[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]

[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]

[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

حذف فلزات سنگین از خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA به‌روش ستونی (پیوسته و پالسی)

صابر حیدری، شاهین اوستان*، محمدرضا نیشابوری و عادل ریحانی‌تبار[۱]

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۲)

چکیده

پیامدهای انباشت فلزات سنگین در خاک خطرناک و نگران کننده است. یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی این فلزات از خاک استفاده از کی‌لیت کننده‌ها و به‌ویژه EDTA است. در این تحقیق حذف Zn، Pb و Cd از سه خاک سطحی (با میزان کل این فلزات به‌ترتیب ۱۰/۵، ۵۵/۸ و ۸۰/۶ میلی مول بر کیلوگرم خاک) جمع‌آوری شده از اطراف کارخانه سرب و روی زنجان به روش استخراج ستونی (شامل پیوسته و پالسی)، با استفاده از استخراج‌کننده Na_2H_2EDTA (۱۰۰ میلی مول بر کیلوگرم خاک خشک) و با شدت جریان K_S ۰/۵ مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش‌های مقدماتی، جریان محلول به‌دلیل کاهش هدایت هیدرولیکی خاک متوقف گردید. لذا، آزمایش‌های روش ستونی پیوسته در حضور محلول زمینه نیترات کلسیم و آزمایش‌های روش ستونی پالسی در حضور این محلول زمینه و تنظیم pH در ۸ انجام گرفت. نتایج نشان داد که متوسط درصد استخراج Cd و Pb در روش‌های پیوسته و پالسی تقریباً یکسان بود. درحالی‌که، میزان استخراج Zn در روش پیوسته به‌طور متوسط حدود ۱۳ درصد بیشتر از روش پالسی بود. وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین سبب تبعیت کارایی استخراج از ثابت پایداری کمپلکس‌های EDTA با این فلزات به‌صورت Pb>Zn>Cd گردید. همچنین بر خلاف Cd و Zn، درصد استخراج Pb رابطه خطی مستقیمی با مقدار کل این فلز در خاک داشت. درحالی‌که غلظت Pb به‌طور متوسط فقط حدود یک بیستم غلظت Zn بود. منحنی های رخنه در هر دو روش ستونی پیوسته و ستونی پالسی ترتیب تحرک Cd>Zn>Pb را نشان دادند. به‌طورکلی، به‌نظر می‌رسد الگوی استخراج فلزات سنگین خاک‌ها نه تنها به نوع خاک بلکه به روش استخراج بستگی دارد.

واژه‌های کلیدی: آبشویی ستونی پالسی، آبشویی ستونی پیوسته، آلودگی زدایی، کارخانه سرب و روی، کمپلکس کردن

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی:oustan@tabrizu.ac.ir

مقدمه

پیامدهای انباشتگی فلزات سنگین در محیط زیست نگران‌کننده است و این به‌دلیل واکنش‌پذیری بالقوه، سمیت و تحرک آنها در خاک می‌باشد (۲۴). منابع فلزات سنگین در محیط زیست متنوع بوده و عوامل مؤثر بر توزیع، جذب و واجذب، انتقال و سمیت آنها نیز متعدد است (۱۰). یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی خاک استفاده از استخراج‌کننده‌هاست. کی‌لیت‌کننده‌ها از جمله مؤثرترین استخراج‌کننده‌ها بوده و مزایای زیادی همچون: کارایی بالا، پایداری ترمودینامیکی بالای کمپلکس‌ها، انحلال‌پذیری بالای کمپلکس‌ها، جذب ناچیز در سطح ذرات خاک و تأثیر تخریبی کمتر در مقایسه با اسیدها دارند. با این حال، کی‌لیت‌کننده‌ها به‌دلیل گرانی و ضرورت بازیافت، کمتر در پروژه‌های وسیع آلودگی‌زدایی خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۹). از کی‌لیت‌کننده‌ها به‌ویژه برای افزایش تحرک فلزات سنگین در گیاه پالایی خاک‌های آلوده استفاده می‌شود (۲۷). متداول‌ترین کمپلکس‌کننده‌ای که برای استخراج فلزات سنگین از آن استفاده شده EDTA می‌باشد. EDTA یک اسید کربوکسیلیک پلی آمین با فرمول شیمیایی $[CH_2N(CH_2CO_2H)_2]_2$ است که اغلب نمک دو سدیمی آن (Na_2H_2EDTA) مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد، لذا توانایی بالایی در رهاسازی یون‌های فلزی دارد (۳۶). روش‌های آزمایشگاهی استخراج فلزات سنگین از خاک شامل روش‌های پیمانه‌ای (batch extraction) و ستونی (column extraction) می‌باشد. روش استخراج ستونی به‌عنوان روشی قابل قبول و سازگار با سینتیک رهاسازی-انحلال فلزات سنگین در شرایط طبیعی خاک شناخته شده است (۱۶). مهم‌ترین مزیت استخراج ستونی این است که ساختمان خاک دست نخورده باقی می‌ماند و بهتر می‌توان نتایج آن را به شرایط مزرعه‌ای تعمیم داد (۱۳). روش ستونی به دو صورت پیوسته (continuous addition) و پالسی (pulse addition) اجرا می‌شود. در روش پیوسته غلظت پایینی از استخراج‌کننده در حجم زیاد و به‌صورت ممتد اضافه شده و عمل شستشو انجام می‌شود. درحالی‌که در روش پالسی غلظت بالایی از استخراج‌کننده در حجم کم و به یکباره اضافه گردیده و سپس محلول زمینه کار شستشو را انجام می‌دهد. آزمایشات ستونی سان و همکاران (۲۷) نشان داد که منحنی‌های رخنه برای استخراج فلزات سنگین مختلف در روش پالسی بسیار مشابه و در روش پیوسته بسیار متفاوت بود. نتایج نشان داد که در روش پالسی همه فلزات سنگین در یک حجم منفذی معین از خاک خارج شدند. درحالی‌که در روش پیوسته Cu زودتر از بقیه فلزات سنگین از خاک خارج شد. Zn و Cd نیز بعد از Cu از خاک خارج شدند. Pb نیز آخرین فلز خارج شده از خاک بود. نتایج آزمایشات پیمانه‌ای این محققان نیز کارایی استخراج یکسانی را برای همه فلزات سنگین مورد بررسی نشان داد. کدزیورک و بورگ (۱۵) در مطالعات ستونی خود گزارش کردند که با افزودن غلظت Na_2H_2EDTA مورد استفاده، کارایی استخراج Pb وCd افزایش یافته ولی این کارایی با گذشت زمان به‌دلیل کاهش فراهمی Pb وCd، افزایش غلظت Fe و Ca و کاهش هدایت هیدرولیکی خاک، کاهش نشان داد. کاهش هدایت هیدرولیکی به پراکنش ذرات خاک بعد از عبور آخرین جبهه جریان محلول EDTA که حاوی یون‌های حاصل از انحلال و قدرت یونی بالا بود، نسبت داده شد. هیل و همکاران (۱۴) نیز کاهش هدایت هیدرولیکی خاک در اثر انحلال کربنات کلسیم خاک و حضور حباب‌های گاز دی‌اکسیدکربن در منافذ خاک را گزارش کردند که با افزودن $CaCl_2$ ، KOH و یا هر دو به محلول K_2H_2EDTA هدایت هیدرولیکی ستون‌های خاک افزایش ولی کارایی استخراج Pb کاهش یافت. کاهش کارایی استخراج Pb نیز به کاهش حلالیت سرب، افزایش هدایت هیدرولیکی و کاهش ماندگاری محلول در ستون خاک نسبت داده شد. وگلین و همکاران (۳۳) میزان استخراج فلزات سنگین در واکنش به اسیدی کردن ستون‌های خاک با محلول $CaCl_2$ ۰/۰۱ مولار در pH= ۳ را مورد مطالعه قرار دادند. آنان مشاهده کردند که تبادل با کلسیم و اسیدی کردن ثانویه بین ۶۵ و ۹۰

