





دانشکده کشاورزی

گروه علوم خاک

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته علوم خاک

گرایش شیمی و حاصلخیزی خاک

عنوان

تعیین شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم در خاک‌های آلوده شستشو شده با  
EDTA و اسید سیتریک

استاد راهنما

دکتر شاهین اوستان

استاد مشاور

دکتر عادل ریحانی تبار

پژوهشگر

زینب احمدیان

تقدیم به

## پیشگاه دوست

که هر چه دارم از اوست،

و تقدیم به

خانواده مهربانم که همواره محبت و خیرخواهیشان پشتوانه من بوده است.

## پاسکزاری

در سرآغاز آغاز، آن کس را می‌تایم که ساینده‌گان تا آخرین حد مبالغه‌توانند و صف کمالش را کویند و روزی خواران از شمارش نعمت‌های بی‌پایان و بی‌دینش عاجز هستند و هرچه بکشند پاس یکی از خزاران را نتوانند. بهترین و زیباترین آرزوها را برای پدر و مادر عزیزتر از جانم که استواریشان تکیه‌گاهم بوده و در پرتو تلاش و مجتهدان توان آموختن را در خود احساس کردم، از خداوند منان خواستارم.

خداوند انسان را وارث خود در زمین قرار داد و به معلمین فرمود تا با آموزش آموختنی‌ها را و خود به قلم و به آنچه می‌بخارد بگویند خورد تا وارثش در زمین بداند که چه مقدس است تعلم و چه مقدس تر است تعلیم و بدین سان عشق خداوند به معلم آشکار شد. به پاس این همه راهی که آمده‌ام، بر خود لازم می‌دانم که به اختصار ولی خالصانه از جناب آقای دکتر شاپین اوستان که بر بنده منت گذاشتند و در سمت استاد راهنمای نگاه مرایاری نمودند تشکر و قدر دانی نمایم. همچنین از جناب آقای دکتر عادل ریحانی تبار که با مشاوره ایشان مراد به سرانجام رسانیدن این پژوهش یاری نمودند، پاسکزاری می‌کنم.

از آقای دکتر نجفی که زحمت داور می این پایان‌نامه را قبل نمودند بسیار پاسکزارم و توفیق روز افزون برایشان آرزو مندم. از تمامی

استاد کرامی و محترم گروه علوم خاک که افتخار دانشجویی ایشان را در طول دوران تحصیل خود داشته‌ام، تشکر و پاسکزارم.

صدای دوست آمد به گوش دوست، بزرگ بود و از اهلی امروز و دست‌های صاف سخاوت را ورق زد و مهربانی را به سمت ما کوچاند. تشکر صمیمانه

خود را از آقای حیدری و خانم نادیمی را، خورشید، علی‌دخت، مروی و دارابی که در انجام آزمایش‌های این پژوهش مرایاری نمودند، ابراز می‌نمایم. همچنین از پرسنل و

کارکنان گروه، کمال تشکر و امتنان را دارم. در پایان از کلیه دوستانی که نشان‌دهنده و کلیه کسانی که مصداق این حدیث شریف « مَنْ مَلَّمَنِي حَرْفًا

فَقَدْ صَيَّرَنِي عَبْدًا » برای من بودند، تشکر و آسانی از یاد و خاطرشان، همیشه در قلمم خواهد ماند.

