



شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم در خاک‌های آلوده قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA

* زینب احمدیان^۱، شاهین اوستان^۲ و عادل ریحانی‌تبار^۲

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز، آدانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۴/۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۹

چکیده

سابقه و هدف: روش‌های استخراج دنباله‌ای اسپوزیتو و همکاران (روش A) به دلیل سادگی و روش تسیر و همکاران (روش B) به دلیل کاربرد زیاد از دیگر روش‌ها متمایز هستند. روش B ابتدا در دو نمونه از رسوبات بستر رودخانه آزمون شده و سپس به‌طور گسترده‌ای در همه رسوبات، لجن، کمپوست و خاک‌های آلوده به فلزات مورد استفاده قرار گرفت. روش A اساساً برای تعیین شکل‌های فلزات در لجن، خاک انکوبه شده با لجن و خاک آبیاری شده با پساب فاضلاب ارائه شده است. با این حال، بعدها از این روش در خاک‌های آلوده اطراف محوطه‌های استخراج و ذوب فلزات نیز استفاده گردید. برخی پژوهشگران گزارش کرده‌اند که شستشوی فلزات سنگین خاک با عوامل کمپلکس‌کننده قوی مانند EDTA منجر به انتقال این فلزات از شکل‌های کم‌تحرک به شکل‌های پرتحرک می‌شود. چنانچه خاک‌های آلوده بعد از شستشو رها شوند، خطرات زیست‌محیطی عدیده‌ای به دنبال خواهند داشت. بنابراین، مطالعه عوامل مؤثر بر حذف فلزات سنگین از شکل‌های پرتحرک چه از نظر استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده در شستشو و چه از نظر استفاده از این عوامل در گیاه‌پالایی دارای اهمیت خواهد بود. در این پژوهش سعی شده است توزیع شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم و تحرک آن‌ها در خاک‌های آلوده قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها: سه نمونه خاک با مقادیر متفاوت فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک اطراف کارخانه سرب و روی واقع در ۱۲ کیلومتری جنوب شرقی شهر زنجان تهیه گردید. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها اندازه‌گیری شد. سپس، شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با ۰/۱ مول EDTA به ازای یک کیلوگرم خاک، به دو روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) (روش A) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) (روش B) تعیین شدند. درصد استخراج، توزیع شکل، کارایی حذف و فاکتور تحرک فلزات با استفاده از شکل‌های شیمیایی اندازه‌گیری شده برای دو روش تعیین شده و مورد مقایسه قرار گرفتند.

یافته‌ها: نتایج کارایی بالای اسید نیتریک داغ را برای استخراج کادمیم و کارایی بالای آکوارجیا را برای استخراج روی و سرب نشان داد. روش A برای هر سه فلز و در هر سه خاک، شکل‌های کربناتی و باقی‌مانده را به‌عنوان شکل غالب معرفی کرد. به همین ترتیب، بعد از شستشو همین شکل‌ها و به‌ویژه شکل کربناتی عمده حذف را از خود نشان دادند. مجموع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به روش A بیش‌تر از روش B به‌دست آمد. بر خلاف روش A که در آن

* مسئول مکاتبه: ahmadiyan_z@yahoo.com

حذف سرب توسط EDTA عمدتاً از شکل کربناتی صورت گرفت، در روش B این حذف عمدتاً از شکل اکسیدی بود. همچنین، بر خلاف روش A که در آن افزایش شکل تبدیلی مشاهده شد، در روش B کاهش شدید این شکل ملاحظه گردید. نتایج بالاترین کارایی حذف را برای کادمیم (به روش A) و پایین‌ترین کارایی حذف را برای سرب (به روش B) نشان داد. فاکتور تحرک روی بعد از استخراج پیمانهای با EDTA به شدت کاهش یافت. همچنین، فاکتور تحرک کادمیم بعد از استخراج اغلب کاهش یافت. در مقابل، فاکتور تحرک سرب بعد از استخراج اغلب به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: نتایج بیانگر تأثیر باقی مانده EDTA در خاک‌های شستشو شده بر تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات بود. بنابراین، ضروری است احتیاط لازم در تفسیر داده‌های روش‌های تعیین شکل‌های شیمیایی به‌ویژه در خاک‌هایی که مورد شستشو قرار گرفته‌اند، به‌عمل آید. هر دو روش افزایش تحرک سرب را بعد از شستشوی خاک‌های آلوده نشان دادند. این امر بر ضرورت استفاده از روش‌های کمکی مانند گیاه‌پالایی برای آلودگی‌زدایی این خاک‌ها بعد از شستشو تأکید دارد.

واژه‌های کلیدی: استخراج پیمانهای، استخراج دنباله‌ای، کارایی حذف، درصد استخراج، فاکتور تحرک

مقدمه

EDTA و اتم‌های آهن در سطح اکسید آهن و بنابراین محافظت سطح اکسید در مقابل پروتون (غیرفعال شدن سطح^۱) گزارش شده است (۱۱). محققان مختلف توالی‌های متفاوتی از کارایی EDTA برای استخراج فلزات مختلف را ارائه کرده‌اند. برای نمونه، ابیومایزر و اسمیت (۱۹۹۹) و پیترز (۱۹۹۹) کارایی EDTA در استخراج سرب را بیش از کادمیم گزارش کردند (۱، ۳۰)، در حالی که لیم و همکاران (۲۰۰۵) و زو و همکاران (۲۰۰۹) عکس این موضوع را مشاهده کردند (۲۷، ۴۶). فینزگار و لشتان (۲۰۰۷) نیز در سه خاک کارایی بیش‌تر EDTA برای استخراج سرب نسبت به روی و در یک خاک عکس آن را گزارش کردند (۱۳). این پژوهشگران تداخل کلسیم و آهن در کمپلکس‌کنندگی EDTA را دلیل این قبیل تفاوت‌ها دانسته‌اند. استخراج فلزات سنگین خاک به دو روش آزمایشگاهی پیمانهای و ستونی^۲ امکان‌پذیر است. روش استخراج ستونی به‌عنوان روشی سازگار

EDTA متداول‌ترین کمپلکس‌کننده مورد استفاده برای متحرک کردن فلزات سنگین است. این ترکیب کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد. به استثنای آهن، استخراج سایر فلزات به‌وسیله آن نسبتاً سریع می‌باشد. انحلال اکسیدهای آهن توسط EDTA مستلزم هفته‌ها تا ماه‌هاست (۶). وقتی EDTA در مقادیر مازاد بر کل فلزات سنگین به خاک افزوده می‌شود، مقادیر استخراج شده فلزات مستقل از pH و نوع خاک بوده و بنابراین دامنه کاربرد گسترده است. همچنین، این کمپلکس‌کننده قابل بازیافت از خاک می‌باشد. EDTA دارای معایبی مانند گرانی، عملکرد غیرانتخابی، تجزیه‌ناپذیری و در نهایت وابستگی شدید کارایی استخراج به منشأ آلودگی و توزیع فلز در بین شکل‌های آن در خاک است (۴). گزارش شده است که کارایی EDTA در استخراج فلزات سنگین موجود در شکل‌های تبدیلی، کربناتی و آلی زیاد و در مورد فلزات متصل به شکل اکسیدی کم است (۹). علت این امر تشکیل پیوند بین

1- Passivation of the surface

2- Batch and column extractions

و جذب سطحی مجدد در طی استخراج (۲۵). در روش استخراج دنباله‌ای، استاندارد وجود ندارد و هر محقق از روش خاص خود یا از روش تغییر یافته و یا توسعه یافته دیگران استفاده می‌کند (۱۷). روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) (روش A) به دلیل سادگی و روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) (روش B) به دلیل کاربرد زیاد از دیگر روش‌ها متمایز هستند (۳۵، ۴۰). روش B ابتدا در دو نمونه از رسوبات بستر رودخانه آزمون شده و سپس به طور گسترده‌ای در همه رسوبات، لجن، کمپوست (۱۴) و خاک‌های آلوده به فلزات مورد استفاده قرار گرفت (۳۱). روش A که تغییر یافته روش استاور و همکاران (۱۹۷۶) است، اساساً برای تعیین شکل‌های فلزات در لجن، خاک انکوبه شده با لجن و خاک آبیاری شده با پساب فاضلاب ارائه شده است (۳۷). با این حال، بعدها از این روش در خاک‌های آلوده اطراف محوطه‌های استخراج و ذوب فلزات نیز استفاده گردید (۲، ۱۹، ۳۹). برخی پژوهشگران گزارش کرده‌اند که شستشوی فلزات سنگین خاک با عوامل کمپلکس‌کننده قوی مانند EDTA منجر به انتقال این فلزات از شکل‌های کم‌تحرک (شکل باقی‌مانده) به شکل‌های پرتحرک (شکل تبادل‌پذیر) می‌شود (۲۴، ۲۶، ۳۶). چنانچه خاک‌های آلوده بعد از شستشو رها شوند، خطرات زیست‌محیطی عدیده‌ای به دنبال خواهند داشت. بنابراین، مطالعه عوامل مؤثر بر حذف فلزات سنگین از شکل‌های پرتحرک چه از نظر استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده در شستشو و چه از نظر استفاده از این عوامل در گیاه‌پالایی دارای اهمیت خواهد بود. در این پژوهش سعی شده است توزیع شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم و تحرک آن‌ها در خاک‌های آلوده قبل و بعد از استخراج پیمانانه‌ای با EDTA مورد بررسی قرار گیرد.