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

درصد از کل Zn، Cd و Pb خاک‌های آلوده را خارج کرد. چایاراکسا و اسریویری‌یانوفاپ (۴) مشاهده کردند که راندمان استخراج Cd در روش ستونی بین ۲۳ تا ۳۶ درصد بود و بیشترین استخراج از جزء تبادلی خاک صورت گرفت. به‌علاوه، در این تحقیق کارایی استخراج به روش ستونی کمتر از روش پیمانه‌ای بود. در روش ستونی به‌خصوص اگر خاک در ستون فشرده شده باشد محلول رهاسازی‌کننده شانس کمتری برای تماس با ذرات در برگیرنده فلزات سنگین خواهد داشت. الیوت و همکاران (۸) گزارش کردند که با کاهش pH، تداخل Fe در استخراج فلزات سنگین افزایش می‌یابد. با این حال، کارایی استخراج Pb با EDTA (۰/۰۲ تا ۰/۰۸ مولار) در pH زیر ۵ بالاتر بوده و با افزایش pH کاهش یافت. پاپاسیوپسی و همکاران (۲۱) گزارش کردند که انحلال کلسیت در خاک‌های آهکی تقریباً ۹۰ درصد از EDTA را مصرف کرد، لذا توصیه کردند که برای استفاده از EDTA در استخراج فلزات سنگین از این خاک‌ها به مقدار آهک خاک توجه شود. بیشتر مطالعات استخراج فلزات سنگین از خاک به‌دلیل سادگی اجرا، با روش استخراج پیمانه‌ای انجام یافته و روش استخراج ستونی به‌دلیل مشکلات اجرایی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به‌علاوه، در این بررسی‌ها مقدار خروج فلزات سنگین بیشتر مورد توجه بوده و در مورد الگوی استخراج و نیز تأثیر روش استخراج بر این الگو کمتر مطالعه‌ای صورت گرفته است (۳۲). در این تحقیق سعی شده است تأثیر روش استخراج بر میزان و الگوی حذف فلزات سنگین سه خاک آلوده با استفاده از EDTA به روش استخراج ستونی مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

شش نمونه خاک از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی استان زنجان تهیه گردید. نمونه‌ها پس از هواخشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری گردیدند. با اندازه‌گیری مقدار کل فلزات سنگین (Zn، Pb و Cd) در خاک‌ها، سه نمونه با مقادیر متفاوت فلزات سنگین انتخاب شده و آزمایشات در این سه نمونه انجام گرفت. در نمونه‌ها pH درعصاره اشباع (۲۳)، بافت با روش هیدرومتری (۱۱)، کربن آلی با روش اکسایش تر (۲۰) و کربنات کلسیم معادل با روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (۱) و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش چپمن (۵) تعیین گردید. مقدار کل فلزات سنگین (Zn، Pb و Cd) در خاک‌ها با استفاده از روش اسید نیتریک ۴ مولار (۲۵) تعیین گردید. به‌علاوه، جزءبندی فلزات سنگین نیز به روش اسپوزیتو و همکاران (۲۶) به انجام رسید و درصد جزءهای تبادلی، جذب شده، آلی، کربناتی و باقیمانده در سه خاک تعیین گردید. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین با دستگاه جذب اتمی شیمادزو (مدل 6300) انجام شد.

به‌منظور انجام آزمایشات ستونی ابتدا ستون‌های خاک آماده گردیدند. ستون‌ها استوانه‌هایی از جنس PVC ۵۰۰ میلی‌لیتری مدرج به قطر داخلی ۵/۵ و طول ۳۰ سانتی‌متر بودند. هر یک از ستون‌ها با ۵۷۰ گرم خاک هوا خشک عبور کرده از الک ۲ میلی‌متری با جرم مخصوص ظاهری ستون یکنواخت پر شدند. برای اشباع ستون‌ها با محلول ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم ارتفاع سطح محلول زمینه در ظرف متصل به زیر ستون‌ها به آرامی بالا آورده شد تا اشباع شدن خاک به تدریج انجام پذیرد. با توقف صعود کاپیلاری، سطح محلول یک سانتی‌متر بالاتر از سطح خاک در ستون‌ها برده شد تا از اشباع شدن کامل اطمینان حاصل شود. جرم مخصوص ظاهری خاک ستون‌ها، پس از نشست کامل خاک محاسبه گردید. (جرم مخصوص ظاهری به‌ترتیب ۱/۲۶ ، ۱/۲ و ۱/۳۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب برای خاک‌های ۱، ۲ و ۳ بودند). سرعت جریان از ستون خاک نیز با تنظیم ارتفاع خروجی در وسط ستون برابر با نصف هدایت هیدرولیکی اشباع (K_S ۰/۵) تنظیم شد. هدایت هیدرولیکی اشباع ستون‌های خاک پس از اشباع کامل و تثبیت خاک‌ها در ستون از طریق جریان ماندگار و به روش بار ثابت اندازه‌گیری گردید (۱۸) که برای خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب مقادیر ۱۴/۴، ۹ و ۷/۹ سانتی‌متر بر ساعت تعیین شد. استخراج فلزات سنگین

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

از خاک در مقابل تعداد حجم منفذی ترسیم گردید. تعداد حجم منفذی از تقسیم حجم خروجی در هر زمان بر حجم منفذی (pore volume) تعیین شد. جرم مخصوص حقیقی خاک‌ها برای محاسبه تخلخل ۲/۶۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته شد.

در آزمایشات ستونی پیوسته جریان ماندگار با محلول Na_2H_2EDTA (به اختصار EDTA) با بار آبی ۲ سانتی‌متر برقرار گردید. غلظت و حجم عبوری محلول EDTA به‌نحوی انتخاب گردید که ۵۷ میلی مول EDTA (معادل ۱۰۰ میلی مول EDTA بر کیلوگرم خاک خشک) از ستون‌ها عبور نماید. با توجه به اندازه‌گیری مقدار کل Zn، Pb و Cd در سه خاک مورد آزمایش این مقدار EDTA برای استخراج کل سه فلز Zn، Pb و Cd خاک‌ها کافی بود. بدین‌منظور پس از به تعادل رسیدن خاک با محلول زمینه، هر ستون خاک با ۵۷۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ مولار EDTA با شدت جریان K_S ۰/۵ شستشو گردید. به‌منظور بررسی هدایت هیدرولیکی خاک، این آزمایش در خاک شماره ۲ با و بدون محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم انجام شد و سپس آزمایش‌های دو خاک دیگر با توجه به نتایج به‌دست آمده، با به‌کارگیری این محلول زمینه به انجام رسید. با توجه به این‌که محلول ۰/۰۱ مولار EDTA دارای pH=۴/۶ است، در این pH کلسیم کمپلکس قابل ملاحظه‌ای را با EDTA تشکیل نمی‌دهد (۲۵). در حجم‌های منفذی مناسب از محلول خروجی نمونه‌برداری و پس از عبور از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) ، pH آنها اندازه‌گیری گردید. سپس pH محلول‌ها با اسید نیتریک غلیظ به ۲ تقلیل داده شده و برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین Zn، Pb، Cd و Fe با دستگاه جذب اتمی در یخچال نگهداری شدند. به‌منظور انجام آزمایشات ستونی پالسی، ۵۷ میلی‌مول EDTA با حجم محلول کمتر و غلظت بالا به‌صورت یک پالس به ستون‌ها افزوده شد. بدین‌منظور ۲۸۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار EDTA در محلول زمینه ۰/۰۱ مولارنیترات کلسیم به یکباره به بالای ستون‌ها که قبلاً با محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم اشباع شده بودند، اضافه شد. بعد از نفوذ محلول EDTA و رسیدن ارتفاع آن به سطح خاک، ستون‌ها با محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم با شدت جریان K_S ۰/۵ شستشو شدند. در حجم‌های منفذی مناسب از محلول خروجی نمونه‌برداری و پس از کاغذ صافی واتمن ۴۲ pH آنها اندازه‌گیری گردید. سپس pH محلول‌ها با اسید نیتریک غلیظ به ۲ تقلیل داده شد و برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین Zn، Pb، Cd و Fe با دستگاه جذب اتمی در یخچال نگهداری شدند. به‌دلیل غلظت بالا و pH پایین محلول EDTA و آهکی بودن خاک‌های مورد مطالعه که باعث کاهش شدید هدایت هیدرولیکی خاک‌ها می‌شد، این آزمایش (با توجه به نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری pH محلول خروجی در روش پیوسته) بار دیگر با استفاده از محلول‌های EDTA که pH آنها با محلول هیدروکسید پتاسیم برابر با ۸ تنظیم شده بود، انجام گرفت (۲۸). برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

