

اثر اسیدهای آلی بر تحرک و توزیع فلزات سنگین در خاک‌های آلوده

سعید گیتی پور^۱، فاطمه اکبرپور^{۲*}، مجید بغدادی^۳، ناصر مهردادای^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰)

(تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۰۹)

چکیده

پیامد تجمع فلزات سنگین در محیط زیست خیلی نگران کننده است. یکی از روش‌های پالایش فلزات سنگین در خاک، استفاده از کلات کننده‌هایی نظیر اسیدهای آلی می‌باشد. هدف از این مطالعه، ارزیابی پتانسیل اسید سیتریک و اسید تارتاریک برای پالایش فلزات سنگین Ni، Pb، Cu، Zn و Cd از خاک‌های آلوده و توزیع شکل‌های مختلف این فلزات سنگین و تحرک آنها می‌باشد. در این مطالعه، شش نمونه از خاک‌های آلوده شهرک صنعتی چرمشهر واقع در شهرستان ورامین، از عمق صفر تا ۱۵ سانتی متر تهیه گردید. از غلظت ۰/۰۵ مولار اسید سیتریک و اسید تارتاریک با نسبت یک به ۲۵ خاک به مایع برای شستشوی فلزات سنگین، استفاده شد. به منظور برآورد توزیع فلزات سنگین Ni، Pb، Cu، Zn و Cd از اجزای مختلف خاک، از روش استخراج متوالی استفاده گردید. اجزای خاک شامل F₁ (جزء تبادل)، F₂ (پیوند یافته با کربنات)، F₃ (پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن)، F₄ (پیوند یافته با مواد آلی) و F₅ (جزء باقیمانده)، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این مطالعه، نشان داد جزء باقیمانده نقش مهمی در نگهداشت فلزات سنگین در خاک ایفا می‌کند. Zn و Cu دارای الگوی توزیع یکسان در بین اجزای مختلف خاک بودند. Cd و Pb نیز پیوند قویتری با جزء اکسیدهای آهن- منگنز داشتند. توزیع فلزات سنگین بین اجزای مختلف خاک‌ها، قبل و بعد از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک مقایسه شد. اسید سیتریک درصد بیشتری از فلزات سنگین را در مقایسه با اسید تارتاریک رهاسازی نمود. اسید سیتریک باعث رهاسازی ۴۵/۵۵ درصد روی، ۳۱/۰۴ درصد سرب، ۳۵/۶۴ درصد نیکل، ۴۸/۷ درصد مس و ۳۷/۲ درصد کادمیم گردید. میزان رهاسازی روی به میزان ۳/۴۲ درصد، سرب به میزان ۱۶/۱۵ درصد، نیکل به میزان ۲۶/۳۴ درصد، مس به میزان ۲۸/۹۳ درصد و کادمیم به میزان ۱۸/۷۶ درصد نیز توسط اسید تارتاریک گزارش شد. فاکتور تحرک فلزات سنگین Ni، Pb، Cu و Cd در خاک آلوده بیش از ۱۰ درصد مشاهده گردید. فاکتور تحرک هر پنج فلز سنگین پس از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک، زیر ۱۰ درصد محاسبه شد. بر اساس نتایج این مطالعه، اسید سیتریک و اسید تارتاریک نقش قابل تأملی در رهاسازی فلزات سنگین دارند و استفاده از این اسیدها برای پالایش فلزات سنگین از خاک‌های آلوده، توصیه می‌شود.

واژه های کلیدی: فلز سنگین، اسید سیتریک، اسید تارتاریک، استخراج متوالی، فاکتور تحرک

گیتی پور س.، اکبرپور ف.، بغدادی م.، مهردادای ن. ۱۴۰۰. اثر اسیدهای آلی بر تحرک و توزیع فلزات سنگین در خاک‌های آلوده. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۹، شماره ۴، صفحه: ۶۲-۷۳.

۱- استاد گروه مهندسی محیط زیست دانشگاه تهران

۲- دانشجوی دوره دکتری مهندسی محیط زیست- مواد زائد جامد دانشگاه تهران

۳- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست دانشگاه تهران

۴- استاد گروه مهندسی محیط زیست دانشگاه تهران

* پست الکترونیک: akbarpour.fatemeh@ut.ac.ir

مقدمه

است و مهمترین اثر فرآیند کمپلکس شدن، افزایش قابل ملاحظه انحلال فلزات سنگین در محلول خاک است (Heidari *et al.*, 2015). مناسبترین روش برای تعیین قابلیت استفاده فلزات سنگین خاک از طریق استخراج بخش محلول آن‌ها، استفاده از ترکیبات شیمیایی نظیر اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم و مواد کلات کننده می‌باشد. اسیدهای آلی با تشکیل کمپلکس با فلزات سنگین، کاهش فعالیت آن‌ها در محلول و رهاسازی آن‌ها از سطح خاک، در حلالیت آن‌ها مؤثرند. کمپلکس فلز سنگین با اسیدهای آلی به وسیله انتشار کمپلکس از محلول به مکان‌های جذب، زمان تماس کمپلکس با این مکان‌ها، حلالیت اسیدهای آلی و تعداد گروه‌های عاملی کنترل می‌شود (Ciriminna *et al.*, 2017). بنابراین، عوامل کلات کننده تجزیه پذیر با تأثیر جزئی در خواص فیزیکی و شیمیایی خاک، طی دهه‌های اخیر مورد توجه بیشتر قرار گرفته‌اند. از این رو، انتخاب کلات کننده آلی یکی از فرآیندهای بهینه به دلیل قدرت کمپلکس کنندگی، قابلیت استفاده مجدد، عدم سمیت، هزینه پایین و قابلیت تجزیه‌پذیری برای حذف فلزات سنگین می‌باشد (Tandy *et al.*, 2004). اسیدهای آلی مانند اسید سیتریک، اسید تارتاریک و عوامل کلاته مثل اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA)، به منظور پالایش خاک از فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این زمینه، مطالعات نشان می‌دهد که به رغم کارایی EDTA در حذف فلزات سنگین از خاک، این ماده شیمیایی تجزیه پذیری کمی داشته و ماندگاری زیادی در خاک دارد. در مقابل، اسید تارتاریک به دلیل تجزیه پذیری بیشتر آن، دارای مزیت برای شستشوی خاک است. جهت شستشوی مؤثر فلزات سنگین از خاک، پارامترهای زیادی دارای اهمیت هستند. شستشوی خاک توسط اسیدهای آلی و عوامل کلاته، به ویژگی‌های خاک مانند ماده آلی، میزان رس، اندازه ذرات و ... و غلظت، زمان شستشو و pH اسیدهای آلی و عوامل کلاته بستگی دارد (Wuana *et al.*, 2010; Yu & Klarup, 1994). اسید سیتریک دارای قدرت کمپلکس با فلزات سنگین بوده و از آن در ترکیبات پاک کننده‌ها برای حذف فلزات سنگین استفاده می‌شود. اسید سیتریک و اسید تارتاریک، جزء اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم هستند که می‌توانند با فلزات سنگین

آلودگی خاک توسط منابع مختلف طبیعی و انسان ساخت، باعث افزایش نگرانی‌هایی در مورد محیط زیست شده است. از میان آلاینده‌های مختلف خاک، فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی که بر موجودات زنده دارند، حائز اهمیت هستند (Niinae *et al.*, 2008; Moutsatsou *et al.*, 2006).