نام خانوادگی دانشجو: احمدیان	نام: زینب
عنوان پایان نامه: تعیین شکل های شیمیایی روی، سرب و کادمیم در خاک های آلوده شستشو شده با EDTA و اسید سیتریک	
استاد راهنما: دکتر شاهین اوستان	استاد مشاور: دکتر عادل ریحانی تبار
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: علوم خاک
دانشکده: کشاورزی	تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۱۳۹۳
واژه های کلیدی:	
فلزات سنگین، شستشوی خاک، پیمانهای، ستونی، استخراج دنباله ای	
چکیده	
<p>شستشوی خاک با عوامل متحرک کننده یکی از تکنیک های درجا برای آلودگی زدایی خاک است که در آزمایشگاه به دو صورت پیمانهای و ستونی قابل اجرا می باشد. اجرای این تکنیک در خاک های آلوده طبیعی، خطرات زیست محیطی عدیده ای به دنبال خواهد داشت. لذا، مطالعه عوامل موثر بر حذف فلزات سنگین از شکل های مختلف حائز اهمیت است. تحقیق حاضر در سه خاک آلوده اطراف کارخانه سرب و روی زنجان و نیز در همین خاک ها بعد از استخراج ستونی پیوسته و پالسی (حیدری، ۱۳۸۹) و پیمانهای با ۰/۱ مول EDTA و اسید سیتریک به ازای یک کیلوگرم خاک انجام شد. بدین منظور اثر محلول زمینه نترات کلسیم و pH در استخراج پیمانهای و اثر pH بر استخراج ستونی پالسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور نترات کلسیم و افزایش pH به ترتیب سبب افزایش و کاهش استخراج پیمانهای سرب توسط EDTA شد. تأثیر منفی افزایش pH برای استخراج سرب در استخراج ستونی پالسی با EDTA و اسید سیتریک نیز ملاحظه گردید. روش ستونی پیوسته در مقایسه با روش پیمانهای به نفع استخراج روی بوده و تأثیری بر استخراج سرب نداشت. در مورد کادمیم نتایج متفاوت بود. روش ستونی پالسی در مقایسه با روش پیمانهای به نفع استخراج روی و سرب بوده و تأثیر چندانی بر استخراج کادمیم نداشت. بعلاوه، نتایج، افزایش pH ستون های خاک شستشو شده با EDTA و اسید سیتریک را از سطح به عمق نشان داد. همچنین در این تحقیق شکل های شیمیایی فلزات روی، سرب و کادمیم در سه خاک آلوده، به دو روش اسپوزیتو و همکاران و تسیر و همکاران تغییر یافته قبل و بعد از شستشو با EDTA و اسید سیتریک (روش های پیمانهای، پیوسته و پالسی) تعیین شد. نتایج کارایی بالای آکوارجیا را برای استخراج روی و سرب و کارایی بالای اسید نیتریک داغ را برای استخراج کادمیم نشان داد. روش اسپوزیتو و همکاران در هر سه خاک و برای هر سه فلز شکل های کربناتی و باقی مانده را به عنوان شکل غالب معرفی کرد. به همین ترتیب بعد از شستشو همین شکل ها و به ویژه شکل کربناتی عمده حذف را از خود نشان دادند. در روش پیمانهای بر خلاف روش ستونی، شکل آلی فلز روی به دلیل ابقای کمپلکس EDTA با این فلز غالب بود. همچنین با کاهش مقدار کل فلزات سنگین خاک، سهم شکل باقی مانده از حذف افزایش نشان داد. در روش ستونی پالسی، برخلاف روش ستونی پیوسته، در مورد هر دو استخراج کننده (EDTA و اسید سیتریک) شکل باقی مانده فلزات روی و سرب فلزات بعد از شستشو افزایش یافت. در اغلب موارد بعد از شستشو شکل تبدالی فلزات با توالی <math>Pb &gt; Cd &gt; Zn</math> افزایش یافت. مجموع شکل های شیمیایی فلزات سنگین به روش اسپوزیتو و همکاران بیشتر از روش تسیر و همکاران تغییر یافته به دست آمد. در روش اسپوزیتو و همکاران مجموع شکل های روی و کادمیم بیشتر و مجموع شکل های شیمیایی سرب کمتر از روش تسیر و همکاران تغییر یافته اندازه گیری گردید. با این حال، روش اسپوزیتو و همکاران در مقایسه با روش تسیر و همکاران تغییر یافته کارایی بسیار کمی را برای استخراج شکل تبدالی کادمیم از خود نشان داد. برخلاف روش اسپوزیتو و همکاران که در آن حذف سرب توسط EDTA عمدتاً از شکل کربناتی صورت گرفت، در روش تسیر و همکاران تغییر یافته این</p>	

