.

را در خود نگهداری کند [۱۶]. جوربیس^۱ به این نتیجه رسید که کمپوست برگ برای پیوند با فلزاتی مانند سرب، کروم، مس، نیکل و آهن مناسب است [۱۷]. وی گزارش کرد که توانایی کمپوست برای حذف روی، COD، مس و آهن برابر ۸۸، ۶۷، ۶۷ و ۸۹ درصد است. در مطالعه دیگری کمپوست برگ، مس و روی را با کارایی ۰/۰۰۸ و ۰/۰۰۷ میلی‌گرم بر میلی‌گرم حذف کرد اما افزایش در غلظت این فلزات منجر به کاهش در کارایی کمپوست شد [۱۸]. در تحقیقات دیگری، یک حامل کمپوست در مقیاس آزمایشگاهی تولید شد. این حامل غلظت مس محلول را از ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر به کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر رساند و غلظت کادمیم، نیکل، سرب و روی هم به زیر حد تشخیص دستگاه رسید [۱۹].

با توجه به نتایج تحقیقات گزارش شده در بالا، هدف از این تحقیق مقایسه و بررسی کارایی هر کدام از این جاذبها در حذف یا کاهش فلزات سنگین مس، نیکل، روی و کروم از فاضلابهای صنعتی و بررسی اجمالی اثر متقابل آنها بود.

۲- مواد و روش‌ها

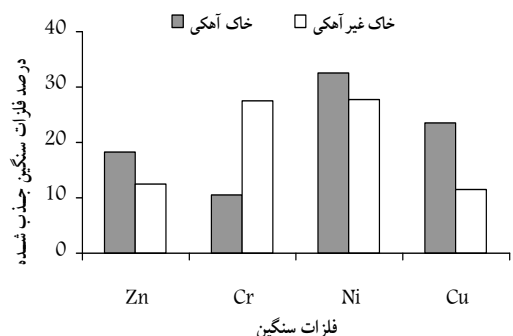
برای ساخت فیلترها، پیش‌آزمایش‌هایی به منظور تعیین حد اشباع فیلتر، چگونگی ریختن مواد جاذب و وزن و ارتفاع هر کدام از مواد جاذب انجام شد. از آنجایی که لازم است ضخامت مواد جاذب در سرتاسر فیلتر یکسان باشد، از لوله‌های پلی وینیل کلراید به ارتفاع ۶۶/۵ و قطر ۱۰ سانتی‌متر استفاده گردید. آزمایش به صورت طرح

¹ Jurries

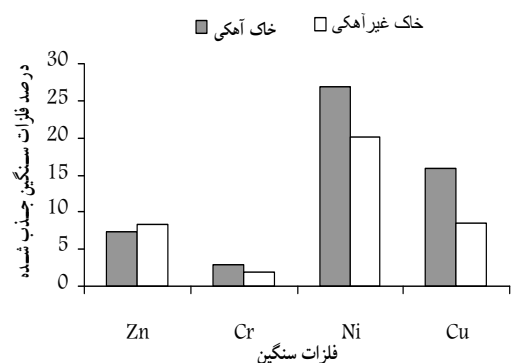
کاملاً تصادفی و با چهار تیمار و چهار تکرار در گلخانه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. تیمارها در این آزمایش عبارت بودند از: خاک آهکی-پوسته برنج، خاک آهکی-کمپوست برگ، خاک غیرآهکی-پوسته برنج و خاک غیرآهکی-کمپوست برگ. در انتهای هر لوله درپوشی تعبیه و سه سوراخ با فواصل منظم و مساوی به منظور خروج یکنواخت زهاب ایجاد شد و درون هر کدام از آنها با توجه به تیمارهای آزمایشی، به ترتیب از پایین به بالا مراحل زیر انجام شد. به منظور حفظ مواد جاذب، در انتهای هر لوله از کاغذ صافی استفاده شد. سپس برای جلوگیری از خروج شن و بهبود زهکشی فیلتر، تا ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر از ریگ درشت پر گردید. برای جدا کردن مواد از یکدیگر و همچنین سهولت در نفوذ جریان، بر روی هر کدام از لایه‌ها، کاغذ صافی قرار گرفت. سپس روی کاغذ صافی تا ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر از شن پوشانده شد. در ادامه، مقدار ۵ سانتی‌متر خاک روی شن قرار گرفت و بعد از آن تا ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر از ماده آلی استفاده شد. پس از آن، روی ماده آلی تا ارتفاع ۵ سانتی‌متر با ریگ ریز پوشانده شد تا از مسدود شدن و کلوخه بستن سطح بستر فیلتر جلوگیری شود. برخی از خصوصیات مواد به کار رفته در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. بعد از ریختن هر کدام از مواد فوق، تعدادی ضربات یکسان کف دست به جداره فیلتر به منظور یکنواختی در فشردگی لایه‌ها وارد گردید. سپس برای پایدار کردن شرایط هیدرولیکی در فیلترها، ابتدا به هر یک از آنها به میزان ۱۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. بعد از خشک شدن کامل سطح فیلترها، ۱۱۰۰ میلی‌لیتر فاضلاب طبیعی حاصل از کارخانه آبکاری که حاوی

جدول ۱- خصوصیات مواد جاذب

خصوصیات	واحد	خاک آهکی	خاک غیرآهکی	شن	پوسته برنج	کمپوست برگ
بافت	-	Sandy Loam	Sandy Loam	-	-	-
رس	%	۱۴/۹	۱۴/۹	-	-	-
آهک	%	۱۷/۱	۳/۱	۰/۲	-	-
کربن آلی	%	۰/۴	۰/۸	۰	-	-
pH	-	۸/۱	۸/۳	۷/۷	۶/۴	۷/۱
EC	dS.m ⁻¹	۱/۸	۱/۲	۰/۷	۵/۶	۴/۶
CEC	cmol ₍₊₎ .kg ⁻¹	۵/۲	۵/۱	۴/۶	۳۰/۴	۳۴/۸
Cu	mg.kg ⁻¹	۲۲/۷	۱۸/۴	۱۸/۹	۱/۵	۱۴/۷
Ni	mg.kg ⁻¹	۸۳/۳	۳۸/۷	۴۲/۱	۱۲/۵	۴۰/۸
Zn	mg.kg ⁻¹	۱۱۸/۶	۵۰/۱	۶۶۸	۵۰/۶	۱۱۴/۲
Cr	mg.kg ⁻¹	۶۲/۷	۲۲/۳	۲۴/۷	۲۴/۵	۸