با سینتیک رهاسازی - انحلال فلزات سنگین در شرایط طبیعی خاک شناخته شده است (۲۳). با این حال، بیش‌تر مطالعات استخراج فلزات سنگین از خاک به دلیل سادگی اجرا، با روش استخراج پیمانانه‌ای انجام یافته و روش استخراج ستونی به دلیل مشکلات اجرایی کم‌تر مورد استفاده قرار گرفته است (۴۲). سان و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کرده‌اند که در روش پیمانانه‌ای، غلظت زیاد و حجم کمی از محلول استخراج‌کننده به یکباره به خاک افزوده می‌شود بنابراین، برخلاف روش ستونی، همه فلزات سنگین با کارایی یکسانی استخراج می‌شوند (۳۶). با این حال، نتایج مغایری نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (۱، ۱۳). مقدار کل فلز سنگین در خاک اطلاعات اندکی را در مورد تحرک و زیست‌فراهمی آن ارائه می‌دهد. این ویژگی‌ها تا حد زیادی به شکل‌های فیزیکی و شیمیایی فلز وابسته هستند (۳۴). بنابراین، تعیین شکل‌های شیمیایی فلز^۱ برای ارزیابی وضعیت تحرک و زیست‌فراهمی آن در خاک دارای اهمیت است (۲۸). روش‌های استخراج دنباله‌ای^۲ از معمول‌ترین روش‌های جداسازی شکل‌های شیمیایی عناصر می‌باشند. این روش‌ها، اطلاعات مفیدی را در مورد وضعیت و توزیع شکل‌های مختلف فلزات در خاک به دست می‌دهند (۴۱). استخراج‌کننده‌هایی که در یک روش استخراج دنباله‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، بر مبنای انتخابی و اختصاصی بودن آن‌ها نسبت به شکل‌های فیزیکی - شیمیایی معین انتخاب می‌شوند، هر چند در قدرت، حجم و مدت زمان استخراج بین روش‌های مختلف، تفاوت وجود دارد. از سوی دیگر، این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی نیز هستند. از جمله، عدم انحلال انتخابی و کامل شکل‌های مختلف فلزات، هم‌پوشانی استخراج‌کننده‌ها

1- Metal fractionation

2- Sequential extractions

استفاده از رابطه ۱ درصد استخراج فلز سنگین^۴ (E) به دست آمد (۴۳):

$$E(\%) = \frac{C_R}{C_T} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C_R غلظت فلز سنگین استخراج شده (mg kg^{-1}) و C_T غلظت کل فلز سنگین در خاک (mg kg^{-1})، است. تعیین شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم در نمونه‌های خاک، قبل و بعد از شستشوی آن‌ها با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA، با استفاده از دو روش استخراج دنباله‌ای اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) (جدول ۱) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) (جدول ۲) انجام شد. در روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) شکل باقی‌مانده به‌جای مخلوط HF-HClO_4 توسط آکوارجیا استخراج گردید (۱۵). سپس، غلظت‌های روی، سرب و کادمیم در محلول‌های حاصل از هر مرحله استخراج اندازه‌گیری گردید و توزیع شکل فلز سنگین^۵ (D) برحسب درصد با استفاده از رابطه ۲ به دست آمد (۲۴):

$$D(\%) = \frac{C_F}{C_S} \times 100 \quad (2)$$

که در آن، C_F غلظت هر یک از شکل‌های فلز سنگین (mg kg^{-1}) و C_S مجموع غلظت شکل‌های فلز سنگین (mg kg^{-1})، است.

کارایی حذف فلز سنگین^۶ (R) بر مبنای جمع شکل‌هایی شیمیایی فلز تعیین گردید. بدین منظور، از رابطه ۳ استفاده شد (۱۲):

$$R = \frac{\text{بعد از شستشو} - \text{قبل از شستشو}}{\text{قبل از شستشو}} \times 100 \quad (3)$$

$$R = \frac{(F_1+F_2+F_3+F_4+F_5) - (F_1+F_2+F_3+F_4+F_5)}{(F_1+F_2+F_3+F_4+F_5)} \times 100$$

- 4- Extraction percentage of heavy metal
5- Form distribution of heavy metal
6- Removal efficiency of heavy metal

مواد و روش‌ها

سه نمونه خاک با مقادیر متفاوت فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک اطراف کارخانه سرب و روی واقع در ۱۲ کیلومتری جنوب شرقی شهر زنجان تهیه گردید. نمونه خاک‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند. برخی ویژگی‌های خاک‌ها شامل pH گل اشباع و EC عصاره اشباع (۳۲)، بافت به روش هیدرومتری (۱۶)، کربن آلی (OC) به روش اکسایش تر (۲۹)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (۳) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش چپمن (۱۹۶۵) تعیین گردیدند (۷). غلظت کل Cd و Pb ، Zn در خاک‌ها با استفاده از روش‌های آکوارجیا^۱ و روش اسید نیتریک داغ تعیین شد (۸، ۳۵). با توجه به مجموع مقدار کل سه فلز روی، سرب و کادمیم در سه نمونه خاک، حداقل مقدار ۱۰۰ میلی‌مول EDTA به‌ازای یک کیلوگرم خاک خشک برای استخراج این فلزات در نظر گرفته شد. در این پژوهش از روش استخراج پیمان‌ای^۲ استفاده گردید. بدین منظور، مقدار ۲/۵ گرم خاک هوا خشک (بر مبنای جرم خاک خشک) در لوله‌های ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۲۵ میلی‌لیتر محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار (به‌منظور یکسان‌سازی قدرت یونی محلول‌ها) اضافه شد. سپس به‌مدت یک ساعت (۲۰) در ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شدند و به‌مدت ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. غلظت‌های روی، سرب و کادمیم استخراج‌شده با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل ۶۳۰۰ (به‌ترتیب با حد تعیین مقدار^۳ ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر) اندازه‌گیری شد. سپس، با

- 1- Aqua regia
2- Batch extraction
3- Limit of Quantitation (LOQ)

فاکتور تحرک (M) فلز سنگین با استفاده از رابطه‌های ۴ و ۵ تعیین شد (۳۳):

$$M = \frac{F_1 + F_2 + F_4}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad (۴)$$

اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲)

$$M = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100 \quad (۵)$$

تسیر و همکاران (۱۹۷۹)

که در آن، برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲)، F_1 شکل تبادلی + محلول، F_2 شکل جذب شده، F_3 شکل پیوند شده با مواد آلی (به اختصار شکل آلی)، F_4 شکل پیوند شده با کربنات‌ها (به اختصار شکل کربناتی)، F_5 شکل باقی‌مانده و برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹)، F_1 شکل تبادلی + محلول، F_2 شکل کربناتی، F_3 شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز (به اختصار شکل اکسیدی)، F_4 شکل آلی، F_5 شکل باقی‌مانده، است.

جدول ۱- روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).

Table 1. Method of Sposito et al. (1982).

حجم استخراج‌کننده به ازای ۲ گرم خاک (میلی‌لیتر) Volume of extractant per 2 g of soil (mL)	استخراج‌کننده Extractant	مدت تکان دادن (ساعت) Shaking time (h)	شکل شیمیایی Chemical form
25	0.5 M KNO ₃	16	تبادلی + محلول Exchangeable+Soluble
25	Distilled Water	2	جذب‌شده Sorbed
25	0.5 M NaOH	16	آلی Organic-Bound
25	0.05 M Na ₂ EDTA	6	کربناتی Carbonate-Bound
25	4 M HNO ₃	16	باقی‌مانده Residual

جدول ۲- روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹).

Table 2. Method of Tessier et al. (1979).

حجم استخراج‌کننده به ازای ۱ گرم خاک (میلی‌لیتر) Volume of extractant per 1 g of soil (mL)	استخراج‌کننده Extractant	مدت تکان دادن (ساعت) Shaking time (h)	شکل شیمیایی Chemical form
8	1M MgCl ₂ (pH=7)	1	تبادلی + محلول Exchangeable + Soluble
8	1M CH ₃ COONa (pH=5)	5	کربناتی Carbonate-Bound
20	0.04 M HONH ₂ .HCl in CH ₃ COOH (/25 v/v)	6	اکسیدی (پیوند یافته به اکسیدهای آهن و منگنز) Oxide-bound (Fe and Mn oxides bound)
5+3+3	in HNO ₃ (20% v/v) 3.2 M CH ₃ COONH ₄ + H ₂ O (30%) + 0.02 M HNO ₃	5.5	آلی Organic-Bound
24	Aqua regia (HCl+HNO ₃) 3:1	3	باقی‌مانده Residual

سرب و کادمیم خاک‌ها در جدول ۵ ارائه شده است. بیش‌ترین و کم‌ترین درصد استخراج به ترتیب مربوط به سرب در خاک ۳ و روی در خاک ۱ بود.

شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین خاک‌ها قبل از استخراج پیمان‌های با EDTA: روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) (روش A): نتایج نشان داد که بیش‌ترین غلظت روی در خاک‌های ۱ و ۲ به ترتیب $1642/2$ و $785/4$ mg kg⁻¹ در شکل باقی‌مانده و در خاک ۳ به ترتیب 2073 و 2121 mg kg⁻¹ در دو شکل کربناتی و باقی‌مانده بود. بیش‌ترین غلظت سرب در خاک‌های ۱ و ۳ به ترتیب $201/1$ و $666/9$ mg kg⁻¹ در شکل کربناتی و در خاک ۲، $47/9$ mg kg⁻¹ در شکل باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. بیش‌ترین غلظت کادمیم در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب $100/8$ ، $54/6$ و $93/2$ mg kg⁻¹ در شکل کربناتی بود. توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف فلزات در شکل ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج در روش A برای هر سه خاک و هر سه فلز شکل‌های کربناتی و باقی‌مانده غالب بوده و شکل‌های تبدلی + جذب شده و آلی حاوی حداقل غلظت فلز بودند. با توجه به رفتار شیمیایی متفاوت سه فلز در خاک شاید بتوان چنین نتیجه‌گیری کرد که استخراج‌کننده‌های شکل‌های تبدلی + جذب شده و آلی در این روش قدرت کم‌تری برای استخراج داشته و بنابراین بیش‌ترین غلظت فلزات در دو شکل کربناتی و باقی‌مانده ظاهر می‌شود. اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) با تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات روی، سرب و کادمیم در خاک‌های زراعی آلوده به لجن فاضلاب گزارش کردند که برای روی شکل‌های کربناتی و باقی‌مانده و برای سرب و کادمیم شکل کربناتی غالب بود. آنان همچنین نشان دادند که درصد شکل تبدلی + جذب شده فلزات خیلی کم بوده و به‌طور متوسط تنها بین $1/1$ و $3/7$ درصد از کل را شامل می‌شد (۳۵).

تحلیل آماری داده‌ها: تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار MSTATC انجام گرفت. سپس مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد و نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Excel ترسیم گردید. همه آزمایش‌ها در دو تکرار انجام گرفت.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های عمومی سه نمونه خاک در جدول ۳ ارائه شده است. خاک‌های مورد مطالعه نسبتاً ریز بافت و آهکی بودند. به‌علاوه، صرف‌نظر از خاک شور شماره ۳، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است. جدول ۴ غلظت‌های کل روی، سرب و کادمیم خاک‌ها را که به دو روش اسید نیتریک داغ و آکوارجیا اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهد. مجموع غلظت کل این سه فلز در خاک‌ها (بر حسب واحد میلی‌مول بر کیلوگرم) از ترتیب خاک ۲ > خاک ۱ > خاک ۳ پیروی کرد. همچنین، روی، سرب و سپس کادمیم به ترتیب بیش‌ترین آلودگی را در هر سه خاک داشتند. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود، روش آکوارجیا غلظت کل روی و سرب را به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از روش اسید نیتریک داغ اندازه‌گیری کرد. در مقابل روش اسید نیتریک داغ غلظت کادمیم کل را به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از روش آکوارجیا اندازه‌گیری کرد. مجموع غلظت کل روی، سرب و کادمیم (بر حسب واحد میلی‌مول بر کیلوگرم) به روش آکوارجیا بیش‌تر از روش اسید نیتریک داغ به‌دست آمد. به‌نظر می‌رسد، در روش آکوارجیا به‌دلیل استفاده از دمای بالاتر و استخراج‌کننده قوی‌تر، مقدار کل روی و سرب استخراج شده بیش‌تر بود. همچنین، روش اسید نیتریک داغ به‌دلیل زمان استخراج طولانی‌تر، کادمیم بیش‌تری را استخراج کرد. درصدهای استخراج روی،

معدن سرب و روی چروکی^۳ در جنوب کانزاس شکل‌های باقی‌مانده و سپس کربناتی را به‌عنوان شکل‌های غالب هر سه فلز روی، سرب و کادمیم معرفی کردند (۲). با این‌حال، جلالی و خانلری (۲۰۰۸) با تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌های زراعی همدان شکل آلی را غالب معرفی کرده و ترتیب تبدلی + جذب شده > کربناتی > باقی‌مانده > آلی را گزارش کردند (۲۲). بنابراین، به‌نظر می‌رسد که توزیع این فلزات در شکل‌های شیمیایی به شدت وابسته به شرایطی است که در آن آلودگی ایجاد شده است.

طهماسبیان و صفری‌سنجانی (۲۰۱۳) با تعیین شکل‌های شیمیایی سرب و روی به روش A در یک خاک محوطه معدن این دو فلز به نتایجی مشابه پژوهش حاضر دست یافتند. آنان برای روی، شکل باقی‌مانده و برای سرب، شکل کربناتی را غالب معرفی کردند (۳۹). هی و همکاران (۲۰۱۳) نیز در یک خاک محوطه استخراج و ذوب فلز در چین (معدن هوانگشی^۱، ایالت هیوبی^۲) توالی‌های مشابه با پژوهش حاضر را برای شکل‌های شیمیایی روی و کادمیم گزارش کردند (۱۹). همچنین، عبدالصاحب و همکاران (۱۹۹۴) در خاک‌های متأثر از مواد باطله

جدول ۳- برخی از ویژگی‌های سه نمونه خاک مورد مطالعه.

Table 3. Some characteristics of the studied soils.

CEC (cmol kg^{-1})	CCE (%)	OC (%)	رس (%) Clay percentage	کلاس بافت Textural Class	EC عصاره اشباع (dS m^{-1})	pH گل اشباع	شماره خاک Soil No.
22	11.1	2	30	SCL	2.1	8	1
24	14	1.7	34	CL	0.9	8	2
15	10.9	0.3	23	SCL	5	7.6	3

جدول ۴- مقایسه میانگین‌های غلظت کل روی، سرب و کادمیم (mg kg^{-1}).

Table 4. The mean comparisons of Zn, Pb and Cd concentrations (mg kg^{-1}).

Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	شماره خاک Soil No.	روش Method
187.4 ^a	350.3 ^c	3412.4 ^c	1	اسید نیتریک داغ Hot nitric acid
102.9 ^c	80.2 ^d	591.2 ^c	2	
130.7 ^b	1117.4 ^b	4780.9 ^b	3	
101.5 ^c	397.9 ^c	3477.9 ^c	1	آکوارجیا Aqua regia
36 ^e	110.3 ^d	1162 ^d	2	
69.5 ^d	1545.1 ^a	5803.1 ^a	3	

* در هر ستون، میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی‌داری ندارند.

* In each column, the means with at least one common letter are not significantly different at probability level of 5% according to Duncan test.

- 1- Huangshi
- 2- Hubei
- 3- Cherokee

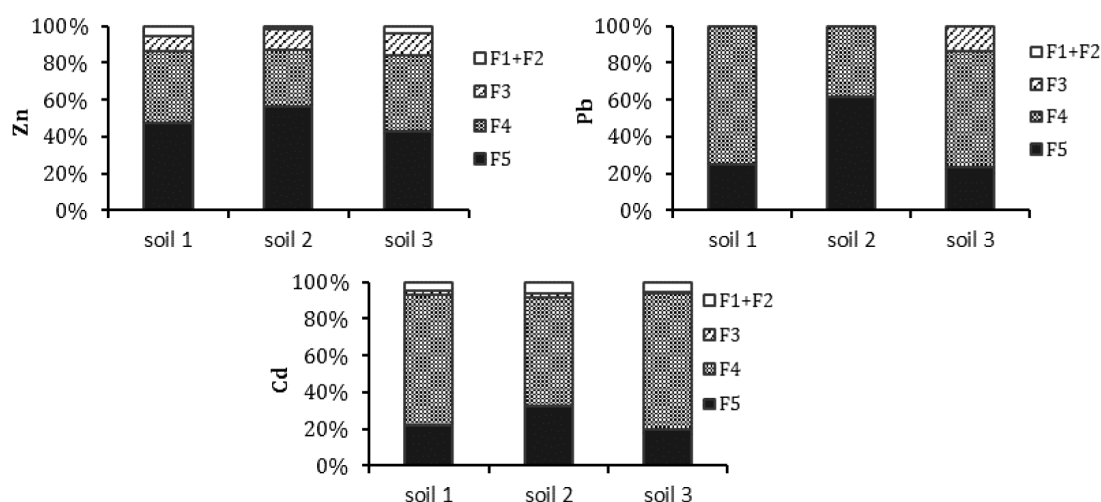
جدول ۵- درصد استخراج (E) روی، سرب و کادمیم در استخراج پیمانه‌ای با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA.

Table 5. The extraction percentage of Zn, Pb and Cd in batch extraction by 0.01 M EDTA.

Cd (%)	Pb (%)	Zn (%)	شماره خاک Soil No.
28.2	29.6	8.9	1
15.2	n.d.*	22.9	2
21.4	43.9	10.2	3

* غلظت سرب در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی نبود.

* The concentration of lead was less than the limit of quantitation using atomic absorption.



شکل ۱- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم (به روش A) قبل از استخراج پیمانه‌ای با EDTA در سه نمونه خاک. F₁: تبادلی، F₂: جذب شده، F₃: آلی، F₄: کربناتی، F₅: باقی مانده.

Figure 1. Distribution of different forms of Zn, Pb and Cd (method A) before batch extraction by EDTA in three soils.

