

رها سازی Zn، Pb و Cd از چند خاک آلوده با استفاده از EDTA به روش پیمانه‌ای

صابر حیدری¹، شاهین اوستان^{2*}، محمدرضا نیشابوری³، عادل ریحانی تبار⁴ و احمد بایبوردی⁵

تاریخ دریافت: 91/09/15 تاریخ پذیرش: 92/03/26

¹ دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

² دانشیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

³ استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

⁴ استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

⁵ عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان آذربایجان شرقی

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: oustan@hotmail.com

چکیده

پی‌آمدهای انباشتگی فلزات سنگین در خاک نگران‌کننده است. یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی این فلزات از خاک استفاده از کی‌لایت‌کننده‌ها و به‌ویژه EDTA است. در این تحقیق سه خاک آلوده به Zn، Pb و Cd با مقدار کل این سه فلز معادل 10/5، 55/8 و 80/6 میلی مول بر کیلوگرم خاک از افق سطحی (0-20cm) خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی زنجان جمع‌آوری گردید. رها سازی این فلزات با $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ به روش‌های پیمانه‌ای تک مرحله‌ای طی 180 دقیقه و نیز اثر غلظت EDTA و نسبت محلول به خاک، تغییرات زمانی رها سازی فلزات و نیز تغییرات pH و غلظت Ca و Fe در عصاره مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت EDTA رها سازی Zn و Pb را خیلی بیشتر از Cd افزایش داد. به علاوه، ترتیب درصدهای رها سازی سه فلز با محلول 0/01 مولار EDTA در سه خاک کاملاً متفاوت بود. pH عصاره‌ها در طی فرایند عصاره‌گیری از 7/2 افزایش یافته و در 8/1 ثابت گردید. همچنین، غلظت Ca در عصاره‌ها به‌طور متوسط بیش از 1000 برابر غلظت Fe بود. به‌طور متوسط 96 درصد از Cd رها سازی شده حتی در زمان‌های کوتاه‌تر از 30 دقیقه رها سازی گردید. این رقم در مورد Zn و Pb به‌طور متوسط 76 درصد بود و مدت زمان رها سازی نیز در مواردی بیشتر از 30 دقیقه به طول کشید. معادلات الیوچ ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک در مقایسه با سایر معادلات برازش بهتری را به داده‌های سینتیکی رها سازی سه فلز نشان دادند. همچنین، نتایج نشان داد که در نسبت‌های کوچک (5:1) و بزرگ (50:1) محلول به خاک به ترتیب Cd و Pb بیشتری از خاک‌های آلوده رها سازی شدند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی‌زدایی، فلزات سنگین، کی‌لایت، نسبت محلول به خاک

Release of Zn, Pb and Cd from Some Contaminated Soils by EDTA Using Batch Method

S Heidari¹, Sh Oustan^{2*}, MR Neyshaboori³, A Reyhanitabar⁴ and A Bybordi⁵

Received: 5 December 2012 Accepted: 16 June 2013

¹Former M.Sc. Student, Soil Sci. Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran

²Assoc. Prof., Soil Sci. Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran

³Prof., Soil Sci. Dept., Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran

⁴Assist. Prof., Soil Sc. Dept, Faculty of Agric., Univ. of Tabriz. Iran

⁵Researcher, Agric. and Natural Resources of East Azerbaijan. Iran

*Corresponding Author Email: oustan@hotmail.com

Abstract

Consequences of heavy metals accumulation in soils are of concern. One way of decontaminating heavy metals from soils is the use of chelating agents, particularly EDTA. In this research, three soils contaminated by Zn, Pb and Cd with total amounts (of these metals) of 10.5, 55.8 and 80.6 mmol kg⁻¹ were collected from the surface layer (0-20 cm) of the lands surrounding a zinc-lead smelting plant in Zanjan province. The release of Zn, Pb and Cd by Na₂H₂EDTA using a one-step batch method for 180 minutes as well as the effects of EDTA concentration, solution/soil ratio, kinetics of release of metals, changes in pH and concentration of Ca and Fe in extracts were investigated. Results showed that increasing concentration of EDTA raised Zn and Pb release much greater than that of Cd. Furthermore, the orders of the release percentages for the three metals were quite different in the three soils. During the release process, pH of the extracts exceeded 7.2 and then fixed at about 8.1. Meanwhile, the average concentration of Ca in extracts became more than 1000 times greater than that of Fe. On average, 96 percent of the extracted Cd was released at less than 30 minutes. This figure was 76 percent for Zn and Pb and the release time were sometimes greater than 30 minutes. Compared to other kinetic models, the kinetic data was best described by simplified Elovich, power function and parabolic diffusion equations. According to the results, release of Cd and Pb from the soils was enhanced by low (5:1) and high (50:1) solution/soil ratios, respectively.

Keywords: Chelate, Decontamination, Heavy metals, Solution/soil ratio

مقدمه
بالمقدّم، سمّیت و تحرک آنها در خاک می‌باشد (سلیم و
آمچر 1996). یکی از روش‌های آلودگی‌زدایی خاک
استفاده از عصاره‌گیرها می‌باشد. کالیته‌کننده‌ها از

پی‌آمدهای انباشتگی فلزات سنگین در محیط
زیست نگران‌کننده است و این به دلیل واکنش‌پذیری

الکترولیت‌ها و سورفکتانت‌ها⁴ اغلب حاکی از برتری یا حداقل برابری بوده است (تندی و همکاران 2004). کارایی EDTA با کاهش pH افزایش می‌یابد. گرچه این افزایش ممکن است با افزایش غلظت یون‌های Ca و Fe (تندی و همکاران 2004) یا جذب مجدد کمپلکس EDTA با فلزات سنگین به سطح ذرات خاک (لیم و همکاران 2004) جبران شود. کارایی EDTA در رهاسازی فلزات سنگین موجود در جزء‌های تبادل‌ی، کربناتی و آلی زیاد و در مورد جزء اکسیدهای آهن و منگنز کم است (درمونت و همکاران 2008). رهاسازی فلزات سنگین از خاک تابع سه عامل اصلی است: ویژگی‌های خاک، ویژگی‌های فلز سنگین و عوامل مربوط به فرایند عصاره‌گیری. ویژگی‌هایی از خاک که نگهداری و تحرک فلزات را تحت اثر قرار می‌دهند شامل pH خاک، بافت، CEC، مواد آلی، فلزات Fe و Ca، مدت زمان آلودگی خاک و حضور سایر آلاینده‌های معدنی در خاک است. عوامل مربوط به فلز سنگین شامل نوع فلز و مقدار آن، توزیع فلز در اجزای خاک و میزان لبایل بودن آن. عوامل مربوط به فرایند عصاره‌گیری شامل روش عصاره‌گیری، نوع و غلظت عصاره‌گیر، pH محلول، حضور الکترولیت‌ها، نسبت محلول به خاک و مدت زمان تماس می‌باشند (زو و همکاران 2009). لو و یانگ (1999) رهاسازی Zn, Pb و Cu را با EDTA بررسی و گزارش کردند که واکنش در کمتر از 30 دقیقه به تعادل رسید. زو و همکاران (2009) نیز زمان کمتر از یک ساعت را برای برقراری تعادل در واکنش رهاسازی Zn, Pb, Cd, Cu و As به‌وسیله EDTA گزارش کردند. سان و همکاران (2001) گزارش کردند که در آزمایش‌های رهاسازی Zn, Pb, Cd و Cu با EDTA به روش پیمانه‌ای⁵، بر خلاف روش ستونی⁶، کارایی رهاسازی هر چهار فلز یکسان بود. علت این گونه بیان شده است

