

مقایسه جذب فلزات سرب و روی در حضور فولویک اسید در یک خاک آهکی

احسان اله قاسمی، امیر فتوت¹، رضا خراسانی و حجت امامی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد؛ ehsanallahghasemi@yahoo.com

استاد گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد؛ afotovat@um.ac.ir

دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد؛ khorasani@um.ac.ir

دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد؛ hemami@um.ac.ir

دریافت: 95/5/27 و پذیرش: 96/3/3

چکیده

خاک از جمله پیچیده‌ترین بخش‌های محیط زیست است که سلامت اکوسیستم‌ها تا حد زیادی به کیفیت آن بستگی دارد. لذا مطالعه حاضر با هدف بررسی تفاوت‌های رفتاری فلزات سنگین سرب و روی در حضور مواد هیومیکی انجام شد. به این منظور آزمایشات به صورت پیمانه‌ای شامل سطوح فلز سنگین (روی و سرب)، غلظت‌های اولیه (0، 250، 500، 1000، 1500 و 2000 میلی گرم بر لیتر) در حضور و عدم حضور فولویک اسید در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل انجام گرفت. نتایج نشان داد که در عدم حضور فولویک اسید جذب سرب بیشتر از روی بود و همچنین در حضور فولویک اسید، جذب سرب و روی به‌طور معنادار ($p < 0.05$) به ترتیب افزایش و کاهش یافت. با استفاده از اطلاعات بدست آمده از همدمای فروندلیچ تخمین زده شد که فرایند جذب، احتمالاً شیمیایی بوده و با توجه به اینکه داده‌های آزمایشی به‌طور مناسب با همدمای فروندلیچ برازش یافتند، انرژی پیوند جذب به‌طور یکنواخت توزیع شده است.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، مواد هیومیکی، همدمای فروندلیچ

¹ نویسنده مسئول، آدرس: پردیس دانشگاه فردوسی مشهد، گروه علوم خاک

مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلوده کننده‌های محیط به شمار می‌روند که از طریق فعالیت‌های طبیعی (هوازدگی کانی‌های محتوی روی، فعالیت‌های آتشفشانی و ...) و انسانی (سوخت و وسایل نقلیه، لجن فاضلاب و ...) می‌توانند وارد اکوسیستم‌ها شوند (گور و ادولیا، 2004). اولین اثر آلودگی فلزات در یک اکوسیستم، وجود فلزات سنگین در زیست توده یک منطقه آلوده است که سلامت انسان را به مخاطره می‌اندازد. روی، سرب، کادمیوم، مس، کروم، نیکل و جیوه از جمله متداول‌ترین فلزات سنگین به شمار می‌روند. صنایع معدنی جهانی در سال 2010، بیش از 4 میلیون تن سرب و 12 میلیون تن روی تولید کردند که عمدتاً از فلز سرب در صنایع باتری ماشین و قطعات خودرو و از فلز روی در گالوانیزه کردن فلزاتی از جمله استیل به منظور پوشش برای جلوگیری از زنگ زدگی و همچنین تولید آلیاژهای برنج و برنز استفاده می‌شود (گوبرمن، 2012). در سال‌های گذشته روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین به کار رفته است که اکثر آنها در محلول‌های آبی بوده که شامل روش‌هایی از قبیل تبادل یونی، استخراج از حلال و رسوب شیمیایی، نانو فیلتراسیون، اسمز معکوس و جذب می‌باشد.

در میان فرایندهای شناخته شده برای انجام عملیات جداسازی، سه فرایند تقطیر، جذب و استخراج مایع-مایع (استخراج با استفاده از حلال) اهمیت فراوانی داشته و از معمول‌ترین روش‌های مورد استفاده در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی می‌باشند. با این حال، وجود معایبی همانند هزینه‌های بالای راه اندازی و نگهداری، مصرف بالای انرژی و به کارگیری حلال‌های سمی و خورنده، موجب توجه صنایع مختلف برای جایگزین کردن سایر فرایندهای جداسازی به جای روش‌های مرسوم شده است (ویرسام و همکاران، 2013). در بین روش‌های علمی مختلف، فرایند جذب به دلیل سریع تر و فراگیر تر بودن با بازدهی بالا و هزینه کم مورد استفاده قرار می‌گیرد (پارک و همکاران، 2016). جاذب‌های مورد استفاده می‌توانند طبیعی (مواد آلی) و غیر طبیعی (ذرات نانو) باشند. علی (2010) نشان داد، جاذب‌های کربنی به دلیل مقرون به صرفه بودن می‌توانند برای حذف آلودگی‌های طبیعی و غیر طبیعی به کار گرفته شوند. فولویک

