

เอกสารอ้างอิง

1. C. Steelink, *Anal. Chem. A-Pages*, **2002**, 74(9), 326A-333A.
2. P. Janos, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 983, 1-18.
3. ศุภมาศ พนิชศักดิ์พัฒนา. ภาวะมลพิษของดินจากการใช้สารเคมี, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ, **2545**, 327 หน้า
4. D. Venditti, S. Durecu, and J. Berthelin, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, 38, 411-420.
5. กระทรวงอุตสาหกรรม. ประกาศกระทรวงฉบับที่ 6 (พ.ศ. 2540) ตามความในพระราชบัญญัติโรงงานอุตสาหกรรม พ.ศ. 2535 เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว, **2540**
6. European Committee for Standardisation. *Characterisation of wastes – Methodology for the determination of the leaching Behaviour of Waste under Specified Conditions*, European Standard. EN 12-920, Brussels: CEN, **1997**, 10 p.
7. P. Burba, B. Aster, T. Nifant'eva et al. *Talanta*, **1998**, 45(5), 977-988.
8. T. I. Nifant'eva, V. M. Shkinev, B. Ya. Spivakov and P. Burba, *Talanta*, **1999**, 48(2), 257-267.
9. T. I. Nifant'eva, P. Burba, O. Fedorova et al. *Talanta*, **2001**, 53(6), 1127-1131.
10. I.K. Iskandar and M.B. Kirkham, *Trace Elements in Soil*, Lewis Publishers, Florida, **2001**, 287 pp.
11. L. M. Yates, III, R. von Wandruszka. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33(12), 2076-2080.
12. R. D. Porasso, J. C. Benegas, M. A. G. T. van den Hoop, S. Paoletti. *Environ. Sci. Technol.* **2002**; 36(17); 3815-3821.
13. C. E. Martinez and M. B. McBride, *Environ. Sci. Technol.* **1999**; 33(5); 745-750.
14. General Environmental Conservation Co.,Ltd. (GENCO), <http://www.genco.co.th>
15. D.L. Michael, L.B. Phillip and C.E. Jeffrey, *Hazardous Waste Management* 2nd ed. Singapore : Mc Graw- Hill. **2001**.
16. L. Tiruta-Barna, A. Imyim and R. Barna and J. Mehu. In *Sustainable Construction: Use of incinerator ash*, Edited by Dhir R.K., Dyer T.D., Paine K.A., London:Thomas Telford Publishing, **2000**, 437-446.
17. L. Tiruta-Barna, A. Imyim and R. Barna. *Adv. Environ. Res.* In Press, Available online 20 June **2003** at <http://www.sciencedirect.com>
18. L. Tiruta-Barna, R. Barna, P. Moszkowicz, *Environ. Sci. Technol.* **2001**; 35(1); 149-156.
19. P. Theodoratos, A. Moirou, A. Xenidis and I. Paspaliaris *J. Hazard. Mater.* **2000**, 77(1-3), 177-191.
20. I. Hwang and B. Batchelor. *Environ. Sci. Technol.* **2001**; 35(18); 3792-3797.
21. L. Tiruta-Barna, A. Imyim A. and Barna R., *Adv. Environ. Res.* **2004**; 8(3-4); 697-711.
22. W. Huang, P. Peng, Z. Yu, and J. Fu. *Appl. Geochem.* **2003**; 18; 955-972.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ –อยู่ระหว่างดำเนินการ-
2. การสร้างนักวิจัยใหม่ 1 คน คือ เรือโท อนิวัตร ปัสสาโก สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท สาขาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปัจจุบันทำงานที่กรมวิทยาศาสตร์ทหารเรือ กองทัพเรือ
3. การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ 1 เรื่อง ดังนี้
Passako, A., Imyim, A. "Influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil" In The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, 10-12 October 2006, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

ภาคผนวก

ผลงานที่เสนอในที่ประชุมวิชาการ 1 เรื่อง

Passako, A., Imyim, A. "Influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil" In The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, 10-12 October 2006, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

ผลของกรดฮิวมิกต่อการละลายของโลหะหนักจากดินปนเปื้อนที่ปรับเสถียรด้วยซีเมนต์

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON SOLUBILISATION OF HEAVY METALS FROM CEMENT-BASED STABILISED CONTAMINATED SOIL

อนิวัตร ปัสสาโก¹ และ อภิชาติ อิมยิม²

Aniwat Passako¹ and Apichat Imyim²

¹Naval Science Department, Royal Thai Navy, Budhamonthol 3 Rd., Taweewathana, Bangkok 10170, Thailand

²Environmental Analysis Research Group, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330 Thailand, E-mail: iapichat@chula.ac.th