نتایج و بحث

خاک‌ها

جدول ۱ مقدار کل فلزات سنگین Zn، Cd و Pb را در سه خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود، مجموع میزان فلزات سنگین اندازه‌گیری شده خاک‌های ۱ ، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۵۵/۸، ۱۰/۵ و ۸۰/۶ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک می‌باشد. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سه خاک مورد مطالعه نیز در جدول ۲ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که هر سه خاک نسبتاً ریز بافت و آهکی می‌باشند. به‌علاوه، صرف نظر از خاک شور شماره ۳، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است. نتایج جزءبندی فلزات سنگین سه خاک در شکل ۱ ارائه شده است. توالی جزءهای Zn در هر سه خاک به‌صورت: تبادلی< جذب شده < آلی< کربناتی< باقیمانده، توالی جزءهای Pb در خاک‌های ۱ و ۲ به‌صورت: باقیمانده< کربناتی و در خاک ۳ به‌صورت: آلی<باقیمانده< کربناتی، بود. میزان جزءهای تبادلی، جذب شده و آلی برای خاک‌های ۱ و ۲

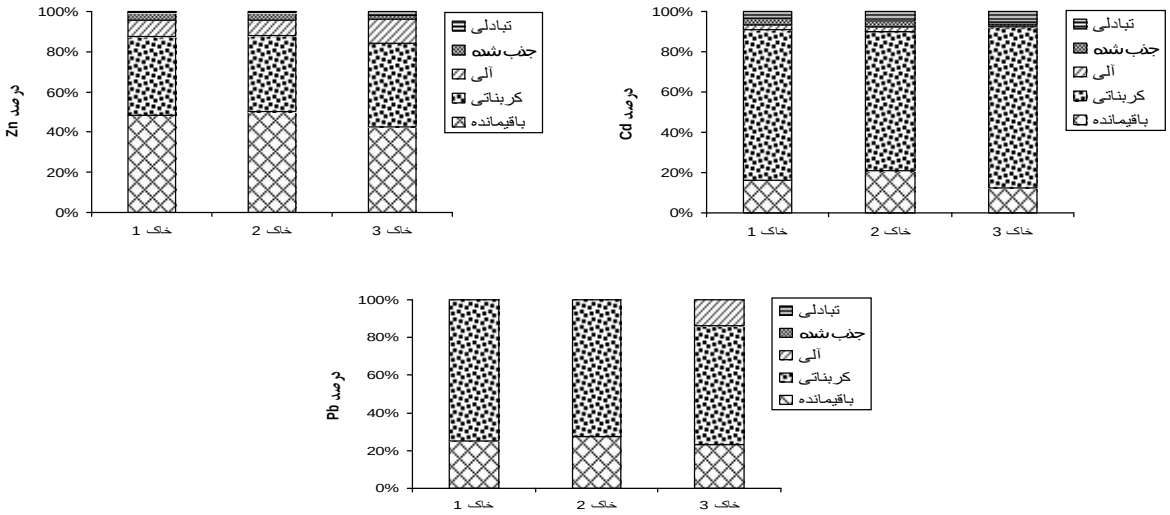
[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

جدول ۱. مقدار کل فلزات سنگین Zn، Pb و Cd در خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	Zn ($mmol\ kg^{-1}$)	Pb ($mmol\ kg^{-1}$)	Cd ($mmol\ kg^{-1}$)
۱	۵۲/۳	۱/۷۹	۱/۷۰
۲	۹/۱۷	۰/۴۰	۰/۹۲
۳	۷۴/۳	۵/۲۱	۱/۱۴

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های عمومی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	pH عصاره اشباع	EC عصاره اشباع ($dS\ m^{-1}$)	بافت	درصد رس	OC (%)	CCE (%)	CEC ($cmol_c kg^{-1}$)
۱	۸	۲/۱	SCL	۳۰	۲	۱۱/۱	۲۲
۲	۸	۰/۹	CL	۳۴	۱/۷	۱۴	۲۴
۳	۷/۶	۵	SCL	۲۳	۰/۳	۱۰/۹	۱۵



شکل ۱. درصد فلزات سنگین Zn، Cd و Pb در جزءهای سه خاک

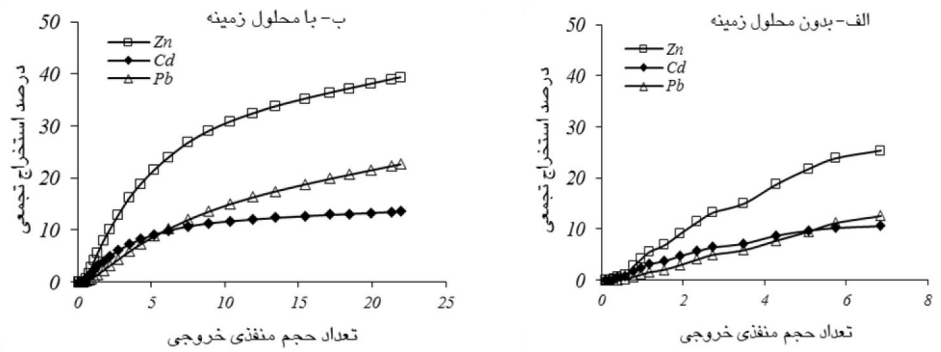
و میزان جزءهای تبادلی و جذب شده برای خاک ۳ در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی نبود. توالی جزءهای Cd در هر سه خاک به‌صورت زیر بود: تبادلی< جذب شده < آلی< باقیمانده< کربناتی. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود Zn، Cd و Pb سه خاک مورد بررسی بیشتر در جزءهای کربناتی و باقیمانده حضور دارند.

آزمایشات ستونی پیوسته

منحنی‌های تجمعی استخراج فلزات سنگین

ترسیم مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA در آزمایش ستونی پیوسته با و بدون محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم در خاک شماره ۲ در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طورکه ملاحظه می‌شود در حالت بدون استفاده از محلول زمینه (شکل ۲-الف)، بعد از

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

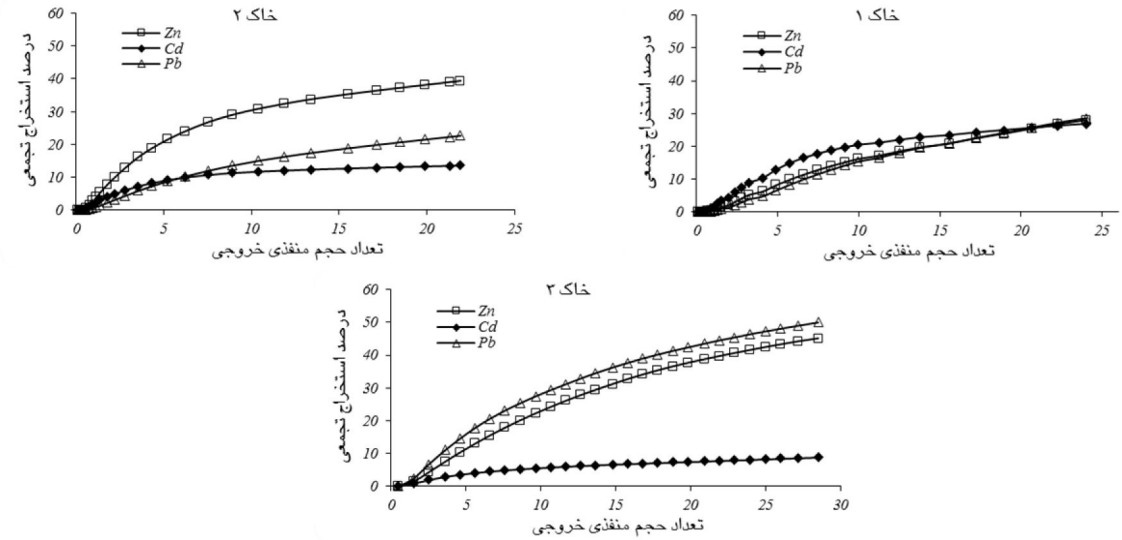


شکل۲. اثر محلول زمینه بر استخراج Zn، Cd وPb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA در روش ستونی پیوسته (خاک شماره ۲)