حذف عمدتاً از شکل اکسیدی بود. همچنین بر خلاف روش اسپوزیتو و همکاران که در آن افزایش شکل تبدیلی مشاهده شد، در روش تسیر و همکاران تغییر یافته کاهش شدید این شکل ملاحظه گردید. بیشترین درصد حذف روی و سرب بر مبنای مجموع شکل‌های شیمیایی در استخراج ستونی پیوسته با EDTA به روش اسپوزیتو و همکاران به دست آمد. همچنین، بیشترین درصد حذف کادمیم در استخراج پیمان‌های با EDTA بدون تنظیم pH به روش تسیر و همکاران تغییر یافته مشاهده شد. فاکتور تحرک روی بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA به شدت کاهش و برای سرب بعد از استخراج پیمان‌های یا ستونی با هر دو استخراج‌کننده EDTA و اسید سیتریک اغلب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. فاکتور تحرک کادمیم نیز بعد از استخراج اغلب تغییر چندانی نکرد.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه.....	۱.....
بررسی منابع	
۱-۱- فلزات سنگین.....	۴.....
۲-۱- شستشوی خاک.....	۶.....
۳-۱- روش‌های استخراج دنباله‌ای.....	۹.....
۴-۱- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده قبل و بعد از شستشو.....	۱۲.....
مواد و روش‌ها	
۱-۲- انتخاب نمونه‌های خاک.....	۱۷.....
۲-۲- اندازه‌گیری مقدار کل فلزات سنگین.....	۱۷.....
۳-۲- بررسی اثر محلول زمینه بر کارایی حذف فلزات سنگین با EDTA.....	۱۸.....
۴-۲- آزمایشات شستشوی خاک.....	۱۹.....
۱-۴-۲- استخراج پیمان‌های.....	۱۹.....
۲-۴-۲- استخراج ستونی.....	۲۰.....
۵-۲- اندازه‌گیری pH و EC در عصاره ۱:۱ خاک و آب مقطر ستون‌های شستشو شده با EDTA و اسید سیتریک.....	۲۱.....
۶-۲- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین.....	۲۲.....
۷-۲- درصد حذف فلزات سنگین.....	۲۵.....
۸-۲- فاکتور تحرک فلزات سنگین در خاک.....	۲۵.....
۱-۸-۲- فاکتور تحرک فلزات سنگین برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....	۲۵.....
۱-۸-۲- فاکتور تحرک فلزات سنگین برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۲۵.....
۹-۲- تحلیل آماری داده‌ها.....	۲۶.....
بحث و نتایج	
۱-۳- ویژگی‌های عمومی خاک‌ها.....	۲۷.....

۲۸.....	۲-۳- مقدار کل فلزات سنگین.....
۳۰.....	۳-۳- بررسی اثر محلول زمینه بر کارایی حذف فلزات سنگین با EDTA.....
۳۲.....	۴-۳- آزمایشات شستشوی خاک.....
۳۲.....	۱-۴-۳- مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانهای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیتрат کلسیم با و بدون تنظیم pH.....
۳۷.....	۲-۴-۳- مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانهای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ با کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج ستونی پالسی (حیدری، ۱۳۸۹).....
۳۹.....	۲-۴-۳- استخراج ستونی.....
۳۹.....	۲-۴-۳- منحنی‌های رخنه در استخراج ستونی پالسی.....
۳۹.....	۲-۴-۳- EDTA-۱-۱-۲-۴-۳.....
۴۱.....	۲-۴-۳- اسید سیتریک.....
۴۳.....	۵-۳- اندازه‌گیری pH و EC در عصاره ۱:۱ خاک و آب مقطر ستون‌های شستشو شده با EDTA و اسید سیتریک.....
۴۳.....	۱-۵-۳- pH.....
۴۵.....	۲-۵-۳- EC.....
۴۶.....	۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین.....
۴۶.....	۱-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۵۰.....	۲-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از استخراج پیمانهای به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۵۰.....	۱-۲-۶-۳- خاک شماره ۱.....
۵۵.....	۲-۲-۶-۳- خاک شماره ۲.....
۵۹.....	۳-۲-۶-۳- خاک شماره ۳.....
۶۳.....	۳-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک ستون‌های شسته شده با EDTA و اسید سیتریک به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۶۳.....	۱-۳-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۶۳.....	۱-۱-۳-۶-۳- خاک شماره ۱.....
۶۷.....	۲-۱-۳-۶-۳- خاک شماره ۲.....
۷۱.....	۳-۱-۳-۶-۳- خاک شماره ۳.....
۷۵.....	۲-۳-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۷۹.....	۳-۳-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو توسط اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱ به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۸۳.....	۴-۳-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۸۷.....	۴-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....
۹۲.....	۵-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین بعد از استخراج پیمانهای به روش تسیر و همکاران (تغییر یافته).....
۹۲.....	۱-۵-۶-۳- خاک شماره ۱.....
۹۷.....	۲-۵-۶-۳- در خاک شماره ۲.....
۱۰۱.....	۳-۵-۶-۳- در خاک شماره ۳.....
۱۰۵.....	۶-۶-۳- تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک ستون‌های شسته شده با EDTA و اسید سیتریک به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....



