نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

بررسی و آنالیز عناصر فلزی سنگین در آبهای آشامیدنی مناطق مختلف تهران در سطح ppb و روشهای حذف آنها

پروین ناهید،پریوش مصلحی مصلح آبادی*

مهرداد حسام پور

تهران، خیابان آزادی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

vosoughi@sharif.edu

چکیده

آب سالم در طول مسیر از منابع تأمین تا محل مصرف مراحلی را طی می کند که در عبور از این مراحل ممکن است دچار بعضی از موارد آلودگی از قبیل آلودگی عناصر فلزی سنگین گردد. جهت تحقیق در این مورد نمونه برداری در محل مصرف (شیرآب آشامیدنی ۷ نقطه تهران) انجام شده و نمونه ها از نظر عناصر Pb، Cd، Cu، Ni، Zn و Cr مورد بررسی قرار گرفتند. در مقایسه نتایج بدست آمده با حدود مجاز استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست نتیجه گیری گردید که متأسفانه میزان سرب در چند نقطه بالاتر از حد مجاز قرار داشت و این با توجه به سرطان زا بودن این عنصر خطرناک است. از آنجا که طبق گزارشات انجمن امور آب آمریکا شبکه توزیع آب حدود ۲۹٪ در آلودگی آب سهم دارد به نظر می رسد منبع اصلی این افزایش غلظت شبکه توزیع است. مقادیر غلظت سایر عناصر فلزی همه زیر حد استاندارد بود. در مرحله بعد در جهت کاهش و حذف آلودگی فلزی روش اسمز معکوس به کار برده شد. نمونه های آب بعد از تصفیه عاری از سرب بود و کارایی این روش را بخوبی نشان داد.

کلمات کلیدی: آب آشامیدنی، فلزات سنگین، اسمز معکوس

مقدمه

مطابق تعریف سازمان جهانی بهداشت، « آب آشامیدنی» آبی است که برای مصرف انسانی و تمامی کاربری های خانگی مناسب باشد [1]. تضمین سلامت کیفی آب در نقطه مصرف منطبق با استانداردها و ضابطه های ملی یکی از تعهدات و وظایف شرکت های آب و فاضلاب به عنوان متولی قانونی توزیع آب شهری و روستایی است. با افزایش توجه به کیفیت آب آشامیدنی، مطالعات وسیعی در جهت مقابله با کاهش کیفیت آب شروع شدند. افزایش امراض ناشی از آب و افزایش اکسپوتانسیلی میزان مواد سمی در آب آشامیدنی و آگاهی از اینکه مواد شیمیایی به کار گرفته شده در تصفیه آب مثل کلرین و آلوم در تحت شرایطی ممکن است بیشتر زیان آور باشند تا مفید باعث شده که وظیفه سالم نگهداشتن آب در اثنای ساختن دستگاههای تصفیه آب و فاضلاب اهمیت بیشتری بیابد و قوانین سخت تری در این موارد به تصویب برسند. حذف فلزات سنگین از آب آشامیدنی بسیار ضروری می باشد زیرا آنها برای سلامتی خطرناک هستند بخصوص نمکهای سرب که از طریق خط لوله های سربی به آب وارد می شوند. در این صورت گرچه شبکه تهیه آب شهری ممکن است عاری از این مواد سمی باشد ولی در انتهای خط و در نقاط مصرف ما ریسک آلودگی آب با فلزات سنگین را داریم. در نتیجه وسایل به کار گرفته شده برای حذف فلزات سنگین از آب آشامیدنی بیشتر می تواند شامل روشهای خانگی باشد. سلامت آب باید در آخرین مرحله توزیع که نقطه برداشت مصرف کننده است تأمین شود. به تعبیر دیگر کنترل کیفیت آب، آگاهی از روند تغییرات و ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و میکروبی آن از منابع تأمین تا مبادی مصرف و محل های تخلیه پساب های حاصل از مصرف به منابع پذیرنده یا نقطه تحویل آن به بخش های مصرف کنندهٔ دیگر است. آبی که شهرنشینان و روستائیان از شیرهای برداشت منازل خود مصرف می کنند. چهار مرحله کلی استحصال، انتقال، تصفیه و توزیع را طی می کند. کیفیت آب از منابع تأمین تا مبادی مصرف آن در کاربری های گوناگون دستخوش نوسان های فاحشی است از یک سو فرایندهای تصفیه هر یک به گونه ای با تقلیل و یا زدایش بخشی از آلاینده های آب کیفیت آن را بهبود می بخشند و از سوی دیگر عبور آب از شبکهٔ در هم پیچیده و طولانی خطوط انتقال و توزیع و سکون آن در مخازن کیفیت آب را نقصان می دهد.