فلزات سنگین در خاک به صورت اجزاء مختلف F_1 (تبادلی)، F_2 (پیوند یافته با کربنات‌ها)، F_3 (پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز)، F_4 (پیوند یافته با مواد آلی)، و یا در ساختمان کانی‌های اولیه یعنی F_5 (جزء باقیمانده) یافت می‌شوند و می‌توانند با اجزای مختلف آن، پیوند برقرار کنند. قدرت پیوند فلزات سنگین با ترکیبات گوناگون در خاک متفاوت بوده و قابلیت نگهداری و رهاسازی آن متفاوت خواهد بود. جزء تبادلی فلزات سنگین، متحرک بوده و از فراهمی بالایی برخوردار است. جزء باقیمانده آن‌ها، نسبتاً غیر فعال است و سایر اجزاء فلزات سنگین با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، می‌توانند نسبتاً فعال بوده و فراهم باشند (Kord *et al.*, 2010).

فلزات سنگین مثل Ni, Cu, Pb, Zn و Cd و ... از منابعی نظیر پسماندهای صنعتی و لجن‌های شهری و ... وارد خاک می‌شوند. یکی از مشکلات و محدودیت‌های روش‌های پالایش و پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، فقدان یا عدم قابلیت تحرک و فراهمی فلزات سنگین و وجود برخی از ترکیبات نامحلول آن‌ها در خاک می‌باشد. اغلب میزان خروج آنها از طریق شستشو و یا جذب به وسیله گیاهان، نسبت به میزان ورود آن‌ها به خاک کمتر بوده و این امر منجر به انباشته شدن تدریجی فلزات سنگین در خاک می‌شود. شستشوی شیمیایی خاک برای حذف فلزات سنگین، به دلیل سادگی فرآیند، کم هزینه بودن، زمان کوتاه و بازدهی بالا، یک گزینه اصلاحی عملی است. از این رو، انتخاب یک محلول شستشو دهنده، نقش بسیار مهمی در تعیین اثر بخشی استخراج، بازی می‌کند. یافته‌های اخیر نشان می‌دهد استفاده از آب، به تنهایی قادر به پالایش فلزات سنگین پیوند یافته با اجزاء مختلف خاک نیست. محلول شستشو دهنده دارای قدرت تشکیل کمپلکس با فلزات مختلف

خدادوست و همکاران (Khodadoust *et al.*, 2005)، با تغییرات جزئی و نسبت یک به ۲۵ خاک به مایع استفاده گردید. غلظت پایین اسید سیتریک و اسید تارتاریک مانع از جذب فلزات سنگین می‌گردد. در حالی که غلظت بالای این اسیدها، باعث تقویت جذب فلزات سنگین خواهد شد. ارلن مایرهای حاوی یک گرم خاک با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول استخراج کننده با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت ۶ ساعت، تکان داده شدند. زمان ۶ ساعت برای آزمایش شستشوی خاک انتخاب گردید تا در این مدت، یون‌های فلزی دو ظرفیتی فرصت کافی برای کمپلکس شدن با اسید سیتریک و اسید تارتاریک را داشته باشند. سپس، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ گردیدند و مایع رویی نیز پس از عبور از کاغذ صافی واتمن ۴۲، برای آنالیز فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت (Wuana *et al.*, 2010).

استخراج متوالی خاک قبل و بعد از شستشو

فلزات سنگین Ni, Cu, Pb, Zn و Cd از اجزاء تبادلی (F₁)، پیوند یافته با کربنات (F₂)، پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن (F₃)، پیوند یافته با مواد آلی (F₄) و جزء باقیمانده خاک (F₅) با روش استخراج متوالی (Tessier *et al.*, 1979)، جدا شدند.

جزء تبادلی خاک: یک گرم خاک با ۸ میلی‌لیتر محلول غیر بافر یک مول کلرید منیزیم با pH=۷ استخراج و نمونه‌ها قبل از سانتریفیوژ کردن، به مدت یک ساعت در دمای ۲۵ °C در شیکر قرار گرفتند.

جزء پیوند یافته با کربنات: باقی مانده پس از حذف جزء تبادلی خاک، با ۸ میلی‌لیتر از محلول یک مول استات سدیم که تا pH=۵ با اسید استیک تنظیم شده است، استخراج و نمونه‌ها قبل از سانتریفیوژ کردن، به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵ °C در شیکر قرار گرفتند.

جزء پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن: باقی مانده پس از حذف جزء پیوند یافته با کربنات، با ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مول هیدروکسید آمونیوم - اسید کلریدریک در اسید استیک ۲۵ درصد حجمی، استخراج و نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در حمام آب با تکان‌های مقطعی و در دمای ۹۶±۳°C گرم شدند.

جزء پیوند یافته با مواد آلی: باقیمانده پس از حذف جزء پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، با ۳ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲ مول اسید نیتریک و ۵ میلی‌لیتر پراکسید

کمپلکس‌های محلول تشکیل دهند (Gergoric *et al.*, 2018).

فلزات سنگین موجود در جزء باقیمانده خاک، در واقع جزء ساختار کانی اولیه آن بوده و ضرورتی برای حذف آن‌ها در زمان پالایش خاک‌های آلوده وجود ندارد. استفاده از ترکیبات آلی که در فرآیند سوخت و ساز ارگانسیم‌های زنده وجود داشته و قابل تجزیه و غیرسمی هستند و همچنین توانایی کمپلکس شدن با اجزاء مختلف خاک را نیز دارا می‌باشند، حائز اهمیت است. لذا این موضوع می‌تواند نقش مهمی را در انتخاب روش‌های دوستدار محیط زیست و اقتصادی جهت پالایش و پاکسازی خاک‌های آلوده، ایفا نماید. هدف از این مطالعه، ارزیابی پتانسیل اسید سیتریک و اسید تارتاریک برای پالایش و حذف فلزات سنگین Ni, Cu, Pb, Zn و Cd از خاک‌های آلوده و بررسی توزیع شکل‌های مختلف این فلزات سنگین و تحرک آنها در خاک، می‌باشد.

مواد و روش‌ها

شش نمونه از خاک‌های آلوده شده شهرک صنعتی چرمشهر واقع در شهرستان ورامین، از عمق صفر تا ۱۵ سانتی متری خاک، تهیه گردید. این خاک‌ها حدود ۲۰ سال محل تخلیه پسماندهای خطرناک دو شهرک صنعتی چرمشهر و سالاریه بوده‌اند. نمونه خاک‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری، برای انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee & Bauder, 1982) تعیین شد. برای اندازه گیری pH، از سوسپانسیون آب به خاک ۱:۲ استفاده گردید (Fotovat & Naidu, 1998). کربن آلی به روش اکسایش تر (Nelson & Somers, 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی (Rhichards, 1954)، کربنات کلسیم معادل با روش خنثی کردن کربنات کلسیم با اسید کلریدریک و تیتراسیون اضافی با سود (Loeppert & Suarez, 1996) و فلزات سنگین Ni, Cu, Pb, Zn و Cd با روش ICP-AES (krishnamurti *et al.*, 1994) اندازه‌گیری شدند.