บทคัดย่อ: นำดินปนเปื้อนโลหะหนัก 6 ชนิด ได้แก่ แคดเมียม ทองแดง โครเมียม นิกเกิล ตะกั่วและสังกะสี มาเติมกรดฮิวมิกปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทำการปรับเสถียรด้วยปูนซีเมนต์พอร์แลนด์ (S-HS) ศึกษาการละลายของโลหะทั้ง 6 ชนิด จากก้อนคอนกรีตที่เตรียมได้ โดยผสมกับสารละลายที่พีเอชต่างๆ ในช่วง 1 – 12 เปรียบเทียบความเข้มข้นของโลหะต่างๆ ที่ได้ กับผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาการละลายจากดินปนเปื้อนที่ปรับเสถียรโดยไม่มีการเติมกรดฮิวมิก (S-OS) พบว่าการละลายของโลหะทุกชนิดจากคอนกรีตทั้ง 2 ชนิดขึ้นกับ pH ของสารละลาย เมื่อเปรียบเทียบการละลายของโลหะชนิดเดียวกัน พบว่ามีพฤติกรรมการละลายที่แตกต่างกันจากคอนกรีตทั้ง 2 ชนิด ดังนี้ แคดเมียม คอปเปอร์ นิกเกิล และสังกะสี ละลายจากดินที่ปรับเสถียรที่ไม่มีการเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า ดินที่ปรับเสถียรที่มีการเติมกรดฮิวมิก โครเมียมและตะกั่วมีพฤติกรรมการละลายเหมือนโลหะอื่นข้างต้นในสารละลายที่เป็นกรด แต่ในภาวะที่เป็นเบส โครเมียมและตะกั่วละลายจากดินที่มีการเติมกรดฮิวมิกได้ดีกว่า กรดฮิวมิกสามารถช่วยลดการละลายของโลหะได้

Abstract: Humic acids (5% w/w) was added to heavy metals contaminated soil containing Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn. The stabilization/solidification by Portland cement was done for humic acid added soil (S-HS) and original contaminated soil (S-OS). The solubilisation of the metals from both concretes was investigated at different pH of leachant ranging from 1-12. Regarding the dissolution of the metals in leachates from both materials, the results showed that the dissolution was mainly controlled by the pH at equilibrium. Leaching behaviors of the same metal from both materials were different. Cadmium, copper, nickel, and zinc were better dissolved form S-OS than S-HS. In acidic medium, chromium and lead had the similar leaching behavior as other metals, but in basic region their release from S-HS was greater than that from S-OS. Humic acids can reduce the dissolution of the metals.

Introduction: The land disposal of industrial wastes is one of the becoming serious problems. Heavy metals are concerned because of their increasing abundance in the environment which are released into soils from a wide range of natural and anthropogenic sources, moreover their relatively high toxicity even at low concentration. Once released into the soil matrix, heavy metals can impact environmental quality and human health via ground water and surface water. Humic acids are composing the greatest part of the organic substances (biomass) on the Earth. They are yellow to dark brown polymers, contained in all soils, waters, and organic-containing sediments [1]. Knowledge of the complexation of heavy metals with humic acids is of great importance in the understanding of metal (bio)availability and mobility in natural aquatic systems. Accordingly, man has set up complex treatment processes or immobilization technologies to prevent and control the pollution. Most common treatment options for metals-contaminated sites are stabilization and solidification (S/S) technology. The partial use of solidified materials in civil engineering applications, such as

landfill and construction materials is of great interest nowadays. However, it is necessary to develop appropriate tools for the environmental behaviour assessment in order to avoid abusive use of the materials obtained by waste solidification. The study of the pollutant release from a material under specified leaching conditions represents one of the environmental assessment tools [2]. This research focus on the Acid Neutralisation Capacity test (ANC), aimed to study the pH influence on the waste constituents release (solubilisation) in steady state conditions and to study the influence of humic acids on solubilisation of heavy metals from cement-based stabilised contaminated soil.

Methodology: Original contaminated soil (OS) was sampled and the contents of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn were determined. Humic acids (5% w/w) was added into this soil (HS). The stabilization/solidification by Portland cement was done for humic acid added soil (S-HS) and original contaminated soil (S-OS). The experimental study of metal solubility according to the leachant pH was carried out on finely-homogenized, crushed materials in order to rapidly reach solid/liquid steady state conditions in sealed PE bottles. Contact solutions using maintained at various pH values between 0.5 and 12 by addition of nitric acid or sodium hydroxide solutions, regulated the liquid to solid ration (L/S) of 10. About 5.0 g of 2 mm ground S-OS and S-HS (5%w/w HA added) was weighed in 75 ml PE bottle. Then 25 mL of deionised water was added into bottle. After that, the mixture pH was potentiometrically adjusted to maintain equilibrating at values ranging from 0.5 to 12 by addition of 0.5 M nitric acid/sodium hydroxide. This mixture was mechanical shaken for 30 min. The suspension was settled for 7 days. After that, the mixture was filtrated two times through Whatman no.42 filter paper. The filtrate finally was measured the pH and re-acidified to pH around 2 by nitric acid addition. The amounts of metal were determined by an ICP-OES. Each batch was run in duplicate. The TCLP test was performed for both materials.