شبکه های توزیع به دلایل گوناگون نزول کیفیت در خطوط آب رسانی را سبب می شوند. راهیابی مواد آلی به خطوط آب رسانی ناشی از شکستگی ها، سیفون معکوس، نشت های ریز و تحلیل و یا فقدان مادهٔ گندزدا، ایجاد و رشد لایه های زیستی (بیوفیلم) در جدار لوله ها، هدر روی آب، کنش و واکنش متقابل آب و لوله ها و وجود میکروارگانیزم ها و مواد آلی که از فرآیندهای تصفیه عبور کرده اند و عواملی نظیر آن همگی شرایط را برای رشد جمعیت میکروبی و تغییر ترکیب شیمیایی آب در شبکه های توزیع فراهم می آورد [2,3] . به همین دلیل است که آلودگی آب در شبکه های توزیع با سهمی معادل ۲۹ درصد مهمترین عامل شیوع بیماری های حاصل از آب دانسته شده است. عدم کفایت گندزدایی آبهای سطحی و آبهای زیرزمینی به ترتیب ۲۴ و ۱۴ درصد و نقص در صاف سازی آبهای سطحی و آبهای زیرزمینی تصفیه نشده هر کدام ۱۱ درصد سهم دارند. ۵-۱ درصد آلودگی نیز سهم آبهای سطحی تصفیه نشده، عدم کفایت صاف سازی آبهای زیرزمینی، نقص در واحد تزریق مواد شیمیایی لخته سازی و موارد ناشناخته می باشد.

در آب سه نوع آلودگی وجود دارد، باکتری ها و ویروس ها، ترکیبات شیمیایی سمی، و فلزات سنگین، فلزات سنگین که در اینجا مورد بحث می باشند شامل فلزاتی مثل سرب، مس، روی، منگنز، کادمیم، کرم، جیوه و می باشند که اکثراً سرطان زا و خطرناک تشخیص داده شده اند و در ادامه به نحوهٔ سمیت تعدادی از آنها اشاره می شود. سرب – سرب یک فلز سمی است که می تواند در صورت بلع یا تنفس برای سلامتی انسان مضر باشد آثار سرب بر روی بدن به میزان قرار گرفتن در معرض آلودگی بستگی دارد و به طور کلی اثرات شناخته شده سرب بر روی بدن از تغییرات بیوشیمیایی که در مقادیر کم آلودگی تا تأثیر بر روی سیستم عصبی و حتی مرگ در غلظت های بالا می باشد. علاوه بر این میزان تأثیرات با توجه به سن افراد تغییر می کند به گونه ای که نوجوانان، کودکان و نوزادان نسبت به مسمومیت سرب حساس تر هستند. سرب باعث کند کردن واکنش با آنزیمها و حتی متوقف کردن واکنشهای فیزیولوژی ضروری بدن می شود و توانایی ذخیره شدن در استخوان ها را نیز دارد. که پس از اشباع استخوان از سرب وارد خون می شود [4].