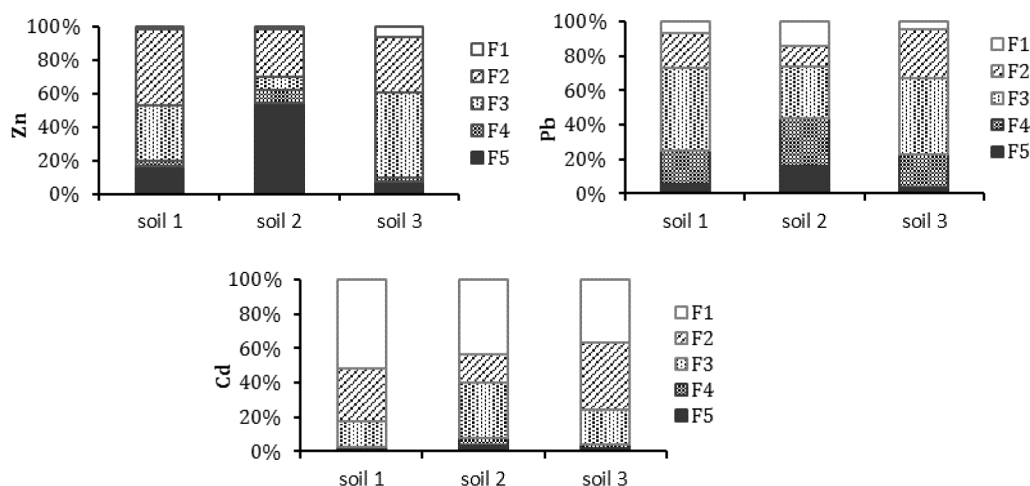
۱۵/۵ در شکل تبادلی و در خاک ۳، ۲۷/۴۵ mg kg⁻¹ در شکل کربناتی اندازه‌گیری شد. توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف فلزات در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد که در روش B، بر خلاف روش A، توزیع شکل‌ها برای فلزات مختلف و حتی برای خاک‌های مختلف، متفاوت بود. در خاک ۱، شکل کربناتی روی غالب بود. همچنین، در خاک‌های ۲ و ۳ به ترتیب شکل‌های باقی مانده و اکسیدی روی غالب بودند. در حالی که، در روش A در هر سه خاک شکل باقی مانده این فلز غالب بود. شکل اکسیدی در روش

روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) (روش B): با توجه به نتایج بیش‌ترین غلظت روی در خاک شماره ۱، ۱۵۷۵/۷ mg kg⁻¹ در شکل کربناتی، در خاک شماره ۲، ۶۰۰ mg kg⁻¹ در شکل باقی مانده و در خاک شماره ۳، ۲۲۴۵/۵ mg kg⁻¹ در شکل اکسیدی اندازه‌گیری شد. بیش‌ترین غلظت سرب در خاک‌های ۱ و ۳ به ترتیب ۱۶۱ و ۶۱۴/۱ mg kg⁻¹ در شکل اکسیدی و در خاک ۲ به ترتیب ۳۲ و ۲۹/۸ mg kg⁻¹ در دو شکل اکسیدی و آلی بود. بیش‌ترین غلظت کادمیم در خاک‌های ۱ و ۲ به ترتیب ۵۰/۸ و mg kg⁻¹

علت امر گزارش کردند (۱۹). جلالی و خانلری (۲۰۰۶) در خاک‌های آهکی همدان شکل‌های باقی‌مانده و آلی را برای روی و سرب و شکل کربناتی را برای کادمیم غالب معرفی کرد (۲۱). سان و همکاران (۲۰۰۱) با تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به روش B در خاک‌های جزئی آهکی که به‌طور ژئوژنیک آلوده بودند، گزارش کردند که روی عمدتاً در شکل باقی‌مانده و اکسیدی و سرب و کادمیم عمدتاً در شکل‌های کربناتی و اکسیدی حضور داشتند (۳۶). لی و همکاران (۲۰۰۸) نیز با استفاده از این روش در خاک‌های اسیدی آلوده (محوطه معدن سرب و روی) گزارش کردند که روی، سرب و کادمیم عمدتاً در شکل باقی‌مانده حضور داشتند (۲۴). غلامی و بارانی (۲۰۱۱) و تابنده و همکاران (۲۰۱۳) نیز به‌ترتیب برای روی در خاک‌های غیر آلوده استان گلستان و برای مس در خاک‌های غیر آلوده استان فارس، شکل باقی‌مانده را به‌عنوان شکل غالب معرفی کردند (۱۸، ۳۸).

مقایسه مقادیر مجموع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به دو روش A و B: مجموع شکل‌های شیمیایی روی، سرب کادمیم در سه نمونه خاک به دو روش A و B تعیین شد. مقایسه میانگین‌های مجموع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین برای اثر متقابل روش تعیین شکل شیمیایی و نوع خاک در جدول ۶ ارائه گردیده است.

B متمایز شده است، در حالی که در روش A بخشی از آن در شکل کربناتی و بخشی دیگر در شکل باقی‌مانده ظاهر می‌شود. در مورد سرب، بر خلاف روش A که شکل کربناتی غالب بود، شکل اکسیدی غالب بود. این امر احتمالاً نشانگر آن است که استخراج‌کننده شکل کربناتی در روش A حداقل بخشی از شکل اکسیدی را نیز استخراج می‌کند. هی و همکاران (۲۰۱۳) فلزات استخراج شده با EDTA در روش A را به جای کربناتی، اکسیدی نامگذاری کرده‌اند (۱۹). در مورد کادمیم تفاوت زیادی بین دو روش دیده می‌شود. استخراج‌کننده نیترات پتاسیم + آب در روش A کارایی بسیار کمی را برای استخراج شکل تبدلی کادمیم نشان داد. در حالی که، این شکل که در روش B با کلرید منیزیم استخراج گردید، غالب بود. به‌طور متوسط، غلظت شکل تبدلی در روش B ۲/۴ برابر بیش‌تر از روش A به‌دست آمد. نتایج کاملاً مشابهی توسط هی و همکاران (۲۰۱۳) گزارش شده است (۱۹). این پژوهشگران غلظت شکل تبدلی در روش B را حدود ۱۶ برابر غلظت این شکل در روش A گزارش کردند. علت این امر به راندمان بیش‌تر تبادل منیزیم در مقایسه با پتاسیم مربوط می‌شود (۵). غلظت شکل آلی کادمیم در هر دو روش پایین بود. در حالی که، هی و همکاران (۲۰۱۳) غلظت این شکل کادمیم را در روش A، بر خلاف روش B، نزدیک به صفر اندازه‌گیری کردند. این پژوهشگران تأثیر NaOH بر افزایش pH و تشدید رسوب کادمیم را



شکل ۲- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم (به روش B) قبل از استخراج پیمانهای با EDTA در سه نمونه خاک. F₁: تبادلی، F₂: کربناتی، F₃: اکسیدها، F₄: آلی، F₅: باقی مانده.

Figure 2. Distribution of different forms of Zn, Pb and Cd (method B) before batch extraction by EDTA in three soils.

برعکس بود. به نظر می‌رسد که در تعیین شکل‌های شیمیایی روی به روش A، شکل کربناتی (قابل استخراج با EDTA) سهم زیادی در مجموع این شکل‌ها داشته است. علت تفاوت در مورد سرب ممکن است این باشد که استخراج سرب پیوند یافته به اکسیدها، کربنات‌ها و سایر کانی‌ها (مانند سیلیکات‌ها و سولفیدها) در روش B، طی سه مرحله و در روش A، تنها طی دو مرحله انجام می‌شود.

روش A مجموع شکل‌های شیمیایی فلزات روی و کادمیم را به‌طور متوسط به ترتیب ۷۷/۵ و ۹/۳ درصد بیشتر از روش B اندازه‌گیری کرد. در مقابل روش B مجموع شکل‌های شیمیایی سرب را به‌طور متوسط ۲۲/۶ درصد بیشتر از روش A اندازه‌گیری کرد. در مورد کادمیم، همان‌طور که قبلاً بیان شد، مقدار کل این فلز توسط اسید نیتریک داغ بیشتر از آکوارجیا اندازه‌گیری گردید. ولی در مورد روی قضیه

جدول ۶- مقایسه میانگین‌های مجموع شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم (mg kg^{-1}) قبل از استخراج پیمانهای با EDTA برای اثر متقابل روش تعیین شکل شیمیایی و نوع خاک*.

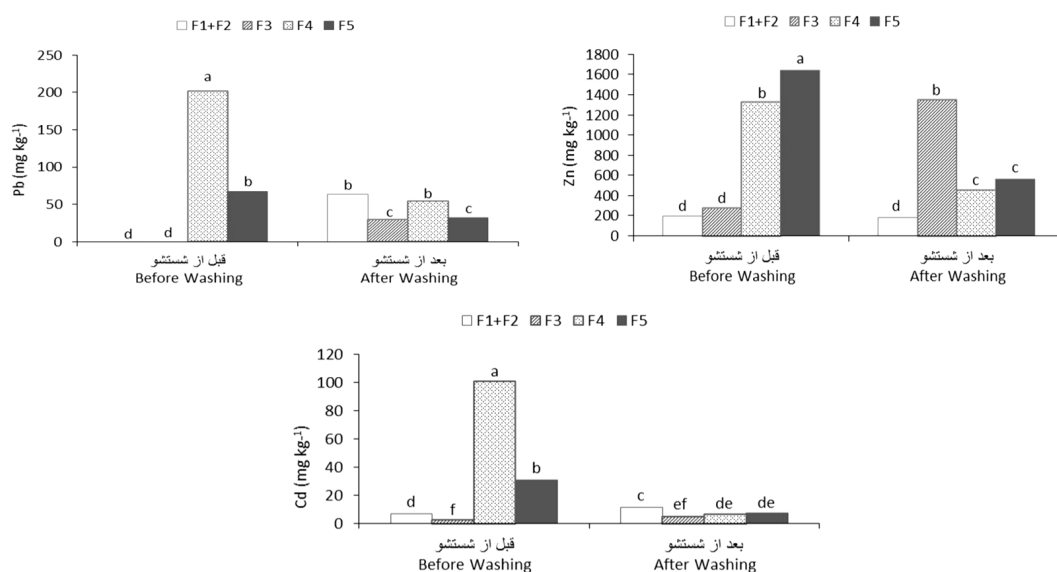
Table 6. The mean comparisons of summation of Zn, Pb and Cd chemical forms (mg kg^{-1}) before batch extraction by EDTA for interaction effect between the method of chemical form determination and soil type.