Results, Discussion and Conclusion: The leaching of heavy metals from crushed mortar at various pH values was shown in Fig. 1. The extent of metal solubilization depended on the pH, degree of complex ability of humic acids, and the nature of chemical pollutants. For S-OS, the amount of released metals increased as the pH of the system was decreased. In principle, this will be related with the solubility constant, K_{sp} . For all studied heavy metals, they were encouraged as they had some similarities in their chemistry in solution that depends on pH. However, the shapes of the solubilization curves were different as seen in Figs. 1. The amounts of Cd, Cu, Ni, Zn, and Pb (except for Cr) being leached from the S-HS were relatively lower than form S-OS under the leachant pH of 6-8.

These results also indicated that metals in the concrete matrix were strongly retained in such a solidified matrix. For S-HS, the leached amount of cadmium proportional decreased with increasing of leachant pH. The solubilization of nickel species was comparable to the cadmium one; however, under alkaline condition its solubilization was invariable.

In the case of lead solubilization under different pH conditions presented in Fig. 1, there was a valley feature. The least aggressive leaching (pH \approx 12) resulted in more increasing of lead release caused by a high pH maintained at the surface. Owing to the amphoteric characteristic of lead at high and low pH of leachant, its solubilization was low for the natural pH-leachant. It indicated that releasing of lead was prone to the chemical conditions. The chromium solubilization under different pH conditions was presented; the solubilization vs. pH relation was a hill features (pH of 5-12); contrasting to lead one. The amount of leached chromium increased as the pH of the system was downward to about 5, and then leached amount increased with pH increasing up to 10 followed by descending of leached amount again. These features were also observed in the copper, lead, and zinc releasing

illustrated in Fig. 1, respectively. In the last, it can be concluded that the metal solubilization in stabilized soil was a function of pH of leaching medium and the presence of humic acids.

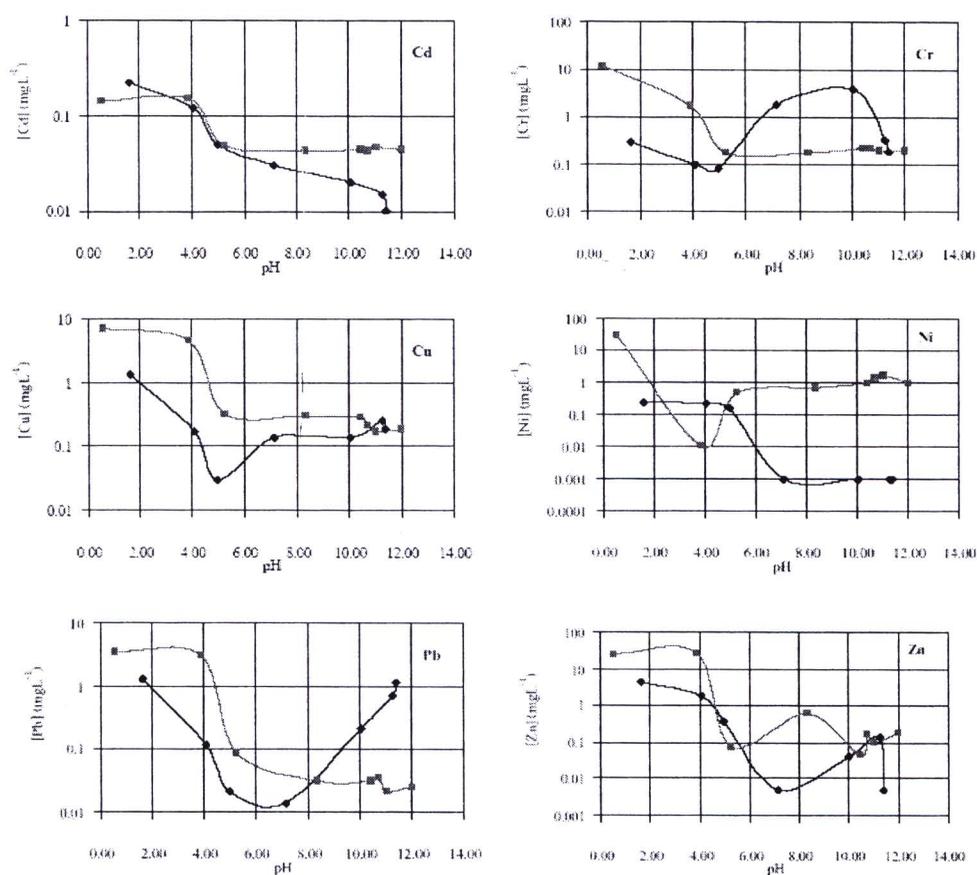


Fig 1. Concentration of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn versus pH of (a) stabilized humic acid added soil (S-HS: \blacklozenge) and (b) stabilized original soil (S-OS: \blacksquare)

The TCLP results of S-OS showed that the concentration of all metals leached were below the TCLP regulatory levels. While, the concentration of Cd leached from S-HS was higher than the TCLP regulatory level.

Acknowledgements: This work was supported by Thailand Research Fund, Grant MRG4780102.

References:

- (1) Steelink, C. (2002) *Analytical Chemistry*, A-Pages, 74(9), 326A-333A.
- (2) Tiruta-Barna, L., Imyim, A., Barna, R. (2004) *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 697-711.

Keywords: humic acids, leaching, contaminated soil, heavy metal, pH dependence