مهمترین منابعی که سرب از آن طریق می تواند وارد بدن گردد. عبارت است از هوای محیط، غذا (که می تواند از سرب موجود در هوا یا ظروف حمل غذا باشد) و آب (ناشی از خوردگی لوله ها). به طور متوسط تخمین زده می شود که ۱۰ تا ۲۰ درصد آلودگی های سربی در اثر آب آشامیدنی می باشد. به طور کلی می توان گفت که آلودگی آب آشامیدنی به سرب می تواند به دلیل یکی یا تلفیقی از موارد زیر باشد.

۱- خوردگی شیرآلات و یا اتصالات برنجی که مقداری سرب دارد.

۲- خوردگی سیستم لوله کشی با لوله های سربی

۳- خوردگی solder لوله های مسی که حاوی سرب می باشد [5].

مس – مس عنصری لازم برای متابولیزم ارگانیزمهای زنده می باشد ولی با این وجود مقادیر زیاد آن باعث ایجاد مسمومیت می گردد. ورود مس به بدن می تواند از طریق تنفس کردن، غذا خوردن، آشامیدن یا حتی تماس با آب و خاک و یا موادی که حاوی مس می باشد انجام گیرد. کودکان زیر یکسال نسبت به مس حساستر هستند [6].

کروم - آثار سوء کرم در انسان در کوتاه مدت التهاب و سوزش دهان، بینی، ریه ها و التهاب پوست و ایجاد مشکلاتی در هضم غذا و آسیب دیدن کلیه ها و کبد می باشد [7]. طبق گزارشات سازمان بهداشت جهانی حدود ۹۳ تا ۹۸ درصد کرم از طریق غذا و ۱/۹ تا ۷ درصد از طریق آب وارد بدن می گردد [8].

روی – روی یکی از فراوانترین عناصر در پوسته زمین است که در مقادیر کم عنصری لازم برای بدن می باشد. مصرف آثار کوتاه مدت روی شامل دل پیچه، اسهال و تهوع است و در طولانی مدت منجر به بیماری های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده و کاهش کلسترول مناسب می گردد. استاندارد ثانویه روی برای آب آشامیدنی ۰/۵mg/lit است میزان بیش از این مقدار باعث ایجاد رنگی گچی و مزه بدی در آب می گردد [9].

کادمیم – در صورتی که آب آشامیدنی خیلی نرم باشد در اثر خوردگی لوله ها مقداری کادمیم وارد آب می شود. ظروف سرامیکی یا فلزی نیز می توانند مقداری کادمیم وارد آب کنند. آثار کوتاه مدت مصرف کادمیم، تهوع، استفراغ، اسهال و انقباض عضلات، اختلال حواس و تشنج و شوک است. و آثار طولانی مدت مصرف کادمیم صدمه دیدن کلیه ها و کبد و استخوان و خون می باشد [10].

جدول ۱ ماکزیمم غلظت قابل قبول برای سلامتی و نیز بالاترین حد کـه غیرقابـل قبـول اسـت بـرای فلـزات سنگین نشان می دهد.

جدول ۱ – حدود مرجع برحسب ppb و اطلاعات روی فلزات سنگین آلاینده در آب آشامیدنی [11]

فلز	قابل قبول <HA	غیرقابل قبول >MCL	منابع
مس	< ۱۰۰	≥ ۱۳۰۰	خـوردگی لولـه هـا، فرسـایش رسـوبات طبیعـی، اسـتخراج از محصولات چوبی
سرب	*۰/۵ >	≥ ۱۵	خوردگی لوله ها، فرسایش رسوبات طبیعی
کروم	≤ ۱۰۰	≥ ۱۰۰	تخلیه از کارخانجات استیل و کاغذ سازی فرسایش از رسوبات طبیعی
کادمیم	< ۵	≥ ۵	خوردگی در لوله هـای گـالوانیزه، فرسـایش رسـوبات طبیعـی تخلیـه از تـصفیه هـای فلـزی و پـساب هـای رنگـسازی و باطریسازی
نیکل	< ۱۰۰	≥ ۱۰۰	فرسایش رسوبات طبیعی
روی	<۵۰۰		تخلیه از صنایع فلزی

HA = health advisory
MCL = maximum contaminant levels

* برای سرب حد مجاز صفر است.