شستشوی خاک

برای استخراج فلزات سنگین، از غلظت ۰/۰۵ مول (۵۰ میلی مول) اسید سیتریک و اسید تارتاریک بر اساس روش

و مایع رویی در ارلن مایر با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید. بقایای به جا مانده در هر مرحله، مجدداً با ۸ میلی لیتر آب مقطر شسته شده و برای مرحله بعدی استخراج، نگهداری شدند.

فاکتور تحرک فلزات سنگین در خاک

مجموع فلزات سنگین در دو جزء تبادلی و پیوند یافته با کربنات (F_1 و F_2) متحرک بوده و قابلیت دسترسی زیستی دارند. فاکتور تحرک خاک طبق فرمول زیر محاسبه می شود (Osakwe, 2013; Jwegbue, 2010; Vanek et al., 2005):

$$MF = \frac{F_1 + F_2}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5} \times 100$$

آنالیز آماری

تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزار SPSS و مقایسه میانگین-ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد (جدول ۱ و ۲) و نمودارها با ترم افزار Excell رسم گردید.

هیدروژن ۳۰ درصد که تا $pH=2$ تنظیم شده است، استخراج گردید. سپس نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در حمام آب و در دمای $85 \pm 2^\circ C$ گرم شدند. ۳ میلی متر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد با $pH=2$ به نمونه‌ها اضافه و به مدت ۳ ساعت در حمام آب و در دمای پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد $85 \pm 2^\circ C$ گرما داده شدند. پس از خنک شدن، ۵ میلی لیتر از محلول $3/2$ مول استات آمونیوم در ۲۰ درصد حجمی اسید نیتریک به نمونه‌ها اضافه و حجم آنها با آب مقطر به ۲۰ میلی لیتر رسانده شد. پس از آن، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه قبل از سانتریفوژ، در شیکر قرار گرفتند. جزء باقیمانده: بقایای مانده از حذف جزء پیوند یافته با مواد آلی، با ۴ میلی لیتر اسید نیتریک ۵۰ درصد و ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۲۰ درصد، هضم گردید. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در شیکر قرار گرفتند و سپس به صورت دوره‌ای، باقیمانده و اسید مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در $95^\circ C$ گرم و پس از آن تا رسیدن به دمای اتاق، خنک شدند. پس از هر مرحله، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفوژ شده

جدول ۱- میانگین و انحراف معیار ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

Table 1. Means \pm SD for some chemical and physical properties of studied soil

Parameter	Value
CEC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	15.4 \pm 3.7
Clay (%)	16.8 \pm 5.2
Silt (%)	9/43 \pm 7
Sand (%)	39.3 \pm 13.5
O.M (%)	2.88 \pm 0.2
pH	6.9 \pm 0.05
CaCO ₃ (%)	10 \pm 2.1

جدول ۲- میانگین و انحراف معیار فلزات سنگین در خاک‌های مورد مطالعه

Table 2. Heavy metal content (Means \pm SD) for studied soil

Heavy metal	Value (mg Kg^{-1})
Zn	2955 \pm 2.2
Pb	297.18 \pm 2.2
Ni	470 \pm 2.35
Cu	519.2 \pm 2
Cd	350.1 \pm 1.6

در جزء تبادلی و فلزات سنگین Ni و Cd در جزء پیوند یافته با کربنات، مشاهده گردید. توالی توزیع فلزات سنگین Zn و Cu یکسان بوده و جزء باقیمانده < جزء پیوند یافته با مواد آلی < جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز < جزء پیوند یافته با کربنات < جزء تبادلی،

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک در جدول شماره یک ارائه شده است. بیشترین مقدار هر پنج فلز سنگین مطالعه شده در جزء باقیمانده و کمترین میزان فلزات سنگین Zn, Pb, Cu و

خاک یا کمپلکس نیکل با مواد آلی در شرایط اکسیداسیون قرار گیرد، با نگرانی همراه است (2005 Karathanasis & Pils). سرب نیز به صورت کاتیون دو ظرفیتی Pb^{2+} در محیط وجود دارد و زمانی که به فرم Pb^{4+} اکسید شود، قابلیت ورود به ساختار کانی‌های رسی را خواهد داشت (Karathanasis & Pils, 2005). غلظت سرب در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، رتبه دوم را در بین اجزاء مختلف خاک به میزان ۳۸/۴ درصد از غلظت کل سرب، دارد. نتایج نشان داد که جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، نقش غالب را در نگهداشت فلز سرب بازی می‌کند. در مطالعه حاضر، میزان سرب موجود در جزء پیوند یافته با مواد آلی ۱۲/۱ درصد و جزء تبادل و جزء پیوند یافته با کربنات نیز ۱۱/۸ درصد از کل غلظت سرب را شامل می‌شود. وجود غلظت بالای سرب در جزء تبادل، پیوند یافته با کربنات و مواد آلی، حکایت از سمیت بالای ناشی از اسیدی شدن حاصل از فرآیند هوازدگی یا تخریب خاک توسط انسان دارد (Karathanasis & Pils, 2005). تجمع غالب فلز روی در جزء باقیمانده خاک‌های غیر آلوده، گزارش شده است (Beckers *et al.*, 2019). در حالی که روی در خاک‌های آلوده به فرم‌های $ZnCO_3$ ، $Zn(OH)_2$ و $Zn_3(PO_4)_2$ یافت می‌شود. بعد از جزء باقیمانده، جزء پیوند یافته با مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز، نقش بعدی را در نگهداشت روی در خاک به ترتیب با ۱۶/۴ درصد و ۱۴/۷ درصد از غلظت کل روی، دارا هستند. نگهداشت Zn را در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز می‌توان به ثابت حلالیت اکسید روی و توانایی Zn به جایگزینی با Mn در سطوح اکسیدی، نسبت داد (Tomasz *et al.*, 2017). (جدول ۳)