گذر هفت حجم منفذی (۱۸۰۰ میلی لیتر)، ادامه جریان محلول استخراج‌کننده از ستون خاک میسر نشد ولی در حالت استفاده از محلول زمینه (شکل ۲-ب)، جریان ادامه یافت. هر چند درصد استخراج تجمعی در یک حجم منفذی معین در هر دو حالت تقریباً یکسان بود که مغایر نتایج کدزیورک و بورگ (۱۵) است. به نظر می‌رسد که کاهش هدایت هیدرولیکی در ستون‌های خاک این محققان زودتر اتفاق افتاده است. در ستون خاک شماره ۲، هر حجم منفذی معادل ۲۶۰ میلی‌لیتر محلول بود. هیل و همکاران (۱۴)، کدزیورک و بورگ (۱۵) و سان و همکاران (۲۷) نیز در استخراج فلزات سنگین خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA با مشکل فوق‌الذکر مواجه شدند. این محققان کاهش قدرت یونی محلول شوینده (۱۵) و تولید حباب‌های گاز دی‌اکسیدکربن (۱۴) را عامل کاهش هدایت هیدرولیکی خاک گزارش کردند. برای جلوگیری از این مشکل برخی از محققان از نمک $Na_2CaEDTA$ به جای Na_2H_2EDTA استفاده کردند (۲۹). در تحقیق حاضر برای افزایش قدرت یونی محلول و نیز جلوگیری از انحلال کربنات کلسیم از محلول زمینه نیترات کلسیم استفاده شد. به‌طوری‌که در شکل ۲- ب دیده می‌شود با لحاظ کردن محلول زمینه استخراج فلزات سنگین از خاک شماره ۲ تا ۲۲ حجم منفذی ادامه یافت. معمولاً در آزمایشات ستونی علاوه‌بر جذب شونده و استخراج‌کننده از یک ردیاب بی اثر (inert tracer) به‌منظور بررسی ابقاء استخراج‌کننده توسط ذرات خاک استفاده می‌شود که گویا نقش مهمی در استمرار جریان در مواقعی که از استخراج‌کننده‌هایی مانند EDTA استفاده می‌شود، دارد. در تحقیق حاضر به‌دلیل pH بالای خاک در طی استخراج امکان جذب EDTA توسط ذرات خاک وجود نداشت. تایالاکوماران (۲۸) برخلاف هیل و همکاران (۱۴)، کدزیورک و بورگ (۱۵) و سان و همکاران (۲۷) به‌دلیل استفاده از کلسیم بروماید به‌عنوان ردیاب بی اثر با غلظت برابر با EDTA هیچ‌گونه کاهش هدایت هیدرولیکی خاک را گزارش نکردند. البته کدزیورک و بورگ (۱۵) EDTA را همراه با محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم به‌کار بردند که احتمالاً به‌دلیل قدرت یونی پایین و نقش سدیم در تشدید پراکنش خاک، کاهش هدایت هیدرولیکی اجتناب ناپذیر بود.

رسم مقادیر درصد استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb در مقابل تعداد حجم منفذی خروجی طی روش استخراج ستونی پیوسته برای سه نمونه خاک در شکل۳ نشان داده شده است. آبشویی به روش ستونی پیوسته مقدار کل سه فلز سنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ را به‌ترتیب از ۵۵/۸ به ۳۹/۵، از ۱۰/۵ به ۶/۷ و از ۸۰/۶ به ۴۴/۵ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک خشک کاهش داد. بدین ترتیب در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۲۹ ، ۳۶ و ۴۵ درصد کل سه فلز سنگین رهاسازی گردید. فقط در مورد Pb ، با افزایش غلظت فلز سنگین خاک، درصد رهاسازی به‌صورت خطی افزایش یافت. این درحالی‌است که غلظت Pb در این خاک‌ها به‌طور متوسط فقط حدود یک بیستم غلظت Zn است. همچنین، نسبت مولی کل سه فلز رهاسازی شده به

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]



شکل ۳. منحنی‌های استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb با محلول۰/۰۱ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پیوسته در سه خاک

EDTA افزوده شده در این خاک‌ها به‌ترتیب ۰/۱۶۳ ، ۰/۰۳۸ و ۰/۳۶ بود. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود علیرغم این‌که مقدارEDTA افزوده شده به خاک‌ها بیشتر (در خاک ۲ خیلی بیشتر) از مجموع مقدار سه فلز Zn، Cd و Pb بود، ولی هنوز مقدار زیادی از این سه فلز در خاک باقی مانده است. یکی از دلایل این امر استفاده از خاک‌های به‌طور طبیعی آلوده شده به جای خاک‌های آلوده شده در آزمایشگاه می‌باشد. واسی و همکاران (۳۵) در خاک‌های به‌طور مصنوعی آلوده شده به‌طور متوسط ۹۶ درصد از Pb را با EDTA حذف کردند. همچنین، گزارش شده است که مقدار باقیمانده در روش ستونی به‌طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از روش پیمانه‌ای است (۲۴). برخی محققان کارایی بیشتر روش پیمانه‌ای در مقایسه با روش ستونی را گزارش کرده‌اند (۳ و ۴). در روش پیمانه‌ای احتمالاً به‌دلیل متلاشی شدن خاکدانه‌ها، EDTA این امکان را پیدا می‌کند که فلزات سنگین به سختی پیوند شده غیر قابل دسترس را نیز رهاسازی نماید، درحالی‌که در روش ستونی چنین امکانی وجود ندارد (۲۸). به‌عبارت‌دیگر، در روش ستونی به‌دلیل عدم نفوذ EDTA به درون خاکدانه‌ها یا منافذ ریز، رهاسازی فلزات سنگین به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر صورت می‌گیرد. مقایسه مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین با آبشویی پیوسته در سه نمونه خاک به‌صورت زیر است:

خاک۱ Zn (29%) ≈ Pb (30%) ≈ Cd (27%)

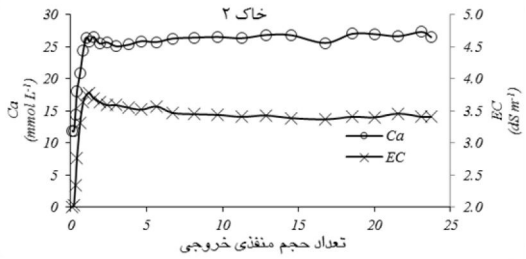
خاک۲ Zn (39%) > Pb (23%) > Cd (13.5%)

خاک۳ Pb (52%) > Zn (45%) >> Cd (9.5%)

به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود کارایی استخراج هر سه فلز سنگین در خاک ۱ تقریباً یکسان بود. به‌علاوه، کارایی استخراج Cd در خاک ۱ تقریباً مشابه Zn و Pb، در خاک ۲ کمتر از این دو فلز و در خاک ۳ خیلی کمتر بود. همچنین، در خاک‌های ۲ و ۳ بیشترین کارایی استخراج به‌ترتیب مربوط به Zn و Pb بود. نسبت مولی EDTA به کل فلزات سنگین در خاک‌های آلوده ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۱ ، ۵/۴ و ۰/۷ می‌باشد. لذا، به‌دلیل عدم وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین در خاک ۱ کارایی استخراج هر سه فلز یکسان می‌باشد که توسط زو و همکاران (۳۴) و سان و همکاران (۲۷) برای روش پیمانه‌ای گزارش شده است. سان و همکاران (۲۷) مشاهده چنین حالتی را برای روش ستونی پالسی گزارش کرده‌اند. وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین در خاک ۳ سبب تبعیت کارایی استخراج از ثابت

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

شکل۴. تغییرات EC و غلظت کلسیم در روش آبشویی پیوسته با استفاده از EDTA ۰/۰۱ مولار در خاک ۲