اسمز معکوس

اسمز معکوس فرایندی فیزیکی است که می تواند از محلولی (حلال + ناخالصی) به کمک یک غشا نیمه تـراوا حلال تقریباً خالصی تولید کند. در روش اسمز معکوس می توان ۹۹٪ مواد معدنی حل شده از جملـه فلـزات سنگین و ۹۷٪ مواد کلوئیدی آلی را حذف کرد. تکنولوژی اسمز معکوس در دهه های اخیر با به بکـار بـردن انواع جدیدی از غشاء ها به طور قابل توجهی گسترش یافته است. در اسمز معکوس آب خام توسط پمـپ بـه داخل محفظه ای که دارای غشاء نیمه تراواست رانده می شود چون تقریباً فقط آب خالص می توانـد از غـشاء عبور کند بنابراین در یک طرف غشاء آب تقریباً خالص و در سمت دیگر آب تغلیظ شده از ناخالصی ها وجـود دارد. اسمز معکوس توانایی کاهش۹۹٪، TDS و ۱۰۰٪ باکتریهـا و ویروسـها و دیگـر میکروبهـا را دارد. امـا ممکن است به علت عدم آب بندی کامل سیستم مقدار کمی از این گونه ناخالصیها در آب تصفیه شده یافـت شود. اسمز معکوس فرآیندی مناسب برای تهیه آب آشامیدنی از آبهایی که املاح معدنی و ناخالـصیهای آلـی زیادی دارند می باشد امروزه روش اسمز معکوس اقتصادی ترین فرایند برای تهیه آب آشامیدنی از آبهای شور در مناطق کم آب می باشد. هر دستگاه اسمز معکوس به صورت ساده شامل قسمتهای زیر است:

۱- پمپی که بتواند فشار لازم آب ورودی به سیستم را تامین کند
۲- غشاء
۳- یک شیر در مسیر محلول تغلیظ شده (آب شور) برای کنترل درجه تغلیظ

روش تحقیق

پیرو مشورت های انجام شده با مقامات سازمان آب تهران در مورد نمونه برداری قرار شد نمونه های آب شرب از شیرهای آب آشامیدنی مناطق مختلف برداشت شده و مورد آزمایش قرار گیرد. بنابراین ظروف شیشه ای تمیز برای این کار آماده شد و نمونه برداری در هفت محل انجام گرفت نمونه های جمع آوری شده کدگذاری گردید با یادداشت زمان برداشت، نمونه ها تا روز انجام آنالیز در محیط سرد ($0 - 5\ ^{\circ}c$) نگهداری شد. جدول شماره ۲ نمونه ها و مشخصات آنها را نشان می دهد.

جدول شماره ۲ – ایستگاههای نمونه برداری و مشخصات نمونه ها

شماره نمونه	منطقه	خیابان	کد نمونه	زمان نمونه برداری
۱	قلهک	شهید کلاهدوز	Gh – k	۸۲/۴/۲۴
۲	شمیران	ولی عصر	Sh – v	۸۲/۴/۲۳
۳	سعادت آباد	علامه طباطبایی	S - a	۸۲/۴/۲۴
۴	امیرآباد	دکتر فاطمی	A – f	۸۲/۴/۲۲
۵	طرشت	آزادی	T - a	۸۲/۴/۲۵
۶	خانی آباد	ایستگاه راه آهن	Kh - r	۸۲/۴/۳۰
۷	نازی آباد	ماهان	Na – m	۸۲/۴/۲۹

فلزات سنگین مورد بررسی عبارتند از Pb، Cd، Zn، Cr، Cu و Ni و دستگاه آنالیز انتخاب شده، دستگاه طیف سنج جذب اتمی در سطح ppb با مشخصات زیر می باشد.