مشاهده شد، ولی در مورد فلز سنگین Ni، جزء تبدالی بیشتر از جزء پیوند یافته با کربنات بود. توالی فلز سنگین Pb در جزء باقیمانده < جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز < جزء پیوند یافته با مواد آلی < جزء پیوند یافته با کربنات < جزء تبدالی، بود. لیکن جزء تبدالی فلز سنگین Cd بیش از جزء پیوند یافته با کربنات گزارش شد. مطالعات شوگانگ و همکاران (Shuguang *et al.*, 2018) نشان داد که عدم پیش بینی سمیت کادمیم، مربوط به حضور کادمیم در اجزاء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز و باقی مانده بوده و جزء قابل تبادل کادمیم در واقع یک شاخص حساس برای جذب گیاه و تحرک این فلز سنگین محسوب می‌شود. مس نیز عمدتاً در خاک به صورت کاتیون دو ظرفیتی Cu^{2+} بافت می‌شود. به رغم تصور عموم مبنی بر اینکه مس با ذرات آلی و معدنی پیوند پیدا می‌کند، یافته‌های این مطالعه نشان داد که بیشترین مقدار مس، در جزء باقیمانده خاک وجود دارد. این نتایج با یافته‌های مطالعات کاراتانسیس و پیلز (2005 Karathanasis & Pils) مطابقت دارد. غلظت بالای مس را در جزء باقیمانده خاک می‌توان به جایگزینی آن در ساختار آلومینوسیلیکات کانیهای خاک نسبت داد (Park *et al.*, 2016). جزء پیوند یافته با مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز، در مقایسه با جزء باقیمانده، از میزان مس کمتری برخوردار بوده و تجمع مس در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز را هم می‌توان به رقابت جذب Fe^{2+} و Cu^{2+} نسبت داد (Shuguang *et al.*, 2018). مس موجود در جزء باقیمانده و جزء پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، در شرایط طبیعی نامحلول هستند. فلز سنگین مس، توانایی حرکت را در صورت قرار گرفتن کمپلکس مس با اکسیدهای آهن و منگنز در شرایط احیاء دارد. حرکت فلز نیکل در خاک نیز در صورتی که pH

جدول ۳- میانگین و انحراف معیار فلزات سنگین در اجزاء مختلف خاک‌های مورد مطالعه
Table3. Heavy metal concentrations (Means± SD) in various soil fractions

Fraction	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
F ₁	29±0.6	2.4± 1	25.5± 1.5	7.4± 0.01	56.78± 0.11
F ₂	98.6±5.5	11.4± 0.65	24.1± 0.5	70± 0.18	24.14± 0.005
F ₃	435±4.9	114± 3.2	79.2±3.4	76± 0.64	105.3± 0.12
F ₄	484.4±20.10	35.98±2.04	100.2± 6.7	148.4± 2.6	40.46± 0.16
F ₅	1853±13	112.12± 5.9	228.75± 5.8	175± 6.3	113.22± 0.37

F₁: جزء تبدالی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: جزء باقیمانده خاک.

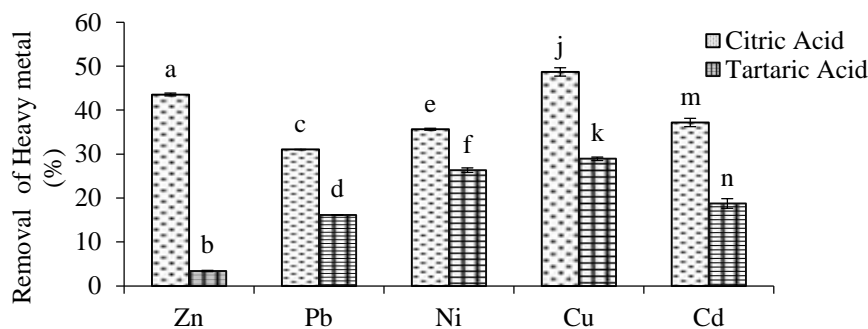
F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual

رهایسازی فلزات سنگین از خاک با اسید سیتریک و اسید تارتاریک
 ساعت از خاک‌های آلوده با ۰/۰۵ مول اسید سیتریک و اسید تارتاریک در جدول شماره ۴ و شکل شماره ۱، ارائه گردید. نتایج آزمایش شستشوی فلزات سنگین در مدت زمان ۶

جدول ۴- غلظت فلزات سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و انحراف معیار نمونه‌های خاک پس از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک

Table 4. Heavy metals concentration (mg kg⁻¹) and standard deviations before washing with citric acid and tartaric acid

Heavy metal	Citric Acid	Tartaric Acid
Zn	1287±0.7	101±0.32
Pb	92.25±0.15	48±0.05
Ni	167.5±0.5	123.8±1.2
Cu	248±1.9	150.2±0.85
Cd	130.6±1.5	65.7± 1.75



شکل ۱- میانگین رهایسازی فلزات سنگین از خاک پس از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک
 Figure 1. Means of heavy metals removal after soil washing with Citric Acid and Tartaric Acid
 میانگین‌های یا یک حرف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارد.

Means followed by the same letter are not significantly different at $p \leq 0.05$ by Duncan's multiple range test.

اسید سیتریک، پتانسیل بیشتری در مقایسه با اسیدتارتاریک در رهایسازی فلزات سنگین دارد. اسید سیتریک دارای سه گروه عاملی کربوکسیل و اسید تارتاریک دارای دو گروه عاملی کربوکسیل است. اسید تری‌کربوکسیلیک فلزات سنگین را بیشتر از اسید دی‌کربوکسیلیک، استخراج می‌کند (Ciriminna *et al.*, 2017). تشکیل کمپلکس اسید سیتریک و اسید تارتاریک با فلزات سنگین، باعث به هم خوردن تعادل بین فاز جامد و فاز محلول خاک شده و موجب افزایش رهایسازی فلزات از فاز جامد و ورود آن‌ها به فاز محلول می‌گردد. تفاوت در مقادیر جذب فلزات سنگین برای اسیدهای مختلف، به ساختار مولکولی این اسیدها و ثابت پایداری کمپلکس فلزی آن‌ها وابسته است. اسید تارتاریک دارای pK_a کوچکتری در مقایسه با اسید سیتریک بوده و توانایی

غلظت فلزات سنگین استخراج شده و درصد رهایسازی آنها توسط اسید سیتریک و اسید تارتاریک، متفاوت گزارش شد. در پایان ۶ ساعت شستشوی خاک، اسید سیتریک ۴۵/۵۵ درصد روی، ۳۱/۰۴ درصد سرب، ۳۵/۶۴ درصد نیکل، ۴۸/۷ درصد مس و ۳۷/۲ درصد کادمیم را رهایسازی کرد. رهایسازی روی به میزان ۳/۴۲ درصد، سرب به میزان ۱۶/۱۵ درصد، نیکل به میزان ۲۶/۳۴ درصد، مس به میزان ۲۸/۹۳ درصد و کادمیم به میزان ۱۸/۷۶ درصد توسط اسید تارتاریک گزارش شد. اسید سیتریک و اسید تارتاریک، هر دو بالاترین درصد رهایسازی فلز مس را داشتند و کمترین مقدار فلز رهایسازی شده توسط اسید سیتریک و اسید تارتاریک، به ترتیب مربوط به فلزات سرب و روی می‌باشد. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات وانا و همکاران (Wuana *et al.*, 2010) مطابقت دارد.