شکل ۱- درصد جذب فلزات سنگین توسط خاک آهکی و غیر آهکی قرار گرفته در زیر پوسته برنج



شکل ۲- درصد جذب فلزات سنگین توسط خاک آهکی و غیر آهکی قرار گرفته در زیر کمپوست برگ

می‌دهد که خاک آهکی نسبت به خاک غیر آهکی نیکل، مس و کروم بیشتر و روی را به‌طور برابر جذب کرد. عامل احتمالی مؤثر در این راستا تأثیر کربن آلی محلول^۴ ناشی از تجزیه پوسته برنج و کمپوست برگ موجود در ساختار این فیلترها بر جذب فلزات سنگین می‌باشد. به‌طور کلی کربنات کلسیم و DOC بر هم کنش مثبتی با یکدیگر داشته و باعث جذب بیشتر فلزات سنگین می‌شوند [۲۲]. مطالعات نشان می‌دهد که در pH های بالا کمپلکس‌های Ca-DOC بیشتری تشکیل شده که عامل مهمی در کنترل غلظت فلزات سنگین محلول می‌باشد [۲۳]. همچنین در حضور کلسیم، تجزیه DOC نیز افزایش می‌یابد [۲۴]. ولی از آنجایی که احتمالاً نوع و مقدار DOC ناشی از تجزیه پوسته برنج و کمپوست برگ موجود در ساختار این فیلترها و در نتیجه گروه‌های عامل حاصله متفاوت می‌باشد، طبعاً رفتار جذب فلزات سنگین توسط دو نوع خاک آهکی و غیر آهکی به‌کار رفته در این مطالعه نیز در زمانی که در زیر پوسته برنج قرار دارند با حالتی که در زیر کمپوست برگ می‌باشند متفاوت است [۲۵].

⁴ Dissolved Organic Carbon (DOC)

جدول ۲- خصوصیات فاضلاب آبکاری

خصوصیات	واحد	فاضلاب طبیعی
pH	-	۱/۴
EC	dS.m ⁻¹	۱۷/۱
Cu	mg.l ⁻¹	۲/۱
Ni	mg.l ⁻¹	۱/۲
Zn	mg.l ⁻¹	۵۷۰/۹
Cr	mg.l ⁻¹	۱۸۵/۷

فلزات سنگین مس، نیکل، روی و کروم با pH ۱/۴ و هدایت الکتریکی ۱۷/۱ دسی‌زیمنس بر متر بود (جدول ۲)، به سطح این مجموعه اضافه شد. این عمل برای هر تیمار به تعداد نه مرتبه^۱ که ۲۰ روز به طول انجامید، تکرار گردید. در انتهای دوره آزمایش، قسمتی از جداره هر فیلتر توسط ابزار سنگ‌بری (فرز) بریده و از هر یک از جاذبها جداگانه نمونه‌برداری و بعد از هوا خشک شدن برای اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین و بررسی کارایی آنها به آزمایشگاه منتقل شد. برای اندازه‌گیری مقدار کل فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و شن، از روش تیزاب سلطانی و در نمونه‌های ماده آلی، از روش اکسایش خشک استفاده گردید. غلظت کل فلزات سنگین در عصاره‌های تهیه شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل AA-670 محصول شرکت شیمادزو^۲ تعیین شد. نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار آماری MSTAT-C تحلیل گردید. مقایسه میانگین داده‌های آزمایشی با یکدیگر با آزمون چند دامنه‌ای دانکن^۳ در سطح احتمال ۵ درصد ($P < 0.05$) صورت گرفت [۲۰ و ۲۱]. برای رسم نمودارها نیز از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه توانایی خاک آهکی و غیر آهکی برای جذب فلزات سنگین

نتایج مربوط به تیمارهایی که در ساختار آنها هر دو نوع خاک آهکی یا غیر آهکی در زیر پوسته برنج قرار داشتند، در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطالعه داده‌های این شکل نشان می‌دهد که خاک آهکی نسبت به خاک غیر آهکی نیکل، مس و روی بیشتر و کروم کمتری را جذب کرد.

همچنین نتایج مربوط به تیمارهایی که در ساختار آنها هر دو نوع خاک آهکی یا غیر آهکی در زیر کمپوست برگ قرار داشتند، در شکل ۲ نمایش داده شده است. مطالعه داده‌های این شکل نشان