Atomic Absorption Spectroscopy AAS_5, Analytic Jena GmbH 6000. 126, Zeiss

برای تهیه استانداردها ابتدا محلول استاندارد 1000 µg/l بعنوان stock solution تهیه گردید سپس محلولهای 100، 50، 10 میکروگرم بر لیتر (PPb) برای هر فلز از این محلول تهیه شد. دستگاه اسپکتروگراف جذب اتمی برای هر فلز آماده سازی شد و با هر محلول استاندارد بصورت یک Run بکار برده شد. استاندارد مناسب انتخاب شد و اندازه گیری نمونه ها انجام گرفت. نتایج غلظت فلزات در نمونه ها برحسب میانگین و حداکثر مقدار (PPb) در جداول ۳ و ۴ ارائه شده است.

جدول ۳- غلظت Pb با Cu و Zn برحسب µg/l (PPb) در نمونه ها

Zn		Cu		Pb		فلز / نمونه
Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	
31.1	30.5	1.08	1.07	0.45	0.22	1
26.23	25.58	0.90	0.78	0.30	0.15	2
39.0	38.84	0.698	0.66	0.12	0.06	3
27.67	24.29	0.63	0.625	---	<0.01	4
40.5	39.99	0.65	0.64	0.25	0.19	5
47.99	42.56	0.90	0.89	---	<0.01	6
26.15	23.94	0.84	0.77	0.13	0.09	7

Mean = میانگین سه مقدار

Max = ماکزیمم مقدار

جدول ۴- غلظت Cd، Ni و Cr برحسب µg/l در نمونه ها

Cr		Ni		Cd		فلز / نمونه
Max	Mean	Max	Mean	Max	Mean	
0.193	0.168	0.01	<Cal	0.038	0.036	1
0.215	0.187	0.01	<Cal	0.023	0.015	2
0.217	0.177	0.01	<Cal	0.033	0.032	3
0.25	0.213	0.01	<Cal	0.058	0.029	4
0.379	0.273	0.01	<Cal	0.143	0.113	5
0.215	0.149	0.01	<Cal	0.095	0.092	6
0.651	0.526	0.01	<Cal	0.085	0.076	7

با توجه به بالا بودن میزان سرب در آب آشامیدنی تهران، در بیشتر مناطق از یک دستگاه اسمز معکوس برای کاهش میزان فلزات سنگین در آب آشامیدنی استفاده گردید.

دستگاه RO خانگی مورد استفاده ساخت شرکت آمریکایی Ronak بوده و از طریق نمایندگی آن شرکت فراشمش تهران تهیه گردید. جنس غشاهای RO پلی آمیدی و ساخت شرکت Film tech بود. در داخل دستگاه، تصفیه آب طی ۵ مرحله انجام می گرفت. شکل ۱ شمایی از این دستگاه را نشان می دهد.

شکل ۱- شمای دستگاه اسمز معکوس

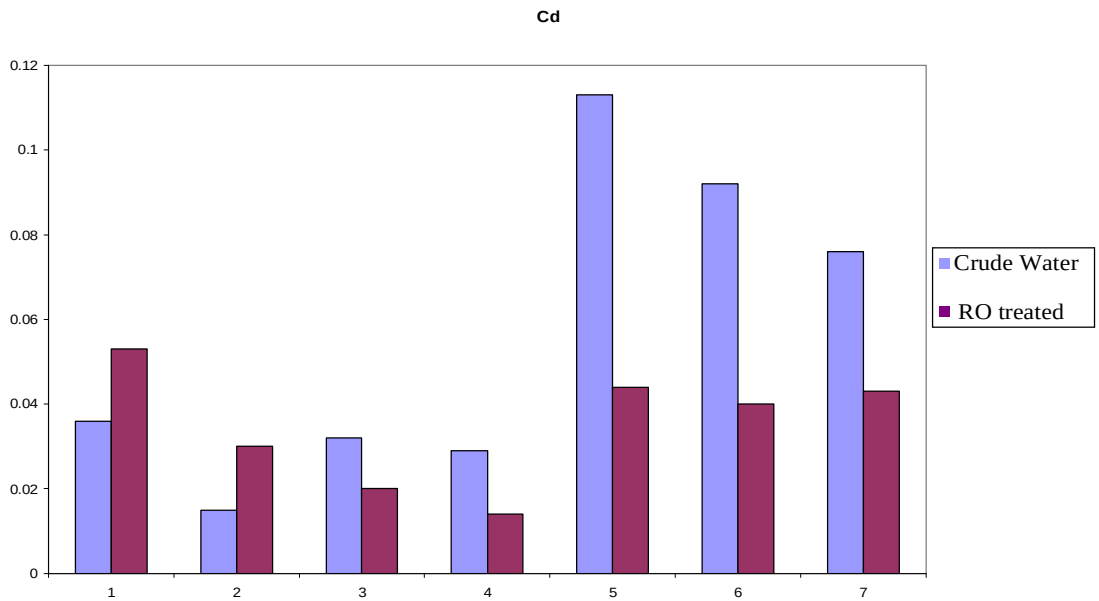
آب مناطق مختلف مورد بررسی پس از عبور از دستگاه RO دوباره برای تعیین میزان غلظت فلزات سنگین با کمک دستگاه Atomic Absorption مورد آزمایش قرار گرفت جداول ۵ و ۶ غلظت فلزات سنگین را پس از عبور آب از دستگاه RO نشان می دهند.