جمله مؤثرترین عصاره‌گیرها بوده و مزایای زیادی از جمله کارایی زیاد، پایداری ترمودینامیکی بالای کمپلکس‌ها، انحلال پذیری بالای کمپلکس‌ها، جذب ناچیز در سطح ذرات خاک و اثر تخریبی کمتر در مقایسه با اسیدها، دارند. با این حال، کی‌لیت‌کننده‌ها به دلیل گرانی و ضرورت بازیافت کمتر در پروژه‌های وسیع آلودگی‌زدایی خاک مورد استفاده قرار می‌گیرند (لیم و همکاران 2005). با این حال، از کی‌لیت‌کننده‌ها برای افزایش تحرک فلزات سنگین در خاکهای آلوده به منظور گیاه‌پالایی تقویت شده¹ یا گیاه‌پالایی به کمک کی‌لیت² استفاده شده است (لیفادزی و کرکهام 2006). اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) متداول‌ترین کمپلکس‌کننده‌ای است که از آن برای رهاسازی فلزات سنگین استفاده می‌شود. این ترکیب کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد. به استثنای Fe، رهاسازی نسبتاً سریع بوده و در عرض چند دقیقه اتفاق می‌افتد. وقتی EDTA در مقادیر مازاد بر کل فلزات سنگین موجود در خاک اضافه می‌شود، مقادیر فلزات معینی که قابل عصاره‌گیری هستند مستقل از pH و نوع خاک بوده و لذا دامنه کاربرد گسترده است. نشان داده شده است که کاربرد EDTA تجمع Pb را در گیاهان انباشتگر³ افزایش می‌دهد. این کمپلکس‌کننده قابل بازیافت از خاک است. EDTA دارای معایبی نیز هست: گرانی، ماهیت غیرانتخابی EDTA در عصاره‌گیری فلزات که باعث رهاسازی فلزات قلیایی حاکی مانند Ca و Mg می‌شود، EDTA به آسانی تجزیه نشده و در خاک باقی می‌ماند، کارایی EDTA در حذف فلزات سنگین خاک به شدت وابسته به منشأ آلودگی و توزیع فلز در بین جزء‌های خاک است (بورنا و همکاران 2001). مقایسه کارایی EDTA با سایر کی‌لیت‌کننده‌ها، اسیدها،

⁴ Surfactant⁵ Batch method⁶ Column method¹ Enhanced phytoremediation² Chelate-assisted phytoremediation³ Accumulators

سنگین بیشتر مورد توجه بوده و در مورد تفاوت‌های الگوی رهاسازی آنها و نیز اثر عوامل مختلف بر آن به ویژه در ایران مطالعات کمتری صورت گرفته است. در این تحقیق سعی شده است اثر مقدار کل فلزات سنگین، غلظت EDTA و نسبت محلول به خاک بر میزان و الگوی رهاسازی فلزات سنگین Zn، Pb و Cd با EDTA با استفاده از روش عصاره‌گیری تک مرحله‌ای پیمانه‌ای¹ مورد بررسی قرار گیرد. لذا، اطلاعات به دست آمده از این تحقیق می‌تواند به درک شیمی واکنش‌های EDTA در خاک‌های آهکی به ویژه در گیاه پالایی‌هایی که در آنها از این کی‌لیت‌کننده به عنوان کمک استفاده می‌شود، مفید باشد.

مواد و روش‌ها

سه نمونه خاک با مقادیر مختلف فلزات سنگین از عمق صفر تا 20 سانتی‌متری خاک باغات اطراف کارخانه تولید شمش سرب و روی ایران از کنسانتره این فلزات واقع در 12 کیلومتری جنوب شرقی شهر زنجان تهیه گردید. واحدهای تولید شمش سرب و شمش روی این کارخانه کی‌لیت‌کننده‌ها به ترتیب از سال‌های 1371 و 1378 آغاز به کار نموده‌اند. این کارخانه خوراک خود را از واحد فرآوری دندی و معدن انگوران (کربنات‌های سرب و روی) دریافت می‌کند. نمونه خاک‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند. pH و EC در عصاره اشباع (ریچاردز 1954)، بافت به روش هیدرومتری (گی و اور 2002)، کربن آلی (OC) به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز 1996)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (جکسون 1960) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش چپمن (1965) تعیین گردید. مقدار کل فلزات سنگین (Zn، Pb و Cd) در خاک‌ها نیز

که در روش ستونی غلظت کمی از EDTA در حجم زیاد و به تدریج با خاک آلوده تماس پیدا می‌کند و لذا رهاسازی فلزات سنگین از همان ترتیب پایداری کمپلکس‌های EDTA با این فلزات پیروی می‌کند، ولی در روش پیمانه‌ای که EDTA در غلظت بیشتر و حجم کمتر به یکباره با خاک آلوده تماس می‌یابد، همه فلزات سنگین با کارایی یکسانی رهاسازی می‌شوند. لذا، روش ستونی علی‌رغم دشواری‌های اجرا به شرایط واقعی نزدیکتر است. زنگ و همکاران (2010) یکی از دلایل کارایی پایین EDTA را آزاد شدن مقادیر زیادی از یون Ca عنوان کردند. منوچهری و همکاران (2006) نیز کارایی EDTA در خاک‌های آهکی را نصف این کارایی در خاک‌های غیرآهکی گزارش نمودند. این محققان بیان کردند که رهاسازی فلزاتی مانند Ca، Mn و Fe تا حد زیادی به کمبود یا زیادی مقدار EDTA مورد استفاده بستگی دارد. ابومیزر و اسمیت (1999) ترتیب $Cd > Pb > Zn > Cr$ را برای کارایی EDTA گزارش کردند. لیم و همکاران (2005) ترتیب $Pb \sim Cd > Ni$ را گزارش نمودند. آندرید و همکاران (2007) مشاهده کردند که در مقادیر یکسان EDTA کارایی آن با غلیظتر شدن محلول افزایش یافت. زو و همکاران (2009) دریافته‌اند که رهاسازی فلزات سنگین با ثابت بودن غلظت EDTA و افزایش نسبت محلول به خاک افزایش یافت. کیم و همکاران (2003) مشاهده کردند که رهاسازی Pb مستقل از نسبت محلول به خاک است. گزارش‌های نشان می‌دهد که رهاسازی اکثر فلزات سنگین با کاهش pH افزایش می‌یابد. علت این امر افزایش بار مثبت سطوح ذرات و افزایش تمایل به واجذب فلزات سنگین است (زو و همکاران 2009). با این حال، گزارش شده است که رهاسازی Pb مستقل از pH است (پیترز و شم 1992).