۳-۶-۱- تعیین شکل های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱ به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۰۵
۳-۶-۲- تعیین شکل های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۱۰
۳-۶-۳- تعیین یا شکل های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱ به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۱۴
۳-۶-۴- تعیین شکل های شیمیایی فلزات سنگین بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۱۸
۳-۷- مقایسه مقادیر مجموع شکل های شیمیایی فلزات سنگین به دو روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۲۳
۳-۸- درصد حذف فلزات سنگین.....	۱۲۵
۳-۸-۱- خاک شماره ۱.....	۱۲۵
۳-۸-۲- خاک شماره ۲.....	۱۲۸
۳-۸-۳- خاک شماره ۳.....	۱۳۰
۳-۹- فاکتور تحرک فلزات سنگین.....	۱۳۳
۳-۹-۱- فاکتور تحرک فلزات سنگین برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....	۱۳۳
۳-۹-۱- خاک شماره ۱.....	۱۳۴
۳-۹-۲- خاک شماره ۲.....	۱۳۴
۳-۹-۳- خاک شماره ۳.....	۱۳۵
۳-۹-۲- فاکتور تحرک فلزات سنگین برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....	۱۳۶
۳-۹-۱- خاک شماره ۱.....	۱۳۶
۳-۹-۲- خاک شماره ۲.....	۱۳۶
۳-۹-۳- خاک شماره ۳.....	۱۳۸
۴- نتیجه گیری.....	۱۴۰
۵- پیشنهادات.....	۱۴۳
منابع.....	۱۴۴

## فهرست شکل‌ها

شکل	صفحه
۱- شکل شماتیک تکنیک شستشوی خاک.....	۱.....
۲- نمای ظاهری ستون خاک آماده شده برای روش ستونی.....	۴.....
۳-۱- اثر متقابل نوع استخراج‌کننده (EDTA و $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) و نوع خاک بر کارایی حذف روی، سرب و کادمیم.....	۳۱.....
۳-۲- اثر متقابل نوع استخراج‌کننده ( $0.01\text{M EDTA}+0.01\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$ و $0.01\text{M EDTA}+0.01\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) و نوع خاک بر کارایی حذف روی، سرب و کادمیم.....	۳۴.....
۳-۳- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمان‌های توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH و در روش استخراج ستونی پیوسته (حیدری، ۱۳۸۹).....	۳۶.....
۳-۴- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمان‌های توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ و در روش استخراج ستونی پالسی (حیدری، ۱۳۸۹).....	۳۸.....
۳-۵- منحنی‌های رخنه فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج ستونی پالسی با استفاده از EDTA ۰/۲ مولار در خاک شماره ۱.....	۴۰.....
۳-۶- منحنی‌های رخنه فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج ستونی پالسی با استفاده از اسید سیتریک ۰/۲ مولار در خاک شماره ۱.....	۴۲.....
۳-۷- مقادیر متوسط pH خاک ستون‌های شسته شده با EDTA و اسید سیتریک به دو روش استخراج ستونی پیوسته و پالسی (حیدری، ۱۳۸۹) در سه عمق مختلف برای سه خاک مورد مطالعه.....	۴۴.....
۳-۸- مقادیر متوسط EC خاک ستون‌های شسته شده با EDTA و اسید سیتریک به دو روش استخراج ستونی پیوسته و پالسی (حیدری، ۱۳۸۹) در سه عمق مختلف برای سه خاک مورد مطالعه.....	۴۵.....
۳-۹- اثر متقابل نوع خاک و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم.....	۴۸.....
۳-۱۰- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) در سه نمونه خاک.....	۴۹.....
۳-۱۱- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۱.....	۵۳.....
۳-۱۲- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۱.....	۵۴.....