جدول ۵ – مقدار متوسط غلظت عناصر فلزی در نمونه ها بعد از تصفیه mg/l

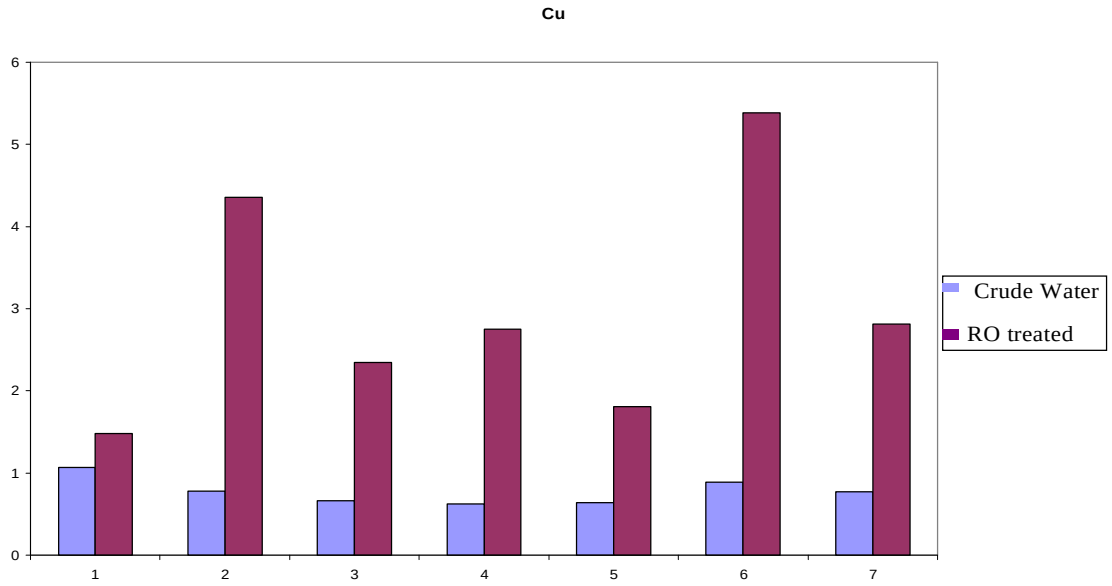
Zn	*Cu*	*Pb*	فلز / نمونه
27.76	1.48	<Cal	1
22.13	4.35	<Cal	2
15.43	2.345	<Cal	3
17.93	2.75	<Cal	4
13.29	1.81	<Cal	5
34.81	5.38	<Cal	6
27.53	2.81	<Cal	7