¹ 9 Pore volumes

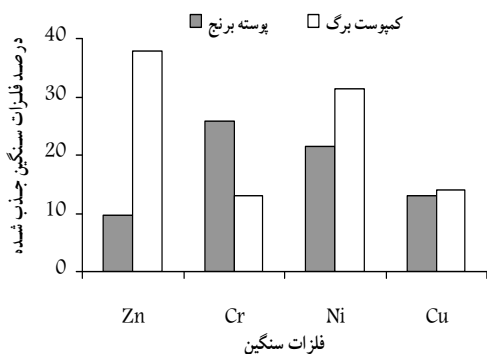
² Shimadzu

³ Duncan

۲-۳- مقایسه توانایی پوسته برنج و کمپوست برگ برای جذب فلزات سنگین

نتایج مربوط به مقایسه تیمارهایی که در ساختار آنها پوسته برنج یا کمپوست برگ قرار داشتند، در شکل ۳ نمایش داده شده است. مطالعه داده‌های این شکل نشان می‌دهد که پوسته برنج برای عنصر کروم و کمپوست برگ برای عناصر روی و نیکل جاذب مناسب‌تری به نظر می‌رسند. همچنین تفاوت معنی‌داری در درصد جذب عنصر مس توسط هر دو جاذب به‌کار رفته، مشاهده نگردید. این امر نشان می‌دهد که مواد آلی مختلف رفتار مختلفی را برای هر یون فلزی از خود نشان می‌دهند. پوسته برنج علاوه بر فرایندهای جذب، رسوب و برهم کنش یون‌های مس با گروه‌های فنل موجود در ترکیبات لیگنینی آن، قادر است که از طریق مکانیسم‌های مختلف دیگری نیز بر کاهش غلظت مس از فاضلاب مؤثر باشد. در این راستا می‌توان به نقش گروه‌های کربوکسیلی و یا هیدروکسیلی فنل‌ها بر ایجاد کمپلکس با مس و همچنین اثر آمینواسیدها و اکسیدهای فلزات موجود در پوسته برنج بر جذب مس اشاره کرد [۱۴]. بنابراین با توجه به مکانیسم‌های مختلف ذکر شده، پایین بودن pH ابتدایی پوسته برنج باعث کاهش جذب مس توسط آن نگردیده است. همچنین انصاری در مطالعات خود به این نتیجه رسید که پوسته برنج، جاذب بسیار مناسبی برای Cr^{6+} بوده و درصد جذب این عنصر به‌وسیله آن ۷۰ درصد می‌باشد [۳۴]. نتایج ارائه شده توسط البیورا و همکاران نیز در مقیاس آزمایشگاهی نشان داد که Cr^{6+} و Ni^{2+} به دلیل برهم کنش قوی با مکان‌های فعال پوسته برنج، جذب شده و ۲۱ کیلوگرم از پوسته برنج برای نگهداری کروم زیر حد استاندارد برای فاضلاب صنایع کافی می‌باشد [۱۴].

در مطالعه‌ای که توسط لوپز و همکاران^۶ انجام شد، مشخص گردید که کمپوست برگ در حذف نیکل بسیار مؤثر و کارآمد می‌باشد [۳۵]. جورداو و همکاران^۷ نیز نشان دادند که در حذف

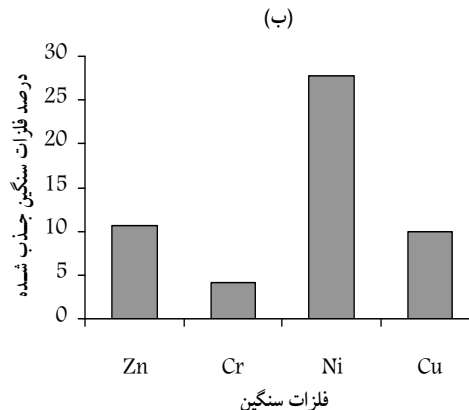
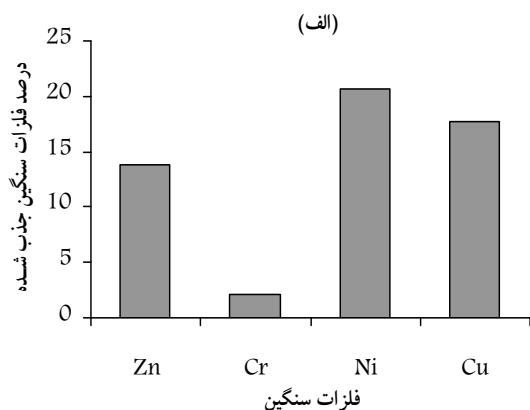


شکل ۳- درصد جذب فلزات سنگین توسط پوسته برنج و کمپوست برگ

⁶ Lopez et al.
⁷ Jordao et al.

علاوه بر این، بررسی‌ها نشان می‌دهند که خاکی با ماده آلی، اکسید، محتوای رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، کربنات کلسیم و pH بیشتر، توانایی بالاتری را برای جذب فلزات سنگین دارا می‌باشد [۲۶]. در آزمایشی که توسط ژو^۱ و وانگ^۲ انجام شد مشخص گردید که در خاک با pH بیشتر و مقدار رس بالاتر، بار منفی متغیر و مکان‌های جذب بیشتری وجود دارد که در نتیجه مقدار مس بیشتری را جذب می‌کند [۲۷]. از طرف دیگر، pH بالاتر و کربنات بیشتر نیز ممکن است تشکیل رسوب مس را به‌صورت هیدروکسید مس و یا کربنات مس تسهیل کند. کلسیت، ترکیب اصلی خاکهای آهکی و سطوح جذب برای فلزات سنگین می‌باشد. کانی‌های کربناته در خاکها، مستقیماً تحرک و واکنش‌پذیری فلزات را از طریق افزایش pH خاک و رسوب فلزات سنگین به‌صورت کربنات و در نتیجه افزایش جذب آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. تمایل یون‌های فلزی دو ظرفیتی به سطح کربنات کلسیم احتمالاً تابعی از شعاع یونی آنهاست [۲۸]. عزیز و همکاران بر این باورند که کاتیون‌های فلزی با دو بار مثبت با سطح با بار منفی کلسیت در مقادیر pH بالاتر از ۸/۳ تماس حاصل می‌کنند [۲۹]. مفتون و همکاران نشان دادند که جذب روی در خاکهای آهکی به دلیل وجود مکان‌های جذب ویژه، بسیار بیشتر از خاکهای اسیدی بوده و ظرفیت جذب روی با مواد خاکی مانند رس‌های آلومینوسیلیکات‌ها، اکسیدهای فلزی و کربنات‌ها ارتباط دارد [۳۰]. جذب روی به‌وسیله کربنات کلسیم و رسوب هیدروکسید روی و یا هیدروکسید کربنات‌های روی مکانیسم‌های کنترل‌کننده حلالیت روی در خاکهای آهکی هستند [۲۸]. اما وانگ و همکاران در مورد رابطه مستقیم میان کربنات کلسیم و میزان جذب، نظر دیگری دارند [۳۱]. آنها گزارش دادند که در حضور کلسیم، جذب کادمیم و نیکل به‌وسیله خاک کاهش و انتقال آنها افزایش می‌یابد. در مطالعه دیگری که به‌وسیله جها و همکاران^۳ انجام شد مشخص گردید که جذب نیکل به دلیل جایگزینی یون‌های آن با یون‌های کلسیم با افزایش مقدار آهک زیاد می‌شود [۳۲]. کارول^۴ و برونو^۵ نیز نشان دادند که فلزات سنگین با شعاع یونی بزرگ‌تر از کلسیم به‌طور ضعیف و فلزات سنگین با شعاع یونی کوچک‌تر از کلسیم (مانند کادمیم، روی و نیکل) به‌طور قوی به کربنات کلسیم جذب می‌شوند [۳۳].