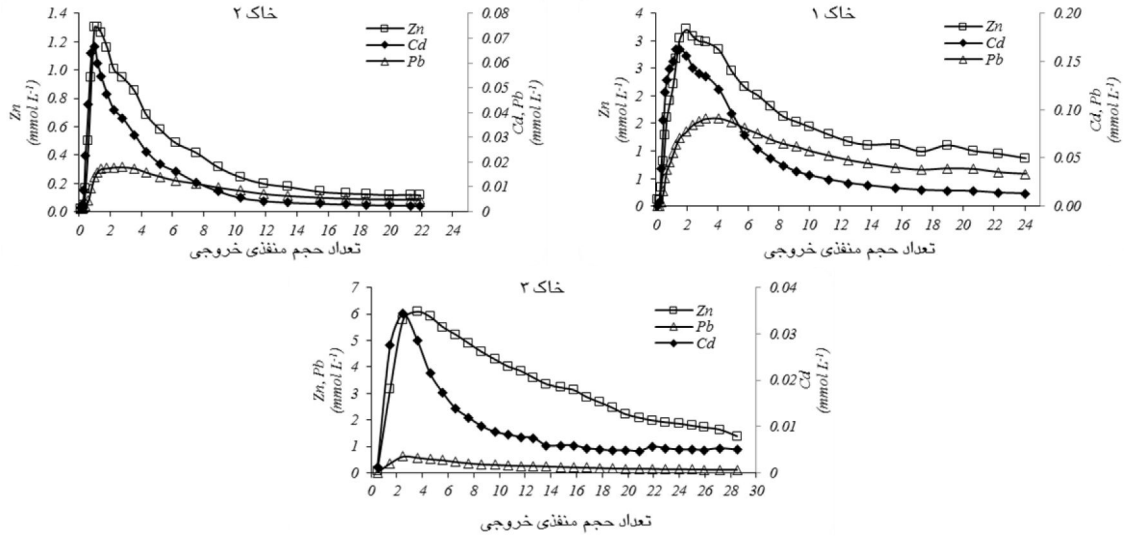


شکل۵. تغییرات pH و غلظت آهن در روش آبشویی ستونی ستونی پیوسته با استفاده از EDTA ۰/۰۱ مولار در خاک ۲

پایداری کمپلکس‌های EDTA با فلزات سنگین ($logK^{Pb} > logK^{Zn} \geq logK^{Cd}$ logK) گردید. گرچه به‌دلیل غلظت خیلی بیشتر Zn در مقایسه با Pb، تفاوت کارایی استخراج این دو فلز خیلی متفاوت نبوده و به‌علاوه به‌دلیل غلظت خیلی بیشتر Zn در مقایسه با Cd، کارایی استخراج این دو فلز خیلی متفاوت بود. در خاک ۲ مازاد قابل ملاحظه EDTA در مقابل کل فلزات سنگین وجود دارد. اندازه‌گیری pH محلول خروجی این خاک در طی استخراج نشان داد که pH از حدود ۸ به ۷ کاهش یافت، درحالی‌که در دو خاک دیگر از ابتدا در حدود ۸ ثابت باقی ماند. به‌طوری‌که نتایج جزءبندی فلزات سنگین خاک‌ها نشان داد حدود ۵۰ درصد از Zn در خاک ۲ در جزء باقیمانده موجود بوده و کاهش pH نقش مهمی در رهاسازی Zn از این جزء داشته است. دیپالما و مکوزی (۷) نیز گزارش کردند که رهاسازی Zn از خاک به شدت وابسته به pH بود. همچنین، زو و همکاران (۳۸) نشان دادند که حذف Zn ، برخلافPb ، با افزایش pH محلول EDTA به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت.کرپیچتچیکووا و همکاران (۱۷) نیز برخلاف آنچه از توالی ثابت پایداری EDTA با فلزات سنگین انتظار می‌رود ($logK^{Cu} > logK^{Pb} > logK^{Zn}$) ترتیب Cu> Zn> Pb را برای کارایی استخراج مشاهده کردند. این محققان علت را به وجود Pb در جزءهایی که این فلز را در مقایسه با سایر فلزات با سختی بیشتری به خاک متصل می‌کند، نسبت دادند. کانی‌های پیرومورفیت زیست فراهمی Pb را در خاک به شدت کاهش می‌دهند (۶). وانگ و همکاران (۳۴) نیز ترتیب کارایی استخراج Cd>Zn>Cu>Pb را گزارش کردند.

همان‌طورکه ملاحظه می‌شود کارایی استخراج فلزات سنگین در خاک شماره ۲ بیشتر از خاک ۱ و کمتر از خاک ۳ است. علاوه‌بر این، pH این خاک در حین استخراج، برخلاف دو خاک دیگر، یک واحد کاهش یافت. لذا، انتظار می‌رود با توجه به حضور قابل ملاحظه فلزات سنگین خاک‌ها در جزء کربناتی، رهاسازی فلزات از این جزء بیشتر انجام شود. یو و کلاراپ (۳۷) نیز گزارش کردند که کارایی استخراج فلزات سنگین با EDTA به‌ویژه در دقایق اولیه به شدت تابع pH است. شکل‌های ۴ و ۵ به‌ترتیب تغییرات غلظت کلسیم و EC و نیز تغییرات غلظت آهن و pH در مقابل حجم محلول خروجی را در خاک شماره ۲ نشان می‌دهند. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود، با کاهش pH ، غلظت Ca و Fe و نیز EC افزایش یافت. غلظت Ca در حجم منفذی ۱ به حدود ۲۵ میلی مول بر لیتر و غلظت Fe در حجم منفذی ۲۲ به حدود ۰/۱ میلی مول بر لیتر رسید. ثابت پایداری کمپلکس EDTA و Fe ($logK^{Fe}$ = ۲۵/۱) خیلی بزرگ‌تر از ثابت پایداری کمپلکس EDTA و Ca (۱۰/۵۹ = $logK^{Ca}$) است. از طرف دیگر، غلظت Ca در طی فرایند استخراج حداقل ۲۵۰ برابر غلظت Fe است. لذا، به نظر می‌رسد که تشکیل کمپلکس های EDTA با Ca و Fe نقش مهمی در کاهش کارایی استخراج فلزات سنگین از خاک ۲ داشته باشد(۹). تسانگ و همکاران (۳۱) مجموع مقدار Fe، Al و Ca استخراج شده از خاک را معادل میزان آلودگی خاک به Cu گزارش کردند. گستم و برموند (۱۲) مشاهده کردند که وقتی مازاد غلظت EDTA در مقابل غلظت فلزات سنگین خاک

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]



شکل ۶. تغییرات غلظت Zn ، Cd و Pb با محلول۰/۰۱ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پیوسته در سه خاک