بیشتر مطالعات رهاسازی فلزات سنگین از خاک به دلیل سادگی اجرا، با روش عصاره‌گیری پیمانه‌ای انجام یافته است. در این بررسی‌ها مقدار خروج فلزات

¹ Single-step batch extraction

بررسی تغییرات زمانی رهاسازی فلزات سنگین با EDTA در سه نمونه خاک انجام پذیرفت. بدین منظور مقدار 2 گرم خاک در لوله‌های سانتریفیوژ 50 میلی-لیتری ریخته شد و با توجه به نتایج آزمایش بررسی تاثیر غلظت EDTA بر رهاسازی فلزات به آنها 20 میلی‌لیتر محلول 0/01 مولار EDTA افزوده شد. لوله‌ها برای مدت زمان‌های 5، 10، 15، 20، 30، 40، 50، 60، 120 و 180 دقیقه در 120 رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شد و به مدت پنج دقیقه در 3000 دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس pH، غلظت فلزات سنگین Zn، Pb، Cd و Fe و نیز Ca در محلول زلال رویی با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقادیر pH، درصد فلزات سنگین (Zn، Pb و Cd) رهاسازی شده و غلظت‌های Fe و Ca در مقابل زمان ترسیم گردید. بررسی اثر نسبت محلول به خاک بر رهاسازی فلزات سنگین با EDTA در خاک شماره 1 انجام شد. بدین منظور نسبت‌های محلول به خاک (5/0 گرم خاک و 25 میلی‌لیتر محلول) و (5/0 گرم خاک و 25 میلی‌لیتر محلول) تهیه و بقیه مراحل مطابق آزمایش تغییرات زمانی انجام شد. با این تفاوت که لوله‌ها به مدت 5، 15، 30، 60، 120 و 180 دقیقه تکان داده شدند. لازم به ذکر است با توجه به آهکی بودن خاک‌ها هیچ گونه تنظیم pH در آزمایش‌ها انجام نپذیرفت (تندی و همکاران 2004). کلیه آزمایش‌ها در دو تکرار انجام شد و برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده گردید.

نتایج و بحث

خاک‌ها

جدول 1 مقدار کل Zn، Pb و Cd را در سه خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. به طوری که ملاحظه می‌شود مقدار کل Zn، Pb و Cd در این خاک‌ها بسیار بیشتر از میانگین مقدار کل این فلزات در خاک‌ها (به ترتیب 50، 25 و 0/5 میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود. مقدار

با استفاده از روش هضم توسط اسید نیتریک 4 مولار (اسپوزیتو و همکاران 1982) تعیین شد. به علاوه، جزءبندی¹ Zn، Pb و Cd در خاک‌ها نیز به روش اسپوزیتو و همکاران (1982) انجام گردید و درصد جزءهای های تبدالی، جذب شده، آلی، کربناتی و باقیمانده این سه فلز در سه خاک تعیین شد. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل 6300 انجام گردید. گرچه روش جزءبندی اسپوزیتو و همکاران (1982) برای خاک‌های آلوده شده با لجن فاضلاب² ارائه شده است ولی این روش توسط برخی محققان (ایدینلپ و مرینوا 2003، گاسر و همکاران 1996، ژاپونی 1985، کشاورز و همکاران 2006، پیچتل و پیچتل 1997، پیچتل و همکاران 2001، پیرزنسکی و شواب 1993) به دلیل مشابهت جزءهای مورد عصاره‌گیری در روش‌های مختلف برای جزءبندی خاک‌هایی که منشاء آلودگی متفاوتی دارند نیز استفاده شده است. در این تحقیق روش عصاره‌گیری پیمان‌های تک مرحله‌ای فلزات سنگین Zn، Pb و Cd با استفاده از Na₂H₂EDTA (به اختصار EDTA) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی اثر غلظت EDTA بر رهاسازی فلزات سنگین در دو خاک 2 و 3 (به ترتیب با مقادیر کم و زیاد فلزات سنگین) انجام شد. بدین منظور غلظت‌های 0/001، 0/005، 0/01، 0/05 و 0/1 مولار EDTA تهیه گردید. مقدار 2 گرم خاک در لوله‌های سانتریفیوژ 50 میلی-لیتری ریخته شد و به آن 20 میلی‌لیتر محلول EDTA با غلظت‌های فوق افزوده شد. سپس به مدت 25 دقیقه در 120 رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شد و بعد از آن به مدت 5 دقیقه در 3000 دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. محلول رویی از کاغذ صافی واتمن 42 عبور داده شد و اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین Zn، Pb و Cd با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل 6300 انجام شد.

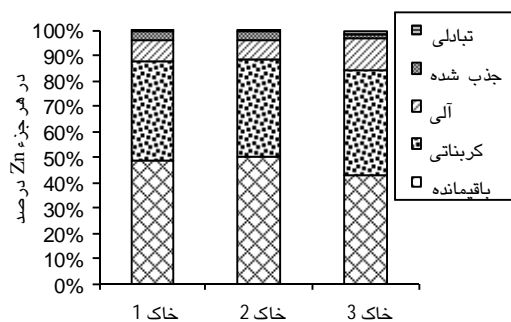
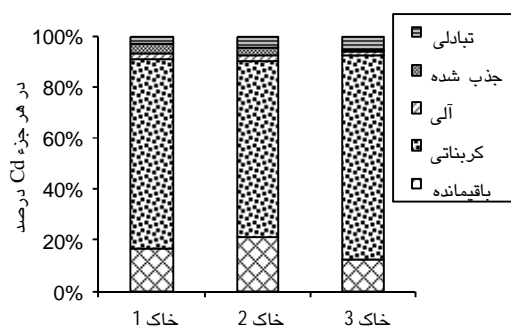
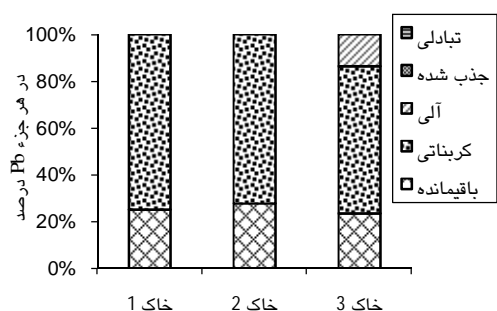
¹ Fractionation

² Sewage sludge

جدول 2- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

شماره خاک	pH عصاره اشباع	EC عصاره اشباع (dS m ⁻¹)	بافت
1	8	2/1	لوم رس شنی
2	8	0/9	لوم رسی
3	7/6	5	لوم رس شنی

شماره خاک	درصد رس	OC (%)	CCE (%)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)
1	30	2	11/1	22
2	34	1/7	14	24
3	23	0/3	10/9	15



شکل 1- درصد فلزات سنگین Zn، Pb و Cd در جزءهای سه خاک.

کل Zn این خاک‌ها حتی بیشتر از دامنه گزارش شده برای خاک‌های مجاور صنایع نوب Zn (1112 mg kg^{-1}) -443) بود. دامنه مقدار کل Cd برای خاک‌های مجاور صنایع نوب Zn و Pb برابر $1781-270 \text{ mg kg}^{-1}$ گزارش شده است (کیتا-پندیاس و ماخرجی 2007). دامنه مزبور برای صنایع نوب Pb بسیار متغیر بوده و حتی مقدار کل Pb برابر $110000 \text{ mg kg}^{-1}$ نیز گزارش شده است (چو 2011). حداکثر مقدار کل Zn، Pb و Cd برای خاک‌های مجاور یک کارخانه نوب Zn و Pb در شمال فرانسه به ترتیب 1050، 1390 و 20 میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (آیوسک و همکاران 2004). در حالی که ونیک و همکاران (2005) میانگین مقدار کل این فلزات در خاک‌های مجاور صنایع نوب Pb کشورهای مختلف را به ترتیب 20000، 30000 و 90 میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کرده اند. مجموع مقدار کل این سه فلز سنگین در خاک‌های 1، 2 و 3 به ترتیب 55/8، 10/5 و 80/6 میلی مول بر کیلوگرم خاک می-باشد.