¹ Zhou
² Wong
³ Jha et al.
⁴ Carrol
⁵ Bruno



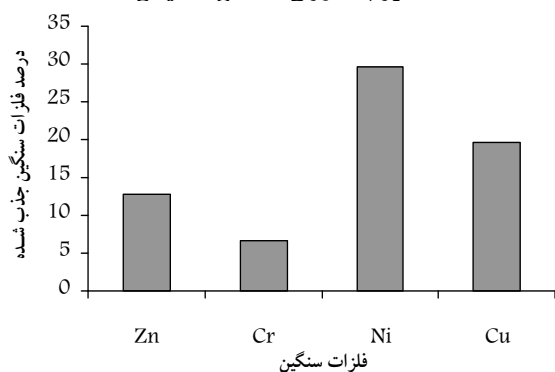
شکل ۴- درصد جذب فلزات سنگین توسط شن قرار گرفته در زیر خاک آهکی (الف) و خاک غیر آهکی (ب)

در جذب آنها به وسیله این جاذب در pH بالا باشد [۳۸]. در نهایت می‌توان گفت که شن علاوه بر نقش آن به عنوان زهکش قادر است که جاذب مناسبی برای فلزات سنگین موجود در فاضلابها نیز باشد.

۳-۳-۲- خاک

با توجه به اینکه تفاوت معنی‌داری در ترتیب جذب فلزات سنگین توسط خاک آهکی قرار داده شده در زیر هر یک از مواد آلی به‌کار رفته در این مطالعه (پوسته برنج و کمپوست برگ) مشاهده نگردید، لذا نتایج مربوط به میانگین درصد جذب فلزات سنگین توسط این جاذب در هر دو حالت، در شکل ۵ نمایش داده شده است. مطالعه داده‌های این شکل نشان می‌دهد که ترتیب جذب فلزات سنگین توسط این جاذب به صورت زیر است:

کروم > روی > مس > نیکل



شکل ۵- درصد جذب فلزات سنگین توسط خاک آهکی

موررا و همکاران^۷ نشان دادند که در خاکهای آهکی تمایل سطوح آلی برای نیکل بیشتر از روی بوده و در نتیجه در pH های بالا در این خاکها، نیکل کمتر از روی جذب می‌شود که این امر با

مس، نیکل و روی از محلولهای سنتتیک و فاضلاب توسط کمپوست برگ، مقدار فلزات سنگین جذب شده بر حسب گرم فلز بر کیلوگرم جاذب برای مس و روی برابر دو و برای نیکل برابر چهار می‌باشد [۳۶].

۳-۳-۳- ترتیب جذب فلزات سنگین توسط هر جاذب

۳-۳-۱- شن

با توجه به اینکه شن در زیر کدامیک از خاکهای به‌کار رفته در این مطالعه (آهکی و غیر آهکی) قرار گیرد، ترتیب جذب فلزات سنگین توسط آن تا حدودی متفاوت است. چنانچه در زیر خاک آهکی قرار گیرد این ترتیب به صورت: کروم > روی > مس > نیکل و در حالی که در زیر خاک غیر آهکی باشد به صورت کروم > روی > مس > نیکل می‌باشد (شکل ۴). لذا می‌توان گفت که در هر دو حالت، این جاذب به ترتیب بیشترین و کمترین تمایل جذب را برای عناصر نیکل و کروم از خود نشان داد. لی^۱ و یانگ^۲ نیز نشان دادند که قدرت حذف نیکل توسط شن با غلظت اولیه ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر، ۹۸ درصد است که نشان‌دهنده قدرت زیاد این جاذب برای حذف این فلز می‌باشد [۳۷]. نتایج این مطالعه با مشاهدات بنجامین^۳ و اسلتن^۴ مبنی بر توانایی اندک شن برای جذب کرومات، مطابقت دارد [۵]. تنگ^۵ و جوهانسون^۶ در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که تشکیل کمپلکس‌های کربنات با این عناصر توسط شن می‌تواند یکی از مکانیسم‌های احتمالی مؤثر در جذب

¹ Lee

² Yang

³ Benjamin

⁴ Sletten

⁵ Tang

⁶ Johannesson

⁷ Morera et al.

ولی با توجه به اینکه خاک غیر آهکی در زیر کدامیک از مواد آلی به کار رفته در این مطالعه (پوسته برنج و کمپوست برگ) قرار گیرد، ترتیب جذب فلزات سنگین توسط آن تا حدودی متفاوت است. چنانچه در زیر پوسته برنج قرار گیرد، این ترتیب به صورت مس > روی > کروم > نیکل و در حالتی که در زیر کمپوست برگ باشد به صورت کروم > مس > روی > نیکل می باشد (شکل ۶). لذا می توان گفت که در هر دو حالت، این جاذب بیشترین تمایل جذب را برای عنصر نیکل از خود نشان داد.