توزیع فلزات سنگین در اجزاء مختلف خاک بعد از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک به منظور ارزیابی پتانسیل اسید سیتریک و اسید تارتاریک، آزمایش توزیع فلزات سنگین Zn, Cu, Pb, Ni و Cd در اجزاء مختلف خاک آلوده و خاک‌های شستشو شده با اسید سیتریک و اسید تارتاریک، به روش استخراج متوالی انجام گردید که نتایج آن‌ها در جدول‌های شماره ۵ و ۶ شکل‌های ۲ الی ۴ ارائه شده است.

کمتری هم برای رهاسازی فلزات سنگین دارد (Qin *et al.*, 2004). اسیدهای آلی میزان فلزات سنگین را در سطح محلول خاک افزایش می‌دهند. سپس، بین یون‌های این فلزات در سطح خاک و اسیدهای آلی محلول رقابت اتفاق می‌افتد و اسیدهای دارای گروه کربوکسیل بیشتر، باعث افزایش رهاسازی فلزات می‌شود (Elkhatib *et al.*, 2007).

جدول ۵- غلظت فلزات سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و انحراف معیار نمونه‌های خاک پس از شستشو با اسید سیتریک

Table 5. Heavy metals concentration (mg Kg⁻¹) and standard deviations after citric Acid washing

Fraction	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
F ₁	3.8± 1.15	nd	nd	3.4±1.7	2.5± 0.62
F ₂	13.58± 1.2	nd	nd	9.43± 0.19	4.3± 0.91
F ₃	54.34± 1.3	nd	nd	13.5±0.2	5.7± 1.8
F ₄	1027± 1.2	20± 1.18	110.3± 1.2	60.40± 1.6	80.2± 1.2
F ₅	1019.6± 2.2	170.1± 2	150±1	160.5± 2.7	110± 2.1

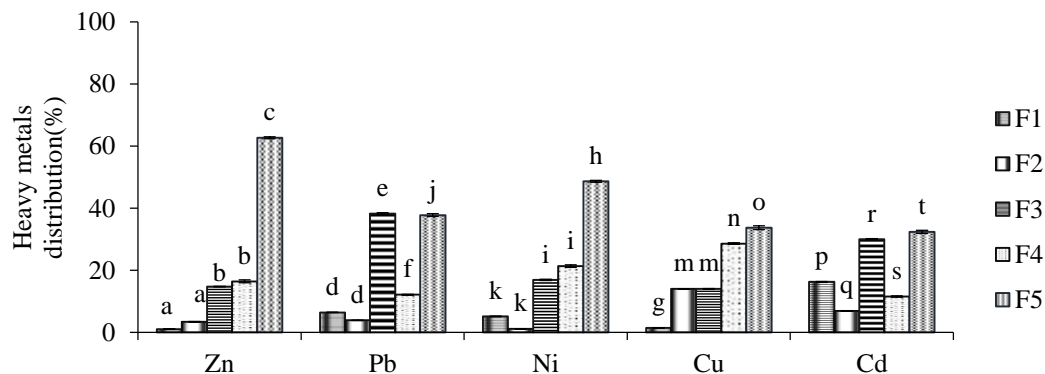
F₁: تبادلی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: باقیمانده خاک
F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual

جدول ۶- غلظت فلزات سنگین و انحراف معیار نمونه‌های خاک پس از شستشو با اسید تارتاریک

Table 6. Heavy metals concentration (mg Kg⁻¹) and standard deviations after Tartaric Acid washing

Fraction	Zn	Pb	Ni	Cu	Cd
F ₁	nd	nd	nd	10.4±0.7	nd
F ₂	24.27± 1.3	6.94± 1.3	9.47± 1.18	22.9± 1.28	22.25±1
F ₃	330.57±2.3	23.66± 1.15	20.23± 1.09	50.1±1.5	37.72±1.2
F ₄	381.42± 1.82	30± 2.1	110.3± 1.1	70.4±2.5	60.2±2.1
F ₅	1410± 2.14	169.1± 2.85	163± 2.3	165±2.7	149±2.6

F₁: تبادلی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: باقیمانده خاک
F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual

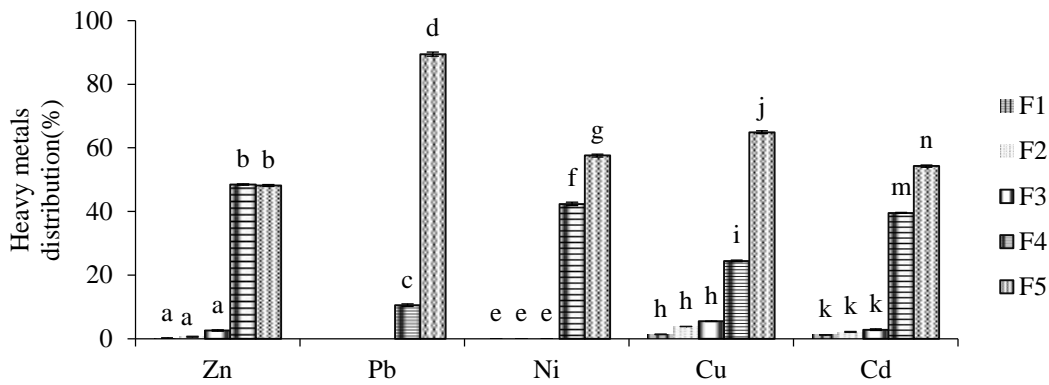


شکل ۲- میانگین توزیع فلزات سنگین در خاک آلوده (F₁: تبادلی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: باقیمانده خاک).

Figure 2. The distribution of means of heavy metals in contaminated soils (F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual)

میانگین‌های یا یک حرف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

Means followed by the same letter are not significantly different at $p \leq 0.05$ by Duncan's multiple range test.

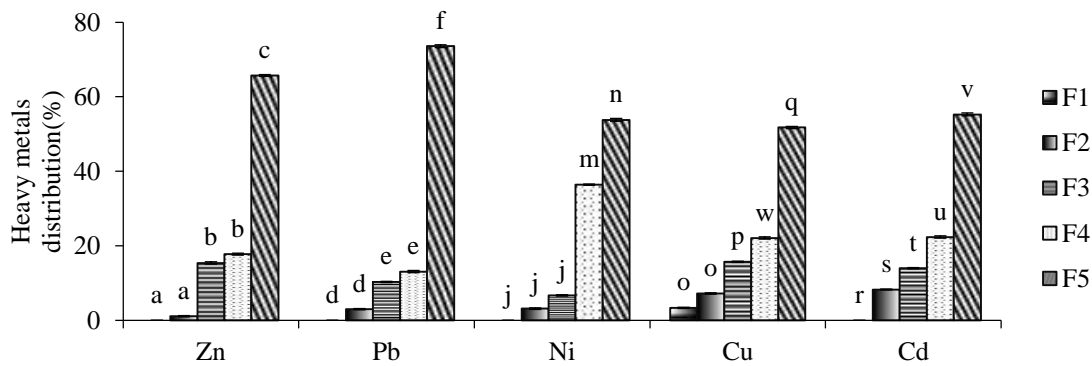


شکل ۳- میانگین توزیع فلزات سنگین در خاک شسته شده با اسید سیتریک (F₁: تبادلی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: باقیمانده خاک).