جدول 1- مقدار کل فلزات سنگین Zn، Pb و Cd در خاکهای مورد مطالعه.

شماره خاک	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)
1	3420	371	191
2	600	83	103
3	4859	1080	128

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سه خاک مورد مطالعه نیز در جدول 2 ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود سه خاک مورد مطالعه در این تحقیق نسبتاً ریز بافت و آهکی می‌باشند. به علاوه صرف نظر از خاک شور شماره 3، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است.

اثر غلظت EDTA بر رهاسازی فلزات سنگین

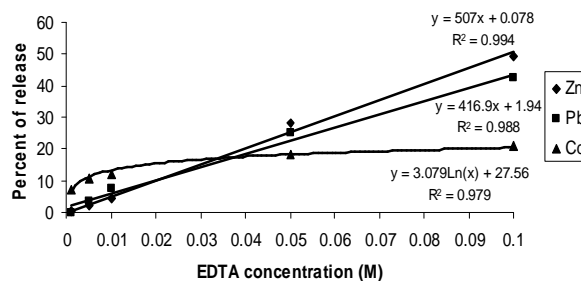
اثر غلظت EDTA بر مقادیر درصد رهاسازی فلزات سنگین دو خاک 2 و 3 به ترتیب در شکل های 2 و 3 نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می شود، افزایش غلظت EDTA بیشترین اثر را بر رهاسازی Zn و Pb داشته و اثر کمی بر رهاسازی Cd داشت. به علاوه، در مورد Zn و Pb و در خاک شماره 2 (با مقدار کم فلزات سنگین) افزایش درصد رهاسازی فلزات سنگین با افزایش غلظت EDTA خطی بود که توسط پاپاسیوپی و همکاران (1999) نیز گزارش شده است. در حالی که در مورد همین فلزات و در خاک شماره 3 (با مقدار زیاد فلزات سنگین) این افزایش الگوی لگاریتمی داشت که توسط زو و همکاران (2009) نیز گزارش شده است. در مورد Cd قضیه برعکس بود، به طوری که الگوی افزایش درصد رهاسازی با افزایش غلظت EDTA در خاک های 2 و 3 به ترتیب لگاریتمی و خطی بود. به طور کلی چنین استنباط گردید که در عصاره گیری تک مرحله ای پیمانهای کارایی EDTA برای حذف Cd از خاک حتی با افزایش غلظت این کی لیت کننده نیز افزایش قابل ملاحظه ای پیدا نمی کند. علت را می توان به تفاوت ثابت پایداری کمپلکس های EDTA با Zn, Pb و Cd و نیز تفاوت مقدار کل سه فلز سنگین در خاکها نسبت داد. EDTA کمپلکس های پایدارتری را با Pb ($\log K_f = 19$) در مقایسه با Zn ($\log K_f = 17/5$) و Cd ($\log K_f = 17/4$) تشکیل می دهد (سان و همکاران 2001). از طرف دیگر، غلظت Zn در خاکها بسیار بیشتر از Cd است. لذا، با توجه به رقابت بین سه فلز برای کمپلکس شدن، افزایش غلظت EDTA به نفع Pb و Zn بوده و در نتیجه Cd کمتر رهاسازی می شود.

تغییرات زمانی رهاسازی فلزات سنگین با EDTA

ترسیم مقادیر درصد رهاسازی فلزات Zn, Pb و Cd با محلول 0/01 مولار EDTA در مقابل زمان در سه خاک در شکل 4 ارائه شده است. جدول 3 نیز درصد رهاسازی این فلزات را طی یک مرحله عصاره گیری پس

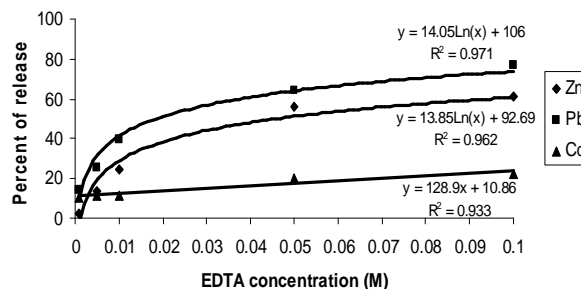
نتایج جزءبندی Zn, Pb و Cd در سه خاک در شکل 1 ارائه شده است. به طوری که ملاحظه می شود ترتیب جزءهای Zn در هر سه خاک به صورت: تبدالی > جذب شده > آلی > کربناتی > باقیمانده بود. ترتیب جزءهای Pb برای خاک های 1 و 2 به صورت: باقیمانده > کربناتی و برای خاک 3 به صورت: آلی > باقیمانده > کربناتی بود. میزان جزءهای تبدالی، جذب شده و آلی برای خاک های 1 و 2 و میزان جزءهای تبدالی و جذب شده Pb برای خاک 3 در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی نبود. ترتیب جزءهای Cd برای هر سه خاک به صورت تبدالی > جذب شده > آلی > باقیمانده > کربناتی بود. همان طور که در مواد و روش ها خاطر نشان گردید نتایج جزءبندی فلزات سنگین خاکها مطلق نبوده و ممکن است بسته به روش انتخاب شده نتایج متفاوتی به دست آید.

Soil 2

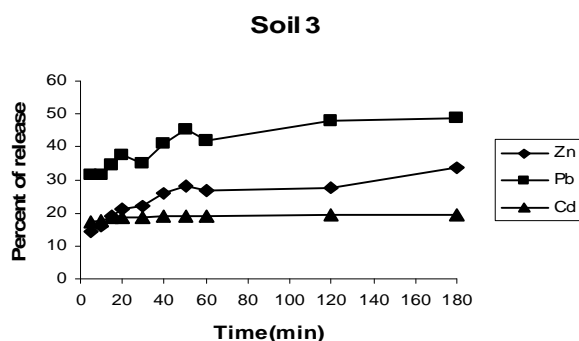
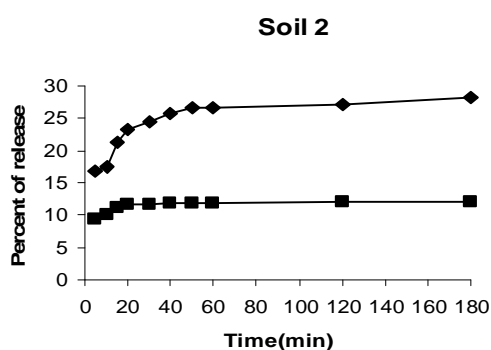


شکل 2- تغییرات درصد رهاسازی فلزات Zn, Pb و Cd با غلظت EDTA در خاک 2.

Soil 3



شکل 3- تغییرات درصد رهاسازی فلزات Zn, Pb و Cd با غلظت EDTA در خاک 3.



شکل 4- ترسیم مقادیر درصد رهاسازی فلزات Zn, Pb و Cd با محلول 0/01 مولار EDTA در مقابل زمان در سه خاک.