۳-۳-۳- پوسته برنج

نتایج مربوط به درصد جذب فلزات سنگین توسط پوسته برنج در شکل ۷ نمایش داده شده است. مطالعه داده های این شکل نشان می دهد که ترتیب جذب فلزات سنگین توسط این جاذب به صورت زیر است:

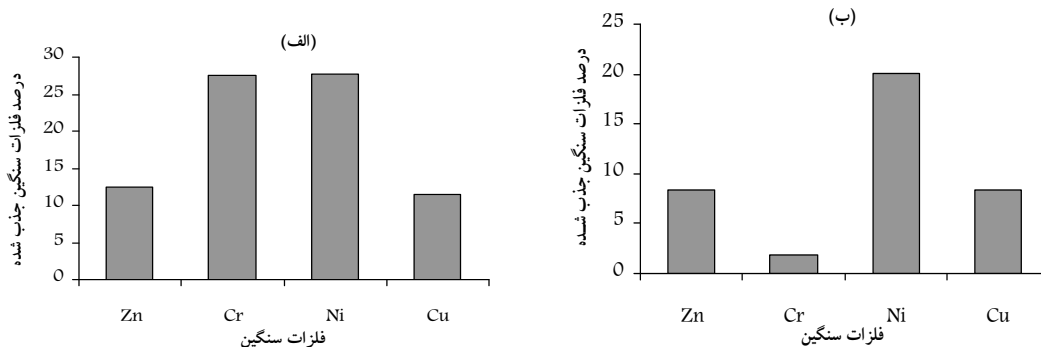
روی > مس > نیکل > کروم

همچنین پوسته برنج قدرت جذب بسیار بالایی را برای کروم نشان داد. در مطالعاتی که توسط دانشمندان مختلف بر حذف فلزات سنگین توسط پوسته برنج صورت گرفته است نیز نتایج متفاوتی در مورد درصد حذف مس توسط این جاذب گزارش شده است؛ به طوری که ماتوس و همکاران^۹ معتقد بودند که پوسته برنج غلظت مس را تا ۴۳ درصد کاهش می دهد، در حالی که قدرت جذب گزارش شده به وسیله چوکالینگام^{۱۰} و سویرامانیان^{۱۱} برای این عنصر

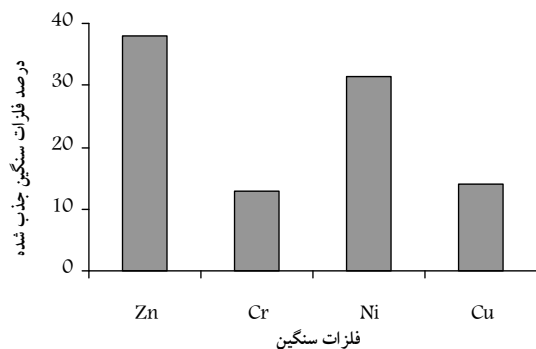
^۹ Matos et al.
^{۱۰} Chockalingam
^{۱۱} Subramanian

نتایج حاصل شده از این آزمایش مغایرت دارد [۳۹]. پونیزوفسکی^۱ و تزدایلاس^۲ نشان دادند که در خاکهای با کربنات کلسیم زیادتر، مس بیش تر از روی جذب می گردد، زیرا حضور مس در سیستم، جذب عناصری مانند روی را بیشتر کاهش می دهد [۴۰]. در مطالعه دیگری که توسط آبنین^۳ و الوجو^۴ انجام شد مشخص گردید که مس به دلیل تشکیل کمپلکس های درون شعاعی قوی تر از روی به خاک جذب می شود [۴۱]. آنها نشان دادند که جذب انتخابی عناصر می تواند بر اساس الکتروننگاتیویته آنها توضیح داده شود. در نتایج حاصله از آزمایش پیشرو نیز ترتیب جذب فلزات سنگین احتمالاً بر اساس الکتروننگاتیویته آنها (۱/۶۳ کروم > ۱/۶۵ روی > ۱/۹ مس > ۱/۹۱ نیکل)، بود. وانگ^۵ و هارل^۶ نیز نشان دادند که مواد آلی خاک می توانند رفتار جذب روی را از طریق تشکیل کمپلکس های هومیک-روی محلول و نامحلول تحت تأثیر قرار دهند، ولی نقش آنها در این مسئله کمتر از تأثیر آنها برای سایر فلزات سنگین مانند مس و کادمیم است [۲۸]. آنیون های Cr^{6+} نسبت به Cr^{3+} کمتر به سطوح جامد جذب می شوند. بیشتر سطوح جامد موجود در خاک دارای بار منفی بوده که در نتیجه از جذب Cr^{6+} ممانعت می کنند. اگرچه رسها دارای توانایی بالایی برای جذب کاتیون های فلزی هستند ولی آنها برهم کنش کمی با Cr^{6+} به دلیل بار مشابه همدیگر دارند. تنها سطح جامد خاکی که می تواند Cr^{6+} را جذب کند، اکسی هیدروکسیدهای آهن است. کارل^۷ و کینگسکات^۸ معتقد بودند که جذب فلزات سنگین دوفرفیتی در خاک های با pH بالاتر، به تعادل بین فلزات سنگین در شکل هیدرولیز شده آنها (MOH^+) بستگی دارد [۴۲].

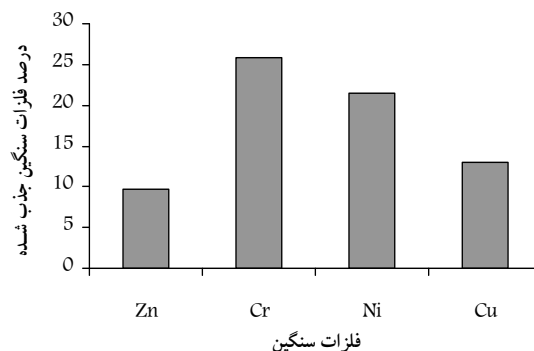
^۱ Ponizovsky
^۲ Tasdilas
^۳ Agbenin
^۴ Olojo
^۵ Wang
^۶ Harrell
^۷ Carl
^۸ Kingscott