۳-۱۳- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۲..... ۵۷

۳-۱۴- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۲..... ۵۸

۳-۱۵- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۳..... ۶۱

۳-۱۶- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از استخراج پیمانهای با EDTA در خاک شماره ۳..... ۶۲

۳-۱۷- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۶۵

۳-۱۸- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۶۶

۳-۱۹- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۲..... ۶۹

۳-۲۰- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۲..... ۷۰

۳-۲۱- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۳..... ۷۳

۳-۲۲- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۳..... ۷۴

۳-۲۳- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱..... ۷۷

۳-۲۴- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱..... ۷۸

۳-۲۵- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۸۱

۳-۲۶- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۸۲

۳-۲۷- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش اسپویتو و همکاران (۱۹۸۲) بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱..... ۸۵

- ۳-۲۸- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده با روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ ..... ۸۶
- ۳-۲۹- اثر متقابل نوع خاک و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم..... ۹۰
- ۳-۳۰- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته در سه نمونه خاک..... ۹۱
- ۳-۳۱- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۱..... ۹۵
- ۳-۳۲- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۱..... ۹۶
- ۳-۳۳- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۲..... ۹۹
- ۳-۳۴- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۲ ..... ۱۰۰
- ۳-۳۵- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۳..... ۱۰۳
- ۳-۳۶- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از استخراج پیمان‌های با EDTA در خاک شماره ۳ ..... ۱۰۴
- ۳-۳۷- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۱۰۸
- ۳-۳۸- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱ ..... ۱۰۹
- ۳-۳۹- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱..... ۱۱۲
- ۳-۴۰- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از شستشو با EDTA (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱ ..... ۱۱۳
- ۳-۴۱- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱..... ۱۱۶
- ۳-۴۲- توزیع شکل‌های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پیوسته) در خاک شماره ۱ ..... ۱۱۷

- ۳-۴۳- اثر متقابل شستشو و شکل شیمیایی فلز تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته بر غلظت سه فلز روی، سرب و کادمیم قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱.....۱۲۱
- ۳-۴۴- توزیع شکل های شیمیایی مختلف روی، سرب و کادمیم تعیین شده به روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک (استخراج ستونی پالسی) در خاک شماره ۱..... ۱۲۲
- ۳-۴۵- اثر روش استخراج بر درصد حذف روی، سرب و کادمیم در خاک شماره ۱ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته..... ۱۲۷
- ۳-۴۶- اثر روش استخراج بر درصد حذف روی، سرب و کادمیم در خاک شماره ۲ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته..... ۱۲۹
- ۳-۴۷- اثر روش استخراج بر درصد حذف روی، سرب و کادمیم در خاک شماره ۳ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) و تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته..... ۱۳۲