با توجه به جدول 1 و قسمت مواد و روش‌ها مشخص می‌شود که مقدار EDTA اضافه شده به خاک‌ها (100 mmol kg^{-1}) بیشتر از مجموع مقدار کل سه فلز سنگین Zn, Pb و Cd در خاک‌ها بوده است. لذا، ترتیب‌های مذکور در شرایط عدم محدودیت مقدار EDTA به دست آمده‌اند.

تغییرات pH عصاره‌ها با زمان در شکل 5 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود به دلیل آهکی بودن خاک‌ها، عصاره‌گیری در pH های قلیایی انجام شده است. به علاوه، pH با گذشت زمان از 7/2 افزایش یافته و در حد معینی (تقریباً $\text{pH} = 8/1$) ثابت گردید. با توجه به اینکه pH محلول 0/01 مولار EDTA برابر 4/6 بود، علت این امر را می‌توان مصرف پروتون برای انحلال مواد آهکی و نیز اکسیدهای آهن و منگنز خاک‌ها دانست (زنگ و همکاران 2010). به طوری که ملاحظه می‌شود، میزان Pb رهاسازی شده در زمان‌های

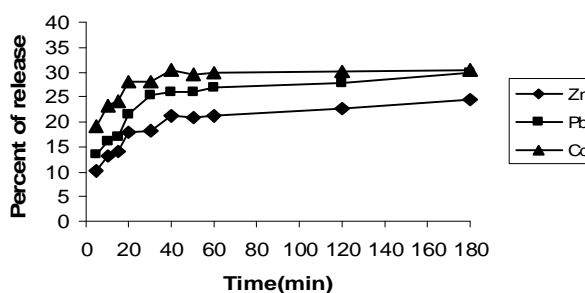
از 180 دقیقه نشان می‌دهد. مقادیر Pb رهاسازی شده از خاک شماره 2 در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی نبود.

جدول 3- درصد رهاسازی فلزات Zn, Pb و Cd طی یک مرحله عصاره‌گیری پس از 180 دقیقه در سه خاک.

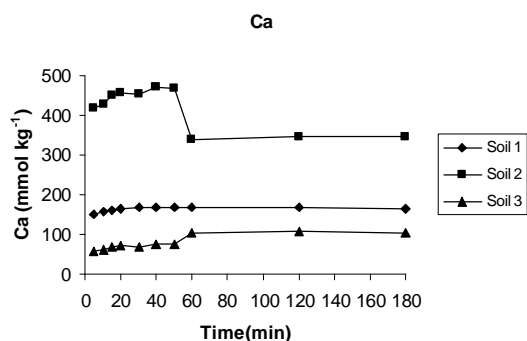
شماره خاک	Zn	Pb	Cd
1	24	30	30
2	28	-	12
3	34	49	20

به طوری که از جدول‌های 1 و 3 برمی‌آید، با افزایش کل میزان فلزات سنگین خاک، درصد بیشتری از آن توسط EDTA رهاسازی شده است. به علاوه، ترتیب درصد رهاسازی فلزات در سه خاک متفاوت و به صورت (خاک 1): $\text{Cd} \sim \text{Pb} > \text{Zn}$ ، (خاک 2): $\text{Zn} > \text{Cd}$ و (خاک 3): $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ بود. به طوری که ملاحظه می‌شود صرف نظر از خاک 2 کارایی EDTA برای رهاسازی Pb بیشتر از Zn بود که توسط سایر محققان نیز گزارش شده است (ابومیزر و اسمیت 1999). با این حال، کارایی EDTA برای رهاسازی Cd در خاک 1 بیشتر از Zn و در خاک‌های 2 و 3 کمتر از آن بود.

Soil 1



دانست. به طوری که ملاحظه می شود غلظت Ca در عصاره خاک 2 بعد از یک ساعت کاهش یافته است که آن را می توان به رسوب مجدد کربنات کلسیم با توجه به افزایش pH و بالا بودن غلظت Ca نسبت داد. نتیجه و تفسیر مشابهی توسط پالمه و مکازی (2007) گزارش شده است.

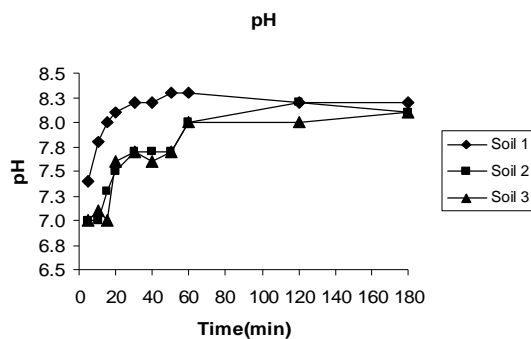


شکل 6- تغییرات غلظت Ca عصاره ها در سه خاک.

تغییرات غلظت Fe در عصاره های سه خاک در شکل 7 نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود غلظت Fe بسیار کم و حدود یک هزارم غلظت کلسیم است. هر چند ثابت پایداری کمپلکس EDTA با Fe بزرگ است، ولی با توجه به مقادیر بالای pH تصور نمی شود که رقابت جدی را برای رها سازی فلزات سنگین خاکها به وجود آورده باشد.

شکل 4 نشان می دهد که فرایند رها سازی در دو مرحله انجام گرفته است. مرحله اول تقریباً 30 دقیقه اول رها سازی است و مرحله دوم بعد از آن آغاز می شود. جدول 4 نسبت مقدار فلز رها سازی شده در 30 دقیقه به مقدار آن در 180 دقیقه را برای فلزات سنگین Zn, Pb و Cd نشان می دهد. به طوری که ملاحظه می شود به طور متوسط 96 درصد از Cd عصاره گیری شده حتی در زمان های کوتاهتر از 30 دقیقه رها سازی شد. این رقم در مورد Zn و Pb به طور متوسط 76 درصد بود و مدت زمان رها سازی نیز در مواردی بیشتر از 30 دقیقه به طول انجامید.

30 و 60 دقیقه کاهش یافته است، این امر را می توان با توجه به افزایش pH در زمان های یاد شده (شکل 5) به رسوب کربنات سرب نسبت داد که توسط پالمه و مکازی (2007) نیز گزارش شده است.



شکل 5- تغییرات pH عصاره ها در سه خاک.

همان طور که در بالا ذکر شد کارایی رها سازی Cd فقط در خاک 1 بیشتر از Zn بود. علت را می توان به بالاتر بودن pH عصاره گیری در این خاک در مقایسه با دو خاک دیگر نسبت داد. به این ترتیب که در هر سه خاک درصد بیشتری از Cd در مقایسه با دو فلز دیگر در جزء تبادلی قرار دارد (شکل 1). از آنجایی که عصاره گیری این جزء در مقایسه با اجزای دیگر سهل تر بوده و نیاز کمتری به کاهش pH دارد، لذا در خاک 1، درصد بیشتری از Cd در مقایسه با Zn رها سازی شده است. به عبارت دیگر، کاهش pH در خاک های 2 و 3 می تواند باعث رها سازی مقادیر زیادی Zn از جزء کربناتی گردد. شکل 6 تغییرات غلظت Ca عصاره ها را نشان می دهد. به طوری که ملاحظه می شود، غلظت Ca در عصاره خاک 2 بیش از دو خاک دیگر بود. به علاوه، غلظت Ca در عصاره این خاک بیش از چهار برابر EDTA اضافه شده به خاک می باشد. گرچه ثابت پایداری کمپلکس EDTA با Ca کوچکتر از ثابت پایداری EDTA با فلزات سنگین است ولی غلظت زیاد Ca می تواند از کارایی رها سازی فلزات سنگین بکاهد. این موضوع را می توان دلیلی برای کاهش درصد رها سازی فلزات سنگین با کاهش مقدار آنها در خاک های آهکی

جدول 4- نسبت مقدار فلز رهاسازی شده در 30 دقیقه به مقدار آن در 180 دقیقه در سه خاک.