شکل ۶- درصد جذب فلزات سنگین توسط خاک غیر آهکی قرار گرفته در زیر پوسته برنج (الف) و کمپوست برگ (ب)



شکل ۸- درصد جذب فلزات سنگین توسط کمپوست برگ



شکل ۷- درصد جذب فلزات سنگین توسط پوسته برنج

آنتیموس و همکاران^۳ معتقدند که کمپوست، مس را بهتر از روی و نیکل حذف می‌کند به طوری که آنها متوجه شدند که بعد از ۲۱ ماه از انجام آزمایش غلظت مس، روی و نیکل به ۹۹/۸، ۹۹/۶ و ۹۵/۴ درصد کاهش یافته است [۴۶]. همچنین در مطالعه دیگری ترتیب جذب فلزات سنگین به وسیله کمپوست، به این صورت گزارش شد [۳۵]:

روی > مس ~ کادمیم > سرب

لنهارت و همکاران^۴ نیز معتقدند که گرایش مواد هومیکی موجود در کمپوست برگ برای تشکیل کمپلکس با مس بیشتر از روی است [۴۷]. این گرایش از سری ایلوینگ-ویلیامز پیروی می‌کند که ترتیب پایداری کمپلکس‌های فلزی را توضیح داده و ممکن است که بر اساس کاهش در اندازه یون و تا حدودی اثرات زمینه‌ای لیگاند و یا بر اساس مفهوم اسید-باز سخت و نرم پیروسون باشد. به طور کلی آنها معتقدند که ترتیب تمایل مواد هومیکی برای فلزات سنگین به صورت زیر می‌باشد:

فلزات سخت > فلزات نرم > فلزات با نرمی متوسط (مانند سرب، مس و کادمیم).

۴- نتیجه‌گیری

با روش فیلتراسیون، جرم معینی از آلاینده‌ها در حجم محدود و قابل دسترسی از مواد تجمع کرده و در نتیجه مقدار زیادی از فلزات سنگین موجود در فاضلاب حذف می‌شود. اما این فرایند، روش گرانی بوده و باعث تولید لجن می‌گردد. با استفاده از مواد طبیعی و محصولات جانبی کشاورزی می‌توان به ارزان بودن این روش و امنیت نسبی آن کمک کرد. از طرف دیگر پیچیدگی مواد طبیعی، آنها را در رابطه با اثر شرایط موجود بر روی مکانیسم پیوند، توانایی

برابر ۹۵ درصد بود [۱۲ و ۴۳]. همچنین ماتوس و همکاران معتقد بودند که پوسته برنج بر غلظت روی کم اثر یا بدون اثر می‌باشد [۴۳]. در حالی که قدرت جذب گزارش شده توسط چوکالینگام و سوبرامانیان برای این عنصر برابر ۹۸ درصد بوده که همزمان با افزایش pH نیز می‌باشد [۵].

۳-۳-۴- کمپوست برگ

نتایج مربوط به درصد جذب فلزات سنگین توسط کمپوست برگ در شکل ۸ نمایش داده شده است. مطالعه داده‌های این شکل نشان می‌دهد که ترتیب جذب فلزات سنگین توسط این جاذب به صورت زیر است:

کروم ~ مس > نیکل > روی

کمپوست برگ همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد در حذف روی و نیکل بسیار مؤثر و کارآمد می‌باشد. کلارک و همکاران^۱ گزارش دادند که کمپوست برگ قدرت حذف خوبی برای فلزات سنگین به ویژه در pH های بالا را داشته و ترتیب حذف فلزات سنگین توسط آن به این صورت می‌باشد [۴۴]:

کروم > آهن > مس > سرب > روی > کادمیم

در مطالعه دیگری که به وسیله استیوارت^۲ انجام شد، مشخص گردید که قدرت حذف کمپوست برگ برای روی، مس و کروم به ترتیب برابر ۸۷، ۸۳ و ۶۱ درصد می‌باشد [۴۵]. کلارک و همکاران نیز نشان دادند که معمولاً مس و کروم کمتر از سایر فلزات سنگین توسط کمپوست برگ حذف می‌شوند و دلیل این امر این است که احتمالاً غلظت فلزات پیوندشده با ذرات کوچک تر بخش عظیمی را در آنها تشکیل داده و در نتیجه به راحتی و بدون جذب شدن به کمپوست برگ، از ستون عبور می‌نمایند [۴۴]. ولی

³ Anthimos et al.

⁴ Lenhart et al.

¹ Clark et al.

² Stewart

و تمایل آنها غیر قابل پیشگویی می‌کند. بنابراین کارایی کاربرد این مواد در حذف فلزات سنگین به مقدار زیادی به درک شیمی آنها که درگیر در فرایند پیوند فلزات می‌باشند، وابسته است.

مقدار فلزات جذب شده به مواد جاذب تابع پیچیده‌ای از خصوصیات سطحی و پارامترهای محیطی و محلول است. برای روشن شدن فرایند جذب، شیمیدان‌ها توجه زیادی به خصوصیات سطحی دارند و در این راستا باید به پارامترهای محیطی و محلول نیز توجه شود. البته از طرف دیگر در نظر گرفتن فاکتورهای محیطی تا حدودی به دلیل محدودیت امکانات برای کنترل تأثیرات خارجی، غیرممکن می‌باشد. در مطالعات جذب عناصر توسط مواد جاذب، زمان قرار گرفتن مواد جاذب در برابر آلاینده‌ها در آزمایشگاه بسیار کمتر از این زمان در شرایط طبیعی است. علاوه بر این، سینتیک‌های جذب و دفع فلزات غالباً آهسته بوده و مطالعات جذب اغلب با استفاده از غلظت‌های فلزی بیشتر از آنچه در سیستم‌های طبیعی وجود دارد صورت می‌پذیرد. عدم توجه به موارد ذکر شده منجر به برداشت نادرستی از رفتار آلاینده‌ها در محیط گشته و سبب خواهد شد که تدابیر به‌کار گرفته شده برای پاکسازی محیط موفق نباشد.