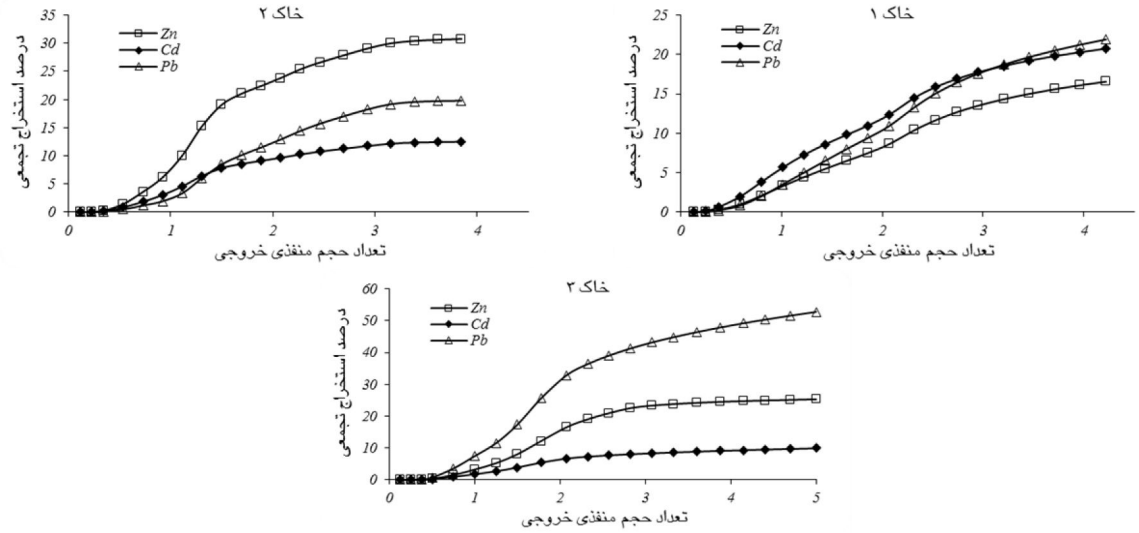
وجود دارد، کارایی رهاسازی فلزات مستقل از pH و حتی مستقل از نوع خاک و نوع فلز است. برعکس، وقتی محدودیت غلظت EDTA وجود دارد، کارایی استخراج فلزات تابع pH، درجه آلودگی خاک و نوع کاتیون رقابت کننده خواهد بود. لذا، با توجه به مازاد غلظت EDTA در خاک ۲ و علیرغم کاهشpH و پایین بودن درجه آلودگی خاک، کارایی استخراج فلزات سنگین پایین بود. واسی و همکاران (۳۵) نیز گزارش کردند که پالایش خاک‌های با درجه آلودگی پایین دشوار است، زیرا فلزات سنگین در مکان‌های با بیشترین انرژی جذبی نگهداری می‌شوند و رهاسازی آنها مستلزم استفاده از غلظت‌های زیاد EDTA است. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود خاک شماره۳ با بیشترین درجه آلودگی بالاترین کارایی استخراج فلزات سنگین را نشان داد. بارونا و همکاران (۲) نیز با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار EDTA در pH خنثی، کارایی استخراج پایینی را برای فلزات سنگین خاک گزارش کردند. آنان این امر را به توزیع فلزات سنگین در فازهای جامد متعدد خاک نسبت دادند. با توجه به نتایج به‌دست آمده در این تحقیق، Cd از بیشترین تنوع توزیع در بین جزءهای مختلف خاک‌های مورد بررسی برخوردار بود و حداقل کارایی استخراج را نیز نشان داد. گرچه به‌طورکلی کارایی استخراج فلزات سنگین در خاک‌هایی که به‌طور طبیعی آلوده هستند کمتر از خاک‌هایی است که به‌طور مصنوعی آلوده شده‌اند (۲).

منحنی‌های رخنه استخراج فلزات سنگین

رسم مقادیر غلظت فلزات Zn، Cd و Pb در مقابل تعداد حجم منفذی خروجی طی روش استخراج ستونی پیوسته برای سه خاک در شکل۶ ارائه شده است. در ستون خاک‌های شماره ۱، ۲ و ۳ حجم منفذی به‌ترتیب معادل ۲۳۷، ۲۶۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر بود.

مدت زمان تماس محلول EDTA با خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب حدود ۱۵/۵، ۲۶/۵ و۳۱ ساعت بود. نتایج ارتباط مستقیمی بین درصد استخراج فلزات سنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ (به‌ترتیب ۲۹ ، ۳۶ و ۴۵ درصد) و مدت زمان تماس محلول EDTA را نشان می‌دهد. کدزیورک و همکاران (۱۶) نیز گزارش کردند که کارایی استخراج فلزات سنگین از خاک‌های آلوده توسط EDTA به شدت تابع مدت زمان تماس محلول EDTA (یا به عبارت دیگر سرعت جریان)، غلظت EDTA و ویژگی‌های هیدرودینامیکی خاک است. همان‌طورکه شکل۶

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]



شکل ۷. منحنی‌های استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۲ مولار EDTA (pH=۸) (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

نشان می‌دهد ترتیب حجم منفذی (PV) و نیز غلظتی کـه در آن اوج استخراج Zn ، Cd و Pb در سه خاک اتفاق افتاده به‌صورت زیر بود:

خاک ۱ : Cd (PV=۱/۵, ۰/۱۶ mmol L^{-1}) < Zn(PV=۲, ۳/۲ mmol L^{-1}) <Pb (PV=۴, ۰/۰۹ mmol L^{-1})

خاک ۲ : Cd (PV=۱, ۰/۰۶ mmol L^{-1}) ≈ Zn(PV=۱, ۱/۳ mmol L^{-1}) <Pb (PV=۲/۷, ۰/۰۱۷ mmol L^{-1})

خاک ۳ : Cd(PV=۲/۵, ۰/۰۳ mmol L^{-1})≈Zn(PV=۲/۵, ۰/۶ mmol L^{-1}) <Pb (PV=۳/۶, ۶ mmol L^{-1})

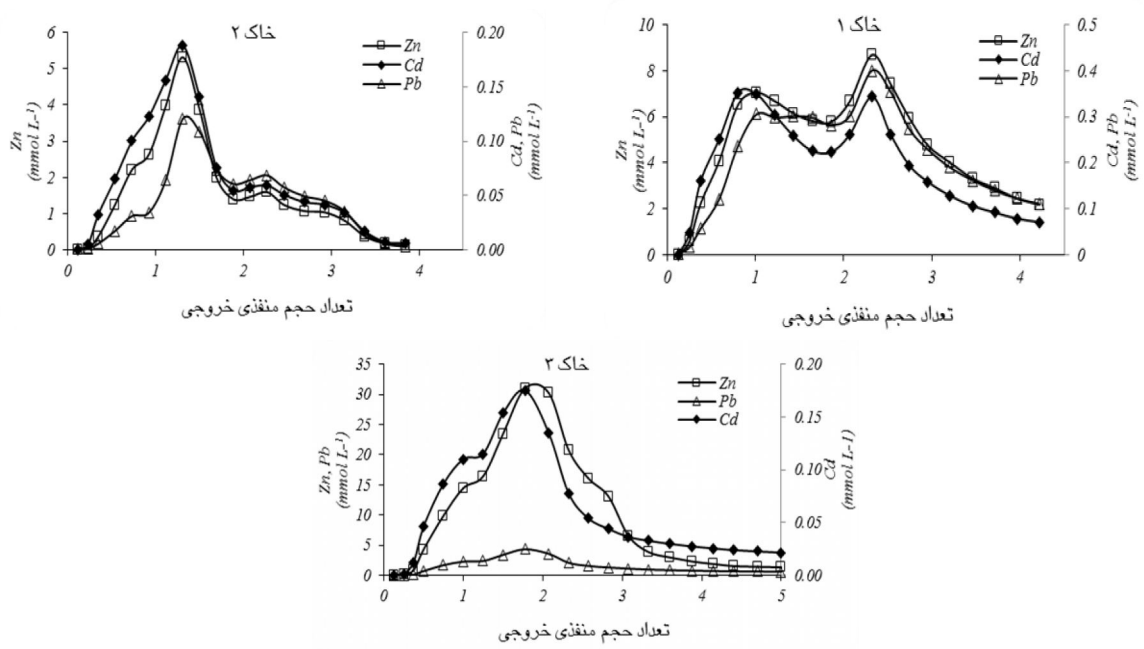
به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود رهاسازی فلزات سـنگین دارای دو فاز سریع و کند می‌باشد. فاز سریع برای سه فلـز Zn ، Cd و Pb به‌ترتیب در خاک ۱ حدود ۶۰، ۵۰ و ۱۳۰ دقیقه، در خاک ۲ حـدود ۸۵، ۸۵ و۲۷۰ دقیقـه و در خـاک ۳ حـدود ۲۶۰، ۱۵۵ و۱۹۰ دقیقه به‌طول انجامید. خـروج Cd در هـر سـه خـاک بـه سرعت به اوج رسیده و سریعاً نیز کاهش یافت. نتایج جزءبندی فلزات سنگین در خاک‌ها نشان می‌دهد که Cd بیشتر از دو فلـز دیگر در جـزء تبـادلی حضـور دارد. لـذا، Cd جـزء تبـادلی بـه سرعت با EDTA کمپلکس شده و رهاسازی می‌شود. در نقطـه مقابل Pb قرار دارد که به کندی از خاک‌ها رهاسـازی مـی‌شـود. وضعیت حد واسطی نیز برای رهاسازی Zn در خاک‌های آلـوده مورد بررسی مشاهده می‌شود.