شماره خاک	Zn	Pb	Cd
1	0/75	0/83	0/93
2	0/86	-	1
3	0/65	0/71	0/95

برازش معادلات سینتیکی به داده‌ها

معادلات سینتیکی مرتبه صفر²، مرتبه اول³، مرتبه دوم⁴، تابع توانی⁵، الویچ ساده شده⁶ و پخشیدگی پارابولیک⁷ به داده‌های رهاسازی فلزات سنگین با EDTA برازش داده شدند. معادلات مرتبه صفر، مرتبه اول و مرتبه دوم به دلیل ضریب تبیین (r^2) پایین و خطای معیار تخمین (SE) بالا (با میانگین r^2 و SE به ترتیب 0/815 و 0/994 برای Zn، 0/805 و 0/091 برای Pb و 0/677 و 0/018 برای Cd) قادر به توصیف مطلوب رهاسازی Zn، Pb و Cd با EDTA نبودند. برعکس معادلات الویچ ساده شده، تابع توانی و پخشیدگی پارابولیک (با میانگین r^2 و SE به ترتیب 0/949 و 0/481 برای Zn، 0/867 و 0/077 برای Pb و 0/872 و 0/011 برای Cd) برازش خوبی را به داده‌ها نشان دادند.

جدول 5- مقادیر ضرایب α و $1/\beta$ برای رهاسازی Zn، Pb و Cd در سه نمونه خاک مورد مطالعه.

شماره خاک	ضرایب معادله	Zn	Pb	Cd
1	α	3/927	0/1767	1/320
2	(mmol kg^{-1})	2/943	16/166	16/4

² Zero order

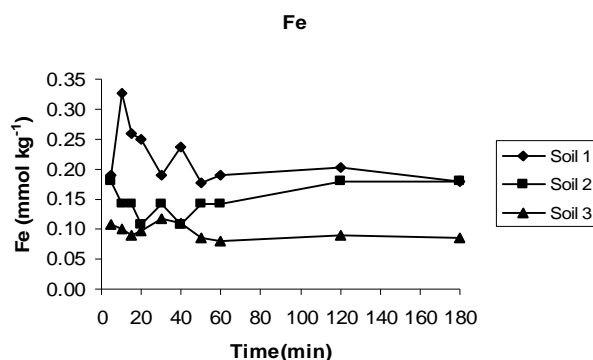
³ First order

⁴ Second order

⁵ Power function

⁶ Simplified Elovich

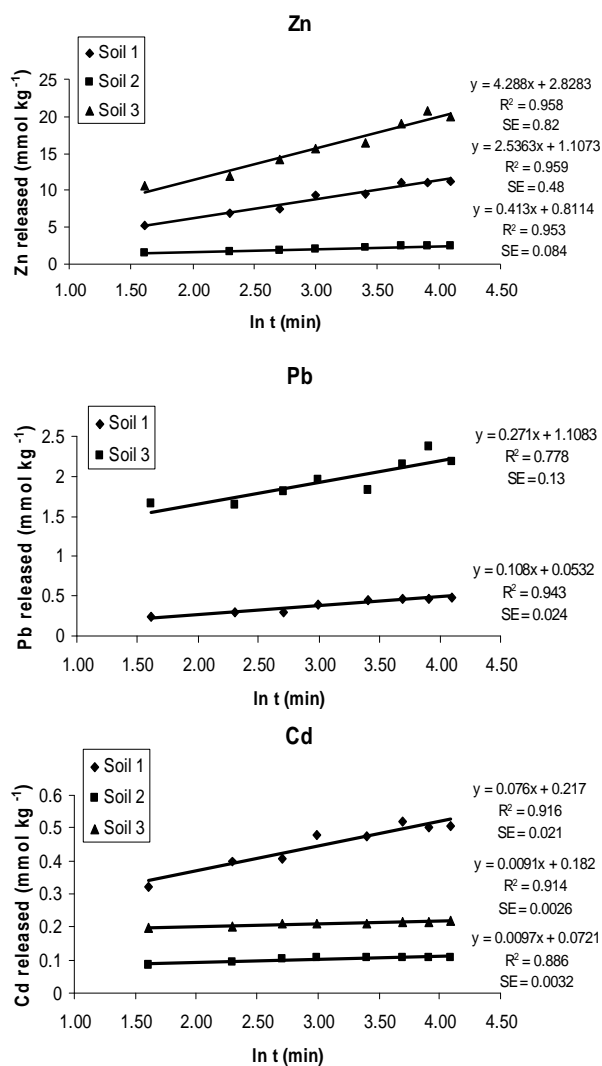
⁷ Parabolic diffusion



شکل 7- تغییرات غلظت Fe عصاره‌ها در سه خاک.

همان طور که انتظار می‌رفت نتایج نشان داد که هرچه مقدار کل فلزات Zn و Pb خاک بیشتر بود درصد کمتری از آن در 30 دقیقه اول رهاسازی گردید. یو و همکاران (1994) نیز نشان دادند که در طی 24 ساعت عصاره‌گیری با EDTA، بیش از 70 درصد فلزات سنگین قابل عصاره‌گیری خاک در 30 دقیقه اول رهاسازی شدند. مرحله اول موجب رهاسازی فلزات سنگین از بخش‌های قابل تبادل و جذب سطحی شده می‌گردد در حالی که مرحله دوم موجب رهاسازی این فلزات از بخش‌های کم محلول‌تر و یا با دسترسی کمتر مانند اکسیدها می‌گردد (جین و همکاران 2007). آنچه در مراحل اول و دوم عصاره‌گیری می‌شود به ترتیب لبایل و به کندی لبایل نامیده شده‌اند. همچنین آنچه از بابت فراهمی زیستی¹ حائز اهمیت است، بخش لبایل می‌باشد (سلیم و اسپارکس 2001). می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار کل فلزات Zn و Pb خاک بخش لبایل آن کاهش می‌یابد. به علاوه، سلیم و اسپارکس (2001) نیز گزارش کردند که بخش لبایل Cd در خاک بیشتر از بخش لبایل Zn بود.

¹ Bioavailability



شکل 8- برازش معادله الویچ ساده شده به داده‌های رهاسازی Zn, Pb و Cd با EDTA.