به دلیل تفاوت در اندازه یونی فلزات سنگین، طبیعت و توزیع گروه‌های فعال روی سطح مواد آلی و نیز میزان برهم کنش بین یون فلزی و جاذب، برخی از فلزات بیشتر از بقیه توسط این مواد جذب می‌شوند. در واقع می‌توان گفت که تفاوت در درصد حذف فلزات سنگین مختلف در غلظت‌های یونی اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس

مشابه ممکن است به تفاوت در تمایل شیمیایی آنها و ظرفیت تبادل یونی در ارتباط با گروه‌های عاملی شیمیایی روی سطح جاذب که وابسته به میزان بار، میزان هیدرولیز و حلالیت یون‌های فلزی هیدرولیز شده است، مربوط باشد. کمپوست برگ می‌تواند سطوح زیادی از فلزات محلول را حذف کرده و سمیت آنها را کاهش دهد، چون انواع برگ‌ها و پوسته‌ها سطحی را برای جذب فلزات سنگین ایجاد می‌کنند. ولی متأسفانه به سبب اینکه ترکیب کمپوست برگ شناخته شده نیست، مقدار جذب مختلفی برای برگ‌ها و گونه‌های چوبی مختلف موجود در آن می‌تواند وجود داشته باشد و کارایی کمپوست برگ کاملاً بستگی به گونه‌های فصلی موجود در کمپوست در هر زمان و در هر قسمت از آن دارد.

در مطالعه اخیر، ته‌نشینی رسوبات روی سطح پوسته برنج، میزان نفوذپذیری آن را کاهش داد. نتایج این مطالعه نشان داد که بسته به نوع ماده‌آلی به کار رفته در زیر خاک، توانایی جذب فلزات سنگین توسط آن نیز متفاوت بود. همچنین مشخص شد که علاوه بر ظرفیت تبادل کاتیونی، ویژگی‌های دیگر موجود در خاک نیز می‌تواند بر توانایی آن در جذب فلزات سنگین اثرگذار باشند. علی‌رغم انتظار، شن مورد استفاده، جاذب مناسبی برای فلزات سنگین موجود در فاضلابها بوده که باید مورد توجه بیشتری قرار گیرد. در نهایت می‌توان گفت که کاربرد جاذبهای مورد مطالعه برای حذف فلزات سنگین از فاضلابها مؤثر و قابل توصیه می‌باشد.

۵- مراجع

- 1- Kietlinska, A. (2004). "Engineered wetlands and reactive bed filters for treatment of landfill leachate." Bsc. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- ۲- سردشتی، ع. (۱۳۸۲). "حذف کروم از پساب های صنعتی." م. آب و فاضلاب، ۴۵، ۱۸-۲۶.
- 3- Mirghaffari, N., Chenouf, S., Gaballah, I., and Kilbertus, G. (1999). "Use of agricultural wastes for eliminating heavy metal ions from synthetic solutions." *Proc., Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, San Sebastian, Spain, 3, 2277-2287.
- ۴- عابدی کرپایی، ج.، و موسوی، س. ف. (۱۳۸۲). "جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک." م. آب و فاضلاب، ۴۸، ۲۴-۱۷.
- 5- Benjamin, M. M., and Sletten, R. S. (2002). *Metals treatment at superfund sites by adsorptive filtration*, Bulletin of Environmental Engineering and Sciences University of Washington, EPA/540/F-92/008.
- 6- Baig, M. A., Mehmood, B., and Matin, A. (2001). "Removal of chromium from industrial effluents by sand filtration." *J. Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2(3), 374-379.
- 7- Awan, M. A., Qazi, I. A., and Khalid, I. (2003). "Removal of heavy metals through adsorption using sand." *J. Environmental Science*, 15(3), 413-416.
- 8- Changrui, G., and Donahoe, R. J. (1997). "An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils." *J. Applied Geochemistry*, 12(3), 243-254.
- 9- Echeverria, J. C., Morera, M. T., Mazkarian, C., and Garrido, J. J. (1998). "Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments." *J. Environmental Pollution*, 101(2), 275-284.