Figure 3. The distribution of means of heavy metals in contaminated soil after washing with citric acid (F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual)

میانگین‌های یا یک حرف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

Means followed by the same letter are not significantly different at $p \leq 0.05$ by Duncan's multiple range test.



شکل ۴- میانگین توزیع فلزات سنگین در خاک شسته شده با اسید تارتاریک (F₁: تبادلی، F₂: پیوند یافته با کربنات، F₃: پیوند یافته با اکسیدهای منگنز و آهن، F₄: پیوند یافته با مواد آلی و F₅: باقیمانده خاک).

Figure 4. The distribution of means of heavy metals in contaminated soil after washing with tartaric acid determined (F₁: Exchangeable, F₂: Carbonate, F₃: Fe-Mn Oxide, F₄: Organic, F₅: Residual)

میانگین‌های یا یک حرف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

Means followed by the same letter are not significantly different at $p \leq 0.05$ by Duncan's multiple range test.

جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز ۱۶/۸۵ درصد، در جزء پیوند یافته با کربنات ۱/۱۲ درصد و در جزء تبادلی ۵/۱۳ درصد گزارش شد. توالی فلز مس به ترتیب جزء باقیمانده < جزء پیوند یافته با مواد آلی < جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز= جزء پیوند یافته با کربنات < جزء تبادلی، مشاهده گردید. میزان کادمیوم نیز در جزء باقیمانده ۳۲/۳۴ درصد، در جزء پیوند یافته با مواد آلی ۱۱/۵۵ درصد، در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز ۳۰ درصد، در جزء پیوند یافته با کربنات ۶/۸۹ درصد و در جزء تبادلی ۱۶/۲۲ درصد،

توالی استخراج فلز روی در اجزاء مختلف خاک به ترتیب تبادلی ۰/۹۸ درصد، پیوند یافته با کربنات ۳/۳۴ درصد، پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز ۱۴/۷۲ درصد، پیوند یافته با مواد آلی ۱۶/۳۹ درصد و باقیمانده ۶۲/۷ درصد می‌باشد. مقدار فلز سرب در اجزاء مختلف خاک به این ترتیب بود: پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز < باقیمانده < پیوند یافته با مواد آلی < تبادلی < پیوند یافته با کربنات. مقدار فلز نیکل نیز در جزء باقیمانده ۴۸/۶۷ درصد، در جزء پیوند یافته با مواد آلی ۲۱/۳۲ درصد، در

کننده‌های گوناگون را مقایسه کردند. در بین سه کمپلکس کننده EDTA، اگزالات و سیترات، EDTA بهترین عملکرد را در رهاسازی فلزات سنگین داشت. گین و همکاران (Qin *et al.*, 2004) مطالعه‌ای در مورد اثر زمان بر رهاسازی فلزات سنگین با استفاده از اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم مانند اسید سیتریک و اسید استیک انجام دادند. این آزمایش به مدت ۱۰ هفته انجام گرفت و در این تحقیق، رهاسازی فلزات سنگین در زمان دو روز، ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شد و بقیه زمان، نسبت به آن بیان شد. نتایج نشان داد بعد از ۱۰ هفته، مقدار رهاسازی فلزات سنگین به ۵۱/۷ تا ۸۱/۶ درصد کاهش یافت. آنها علت را این گونه عنوان کردند که افزایش زمان واکنش بین خاک و اسیدهای آلی، سبب رهاسازی فلزات سنگین از اجزاء خاک با پیوندهای سست و جذب دوباره آنها به اجزاء با پیوندهای محکمتر، شده است. به علاوه، pH، CEC و مواد آلی به عنوان عوامل اصلی تفاوت خاک‌ها در الگوی رهاسازی فلزات سنگین شناخته شده‌اند. در مطالعه حاضر، ویژگی‌های نمونه‌های خاک یکسان بوده و تنها متغیر، مربوط به عوامل کمپلکس کننده یعنی اسید سیتریک و اسید تارتاریک می‌باشد. با توجه به ساختار مولکولی اسیدهای آلی کمپلکس کننده، اسید سیتریک سه پرتون و اسید تارتاریک دو پرتون آزاد می‌کند. اسید سیتریک فلزات سنگین سرب و نیکل را در اجزاء تبادلی، پیوند یافته با کربنات و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز به صورت کامل، حذف کرد. به نظر می‌رسد کاهش pH خاک و سه گروه کربوکسیل در حذف آنها نقش داشته است. اسید تارتاریک نیز فلزات سنگین روی، سرب، نیکل و کادمیوم را از جزء تبادلی رهاسازی نمود و این رهاسازی نیز با پیوندهای سست این فلزات با اجزاء مذکور خاک، در ارتباط است. عدم حذف کامل فلز مس توسط اسیدسیتریک را در اجزاء تبادلی، پیوند یافته با کربنات و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز را می‌توان به جذب دوباره و رقابت کاتیون‌های مس و آهن نسبت داد. عدم حذف فلز روی نیز می‌تواند مربوط به ثابت حلالیت اکسید روی و جذب دوباره آن باشد. از این رو، pH خاک‌های شسته شده با اسید ستریک در مقایسه با خاک‌های شسته شده با اسید تارتاریک، کمتر بوده و توانایی بیشتری برای رهاسازی فلزات سنگین دارد و به همین دلیل، فلزات سنگین سرب