Cd (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})	شماره خاک Soil No.	روش Method
142.4 ^a	268.0 ^c	3446.7 ^c	1	روش A Method A
92.3 ^d	77.7 ^d	1394.3 ^d	2	
126.6 ^b	1058.9 ^b	4975.2 ^a	3	
98.7 ^c	336.3 ^c	3445.7 ^c	1	روش B Method B
35.3 ^f	108 ^d	1108.6 ^d	2	
69.5 ^e	1371.9 ^a	4418.7 ^b	3	

* در هر ستون، میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی‌داری ندارند.
* In each column, the means with at least one common letter are not significantly different at probability level of 5% according to Duncan test.

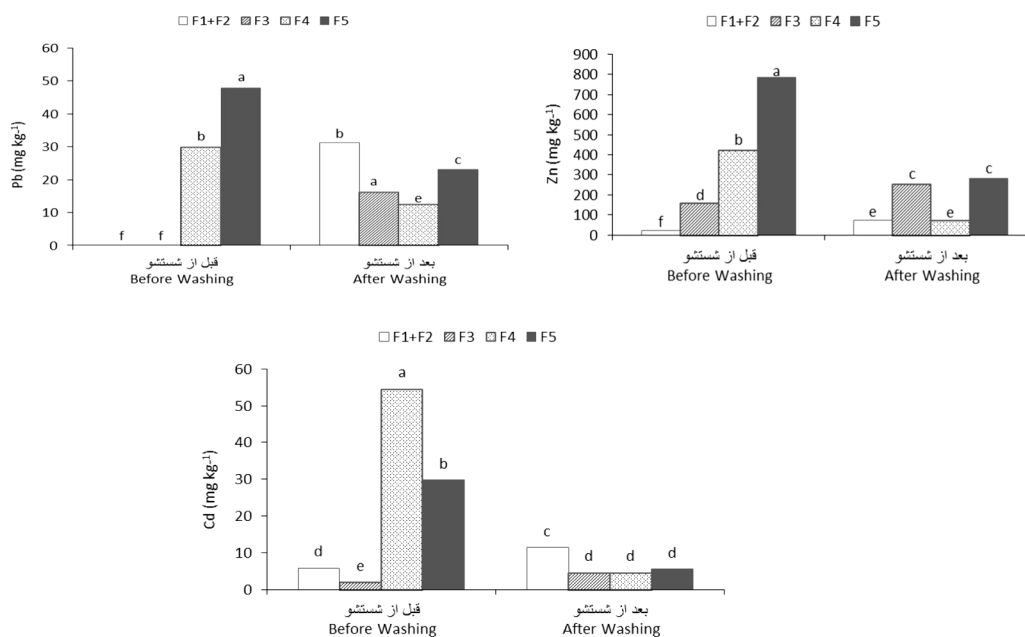
۲ در شکل ۴ ارائه شده است. حذف روی عمدتاً از شکل‌های باقی‌مانده و کربناتی صورت گرفت. حذف سرب و کادمیم نیز عمدتاً از شکل‌های باقی‌مانده و کربناتی انجام شد. همچنین، غلظت هر سه فلز در شکل تبدلی + جذب شده بعد از استخراج افزایش یافت. غلظت کل فلزات سنگین خاک ۲ کم‌تر از ۲۰ درصد خاک ۱ بود (جدول ۴). بنابراین، به‌نظر می‌رسد که با این کاهش، حذف فلزات سنگین از شکل باقی‌مانده در اولویت قرار گرفته است. مقایسه میانگین‌های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش A) قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک ۳ در شکل ۵ ارائه شده است. حذف روی عمدتاً از شکل‌های کربناتی و باقی‌مانده صورت گرفت. در مقابل غلظت روی در شکل آلی بعد از استخراج افزایش یافت. تفاوت غلظت روی در شکل تبدلی + جذب شده قبل و بعد از استخراج معنی‌دار نبود. حذف سرب عمدتاً از شکل کربناتی و باقی‌مانده انجام گرفت. همچنین، حذف کادمیم عمدتاً از شکل کربناتی صورت گرفت. غلظت سرب و کادمیم در شکل تبدلی + جذب شده بعد از استخراج افزایش نشان داد.

شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین خاک‌ها بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA: روش A: مقایسه میانگین‌های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (روش A) قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک ۱ در شکل ۳ ارائه شده است. حذف روی عمدتاً از شکل‌های باقی‌مانده و کربناتی صورت گرفت. در مقابل، غلظت روی در شکل آلی بعد از استخراج افزایش یافت. علت افزایش غلظت روی در شکل آلی بعد از استخراج می‌تواند به استخراج روی کمپلکس‌شده با EDTA که از خاک خارج نشده و باقی‌مانده است، مربوط باشد. با توجه به غلظت بالای روی در خاک‌ها می‌توان انتظار داشت که EDTA بیش‌تر با روی کمپلکس‌شده باشد. تفاوت غلظت روی در شکل تبدلی + جذب شده قبل و بعد از استخراج معنی‌دار نبود. حذف سرب و کادمیم عمدتاً از شکل کربناتی انجام گرفت. غلظت کادمیم در شکل باقی‌مانده بعد از استخراج کاهش یافت. غلظت سرب و کادمیم در شکل تبدلی + جذب شده بعد از استخراج افزایش نشان داد. مقایسه میانگین‌های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش A) قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک



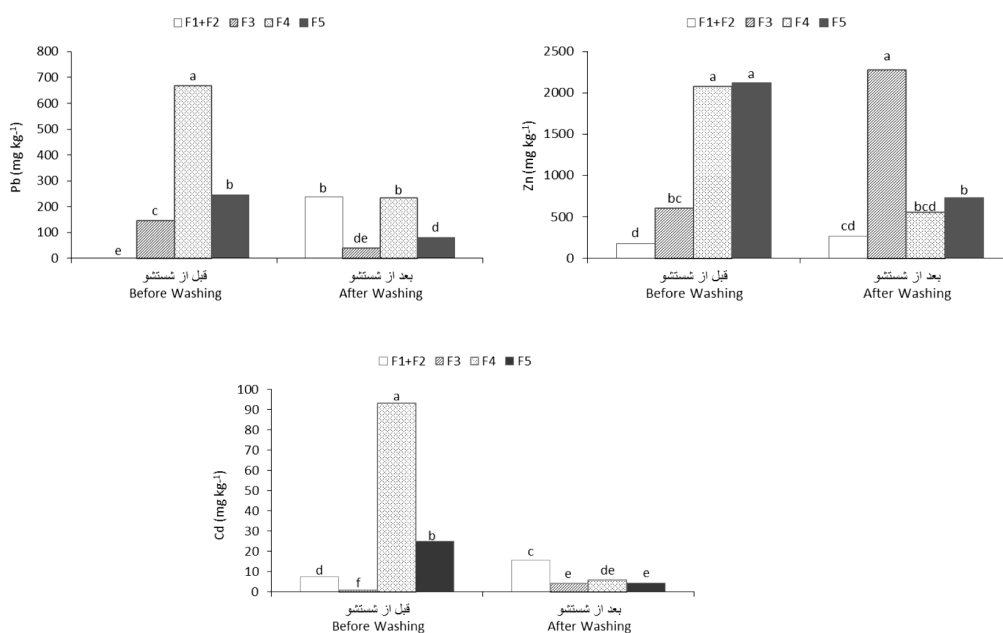
شکل ۳- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش A) بر غلظت روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۱. F₁: تبادلی، F₂: جذب شده، F₃: آلی، F₄: کربناتی، F₅: باقی مانده. میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی داری ندارند.

Figure 3. The interaction effect of washing and metal chemical form (method A) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 1.



شکل ۴- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش A) بر غلظت روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۲. F₁: تبادلی، F₂: جذب شده، F₃: آلی، F₄: کربناتی، F₅: باقی مانده. میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی داری ندارند.

Figure 4. The interaction effect of washing and metal chemical form (method A) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 2.



شکل ۵- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش A) بر غلظت روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۳. F₁: تبادلی، F₂: جذب شده، F₃: آلی، F₄: کربناتی، F₅: باقی مانده. میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی‌داری ندارند.