جدول ۶ – مقادیر متوسط غلظت عناصر فلزی در نمونه ها بعد از تصفیه mg/l

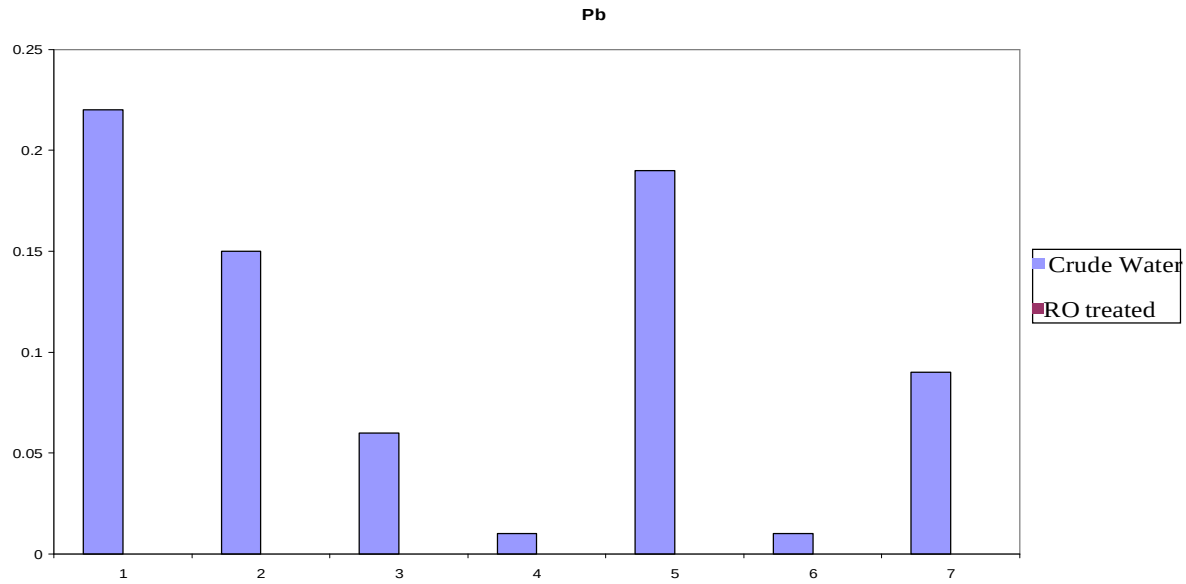
Cr	Ni	Cd	فلز / نمونه
0.187	<Cal	0.053	1
0.207	<Cal	0.030	2
0.161	<Cal	0.020	3
0.243	<Cal	0.014	4
0.144	<Cal	0.044	5
0.180	<Cal	0.040	6
0.177	<Cal	0.043	7



شکل ۲ – دیاگرام میزان غلظت کادمیم برحسب mg/lit درآب تهران قبل وبعداز استفاده از دستگاه RO



شکل ۳ – دیاگرام میزان غلظت مس برحسب mg/lit در آب تهران قبل و بعد از استفاده از دستگاه RO



شکل ۴– دیاگرام میزان غلظت سرب برحسب mg/lit درآب تهران قبل و بعد از استفاده از دستگاه RO

نتایج و بحث

بررسی نتایج بدست آمده از غلظت عناصر فلزی مس، روی، کادمیم، نیکل و کروم در نمونه ها نشان داد که قبل از تصفیه غلظت همه زیر حد مجاز بود ومشکلی نداشت با این وجود غلظت ناچیز این عناصر از نظر کاربرد روش اسمز معکوس و غشا به کار رفته بعد از تصفیه نیز مورد بررسی قرار گرفت. در مورد روی، کروم و کادمیم (شکل ۲) مقادیر بدست آمده پس از عبور از غشا بکار رفته یا در حدود مقادیر قبل از تصفیه بود و یا کمی کمتر شده، مقادیر نیکل قبل از تصفیه زیر حد کالیبراسیون بود و بعد نیز بهمین ترتیب بود و هیچ رقم معنی داری بدست نیامد. ولی در مورد مس نتایج نشان دادند که پس از تصفیه غلظت مس در نمونه ها به اندازه ۰/۴۴۸ ppb – ۰/۴ افزایش یافته است (شکل ۳). علت این امر می تواند ناشی از پدیده پلاریزاسیون غلظتی در سطح غشا باشد در طی این پدیده، غلظت در روی سطح افزایش می یابد و در اثر زیاد شدن جریان نفوذی از سطح غشا به داخل توده جریان، مقدار جریان عبوری کاهش می یابد از طرفی به دلیل افزایش غلظت در روی غشا، اختلاف غلظت در دو طرف غشا افزایش می یابد.