- 10- Elzahabi, M., and Yong, R. N. (2001). "pH influence on sorption characteristics of heavy metal in vadose zone." *J. Engineering Geology*, 60, 61-68.
- 11- Roney, N. (2005). "Toxicological profile for zinc." <<<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60-c9.pdf>>> (Jan. 21, 2005).
- 12- Chockalingam, E., and Subramanian, S. (2006). "Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and desulfotomaculum nigrificans with reference to remediation of acid mine drainage." *J. Chemosphere*, 62(5), 699-708.
- 13- Hu, M. J., Wei, Y. L., Yang, Y. W., and Lee, J. F. (2004). "X-ray absorption spectroscopy study of chromium recovered from Cr(VI)-containing water with rice husk." *J. Physics*, 16, 3473-3478.
- 14- Oliveira, E. A., Andrade, A. D., Montanher, S. F., Nobrega, J. A., and Rollemberg, M. C. (2005). "Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran." *J. Process Biochemistry*, 40(11), 3485-3490.
- 15- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S., and Shoya, M. (2004). "Adsorption of lead and mercury by rice husk ash." *J. Colloid and Interface Science*, 278(1), 1-8.
- 16- Seelsaen, N., McLaughlan, R., Moore, S., and Stuetz, R. (2006). "Influence of compost characteristics on heavy metals sorption from synthetic stormwater." *J. Urban Drainage Modelling and Water Sensitive Urban Design*, 55 (4), 219-226.
- 17- Jurries, D. P. E. (2004). *Environmental protection and enhancement with compost*, Department of Environmental Quality Northwest Region, Oregon State University, USA.
- 18- Petrell, R., Ansari, A., Anstey, B., Doig, P., Lam, J., Wong, H., and Xu, L. (2002). *Effectiveness of some low-cost sorbents for treating mixture heavy metals in runoff from the first major storm event after the extended dry period*, Final Report Submitted To Eric Mazzi Manager of Mechanical Utilities UBC Utilities, USA.
- 19- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, C. W. T., Bennett, T. A., and Puls, R. W. (2000). "Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers." *J. Contaminant Hydrology*, 45(1), 123-137.
- 20- Freed, R. (2006). "MSTAT-C, design, management and statistical research tool." MSTAT Office, 384C Plant and Soil Sciences, Michigan State University, East Lansing, <<https://www.msu.edu/~freed/mstatc.htm>> (Feb. 8, 2006).
- 21- Ott, L. (1977). *An introduction to statistical methods and data analysis*, 1st Ed., Duxbury Press, University of Michigan, USA.
- 22- Heeraman, D. A., Claassen, V. P., and Zasoski, R. J. (2004). "Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro fescue (*Vulpia myuros* L.)." *J. Plant and Soil*, 234(2), 215-231.
- 23- Romkens, P. F., Bril, J., and Salomons, W. (1996). "Interaction between Ca²⁺ and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization." *J. Applied Geochemistry*, 11(1), 109-115.
- 24- Andersson, S., and Ingvar, N. S. (2001). "Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus." *J. Soil Biology and Biochemistry*, 33(9), 1181-1191.
- 25- Jokinen, H. K., Kiikkila, O., and Fritze, H. (2006). "Exploring the mechanisms behind elevated microbial activity after wood ash application." *J. Soil Biology and Biochemistry*, 38(8), 2285-2291.
- 26- Covelo, E. F., Andrade, M. L., and Vega, F. A. (2004). "Heavy metal adsorption by humic umbrisols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics." *J. Colloid and Interface Science*, 280(1), 1-8.
- 27- Zhou, L. X., and Wong, J. W. C. (2001). "Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption." *J. Environmental Quality*, 30, 878-883.
- 28- Wang, J. J., and Harrell, D. L. (2005). "Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils." *J. Soil Science Society of America*, 69, 1036-1046.
- 29- Aziz, H. A., Othman, N., Yusuff, M. S., Adlan, M. N., Adnan, N. H., and Alias, S. (2004). "Physico-chemical removal of iron from semi-aerobic landfill leachate by limestone filter." *J. Waste Management*, 24(4), 353-358.

- 30- Maftoun, M., Karimian, N., and Moshiri, F. (2002). "Sorption characteristics of copper (II) in selected calcareous soils of Iran in relation to soil properties." *J. Community Soil Science and Plant Analysis*, 33, 2279-2289.
- 31- Wang, W. Z., Brusseau, M. L., and Aftiola, J. F. (1997). "The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils." *J. Contaminant Hydrology*, 25(3), 325-336.
- 32- Jha, V. K., Kameshima, Y., Nakajima, Y. A., and Okada, K. (2005). "Uptake properties of Ni²⁺ by nCaO·Al₂O₃·2SiO₂ (n = 1-4) prepared from solid-state reaction of kaolinite and calcite." *J. Hazardous Materials*, 123(1), 281-287.
- 33- Carrol, S. A., and Bruno, J. (1993). "Mineral-solution interactions in the U(VI)-CO₂-H₂O system." *J. Radiochimica Acta*, 52, 187-193.
- 34- Ansari, R. (2006). "Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous solutions." *J. Acta Chimica. Slovenica*, 53(1), 88-94.
- 35- Lopez, M. J., Vargas, M. C., Suarez, F., Guisado, G., and Moreno, J. (2001). "Heavy metals biosorption by compost-associated microorganisms : Practical applications." *J. Waste Contaminants: Lifecycle and Entry into Food Chain*, 85-88.
- 36- Jordao, C. P., Pereira, M. G., Einloft, R., Santana, M. B., Bellato, C. R., and Mello, J. W. V. (2002). "Removal of Cu, Cr, Ni, Zn, and Cd from electroplating wastes and synthetic solutions by vermicompost of cattle manure." *J. Environmental Science and Health*, 37(5), 875-892.
- 37- Lee, C. I., and Yang, W. F. (2005). "Heavy metal removal from aqueous solution in sequential fluidized-bed reactors." *J. Environmental Technology*, 26(12), 1345-1353.
- 38- Tang, J., and Johannesson, K. H. (2005). "Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation." *J. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19(22), 5247-5261.
- 39- Morera, M. T., Echeverria, J. C., Mazkarian, C., and Garrido, J. J. (2001). "Isoterm and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils." *J. Environmental Pollution*, 113(2), 135-142.
- 40- Ponizovsky, A. A., and Tsadilas, C. D. (2003). "Lead(II) retention by Alfisol and clinoptilolite: Cation balance and pH effect." *J. Geoderma*, 115(3), 303-312.
- 41- Agbenin, J. O., and Olojo, L. A. (2004). "Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter." *J. Geoderma*, 119(3), 85-95.
- 42- Carl, M., and Kingscott, J. (1997). *Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils.* J. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- 43- Matos, A. T., Brandao, V. S., Neves, J. C. L., and Martinez, M. A. (2003). "Removal of Cu and Zn from swine raising wastewater using organic filters." *J. Environmental Technology*, 24(2), 171-178.
- 44- Clark, S. E., Johnson, P. E. P., Pitt, R., Gill, S. and Pratap, M. (2005). "Filtration for metals removal from stormwater." *Proc., 10th Int. Conf Urban Drainage*, Copenhagen, Denmark, 21-26.
- 45- Stewart, W. (1992). *Compost storm water treatment system*, W and H Pacific Consultants, Draft Report, Portland.
- 46- Anthimos, X., Moirou, A., and Paspaliaris, I. (2002). "Reactive materials and attenuation processes for permeable reactive barriers." *J. Mineral Wealth*, 123, 35-49.
- 47- Lenhart, J. H., deRidder, P. E. S., Calvert, P., and Noling, C. (2002). "The removal of soluble heavy metals from non-point source runoff originating from industrial sources by leaf compost media." *Proc., 2th Annu Shipyards Environmental Issues Conf*, Athens, Greece.