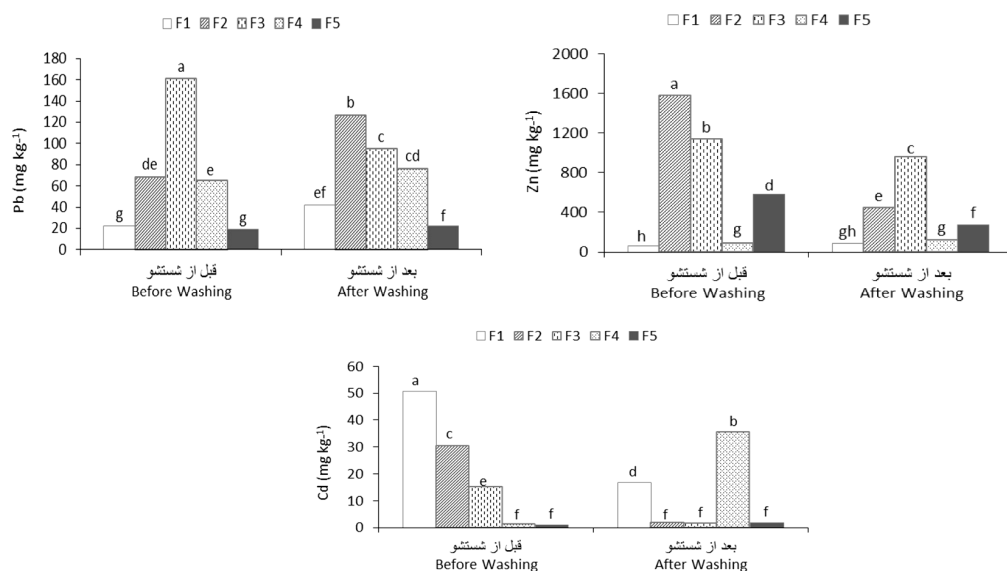
Figure 5. The interaction effect of washing and metal chemical form (method A) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 3.

تبادلی و کربناتی انجام گرفت. در مقابل غلظت کادمیم در شکل آلی بعد از استخراج افزایش یافت. تفاوت غلظت شکل باقی مانده کادمیم قبل و بعد از استخراج معنی‌دار نبود. همچنین، تفاوت غلظت شکل آلی روی و سرب، قبل و بعد از استخراج به ترتیب غیرمعنی‌دار و ناچیز بود. مقایسه میانگین‌های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) قبل و بعد از استخراج پیمانهای در خاک ۲ در شکل ۷ ارائه شده است. در مورد روی، همانند روش A، حذف روی عمدتاً از شکل باقی مانده صورت گرفت. تفاوت غلظت روی در شکل تبادلی قبل و بعد از استخراج ناچیز بود. در مورد سرب، همانند روش A، شکل تبادلی بعد از استخراج به شدت افزایش یافت. حذف سرب عمدتاً از شکل اکسیدها صورت گرفت. غلظت سرب در شکل‌های آلی و باقی مانده بعد از استخراج افزایش یافت. همچنین، تفاوت غلظت شکل کربناتی سرب

روش B: مقایسه میانگین‌های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک ۱ در شکل ۶ ارائه شده است. در مورد روی، افزایش شکل آلی که در روش A مشاهده شده بود، دیده نشد. بنابراین، به نظر می‌رسد که استخراج روی کمپلکس شده با EDTA فقط توسط NaOH صورت گرفته است. حذف روی عمدتاً از شکل کربناتی صورت گرفت. غلظت روی در شکل باقی مانده بعد از استخراج کاهش یافت. در مورد سرب، در هر دو روش A و B، شکل کربناتی بعد از استخراج غالب بود. حذف سرب عمدتاً از شکل اکسیدها صورت گرفت. در مورد کادمیم بعد از استخراج، در روش A، شکل کربناتی و در روش B، شکل آلی غالب بود. این احتمال وجود دارد که در روش اخیر کادمیم کمپلکس شده با EDTA به شکل آلی ظاهر شده باشد. حذف کادمیم عمدتاً از شکل‌های

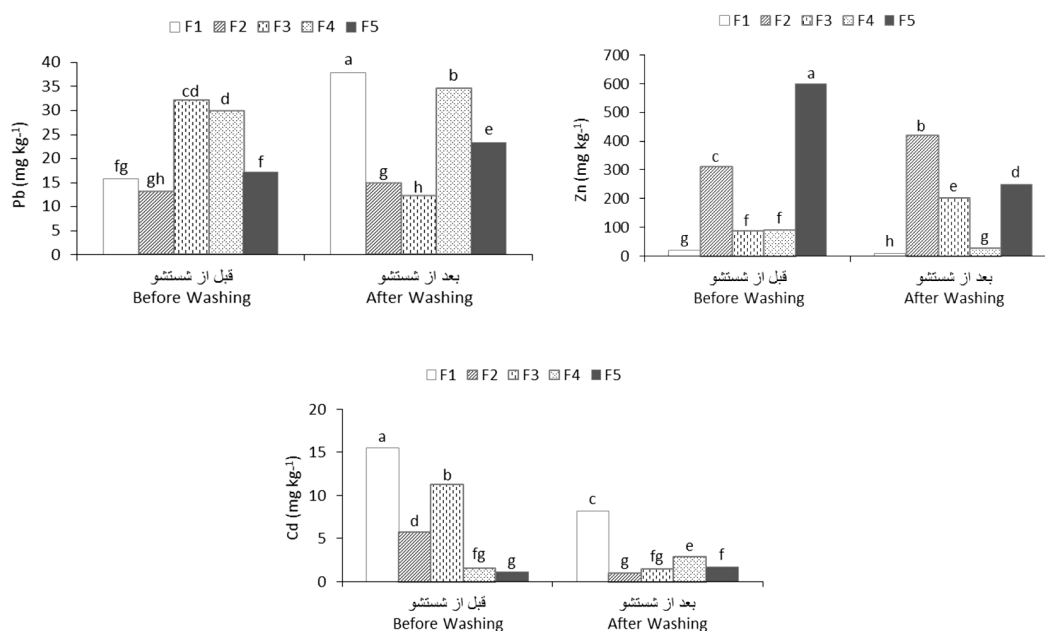
حذف کادمیم عمدتاً از شکل اکسیدها صورت گرفت. تفاوت غلظت شکل تبدالی کادمیم قبل و بعد از استخراج ناچیز بود. همچنین، تفاوت غلظت کادمیم در شکل باقی مانده قبل و بعد از استخراج معنی دار نبود. افزایش شکل آلی کادمیم بعد از استخراج در این خاک نیز مشاهده شد. دی پالما و مکوزی (۲۰۰۷) گزارش کردند که حذف روی با EDTA بیش تر از شکل های اکسیدی و آلی صورت گرفت و شکل باقی مانده تقریباً تغییری نکرد. در عوض، شکل تبدالی از ناچیز به حدود ۱۰ درصد افزایش یافت (۱۰). یانگ و همکاران (۲۰۱۲) نیز حذف سرب و کادمیم با EDTA را عمدتاً از شکل های اکسیدی و کربناتی مشاهده کردند (۴۵). در مقابل، وانا و همکاران (۲۰۱۰) در خاکی که به طور مصنوعی به فلزات سنگین آلوده شده و سپس با EDTA شستشو شده بود، شکل باقی مانده را به عنوان شکل غالب معرفی کردند (۴۴).

قبل و بعد از استخراج معنی دار نبود. حذف کادمیم عمدتاً از شکل های اکسیدها و تبدالی انجام گرفت. همانند خاک ۱، افزایش شکل آلی کادمیم بعد از استخراج در این خاک نیز مشاهده شد. مقایسه میانگین های غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) قبل و بعد از استخراج پیمانهای در خاک ۳ در شکل ۸ ارائه شده است. حذف روی عمدتاً از شکل های اکسیدها و کربناتی صورت گرفت. تفاوت غلظت روی در شکل تبدالی قبل و بعد از استخراج ناچیز بود. همچنین، تفاوت غلظت شکل آلی روی قبل و بعد از استخراج معنی دار نبود. در مورد سرب در هر سه خاک، بر خلاف روش A که در آن حذف سرب عمدتاً از شکل کربناتی صورت گرفت، این حذف عمدتاً از شکل اکسیدها اتفاق افتاد. تفاوت غلظت سرب در شکل های اکسیدها و باقی مانده قبل و بعد از استخراج ناچیز بود. همچنین، تفاوت غلظت شکل آلی سرب قبل و بعد از استخراج معنی دار نبود.



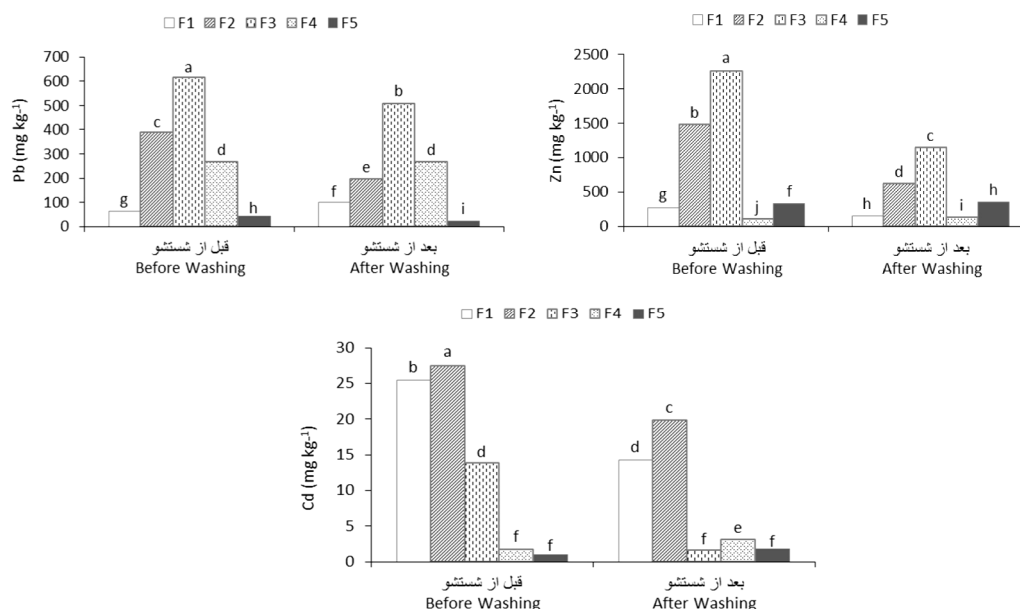
شکل ۶- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) بر غلظت روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۱. F₁: تبدالی، F₂: کربناتی، F₃: اکسیدها، F₄: آلی، F₅: باقی مانده. میانگین های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی داری ندارند.