آزمایشات ستونی پالسی

منحنی‌های تجمعی استخراج فلزات سنگین

ترسیم مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات Zn ، Cd و Pb بـا محلـول ۰/۰۱ مـولار EDTA (pH=۸) طـی اسـتخراج سـتونی پالسی برای ۳ نمونه خاک در شـکل۷ نشـان داده شـده اسـت. آبشـویی بـه روش سـتونی پالسـی مقـدار کـل فلـزات سـنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ را به‌ترتیـب از ۵۵/۸ بـه ۴۶/۴ ، از ۱۰/۵ بـه ۷/۵ و از ۸۰/۶ به ۵۹ میلی‌مول بر کیلـوگرم خـاک (بـر حسـب جرم خاک خشک) کاهش داد. بدین ترتیب در خـاک‌هـای ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب ۱۷ ، ۲۹ و ۲۷ درصد کل سه فلز سنگین Zn ، Cd و Pb رهاسازی شده است. در مـورد Pb، رابطـه خطـی درصـد استخراج و غلظت فلز سنگین در روش آبشویی پالسی نیز دیده می شود. همچنین، نسبت مولی کل سه فلز رهاسـازی شـده بـه EDTA افزوده شده در این خاک‌ها بـه‌ترتیـب ۰/۱۶۵، ۰/۰۵۳و ۰/۳۸ بود. مقایسه مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین در سه نمونه خاک به‌صورت زیر بود:

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]



شکل۸. تغییرات غلظت Zn ، Cd و Pb با محلول۰/۲ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

خاک۱ Pb (۲۲%) ≈ Cd (۲۱%) > Zn (۱۶/۵%)

خاک۲ Zn (۳۱%) > Pb (۲۰%) > Cd (۱۲/۵%)

خاک۳ Pb (۵۳%) > Zn (۲۵%) > Cd (۱۰%)

همانند روش ستونی پیوسته مشابهت درصد خروج فلزات سنگین در خاک۱ بیش از دو خاک دیگر بود. به‌علاوه، Zn وPb به‌ترتیب بیشترین درصد خروج فلز سنگین را در خاک های۲ و۳ به خود اختصاص دادند که با نتایج روش ستونی پیوسته مطابقت دارد. افزایش pH محلول EDTA در روش پالسی در مقایسه با روش پیوسته، کاهش شدیدی را در درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین ایجاد نکرد. علت را می‌توان در تغییر تقدم فلزات برای کمپلکس شدن با EDTA جستجو کرد. گزارش شده است که EDTA در pHهای اسیدی Fe و در pHهای قلیایی Pb و Zn را ترجیح می‌دهد (۳۲). با این حال، با افزایش pH، تمایل به هیدرولیز فلزات افزایش یافته و ثابت پایداری کمپلکس EDTA با فلزات کاهش می‌یابد (۲۲). برآیند این دو عامل تفاوت درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین به دو روش را کاهش می‌دهد.

منحنی‌های رخنه در استخراج ستونی پالسی

رسم مقادیر غلظت فلزات Zn، Cd و Pb در مقابل حجم محلول خروجی طی روش استخراج ستونی پالسی برای سه خاک در شکل۸ ارائه شده است. مدت زمان تماس محلول EDTA با خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به‌ترتیب حدود ۸/۵، ۲۱/۳ و ۸/۳ ساعت بود. ترتیب حجم منفذی (PV) و نیز غلظتی که در آن اوج استخراج Zn، Pb وCd در سه خاک اتفاق افتاده به‌صورت زیر بود:

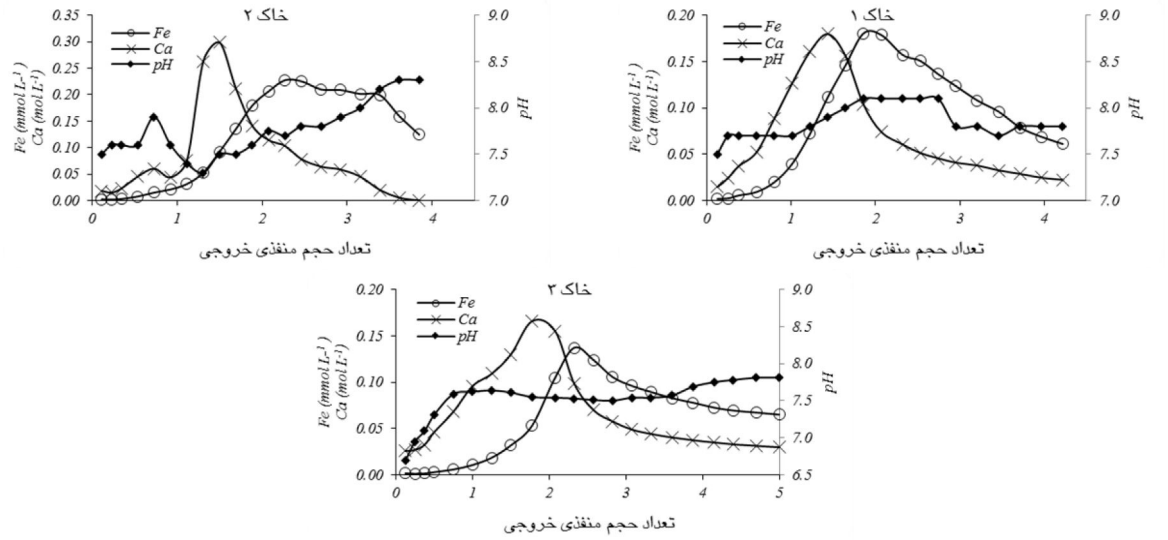
خاک ۱ : $Cd\ (PV=۰/۸,\ ۰/۳۵\ mmol\ L^{-1}) < Zn(PV=۱,\ ۷\ mmol\ L^{-1}) < Pb\ (PV=۲/۳,\ ۰/۴\ mmol\ L^{-1})$

خاک ۲ : $Cd(PV=۱/۳,\ ۰/۱۸\ mmol\ L^{-1}) \approx Zn(PV=۱/۳,\ ۵/۳\ mmol\ L^{-1}) < Pb\ (PV=۱/۳,\ ۰/۱۲\ mmol\ L^{-1})$

خاک ۳ : $Cd(PV=۱/۸,\ ۰/۱۷\ mmol\ L^{-1}) \approx Zn(PV=۱/۸,\ ۳۱\ mmol\ L^{-1}) < Pb\ (PV=۱/۸,\ ۴/۳\ mmol\ L^{-1})$

منحنی‌های رخنه سه خاک متفاوت بودند. درحالی‌که سان و همکاران (۲۷) گزارش کردند که این منحنی‌ها در روش آبشویی پالسی برای خاک‌های مختلف بسیار شبیه یکدیگر

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]



شکل۹. تغییرات غلظت Ca ، Fe و pH با محلول۰/۲ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

بودند. در خاک شماره ۱ منحنی رخنه فلزات سنگین دارای دو نقطه اوج استخراج بود که می‌تواند به‌دلیل کاهش و سپس افزایش سرعت جریان محلول عبوری باشد. شکل ۹ به‌ترتیب تغییرات غلظت کلسیم، تغییرات غلظت آهن و pH در مقابل حجم محلول خروجی را در هر سه خاک نشان می‌دهد. در خاک شماره ۱، اوج استخراج کلسیم و آهن به‌ترتیب در حجم‌های منفذی ۱/۴ و ۱/۸ اتفاق افتاد. در خاک شماره ۲، اوج استخراج کلسیم در حجم منفذی ۱/۵ و اوج استخراج آهن در حجم منفذی ۲/۳ مشاهده شد. در خاک شماره ۳، اوج استخراج کلسیم و آهن به‌ترتیب در حجم‌های منفذی ۱/۸ و ۲/۳ رخ داد. به‌طوری‌که ملاحظه می‌شود در هر سه خاک اوج استخراج کلسیم زودتر از اوج استخراج آهن اتفاق افتاده است. تسانگ و همکاران (۳۰) نیز گزارش کردند که برای تشکیل کمپلکس بین EDTA و فلز، فراهمی فلز بیش از ثابت پایداری کمپلکس حائز اهمیت است. در هر سه خاک منحنی‌های رخنه فلزات سنگین با منحنی‌های رخنه کلسیم و آهن متفاوت بودند. نقاط اوج منحنی‌های رخنه کلسیم قبل از فلزات سنگین و نقاط اوج منحنی‌های رخنه آهن بعد از فلزات سنگین قرار داشتند. سان و همکاران (۲۷) نیز گزارش کردند که منحنی رخنه فلزات سنگین با منحنی رخنه کلسیم، آهن و فسفر متفاوت بوند.