اثر نسبت محلول به خاک بر عصاره‌گیری فلزات سنگین با EDTA

بررسی اثر دو نسبت محلول به خاک 5:1 و 50:1 در خاک شماره 1 انجام شد. همان طور که در شکل 9 نشان داده شده است، درصد رهاسازی Zn, Pb و Cd در نسبت محلول به خاک 5:1 (50 میلی مول EDTA بر کیلوگرم خاک) به ترتیب 30، 33 و 33 درصد و در نسبت محلول به خاک 50:1 (500 میلی مول EDTA بر کیلوگرم خاک) به ترتیب 51، 61 و 45 درصد بود. به طوری که ملاحظه می‌شود با ده برابر شدن مقدار

$4/415 \times 10^6$	-	8/299		3
0/076	0/108	2/538		1
$9/7 \times 10^{-3}$	0/271	0/413	$1/\beta$ ($\text{mmol kg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	2
$9/1 \times 10^{-3}$	-	4/292		3

شکل 8 برازش معادله الویچ ساده شده ($1/\beta$) +
 $[q = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) \ln t]$ را که قدری بهتر از دو معادله دیگر به داده‌ها برازش یافت را نشان می‌دهد. جدول 5 مقادیر ضرایب α و $1/\beta$ این معادله را برای رهاسازی Zn, Pb و Cd در سه نمونه خاک آلوده نشان می‌دهد. آهنگ رهاسازی اولیه¹ برحسب $\text{mmol kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ و $1/\beta$ ثابت رهاسازی² برحسب mmol kg^{-1} است. بین ثابت رهاسازی و مقدار کل فلزات سنگین خاک‌ها یک همبستگی مثبت قوی ($r = 0/996^*$) مشاهده می‌شود که حاکی از ارتباط مستقیم این ثابت با منبع تامین رهاسازنده است. با توجه به اینکه این قبیل معادلات اصولاً برای توصیف سینتیک رهاسازی از تک مکان در سیستم‌های هموژن به کار برده می‌شوند، لذا به نظر می‌رسد که در سیستم هتروژنی مانند خاک معادله به دست آمده توصیف کلی از سینتیک رهاسازی از چند مکان خواهد بود. همچنین، مقدار زیاد آهنگ رهاسازی اولیه برای Cd علیرغم مقدار کم آن در خاک‌ها به دلیل وجود مقدار قابل ملاحظه‌ای از این فلز در جزء تبادلپذیری (شکل 1) که با سرعت بالایی رهاسازی می‌شود.

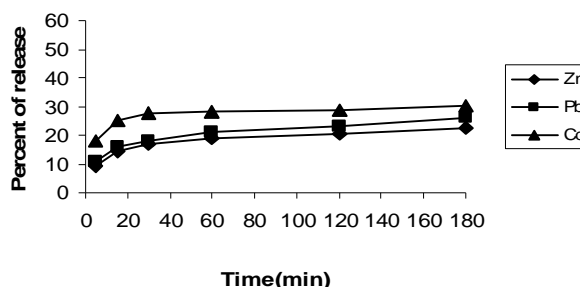
¹ Initial release rate

² Release constant

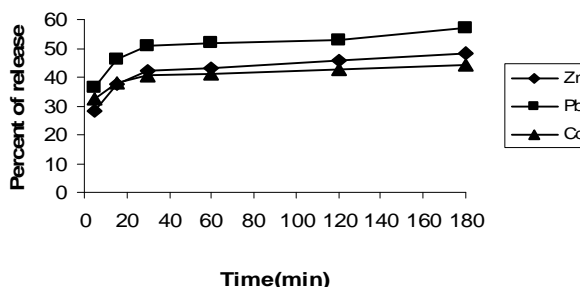
یک نسبت محلول به خاک بزرگ بسیار کارتر از غلظت بالا در یک نسبت محلول به خاک کوچک عمل کرد. شکل‌های 10 و 11 به ترتیب تغییرات pH و غلظت Ca عصاره‌ها را با زمان نشان می‌دهند. به طوری که ملاحظه می‌شود از دیگر علل درصد رهاسازی کمتر فلزات سنگین در نسبت محلول به خاک 5:1 در مقایسه با 50:1، pH بزرگتر و غلظت بیشتر Ca است. به علاوه، به نظر می‌رسد که pH و غلظت Ca در نسبت محلول به خاک 5:1 دارای ثبات بیشتری در مقایسه با نسبت محلول به خاک 50:1 بود. شکل 12 تغییرات غلظت Fe عصاره‌ها با زمان را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که این تغییرات در نسبت محلول به خاک 5:1 ابتدا کاهشی و سپس افزایشی بوده در حالی که در نسبت محلول به خاک 50:1 ابتدا افزایشی و سپس کاهشی بود. به نظر می‌رسد علت کاهش غلظت Fe در نسبت محلول به خاک 5:1 باز جذب¹ باشد. ترتیب رهاسازی Zn، Pb و Cd در نسبت محلول به خاک 5:1 به صورت Cd>Pb>Zn بود در حالی که این ترتیب در نسبت محلول به خاک 50:1 به صورت Pb>Zn>Cd به دست آمد. با توجه به جدول 1 مشخص می‌شود که نتایج نسبت‌های محلول به خاک 5:1 و 50:1 به ترتیب در شرایط محدودیت مقدار EDTA و عدم محدودیت مقدار EDTA به دست آمده‌اند. لذا، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این آزمایش محدودیت مقدار EDTA باعث رهاسازی بیشتر Cd در مقایسه با Pb و Zn شد. علت را می‌توان حضور Cd در جزءهای به سهولت قابل عصاره‌گیری (به ویژه جزء تبادل) دانست که در مواقع محدودیت مقدار EDTA به سهولت کمپلکس می‌شود.

EDTA اضافه شده، 20 درصد به درصد رهاسازی افزوده می‌شود. نتایج مشابهی توسط زو و همکاران (2009) گزارش شده است با این تفاوت که محققان مذکور برای افزایش این نسبت صورت کسر (یعنی محلول) را افزایش داده و مخرج کسر (یعنی خاک) را ثابت نگهداشته‌اند. به هر حال، در هر دو روش مقدار EDTA اضافه شده به خاک بر حسب میلی مول بر کیلوگرم با افزایش نسبت محلول به خاک افزایش می‌یابد.

5:1 solution/soil ratio



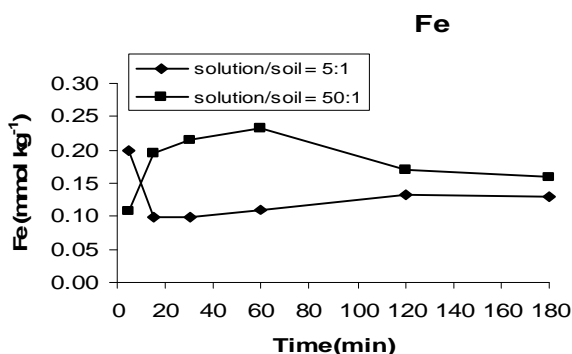
50:1 solution/soil ratio



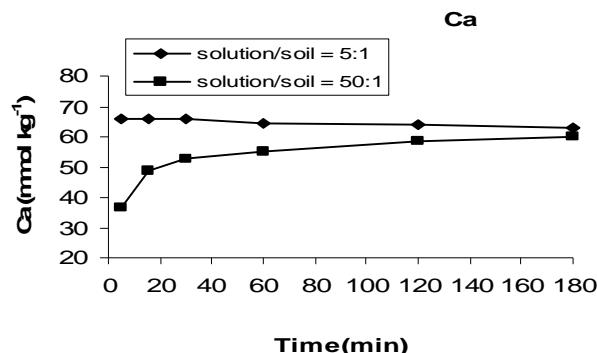
شکل 9- تغییرات زمانی درصد رهاسازی فلزات سنگین با EDTA 0/01 مولار در نسبت محلول به خاک 5:1 و 50:1 در خاک شماره 1.