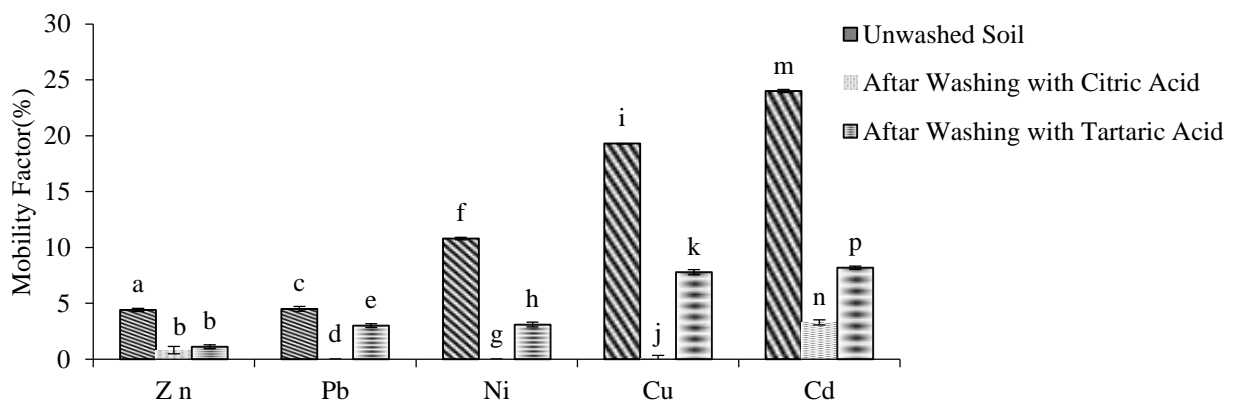
یافت شد. بیشترین میزان فلز گزارش شده در جزء تبادلی مربوط به کادمیم، در جزء پیوند یافته با کربنات مربوط به مس، در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز مربوط به سرب، در جزء پیوند یافته با مواد آلی مربوط به مس و در جزء باقیمانده مربوط به نیکل می‌باشد. در جزء تبادلی خاک آلوده، ترتیب میزان فلزات سنگین $Cd > Zn > Ni > Cu > Pb$ ، در جزء پیوند یافته با کربنات $Zn > Cu > Cd > Ni > Pb$ ، در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز $Zn > Cd > Pb > Ni > Cu$ ، در جزء پیوند یافته با مواد آلی $Zn > Cu > Ni > Cd > Pb$ و در نهایت در جزء باقیمانده خاک $Zn > Ni > Cu > Cd > Pb$ گزارش گردید (شکل ۲). توزیع فلزات سنگین در جزء باقیمانده خاک پس از شستشو با اسید سیتریک و اسید تارتاریک از الگوی واحد زیر تبعیت می‌کند: $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$. اما توالی فلزات سنگین پس از شستشو با اسیدسیتریک در جزء تبادلی خاک به صورت $Cd > Cu > Zn$ ، در اجزاء پیوند یافته با کربنات و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز به صورت $Zn > Cu > Cd$ و در جزء پیوند یافته با مواد آلی به صورت $Zn > Ni > Cd > Cu > Pb$ مشاهده گردید. در جزء تبادلی خاک پس از شستشو با اسید تارتاریک، فقط فلز مس ظاهر شد. لیکن نتایج توزیع فلزات سنگین در خاک پس از شستشو با اسید تارتاریک نشان داد توالی فلزات سنگین در جزء پیوند یافته با کربنات به ترتیب $Zn > Cu > Cd > Ni > Pb$ ، در جزء پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب $Zn > Cu > Cd > Pb > Ni$ و در جزء پیوند یافته با مواد آلی به ترتیب $Zn > Ni > Cu > Cd > Pb$ می‌باشد (جدول‌های ۵ و ۶ و شکل‌های ۳ و ۴). عوامل کمپلکس کننده توانمندی‌های متفاوتی در رهاسازی فلزات سنگین سرب، روی و کادمیوم از اجزاء مختلف خاک دارند. EDTA در رهاسازی فلزات سنگین از اجزاء پیوند یافته با مواد آلی، کربنات و قابل تبادل خاک مؤثر بوده، ولی اثر کمتری در رهاسازی فلزات سنگین پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز خاک دارد (Wasay *et al.*, 2001). در حالی که بررسی دیگر نشان داد اسید اگزالاتیک در رهاسازی فلزات سنگین پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز خاک، مؤثرتر از EDTA عمل می‌کند (Heidari *et al.*, 2015). کریپچ چیکو و همکاران (Kirpichtchikova *et al.*, 2006) نیز حذف فلزات سنگین از خاک به روش استخراج متوالی با استفاده از کمپلکس

برای هر پنج فلز سنگین مورد مطالعه زیر ۱۰ درصد گزارش گردید. یافته‌ها نقش اسید سیتریک و اسید تارتاریک را در کاهش دسترسی فلزات سنگین برای جذب توسط گیاهان، نشان داد. علی‌بیراهیم و ویلیامز (Alibrahim & Williams, 2016)، فاکتور تحرک فلزات سنگین در خاک را به روش استخراج متوالی با استفاده از EDTA را محاسبه کردند که به ترتیب برای مس ۳/۸۱ درصد، سرب ۶/۵۳ درصد، روی ۴/۴۹ درصد و نیکل ۲/۱۵ درصد، گزارش شد. در یک بررسی دیگر با استفاده از دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتا استیک اسید (DTPA)، فاکتور تحرک فلزات سنگین به ترتیب زیر بود: $Cd > Zn > Pb > Ni$ (Topcuoglu, 2016).

و نیکل از اجزاء پیوند یافته با کربنات و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز توسط اسید تارتاریک، به صورت کامل حذف نشدند.

فاکتور تحرک فلزات سنگین در خاک آلوده و خاک شسته شده با اسید سیتریک و اسید تارتاریک

فاکتور تحرک خاک برای پنج فلز سنگین Cu, Pb, Ni, Zn و Cd محاسبه و در شکل ۵ ارائه گردید. بر اساس نتایج تحقیقات بکرز و همکاران (Beckers et al., 2019)، فلز سنگین در صورتی قابلیت دسترسی و جذب توسط گیاهان را دارد که فاکتور تحرک آن، بیش از ۱۰ درصد باشد. در این مطالعه، فاکتور تحرک در خاک آلوده برای فلزات نیکل، مس و کادمیوم بیش از ۱۰ درصد و در خاک‌های شسته شده با اسید سیتریک و اسید تارتاریک،



شکل ۵- فاکتور تحرک فلزات سنگین در خاک‌های آلوده و شسته شده با اسید سیتریک و اسید تارتاریک

Figure 5. Mobility factor of heavy metals in the contaminated soil and contaminated soil after washing with citric acid and tartaric acid.

میانگین‌های یا یک حرف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

Means followed by the same letter are not significantly different at $p \leq 0.05$ by Duncan's multiple range test

و قدرت اسید تارتاریک نیز برای حذف فلزات سنگین روی، سرب، نیکل و کادمیوم از جزء تبادلی، به اثبات رسید. با توجه به اینکه سمیت فلزات سنگین در خاک با فاکتور تحرک آن‌ها در ارتباط است، محاسبه فاکتور تحرک نیز توانایی اسید سیتریک و اسید تارتاریک را در حذف و کاهش دسترسی و جذب فلزات سنگین توسط گیاهان نشان داد. از این رو، با توجه به پتانسیل اسید سیتریک و اسید تارتاریک در حذف و کاهش سمیت فلزات سنگین، استفاده از این اسیدها (اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم) برای پالایش و پاکسازی خاک‌های آلوده، توصیه می‌شود.