Figure 6. The interaction effect of washing and metal chemical form (method B) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 1.



شکل ۷- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) بر غلظت روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره شماره ۲. F₁: تبادلی، F₂: کربناتی، F₃: اکسیدها، F₄: آلی، F₅: باقی مانده. میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی داری ندارند.

Figure 7. The interaction effect of washing and metal chemical form (method B) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 2.



شکل ۸- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز (به روش B) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۳. F₁: تبادلی، F₂: کربناتی، F₃: اکسیدها، F₄: آلی، F₅: باقی مانده. میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی داری ندارند.

Figure 8. The interaction effect of washing and metal chemical form (method B) on concentration of Zn, Pb and Cd before and after batch extraction by EDTA in soil 3.

خاک ۲ به مراتب کمتر از خاک‌های ۱ و ۳ بود، بنابراین کارایی حذف روی در این خاک بیش‌تر از دو خاک دیگر به‌دست آمد. چنین افزایش غیرعادی در روش B مشاهده نشد و بنابراین روند بر خلاف روش A بود. در مورد سرب، روند مشابهی برای دو روش مشاهده شد و کارایی حذف با افزایش غلظت سرب افزایش یافت. در مورد کادمیم و در روش A ارتباط مستقیمی بین مقادیر کارایی حذف و مقدار کل کادمیم وجود داشت، در حالی‌که در روش B ارتباطی مشاهده نشد. مقادیر منفی کارایی حذف سرب در خاک ۲ برای هر دو روش، به‌دلیل غلظت پایین سرب در این خاک (جدول ۴) و بنابراین بالا بودن خطاهای اندازه‌گیری مشاهده گردید.

کارایی حذف (R) فلزات سنگین: کارایی حذف روی، سرب و کادمیم در سه نمونه خاک به دو روش A و B تعیین شد. مقایسه میانگین‌های کارایی حذف فلزات سنگین برای اثر متقابل روش تعیین شکل شیمیایی و نوع خاک در جدول ۷ ارائه گردیده است. بیش‌ترین کارایی حذف مربوط به کادمیم به روش A و کم‌ترین آن مربوط به سرب به روش B بود. متوسط کارایی حذف فلزات سرب و کادمیم به روش A به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بیش‌تر از روش B بود. در مقابل، متوسط کارایی حذف روی به دو روش تقریباً یکسان بوده ولی تفاوت زیادی بین خاک‌ها مشاهده شد. در روش A، با توجه به این‌که افزایش غیرعادی شکل آلی روی بعد از استخراج در

جدول ۷- مقایسه میانگین‌های کارایی حذف (R) روی، سرب و کادمیم (%) برای اثر متقابل روش تعیین شکل شیمیایی و نوع خاک*.

Table 7. The mean comparisons of Zn, Pb and Cd removal efficiencies (%) for interaction effect between the method of chemical form determination and soil type.

Cd (%)	**Pb (%)	Zn (%)	شماره خاک Soil No.	روش Method
78.4 ^a	22.4 ^b	25.9 ^c	1	روش A Method A
71.2 ^c	-6.5 ^d	50.7 ^a	2	
75.9 ^b	44.3 ^a	22.9 ^c	3	
41.4 ^e	8.3 ^c	45.4 ^b	1	روش B Method B
56.5 ^d	-13.6 ^e	18.4 ^c	2	
41.4 ^e	20.2 ^b	45.7 ^b	3	

* در هر ستون، میانگین‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، در سطح احتمال پنج درصد با آزمون دانکن تفاوت معنی‌داری ندارند.
** با توجه به این‌که مقادیر کارایی حذف این فلز در خاک ۲ منفی به‌دست آمد، از مقایسه میانگین‌ها صرف‌نظر گردید.

* In each column, the means with at least one common letter are not significantly different at probability level of 5% according to Duncan test.

** Because of negative values obtained for the removal efficiency of this metal in soil 2, the comparison of means did not be done.

درصد کاهش یافت. همچنین، فاکتور تحرک کادمیم بعد از استخراج در همین خاک‌ها به‌ترتیب ۱۶/۵، ۴/۴ و ۸/۴ درصد کاهش نشان داد. فاکتور تحرک سرب در خاک ۱ بعد از استخراج، ۹/۴ درصد کاهش یافت. در مقابل، فاکتور تحرک سرب در خاک‌های ۲ و ۳ بعد از استخراج به‌ترتیب ۱۴/۲ و ۱۶/۹ درصد افزایش نشان داد.

فاکتور تحرک (M) فلزات سنگین: مقادیر فاکتور تحرک روی، سرب و کادمیم به دو روش A و B قبل و بعد از استخراج پیمانه‌ای با EDTA در سه نمونه خاک به‌ترتیب در جدول‌های ۸ و ۹ ارائه شده است. همان‌طور‌که در جدول ۸ مشاهده می‌شود، برای روش A فاکتور تحرک روی بعد از استخراج در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۱۹/۳، ۱۰/۶ و ۲۴/۱

جدول ۸- مقادیر فاکتور تحرک (M) روی، سرب و کادمیم (%) برای روش A.

Table 8. The values of Zn, Pb and Cd mobility factors (M) for method A (%).

Cd (%)		Pb (%)		Zn (%)		شماره خاک Soil No.
بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	
59.9	76.4	65.5	74.9	25	44.3	1
61.1	65.5	52.6	38.4	21.6	32.2	2
71	79.4	79.8	62.9	21.4	45.5	3

استخراج در خاک ۱، ۴۹/۸ درصد کاهش نشان داد. در مقابل، فاکتور تحرک کادمیم بعد از استخراج در خاک ۳، ۷/۸ درصد افزایش یافت. تفاوت مقادیر فاکتور تحرک کادمیم قبل و بعد از استخراج در خاک ۲ ناچیز بود. در مجموع می توان نتیجه گیری کرد که فاکتور تحرک روی بعد از استخراج پیمانهای با EDTA به شدت کاهش یافت. همچنین، فاکتور تحرک کادمیم بعد از استخراج اغلب کاهش یافت. در مقابل، فاکتور تحرک سرب بعد از استخراج اغلب به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت.

همان طور که در جدول ۹ مشاهده می شود، برای روش B فاکتور تحرک روی بعد از استخراج در خاک های ۱ و ۳ به ترتیب ۱۹/۳ و ۷/۵ درصد کاهش یافت. در مقابل، فاکتور تحرک روی بعد از استخراج در خاک ۲، ۱۷/۳ درصد افزایش یافت. همچنین، فاکتور تحرک سرب بعد از استخراج در خاک ۳، ۵/۶ درصد کاهش یافت. در مقابل، فاکتور تحرک سرب در خاک های ۱ و ۲ بعد از استخراج به ترتیب ۱۷/۷ و ۱۶/۱ درصد افزایش یافت. فاکتور تحرک کادمیم بعد از

جدول ۹- مقادیر فاکتور تحرک (M) روی، سرب و کادمیم (%) برای روش B.

Table 9. The values of Zn, Pb and Cd mobility factors (M) for method B (%).

Cd (%)		Pb (%)		Zn (%)		شماره خاک Soil No.
بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	بعد از شستشو After washing	قبل از شستشو Before washing	
32.5	82.3	44.7	27	28.1	47.4	1
61	60.1	42.9	26.8	47.2	29.9	2
83.9	76.1	27.2	32.8	32	39.5	3

تعیین شکل های شیمیایی فلزات بود. بنابراین، ضروری است احتیاط لازم در تفسیر داده های این روش ها به ویژه در خاک هایی که مورد شستشو قرار گرفته اند به عمل آید. هر دو روش افزایش تحرک سرب را بعد از شستشوی خاک های آلوده نشان دادند. این امر بر ضرورت استفاده از روش های کمکی مانند گیاه پالایی برای آلودگی زدایی این خاک ها بعد از شستشو تأکید دارد.