## فهرست جداول

صفحه	جدول
۲۳.....	۲-۱-روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۲۴.....	۲-۲-روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....
۲۷.....	۳-۱-برخی ویژگی‌های عمومی سه نمونه خاک مورد مطالعه.....
۲۸.....	۳-۲-مقایسه میانگین‌های مقدار کل روی، سرب و کادمیم برای اثر اصلی روش اندازه‌گیری و نوع خاک.....
۲۸.....	۳-۳-مقایسه میانگین‌های مقدار کل روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل روش اندازه‌گیری و نوع خاک.....
۳۰.....	۳-۴-مقایسه میانگین‌های کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم برای اثر اصلی نوع استخراج‌کننده و نوع خاک.....
۳۳.....	۳-۵-مقایسه میانگین‌های کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم برای اثر اصلی نوع استخراج‌کننده و نوع خاک.....
۱۲۳.....	۳-۶-مقایسه میانگین‌های مجموع شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم برای اثر اصلی روش تعیین شکل شیمیایی فلز و نوع خاک.....
۱۲۳.....	۳-۷-مقایسه میانگین‌های مجموع شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم برای اثر متقابل روش تعیین شکل شیمیایی فلز و نوع خاک.....
۱۳۴.....	۳-۸-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۱ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۱۳۵.....	۳-۹-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۲ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۱۳۶.....	۳-۱۰-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۳ برای روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲).....
۱۳۷.....	۳-۱۱-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۱ برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....
۱۳۸.....	۳-۱۲-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۲ برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....
۱۳۸.....	۳-۱۳-مقایسه درصد فاکتور تحرک فلزات سنگین قبل و بعد از استخراج در خاک شماره ۳ برای روش تسیر و همکاران (۱۹۷۹) تغییر یافته.....

## مقدمه

شستشوی خاک یکی از تکنیک‌های درجا برای آلودگی‌زدایی خاک است. در این تکنیک فلزات سنگین با استفاده از عوامل متحرک کننده از خاک خارج می‌شوند. این تکنیک در آزمایشگاه به دو صورت پیمانهای (اعم از تک‌مرحله‌ای یا پی‌درپی) و ستونی (اعم از پیوسته یا پالسی) قابل اجرا است. بیشتر بررسی‌ها در مورد رهاسازی فلزات سنگین از خاک با استفاده از روش استخراج پیمانهای صورت گرفته است. گرچه از این تکنیک آزمایشگاهی برای پیش‌بینی رفتار تعداد زیادی از خاک‌ها استفاده شده است، ولی شایسته است که روش‌های استخراج ستونی نیز بکار گرفته شوند. روش ستونی به عنوان روشی که مطابقت قابل قبولی با شرایط جذب و واجذب در طبیعت دارد شناخته شده است. رهاسازی فلزات سنگین از خاک با استفاده از روش استخراج ستونی و یا مقایسه روش‌های استخراج پیمانهای و ستونی کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند (هیل و همکاران، ۱۹۹۹). هر یک از استخراج‌های پیمانهای و ستونی دارای یک سری مزایا و معایب می‌باشند. در استخراج پیمانهای بهم خوردن ساختمان خاک و نیز سایش ذرات اولیه خاک باعث افزایش سطوح تماس ذرات با محلول می‌گردد (چایاراکسا و اسریویری یانوفاپ، ۲۰۰۳). مهم‌ترین مزیت استخراج ستونی این است که ساختمان خاک دست نخورده باقی می‌ماند و بهتر می‌توان آن را به مقیاس‌های مزرعه‌ای تعمیم داد (هاوزر و همکاران، ۲۰۰۵). لذا به نظر می‌رسد بتوان با برقراری ارتباط مناسبی بین این دو روش، با صرف وقت و هزینه کمتر به نتایج قابل قبولی دست یافت.

حضور همزمان چند فلز سنگین با ویژگی‌های شیمیایی متفاوت مستلزم بکارگیری تکنیک‌های مختلف برای استخراج مؤثر آن‌ها از خاک می‌باشد (وکسی وندو و همکاران، ۲۰۰۸). بیشتر مطالعات قبلی برای استخراج فلزات سنگین از خاک در مورد سرب بوده و مطالعات کمتری در زمینه‌ی استخراج همزمان فلزات سنگین با EDTA و دیگر کمپلکس‌کننده‌ها صورت گرفته است. هر یک از عوامل کمپلکس‌کننده توانمندی متفاوتی در