نتیجه‌گیری کلی

مطابق با نتایج این مطالعه، فلزات سنگین در اجزاء مختلف خاک با نسبت‌های متفاوتی پیوند خورده و جزء باقیمانده خاک نقش مهمی را در نگهداشت آن‌ها در خاک بازی می‌کند. با توجه به اینکه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک یکسان بوده و تنها متغیر، مربوط به عوامل کمپلکس کننده با فلزات سنگین می‌باشد، اثر اسید سیتریک و اسید تارتاریک در رهاسازی فلزات سنگین در خاک، ارزیابی شد. توانایی اسید سیتریک برای حذف کامل فلزات سنگین سرب و نیکل در اجزاء تبادلی، پیوند یافته با کربنات و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز

References

- Alibrahim Z.O., and Williams C.D. 2016. Assessment of bioavailability of some potential toxic metals in mining-affected soils using EDTA extraction and principle component analysis (PCA) approach, Derbyshire, UK. *Interdisciplinary Journal of Chemistry*, 1:58-65.
- Beckers F., Awad Y.M., Beiyuan J., Abridgata J., Mothes S., Tsang D.C.W., Ok Y.S., and Rinklebe J. 2019. Impact of biochar on mobilization, methylation, and ethylation of mercury under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. *Environment International*, 127:279-290
- Elkhatib E.A., Mahdy A.M., Saleh M. E., and Barakat N.H. 2007. Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands. *International Journal of Environmental Science Technology*, 4: 331-338.
- Fotovot A., and Naidu R. 1998. Changes in composition of soil aqueous phase influence chemistry of indigenous heavy metals in alkaline sodic and acidic soils. *Geoderma*, 84:213-234.
- Gee G.W. and Bauder J.W. 1982. Particle –size analysis. In: Klute A. (Ed): Methods of soil analysis. Part I: Physical and mineralogical methods. 2nd Ed. Am. Soc. Agron. Madison, WI, 383-412.
- Gergoric M., Ravoux C., Steenari B.M., Espegren F., and Retegan T. 2018. Leaching and recovery of rare elements of Neodymium management waste using organic acids. *Metals*, 8:721-738.
- Heidari S., Oustan S., Neyshabouri M.R., and Reyhanitabar A. 2015. Mobilization of heavy metals from contaminated calcareous soil using organic acids. *Malaysian Journal of Soil Science*, 19:141-155.
- Jwegbue C.M.A. 2013. Chemical fractionation and mobility of heavy metals in soils in the vicinity of Asphalt plants in Delta State, Nigeria. *Environ Forensics*, 14:248-259.
- Karathanasis A.D., and Pils J.R. 2005. Solid- Phase chemical fractionation of selected trace metals in some Northern Kentucky Soils. *Soil and sediment contamination*, 14:293-308.
- Khodadoust A.P., Reddy K.R., and Maturi K. 2005. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials*, 117: 15-24.
- Kord B., Mataji A., and Babaie S. 2010. Pine (*Pinus eldarica* Medw.) Needles as Indicator for Heavy Metals Pollution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7: 79-84.
- Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., and Jacquet T. 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.
- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M. Van Rees K.C.I., Korak L., and Rostead H.P.W. 1994. Microwave digestion technique for the determination of total cadmium in soils. *Soil Science Plant Analytical*, 25:615-625.
- Loeppert R.H., and Suarez D.L. 1996. Carbonate and gypsum. In: Sparks D.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis. *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, Madison, pp. 437-474.
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D., and Protonotarios V. 2006. Washing as a Remediation Technology Applicable in Soils Heavily Polluted by Mining—Metallurgical Activities. *Chemosphere*, 63: 1632-1640.
- Nelson D.W. and Somers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page A.L., Miller R.H., Keeny, D.R.(eds): Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. 2nd Ed. Am. Soc. Agron. Madison, WI, 538-580.
- Niinae M., Nishigaki K., and Aoki K. 2008. Removal of Lead from contaminated soils with chelating agents. *Materials Transactions*, 49: 2377-2382.
- Park J. H., Ok Y. S., and Kim S. H. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142:77-83.
- Qin F., Shan X., and Wei B. 2004. Effects of low-molecular weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere*, 57: 253 – 263.
- Shuguang W., Yan X., Namkha N., and Zhan W. 2018. Remediation of biochar on heavy metal polluted soils. *Earth and Environmental Science*, 10: 042113.
- 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.
- Tomasz Z, Maghdalena P., and Partycja B. 2017. Variability of Zinc, Copper and Lead contents in sludge of the municipal storm water treatment plant. *Journal of Environmental and Pollution Research*, 24:17145-17152.
- Topcuoglu B. 2016. Heavy metal mobility and bioavailability on soil pollution and environmental risks in greenhouse areas. *International Journal of Advances in Agricultural & Environmental Engineering*, 3:208-213.
- Vanek A., Boruvka L., Drabek O., Mihaljevic M., and Komarek M. 2005. Mobility of lead, Zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environment*, 51:316-321.
- Wasay S.A., Parker W.J., and Van Geel P.J. 2001. Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment, Can. *International Journal of Civil Engineering*, 28:349 – 354.
- Wuana R.A., Okieimen F.E., and Imborvungu J.A. 2010. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7: 485-496.
- Yu J., and Klarup D. 1994. Extraction Kinetics of Copper, Zinc, Iron, and Manganese from Contaminated Sediment Using Disodium Ethylenediaminetetraacetate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 75: 205-225.

Influence of the Organic Acids on the Heavy Metals Mobility and Distribution in the Contaminated Soils

Saeid Gitipour¹, Fatemeh Akbarpour^{2*}, Majid Baghdadi³, Naser Mehrdadi⁴

(Received: March 2020 Accepted: July 2021)

Abstract

The accumulation of heavy metals in the soil is a serious environmental problem. One of the heavy metals remediation methods from contaminated soils is the use of chelating agents, particularly organic acids. The aim of this study was to evaluate the potential of citric acid, and tartaric acid for the Cd, Zn, Cu, Pb, Ni mobility and distribution in the contaminated soils. Accordingly, soil samples were collected from contaminated soils of Charmshar Industrial Park located in Varamin city. Six samples were collected from surface (0-15 cm) in 2019. Contaminated soils were washed using 0.05M citric acid and tartaric acid using a soil: liquid ratio of 1:25. In order to understand the distribution of Zn, Pb, Cu, Ni, and Cd in soils before and after washing, a sequential extraction procedure was applied. Accordingly, five chemical fractions of the studied heavy metals were defined: exchangeable (F₁), carbonate (F₂), organic (F₃), Fe-Mn oxide (F₄) and residual (F₅). Residual forms were the most important for the retention of all heavy metals. Zn and Cu had the same distribution and fractionation pattern. Cd and Pb had a strong affinity for the Fe-Mn oxide fraction. The washing efficiency varied in the order: Citric Acid>Tartaric Acid. Citric acid removed 45.55% Zn, 31.04% Pb, 35.64% Ni, 48.7% Cu and 37.2%. Tartaric acid showed extraction efficiency of 3.42% Zn, 16.15% Pb, 26.34% Ni, 28.93% Cu and 18.76% Cd. The Cu, Cd and Ni mobility factor were observed higher than 10%. The mobility factor for five heavy metals calculated less than 10%, after washing by citric acid and tartaric acid. The results of this study showed that citric acid and tartaric acid have a deleterious role in the release of heavy metals, and using these acids is recommended to contaminated soil remediation.

Keywords: Heavy metal, Citric Acid, Tartaric Acid, Sequential Extraction, Mobility Factor

Gitipour S., Akbarpour F., Baghdadi M. and Mehrdadi N. 2022. Influence of the organic acids on the heavy metals mobility and distribution in the contaminated soils. *Applied Soil Research*, 9(4): 62-73.

1. Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

2. PhD student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

3. Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

4. Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

* Corresponding Author Email: akbarpour.fatemeh@ut.ac.ir