نتیجه گیری

دو روش تعیین شکل های شیمیایی فلزات روی، سرب و کادمیم (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲؛ تسیر و همکاران، ۱۹۷۹) نتایج متفاوتی را در خاک های آلوده (قبل و بعد از شستشو با EDTA) نشان دادند. بیشترین تفاوت برای کادمیم مشاهده شد. همچنین، نتایج بیانگر تأثیر باقی مانده EDTA در خاک های شستشو شده بر

منابع

1. Abumaizar, R.J., and Smith, E.H. 1999. Heavy metal contaminants removal by soil washing. *J. Hazard. Mater.* 70: 71-86.
2. Abdel-Saheb, I., Schwab, A.P., Banks, M.K., and Hetrick, B.A. 1994. Chemical characterization of heavy metal-contaminated soil in southeast Kansas. *Water Air Soil Pollut.* 78: 73-82.
3. Allison, L.E., and Moodie, C.D. 1965. Carbonate, P 1379-1400. In: C.A. Black, et al. (Eds), *Methods of Soil Analysis, Part II, Chemical and microbiological properties*. ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
4. Baorna, A., Aranguiz, I., and Elias, A. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: Implications for the effectiveness of further cleanup procedures. *Environ. Pollut.* 113: 79-85.
5. Bohn, H.L., McNeal, B.L., and O'Connor, G.A. 2001. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons Inc, New York.
6. Borggaard, O.K. 1979. Selective extraction of amorphous iron oxides by EDTA from a Danish sandy loam. *J. Soil Sci.* 30: 727-734.
7. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity, P 891-901. In: C.A. Black et al. (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part II, Chemical and microbiological properties*. ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
8. Chen, M., and Ma, L.Q. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 491-499.
9. Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M. 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* 152: 1-31.
10. Djalma, L., and Mecozzi, R. 2007. Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid chelating agents. *J. Hazard. Mater.* 147: 768-775.
11. Elliott, H.A., and Shastri, N.L. 1999. Extractive decontamination of metal polluted soils using oxalate. *Water Air Soil Pollut. J.* 110: 335-346.
12. Finzgar, N., Jez, E., Voglar, D., and Lestan, D. 2014. Spatial distribution of metal contamination before and after remediation in the Meza Valley, Slovenia. *Geoderma*. 217-218: 135-143.
13. Finžgar, N., and Leštan, D. 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere J.* 66: 824-832.
14. Fotovat, A., and Halajnia, A. 2013. The effect of compost and sewage sludge applications on the distribution of cadmium, lead and nickel in two calcareous soils. *J. Soil Manage. Sustain. Prod.* 3: 115-131. (In Persian)
15. Frentiu, T., Ponta, M., Levei, E., Gheorghiu, E., Kasler, I., and Cordos, E.A. 2008. Validation of the Tessier scheme for speciation of metals in soil using the Bland and Altman test. *Chemical Papers.* 62: 114-122.
16. Gee, G.W., and Or, D. 2002. Particle-size analysis, P 255-293. In: J.H. Dane and G.C. Topp (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part IV, Physical methods*. ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
17. Ghafari Nejad, S.A., and Karimian, N. 2007. Determination of chemical forms of manganese and their relations with soybean responses in some calcareous soils of Fars province. *J. Sci. Technol. Agric. Natur. Res.* 1: 125-134. (In Persian)
18. Gholami, M., and Barani Motlagh, M. 2011. Distribution of zinc forms and the relationship of these fractions with soil properties in some soils of Golestan Province. *J. Soil Manage. Sustain. Prod.* 1: 1-20. (In Persian)
19. He, Q., Ren, Y., Mohamed, I., Ali, M., Hassan, W., and Zeng, F. 2013. Assessment of trace and heavy Metal distribution by four sequential extraction procedures in a contaminated soil. *Soil Water Res.* 8: 71-76.

20. Heidari, S., Oustan, S., Neyshabouri, M.R., Reyhanitabar, A., and Bybordi, A. 2014. Release of Zn, Pb and Cd from some contaminated soils by EDTA using batch method. *Water Soil Sci.* 24: 115-129. (In Persian)
21. Jalali, M., and Khanlari, Z.V. 2006. Mobility and distribution of zinc, cadmium and lead in calcareous soils receiving spiked sewage sludge. *Soil Sediment Contam.* 15: 603-620.
22. Jalali, M., and Khanlari, Z.V. 2008. Cadmium availability in calcareous soils of agricultural lands in Hamadan, western Iran. *Soil Sediment Contam.* 17: 256-268.
23. Kedziorek, M.A.M., Dupuy, A., Bourg, A.C.M., and Compe`re, F. 1998. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column modeled with a non-equilibrium solubilization step. *J. Environ. Sci. Technol.* 32: 1609-1614.
24. Lei, M., Liao, B., Zeng, Q., Qin, P., and Khan, S. 2008. Fraction distributions of lead, cadmium, copper and zinc in metal contaminated soil before and after extraction with disodium ethylenediaminetetraacetic acid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 39: 1963-1978.
25. Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.* 124: 109-123.
26. Li, Z., and Shuman, L.M. 1996. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA. *Sci. Total Environ.* 191: 95-107.
27. Lim, T.T., Chui, P.C., and Goh, K.H. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere.* 58: 1031-1040.
28. Ma, L.Q., and Rao, G.N. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26: 259-264.
29. Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter, P 961-1010. In: D.L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analyses, Part III, Chemical methods.* ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
30. Peters, R.W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66: 151-210.
31. Quevauviller, Ph. 2002. *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
32. Richards, L.A. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils.* United States Department of Agriculture, Agriculture Handbook No. 60. Government Printing Office, Washington, DC.
33. Salbu, B., Krekling, T., and Oughton, D.H. 1998. Characterization of radioactive particles in the environment. *Analyst.* 123: 843-849.
34. Sipos, P. 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *Central Eur. J. Geosci.* 1: 183-192.
35. Sposito, G., Lund, L.J., and Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-Zone fields solid amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phase. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
36. Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., and McGrath, S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *J. Environ. Pollut.* 113: 111-120.
37. Stover, R.C., Sommers, L.E., and Silveira, D.J. 1976. Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48: 2165-2175.
38. Tabande, L., Bakhshi, M.R., and Karimian, N.A. 2013. Evaluation of the relationships between Cu chemical forms and Cu uptake by Soybean in several calcareous soils in Fars Province. *J. Soil Manage. Sustain. Prod.* 3: 183-198. (In Persian)
39. Tahmasbian, I., and Safari Sinigani, A.A. 2013. Monitoring the effects of chelating agents and electrical fields on active forms of Pb and Zn in contaminated soil. *J. Environ. Monit. Assess.* 185: 8847-8860. (In Persian)
40. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.

41. Tessier, A., and Campbell, P.G.C. 1991. Pitfalls of sequential extractions-comment. *Water Res.* 25: 115-117.
42. Tsang, D.C.W., Lo, I.M.C., and Surampalli, R.Y. 2012. *Chelating Agents for Land Decontamination Technologies*. Published by American Society of Civil Engineers. Virginia, USA.
43. Wong, M.H., Wong, J.W.C., and Baker, A.J.M. 1998. *Remediation and Management of Degraded Lands*. CRC Press, Florida, USA.
44. Wuana, R.A., Okiemen, F.E., and Imborvungu, J.A. 2010. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 7: 485-496.
45. Yang, Z., Zhang, Sh., Liao, Y., Li, Q., Wu, B., and Wu, B. 2012. Remediation of heavy metal contamination in calcareous soil by washing with reagents: A column washing. *Procedia. Environ. Sci.* 16: 778-785.
46. Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X., and Cai, X. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *J. Environ. Pollut.* 157: 229-236.



The chemical fractionation of Zn, Pb and Cd in contaminated soils before and after batch extraction by EDTA

*Z. Ahmadian¹, Sh. Oustan² and A. Reyhanitabar²

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, University of Tabriz,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Tabriz

Received: 04/08/2015; Accepted: 10/31/2015

Abstract

Background and Objectives: Sequential extraction methods of Sposito et al. (method A) and Tessier et al. (method B) are distinguished from other methods by simplicity and popularity, respectively. Method B first was tested in two fluvial deposits and then widely used in all sediments, sludge compost and heavy metal contaminated soils. Method A basically was proposed for determination of chemical forms of metals in sludge, soils incubated with sludge and wastewater irrigated soils. However, thereafter the method was used in contaminated soils around of mines and smelters. Some researchers reported that washing heavy metal contaminated soils by strong complexing agents like EDTA lead to transformation of heavy metals from low-mobile to high-mobile forms. There are several environmental concerns regarding abandoned contaminated soils after washing. Therefore, study of effective factors on removal of heavy metals from high-mobile forms is of importance for using of these complexing agents either in washing or phytoremediation. In the current study, attempts were made to investigate the distribution and mobility of Zn, Pb and Cd in contaminated soils before and after batch extraction by EDTA.

Materials and Methods: Three soil samples with different heavy metal contents were taken from 0-20 cm depth of the zinc-lead smelting plant area in Zanjan. Some physical and chemical characteristics of the soils were determined. Thereafter, the chemical forms of Zn, Pb and Cd in the soils were determined before and after batch extractions by 0.1 mole of EDTA per one kilogram of soil using two methods of Sposito et al. (1982) (method A) and Tessier et al. (1979) (method B). The extraction percentage, form distribution, removal efficiency and mobility factor of the heavy metals were determined using two above mentioned methods and then compared.

Results: The results indicated the higher effectiveness of hot nitric acid in extraction of Cd and in turn the higher effectiveness of aqua regia in extraction of Zn and Pb. The method A, particularly carbonate form, showed major removal after washing. The sum of different forms introduced carbonate and residual forms as dominant form for all three metals in all three soils. In addition, these forms of a given heavy metal obtained from the method A were greater than that of method B. Unlike the method A, in which the dominant removal of Pb by EDTA was from the carbonate form, this removal was from the oxide form in the method B. Also, unlike the method A, in which the exchangeable forms of the metals increased after washing, some severe decreases were observed in the method B. Also, the highest and lowest removal efficiencies were observed for Cd (using method A) and Pb (using method B), respectively. The mobility factor of Zn after batch extraction by EDTA intensely decreased. Additionally, the mobility factor of Pb after extraction significantly increased. The mobility factor of Cd after washing almost decreased.

Conclusion: The results indicate the influence of residual amount of EDTA in washed soils on determination of chemical forms of heavy metals. Therefore, care in interpretation of data from determination methods of heavy metal chemical forms, particularly in washes soils is necessary. Both of two methods revealed the increased mobility of Pb in soils after washing. This emphasizes using auxiliary procedures such as phytoremediation for decontaminating soils after washing.

Keywords: Batch extraction, Extraction percentage, Mobility factor, Removal efficiency, Sequential extraction

* Corresponding Authors; Email: ahmadiyan_z@yahoo.com