یکی از اشکالات روش مورد استفاده محققان مزبور تغییر ژئومتری در آمیختن با تغییر نسبت محلول به خاک است. گرچه، در روش مورد استفاده در تحقیق حاضر و به ویژه در نسبت‌های خیلی کوچک محلول به خاک نیز افزایش ویسکوزیته باعث تغییر شرایط واکنش می‌شود. با این حال، هر دو تحقیق نتایج مشابهی را گزارش کردند. زو و همکاران (2009) گزارش کردند که در یک مقدار ثابت EDTA، استفاده از غلظت پایین در

¹ Reabsorption



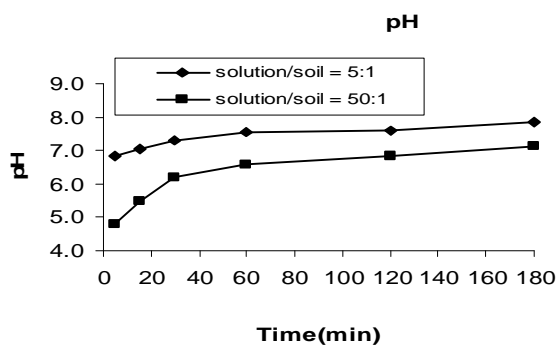
شکل 12- تغییرات زمانی غلظت Fe عصاره‌ها در دو نسبت محلول به خاک 5:1 و 50:1 در خاک شماره 1.



شکل 10- تغییرات زمانی غلظت Ca عصاره‌ها در دو نسبت محلول به خاک 5:1 و 50:1 در خاک شماره 1.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که افزایش غلظت EDTA تاثیر کمی بر افزایش رهاسازی Cd (برخلاف Zn و Pb) داشت. با توجه به رهاسازی رقابتی عوامل کی‌لیت‌کننده در خاک‌هایی که آلوده به چند فلز سنگین می‌باشند، نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که نمی‌توان EDTA را به عنوان یک کی‌لیت‌کننده کارا برای یک فلز سنگین معین معرفی کرد. این امر به‌ویژه در خاک‌های آهکی که عمل عصاره‌گیری فلزات سنگین در حضور غلظت بالا و در ضمن متفاوتی از یون Ca انجام می‌شود، صادق است. از طرف دیگر، با توجه به نتایج به دست آمده حتی تغییر نسبت محلول به خاک مورد استفاده در آزمایش باعث تغییر ترتیب رهاسازی فلزات سنگین از خاک می‌شود.



شکل 11- تغییرات زمانی pH عصاره‌ها در دو نسبت محلول به خاک 5:1 و 50:1 در خاک شماره 1.

منابع مورد استفاده

- Abumaizar RJ, and Smith EH, 1999. Heavy metal contaminants removal by soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 70: 71-86.
- Andrade MD, Prasher SO and Hendershot WH, 2007. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils. *Environmental Pollution* 147: 781-790.
- Aydinalp C and Marinova S, 2003. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 12: 629-633.
- 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. *Environmental Pollution* 113: 79-85.
- Chapman HD, 1965. Cation exchange capacity. Pp.891-901. In: Black, CA, (ed). *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society Agronomy, Madison, WI.
- Chu, TTH, 2001. Survey on heavy metals contaminated soils in Thai Nguyen and Hung Yen provinces in Northern Vietnam. *Journal of Vietnamese Environment* 1: 34-39.

- 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. *Journal of Hazardous Materials* 152: 1-31.
- Gasser UG, Walker WJ, Dahlgren A, Borch RS and Burau RG, 1996. Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. *Environmental Science and Technology* 30: 761-769.
- Gee GW and Or D, 2002. Particle size analysis. Pp. 255-293. In: Dane JH and Topp GC, (eds). *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods*. Soil Science Society of America Book Ser. 5. SSSA and ASA, Madison, Wis.
- Ivask A, François M, Kahru A, Dubourguier HC, Virta M and Douay F, 2004. Recombinant luminescent bacterial sensors for the measurement of bioavailability of cadmium and lead in soils polluted by metal smelters. *Chemosphere* 55: 147-56.
- Jackson ML, 1960. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ, USA.
- Jean L, Bordas F and Bollinger JC, 2007. Chromium and nickel mobilization from a contaminated soil using chelants. *Environmental Pollution* 147: 729-736.
- Jopony M, 1985. Chemical forms of Cu, Zn, Ni and Co in soil and sediment of Ranau, Sabah. *Pertanika* 8: 411-415.
- Kabata-Pendias A and Mukherjee AB, 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Keshavarz P, Malakouti MJ, N. Karimian N and Fotovat A, 2006. The effects of salinity on extractability and chemical fractions of zinc in selected calcareous soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology* 8:181-190.
- Kim C, Lee Y and Ong SK, 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere* 51: 845-853.
- Lim TT, Tay JH and Wang JY, 2004. Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. *Journal of Environmental Engineering* 130: 59-66.
- Lim TT, Chui PC and Ghoh KH, 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere* 58:1031-1040.
- Liphadzi S and Kirkham MB, 2006. Heavy metal displacement in EDTA-assisted phytoremediation of biosolids soil. *Water Science and Technology* 54: 147-53.
- Lo IMC and Yang XY, 1999. EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air and Soil Pollution* 109:219-236.
- Manouchehri N, Besancon S, and Bermond A, 2006. Major and trace metal extraction from soil by EDTA: Equilibrium and kinetic studies. *Analytica Chimica Acta* 559:105-112.
- Nelson DW and Sommers LE, 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Pp. 961-1010. In: D.L. Sparks (ed). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America Book Ser. 5. SSSA and ASA, Madison, Wis.
- Palma LD and Mecozzi R, 2007. Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 147: 768-775.
- Papassiopi N, Tambouris S and Kontopoulos A, 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water, Air and Soil Pollution* 109: 1-15.
- Peters R W, and Shem L, 1992. Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil. Pp. 70-84 *Environmental Remediation, A.C.S. Symposium* 509, Atlanta, Georgia.
- Pichtel J and Pichtel TM, 1997. Comparison of solvents for ex situ removal of chromium and lead from contaminated soil. *Environmental Engineering Science* 14: 97-104.
- Pichtel J, Vine B, Kuula-Väisänen P and Niskanen P, 2001. Lead extraction from soils as affected by lead chemical and mineral forms. *Environmental Engineering Science* 18: 91-98.
- Pierzynski GM and Schwab AP, 1993. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *Journal of Environmental Quality* 22:247-254.
- Richards LA 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Agricultural Handbook No. 60, US Department of Agriculture, Washington DC.
- Selim HM and Amacher MC, 1996. *Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Selim HM and Sparks DL, 2001. *Heavy Metals Release in Soils*. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, USA.
- Sposito G, Lund LJ and Chang AC, 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 Science Society of America Journal* 46: 260-264.
- Sun B, Zhao FJ, Lombi E and MacGrath SP, 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, 113: 111-120.
- Tandy S, Bossart K, Mueller R, Ritschel J, Hauser L, Schulin R and Nowack B, 2004. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science and Technology*, 38: 937-944.
- Yu J and Klarup D, 1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetic acid. *Water, Air and Soil Pollution* 75: 205-235.
- Vaněk A, Borůvka L, Drábek O, Mihaljevič M, Komárek M, 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil and Environment* 7: 316-321.

- Zhang W, Huang H, Tan F, Wang H, and Qiu R, 2010. Influence of EDTA washing on the species and the mobility of heavy metals residual in soils. *Journal of Hazardous Materials* 173: 369–376.
- 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. *Environmental Pollution* 157: 229–236.