اما تأثیر پدیده پلاریزاسیون بر روی تمام یونها یکسان نمی باشد و بستگی به واکنش بین یون و لایه تشکیل شده و یونها با یکدیگر و همچنین یون با سطح غشا دارد. افزایش غلظت مس نیز می تواند ناشی از افزایش غلظت مس در روی سطح غشا و در نتیجه افزایش غلظت و فلاکس بیشتر مس گردد. زیاد بودن غلظت مس در روی سطح غشا ناشی از خوردگی لوله های آب می باشد. مسلماً در صورت استفاده از لوله های پلیمری میزان مس به مقدار قابل توجهی کاهش خواهد یافت. البته مس عنصری نیست که ازیاد اندک آن مشکلی ایجاد کند و بهرحال هنوز هم زیر حد مجاز است.

غلظت سرب همه مناطق جز منطقه ۴ و ۶ بیش از حد مجاز می باشد مخصوصاً در نمونه ۱ (منطقه قلهک) و این با توجه با تجمع تدریجی سرب بسیار خطرناک است. با بکار بردن روش تصفیه اسمز معکوس مقادیر سرب در نمونه ها کاملاً به صفر رسید و با تلاش فراوان هیچ مقداری از سرب در نمونه ها پس از تصفیه یافت نشد (شکل ۴). بنابراین بنظر می رسد که روش اسمز معکوس و استفاده از این نوع غشاها در حذف سرب از نمونه ها کاربرد بسیار خوبی دارد. دلیل عمده اختلاف مناطق مختلف اینست که سرب بیشتر از طریق سیستم لوله کشی وارد آب آشامیدنی می شود و این فرسودگی سیستم لوله کشی را در مناطق ذکر شده نشان می دهد. طول مسیر نیز می تواند در این امر مؤثر باشد زمان نمونه گیری نیز در این امر دخالت دارد و چنانچه نمونه ها در ساعات اولیه صبح برداشته شده باشند حاوی سرب بیشتری خواهند بود.

تشکر و قدردانی

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به دلیل حمایتهای مالی و همچنین شرکت فراشمس به دلیل در اختیار قرار دادن غشاها نهایت تشکر و قدردانی را داریم.

منابع و مراجع

1. World Health Organization, Heterotrophic Plate Count Measurement in Drinking Water Safety Management, WHO Geneva 2002, pp 43-45.
2. American Water Works Assossiation, Water born pathogens, AWWA manual M48, 1999, pp 6-7.
3. Betton G. Waste Water Microbiology, Wiley – Liss second edition 1999, pp 2-3.
4. Household Water Quality – Lead in Household Water, Local Virginia Cooperative Extension Office, 1998, pp 5-7.
5. Ground Water and Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency, 1993, pp 3-5.
6. Copper in Drinking Water, Washington State Department of Health, www.doh.wa.gov/ehp/dw 2002, pp 1.
7. Chromium Department of Health and Family Service, Wisconsin Gov., 2000, pp 10-12.
8. California Water Fact, Chromium Fact Sheet, Nov., 2000, pp 1-8.
9. Environmental Bureau of Investigation, EBI, Contaminates Zinc, Nov. 2001, pp 12-13.
10. Free Drinking water Com., Drinking water Contaminates – Cadmium, 2001, pp 9-11.
11. James. T., Comprehensive Drinking Water Analysis, Doctors Data, INC, 2000, pp 1-2.