مقایسه روش‌های استخراج پیوسته و پالسی (نتیجه‌گیری کلی)

همان‌طورکه ذکر گردید برای استمرار جریان محلول شوینده در روش ستونی پیوسته از محلول زمینه نیترات کلسیم و در روش ستونی پالسی، علاوه بر آن از تنظیم pH محلول شوینده (pH=۸) استفاده گردید. متوسط کارایی استخراج دو فلز Cd و Pb در روش‌های پیوسته و پالسی تقریبا یکسان بود. درحالی‌که، کارایی استخراج Zn در روش ستونی پیوسته به‌طور متوسط حدود ۱۳ درصد بیشتر از روش ستونی پالسی بود. به‌عبارت دیگر، در مورد Zn آبشویی پیوسته با غلظت کمتر EDTA مؤثرتر از یکبار آبشویی با غلظت بیشتر EDTA بود. علت این امر می‌تواند pH کمتر محلول شوینده (EDTA) در روش پیوسته (pH=۴/۶) در مقایسه با روش پالسی (pH=۸) باشد. همچنین، غلظت آهن و کلسیم در روش آبشویی پالسی به‌ترتیب حدود ۲ و ۱۰ برابر بیشتر از روش آبشویی پیوسته بود. لذا، رقابت این فلزات با Zn، Cd و Pb برای کمپلکس‌شدن با EDTA، در آبشویی پالسی بیشتر از آبشویی پیوسته بوده

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

است(۹). با توجه به متوسط pH محلول خروجی روش‌های پیوسته (pH=۷/۹۲) و پالسی (pH=۷/۶۹)، به نظر می‌رسد که کاهش pH بیشتر به نفع استخراج آهن و کلسیم بوده است تا استخراج Zn، Cd و Pb. سان و همکاران (۲۷) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که کارایی روش ستونی پالسی در استخراج این سه فلز بیشتر از روش ستونی پیوسته بود. علت تناقض ممکن است آن باشد که در بررسی این محققان عبور حجمی از محلول EDTA که قرار بود در روش پیوسته از ستون خاک عبور داده شود، به‌دلیل کاهش هدایت هیدرولیکی میسر نشد و لذا این امر منجر به کاهش درصد استخراج فلزات سنگین گردید. به‌طورکلی، الگوی استخراج فلزات سنگین از خاک‌های آلوده نه تنها به نوع خاک (برای مثال غلظت کل فلزات سنگین) بلکه به روش استخراج (برای مثالpH محلول شوینده) نیز وابسته است.

منابع مورد استفاده

1. Allison, L. E. and C.D. Moodie. 1965. Carbonate. PP. 1379-1400. *In:* Black C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI.
2. Barona, A., I. Aranguiz and A. Elias. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. Environ. Pollut. 113:79–85.
3. Chaiyaraksa, C. and N. Sriwiriyanuphap. 2003. Column washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and Na_2EDTA. Thammasat Int. J. Sci. Tech. 8: 1-10.
4. Chaiyaraksa, C. and N. Sriwiriyanuphap. 2004. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and Na_2EDTA. Chemosphere 56: 1129–1135.
5. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 891-901. *In*: Black C. A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI.
6. Cotter-Howells J.1996. Lead phosphate formation in soils. Environ. Pollut. 93 -:9-16.
7. Di Palma, L. and R. Mecozzi. 2007. Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. J. Hazard. Mate. 147: 768–775.
8. Elliott, H. A., J. H. Linn and G. A. Shields. 1989. Role of Fe in extractive decontamination of Pb polluted soils. Hazard. Waste Hazard. Mater. 6: 223–229.
9. Finzger, N. and D. Lestan. 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. Chemosphere. 66:824-832.
10. Forster, U. and G. T. W. Wittman. 1981. Metal Pollution in the Aquatics Environment. Springer-Verlag. Berlin.
11. Gee, G.W. and D.Or .2002. Particle-size analysis. PP. 255-293. *In:* Dane J.H. and Topp G. C. (Eds.), Methods of soil analysis, Part 4, American Society of Agronomy, Madison, WI.
12. Ghestem, J. B. and A. Bermond.1998. EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. Environ. Technol. 19: 409-416.
13. Hauser, L., S .Tandy, R. Schulin and B .Nowack. 2005. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environ. Sci. Tech. 39: 6819-6824.
14. Heil, D. M., Z.Samani, A. T. Hanson and B. Rudd. 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. Water Air Soil Pollut. 113: 77–95.
15. Kedziorek, M. A. M. and A. C. M. Bourg. 2000. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities. J. Contam. Hydrol. 40: 381–392.
16. Kedziorek, M. A. M., A. Dupuy, A.C.M. Bourg and F.Compe`re. 1998. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environ. Sci. Technol. 32: 1609–1614.
17. Kirpichtchikova, T. A., A.Manceau, L. Spadini, F. Panfili, M. A. Marcus and T. Jacquet. 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70: 2163-2190.
18. Klute, A. and C. Dirksen. 1986. Hydraulic conductivity and diffusivity: laboratory methods. PP. 687-734. *In:* Klute A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1, American Society of Agronomy, Madison, WI.
19. Lim, T. T., P. C.Chui and K. H.Ghoh. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. Chemosphere 58:1031-1040.
20. Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1996. Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. PP. 961-1010. *In:* Sparks D.L. (Ed.), Methods of Soil Analyses. Part 3. American Society of Agronomy, Madison, WI.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]

21. Papassiopi, N., S.Tambouris and A. Kontopoulos. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. Water Air Soil Pollut. 109: 1-15.
22. Peters, R. W.1999. Chelate extraction of heavy metals from contaminated soils. J. Hazard. Mater. 66:151- 210.
23. 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.
24. Selim, H. M. and M. C. Amacher. 1996. Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
25. Skoog, D. A., D. M. West, and F. J., Holler, 1988. Fundamentals of Analytical Chemistry, 5th Edition, Saunders College Publishing, New York.
26. Sposito, G., L. J. Lund and A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fields soil amended with sewage sludge. 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 260-264.
27. Sunn, B., F. J. Zhao, E. Lombi and S. P. McGrath. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. Environ. Pollut. 113:111-120.
28. Thayalakumaran, T. 2002.EDTA-enhanced transport of copper from contaminated soil and its implications. PhD Thesis, Soil Science, Massey University, New Zealand.
29. Theodoratos, P., N. Papassiopi, T. Georgoudis and A.Kontopoulos.1999. Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. Water Air and Soil Pollut. 122:351–368.
30. Tsang, D. C. W., I. M. C. Lo and K. L. Chan. 2007a. Modeling the transport of metals with rate-limited EDTA-promoted extraction and dissolution during EDTA-flushing of copper-contaminated soils.Environ. Sci. and Technol. 41:3660-3667.
31. Tsang, D. C. W., W.Zhang and I. M. C. Lo.2007b. Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils. Chemosphere 68:234-243.
32. Tsang, D. C. W., I. M. C. Lo and R. Y. Surampalli.2012. Chelating Agents for Land Decontamination Technologies. Published by American Society of Civil Engineers. Virginia, USA.
33. Voegelin, A., K.Barmettler and R. Kretzschmar. 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. J. Environ. Qual. 32: 865-875.
34. Wang X. H., Y. G. Liu , G. M. Zeng , C. H. Zhou , X. Li , T. Fan and M. Zuo. 2006. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions. Huan Jing Ke Xue 27-:1008-1012.
35. Wasay, S. A., S. F. Barrington and S.Tokunaga. 1998. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. Environ. Technol. 19: 369-379.
36. Wasay, S. A., W. J. Parker and P. J.Van Geel. 2001. Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment. Can. J. Civil Eng. 28: 349-354.
37. Yu, J., D. Klarup.1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. Water Air Soil Pollut. 75: 205–225.
38. Zou, Z., R.Qiu, W.Zhang, H.Dong, Z. Zhao, T. Zhang, X.Wei and X.Cai. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. Environ. Pollut. 157: 229–236.

[Downloaded from jstnar.iut.ac.ir on 2026-11-14]
[DOR: 20.1001.1.24763594.1394.19.72.17.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jstnar.19.72.17]