استخراج شکل‌های مختلف روی، سرب و کادمیم از خاک دارند (سان و همکاران، ۲۰۰۱). EDTA متداول‌ترین کمپلکس‌کننده‌ای است که برای استخراج فلزات سنگین از آن استفاده می‌شود زیرا این ترکیب به طور طبیعی کمپلکس‌کننده‌ی قوی محسوب می‌شود (تئودوراتوس و همکاران، ۱۹۹۹). البته به کارگیری گسترده EDTA با اشکالاتی همراه است، زیرا استفاده از آن پرهزینه بوده و عدم تجزیه یا بازیابی کامل EDTA می‌تواند سبب ایجاد مشکلاتی در محیط زیست شود (لیم و همکاران، ۲۰۰۵).

روش‌های استخراج دنباله‌ای از معمول‌ترین روش‌های جداسازی شکل‌های شیمیایی عناصر می‌باشند که اغلب به منظور درک بهتر فرایندهای مؤثر بر فراهمی فلزات سنگین به کار برده می‌شوند. در این روش‌ها، هدف برآورد پتانسیل رهاسازی شکل‌های مختلف فلزات از خاک در شرایط مختلف است. این روش‌ها، اطلاعات مفیدی را در مورد وضعیت و توزیع شکل‌های مختلف فلزات در خاک به دست می‌دهند (تسیر و کمپبل، ۱۹۹۱). روش استخراج دنباله‌ای در حقیقت یک روش آزمایشگاهی است که در آن با استفاده از حلال‌های شیمیایی شکل‌های ژئوشیمیایی مختلف فلزات در خاک طی چند مرحله جدا می‌شوند. روش‌های استخراج دنباله‌ای، استاندارد نشده‌اند و هر محقق از روش خاص خود یا از روش تغییر یافته و یا توسعه یافته دیگران استفاده می‌کند (غفاری‌نژاد و کریمیان، ۲۰۰۷). این روش برای اولین بار توسط تسیر و همکاران (۱۹۷۹) ارائه شد.

برخی محققان 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 تبدالی) می‌شود (مینگ و همکاران، ۲۰۰۸؛ سان و همکاران، ۲۰۰۱؛ لی و شومن، ۱۹۹۶؛ خانلری، ۱۳۸۴ و استوارزاده و جلالی، ۱۳۸۵). چنانچه بعد از شستشو این خاک‌ها رها شوند، خطرات زیست‌محیطی عدیده‌ای به دنبال خواهند داشت. لذا 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 حائز اهمیت خواهد بود.



اهداف تحقیق حاضر را می‌توان در موارد ذیل خلاصه نمود:

- ۱- بررسی توزیع شکل های شیمیایی روی، سرب و کادمیم در خاک‌ها قبل و بعد از شستشو با EDTA و اسید سیتریک.
- ۲- بررسی تأثیر روش استخراج (پیمانه‌ای، ستونی پیوسته و ستونی پالسی) و نوع خاک بر تعیین شکل‌های شیمیایی روی، سرب و کادمیم.
- ۳- بررسی تفاوت بین EDTA و اسید سیتریک در انتقال احتمالی روی، سرب و کادمیم از شکل‌های کم‌تحرک به شکل‌های پرتحرک.

فصل اول

بررسی منابع

### ۱-۱- فلزات سنگین<sup>۱</sup>

به طور کلی ماده‌ای آلاینده است که دارای غلظتی بیش از حد طبیعی باشد؛ به طوری که اثر نامطلوب بر جانداران داشته و یا در جایی واقع شود که به طور معمول نباید در آنجا باشد. فلزات سنگین عناصری هستند که دارای جرم اتمی ۶۳/۵۴ تا ۲۰۰/۵۹ گرم بر مول بوده و چگالی آنها بیشتر از ۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. از آنجایی که مقدار اغلب فلزات سنگین در پوسته زمین کمتر از یک درصد است آنها را در زمره عناصر کم‌مقدار<sup>۲</sup> طبقه‌بندی می‌کنند. در جدول تناوبی به عناصر گروه‌های ۳ تا ۱۶ در ردیف ۴ و بعد از آن فلزات سنگین می‌گویند. این عناصر از دو راه کلی زیر به خاک وارد می‌شوند (کاباتا و پندیاس، ۱۹۸۴):

(۱) هوادیدگی سنگ‌ها

(۲) فعالیت‌های انسانی

منابع آلاینده ناشی از فعالیت‌های انسان شامل موارد زیر است:

(الف) ذوب و استخراج فلزات

(ب) فعالیت‌های صنعتی

(ج) فروگذاشت‌های اتمسفری

(د) فاضلاب‌ها

(ه) فعالیت‌های کشاورزی شامل استفاده از آفت‌کش‌های حاوی فلزات سنگین، کودهای شیمیایی و مواد به‌ساز

خاک

آلودگی خاک به فلزات سنگین خطرات زیادی را برای کیفیت آب‌های زیرزمینی و سلامتی اکوسیستم‌ها ایجاد

کرده است. تجمع فلزات سنگین می‌تواند اثرهای مخربی بر حاصلخیزی خاک و سلامتی حیوانات و انسان

1 - Heavy metals

2 - Trace elements

1- Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA)

داشته باشد. گرچه بعضی از فلزات سنگین برای رشد گیاهان ضروری هستند، ولی فراتر از یک غلظت معین هم برای گیاه و هم برای ریزجانداران خاک سمی می‌باشند. فلزات سنگینی مانند سرب و کادمیم عناصر غیر حیاتی بوده و تجمع آن‌ها در بدن جانداران به ویژه پستانداران باعث بیماری‌های خطرناکی می‌گردد. با این حال، فلزات سنگینی مانند روی برای حیات جانداران ضروری می‌باشند. حدود بحرانی مقدار کل فلزات سنگین خاک برای سرب  $100-400 \text{ mg kg}^{-1}$ ، روی  $70-400 \text{ mg kg}^{-1}$  و کادمیم  $3-8 \text{ mg kg}^{-1}$  می‌باشد (کاباتا و پندیاس، ۱۹۸۴). خاک مخلوطی پیچیده و ناهمگن است، لذا فلزات سنگین با سازوکارهای مختلفی با اجزای آن واکنش می‌دهند. این امر باعث می‌شود که میزان رهاسازی این فلزات از اجزای مختلف خاک با استفاده از کمپلکس‌کننده‌ها نیز متفاوت باشد (لو و یانگ، ۱۹۹۹). هر یک از عوامل کمپلکس‌کننده توانمندی متفاوتی در استخراج شکل‌های مختلف روی، سرب و کادمیم از خاک دارند. EDTA<sup>۱</sup> در استخراج شکل‌های آلی، کربناتی و قابل تبادل فلزات از خاک مؤثر بوده ولی تأثیر کمی در استخراج شکل اکسیدهای آهن و منگنز کاتیون‌های فلزی از خاک دارد (واسی و همکاران، ۲۰۰۱). مطالعات برای استخراج فلزات سنگین از خاک بیشتر در مورد سرب بوده و کمتر مطالعه‌ای در زمینه‌ی استخراج همزمان فلزات سنگین توسط EDTA و دیگر کمپلکس‌کننده‌ها صورت گرفته است (سان و همکاران، ۲۰۰۱). EDTA متداول‌ترین کمپلکس‌کننده‌ای است که برای استخراج فلزات سنگین از آن استفاده می‌شود زیرا این ترکیب به طور طبیعی کمپلکس‌کننده‌ی قوی محسوب می‌شود (تئودوراتوس و همکاران، ۱۹۹۹). اسید سیتریک<sup>۲</sup> کمپلکس‌کننده‌ی ضعیف‌تری در مقایسه با EDTA می‌باشد (گین و همکاران، ۲۰۰۴). با این حال، برخی محققان گزارش کرده‌اند که اسید سیتریک در استخراج شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین از خاک بهتر از EDTA عمل می‌کند (جین و همکاران، ۲۰۰۷).

---

1- Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

2- Citric acid