اسید از مشتقات مواد هیومیکی می‌باشد که با داشتن مقادیر زیادی گروه‌های عاملی کربن دار، می‌تواند به عنوان جاذب‌های طبیعی مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل آب و هوای خشک و بارش کم، و در نتیجه تکامل کم خاک، بخش اعظم خاک‌های کشور ما را خاک‌های آهکی تشکیل می‌دهند. خاک‌های آهکی دارای مقادیر زیادی کربنات کلسیم هستند که به طور قابل توجهی سبب جذب فلز سنگین می‌شوند (ون مینگ و همکاران، 2001). با این حال، فلزات سنگین حتی در خاک‌های آهکی نیز می‌توانند از سایت‌های تبادل جدا شده، متحرک شوند و مورد آبشویی قرار بگیرند (صیاد و همکاران، 2010). بدین منظور، مطالعه حاضر با هدف تأثیر مواد هیومیکی از جمله فولویک اسید بر جذب فلزات روی و سرب و بررسی تفاوت‌هایی که می‌تواند برای آنها وجود داشته باشد، انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه خاک از عمق 0 تا 15 سانتی‌متری محدوده سد طرق واقع در شهرستان مشهد (استان خراسان رضوی) به مساحت 130 کیلومتر مربع با عرض جغرافیایی 36 درجه و 6 دقیقه تا 36 درجه و 13 دقیقه و طول جغرافیایی 59 درجه و 17 دقیقه تا 59 دقیقه و 31 دقیقه برداشت گردید و ابتدا هوا خشک شده سپس از الک 2 میلی متری عبور داده شد. توزیع اندازه ذرات (با روش پیت)، درصد کربن آلی (%OC) (با روش واکلی و بلاک)، درصد مواد خثی شونده (%TNV) (با روش تیتراسیون با اسید)، pH (در نسبت 1:35 خاک به محلول)، هدایت الکتریکی (EC) (در نسبت 1:35 خاک به محلول) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (با استفاده از NaOAC (IM)) اندازه‌گیری شد (عثمان، 2008). در جدول 1 برخی مشخصات خاک مورد مطالعه نشان داده شده است. فولویک اسید (FA) مورد استفاده در این آزمایش با خلوص 76 درصد، تجاری و متعلق به شرکت کولر (Cohler) بوده که جدول 2 برخی از مشخصات آن را نشان می‌دهد. مقادیر کربن و هیدروژن با استفاده از روش احتراق خشک، نیتروژن به روش کج‌دال و مقدار اکسیژن هم از اختلاف بین این اجزا بدست آمد (کرن‌دورف و اشنایتر، 1980).

جدول 1- برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

Zn	Pb	EC	pH	CaCO ₃	OM	شن	سیلت	رس	CEC	بافت خاک
mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	(dS m ⁻¹)	-			(%)			(cmol + kg ⁻¹)	-
-	-	0/5	7/9	9	0/1	26/9	52/8	20/3	31	Silty loam

مقدار سرب و روی خاک زیر حد تشخیص دستگاه بود.

جدول 2- برخی ویژگی‌های ماده آلی مورد استفاده

Zn	Pb	EC	pH	H	O	N	C	تیماز
mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	dSm ⁻¹	-	(%)	(%)	(%)	(%)	
-	-	3/2	6/5	3/6	41	0/5	54	FA

مقادیر سرب و روی مواد هیومیکی زیر حد تشخیص دستگاه بود.

همدمای فروندلیچ

در این مدل فرض می‌شود که ابتدا جایگاه‌های قوی تر (از نظر پتانسیل) اشغال می‌شوند و قدرت پیوندی با افزایش میزان اشغال جایگاه، کاهش می‌یابد. این ایزوترم به شکل نمایی است و به شکل رابطه 2 ارایه می‌شود (الانبر و همکاران، 2016):

$$q = K_f C^n \quad \text{رابطه 2}$$

معادله خطی این رابطه را به صورت رابطه 3 می‌توان نوشت

$$\text{Log}(q) = \text{Log}(k_f) + \frac{1}{n} \text{Log}(c) \quad \text{رابطه 3}$$

که در این رابطه C غلظت تعادلی فلز سنگین بر حسب میلی گرم بر لیتر و n و k_f ثابت‌های فروندلیچ می‌باشند که به ترتیب نشان دهنده شدت یا غیر یکنواختی سطح جاذب و ظرفیت جذب می‌باشند. اگر منحنی حاصل از رسم نقاط بر اساس log(q) و log(c) رسم شود، شیب نمودار نشان دهنده پارامتر 1/n می‌باشد.

طرح آماری

آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل دو نوع فلز سنگین (روی و سرب)، شش سطح غلظت فلز سنگین (0، 250، 500، 1000، 1500 و 2000 میلی گرم بر لیتر)، دو سطح فولویک اسید (با و بدون حضور فولویک اسید) در یک خاک آهکی بود. آنالیزهای آماری با کمک نرم افزار JMP8 و رسم نمودارها با نرم افزار Excel 2013 انجام گردید.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس

این آزمایش با هدف مطالعه جذب فلزات سنگین روی و سرب در شش سطح غلظت اولیه صفر،

آماده سازی استانداردها

این آزمایش به صورت پیمانه‌ای، با استفاده تیوب‌های سانتیفریوژ 50 میلی لیتر از یک گرم خاک و 35 میلی لیتر محلول که شامل 25 میلی لیتر نمک نترات روی یا سرب در 6 سطح غلظت صفر، 250، 500، 1000، 1500 و 2000 میلی گرم بر لیتر و 10 میلی لیتر فولویک اسید (FA) با غلظت 100 میلی گرم بر لیتر همراه با نمونه شاهد یا بدون حضور فولویک اسید (O) و با 3 تکرار انجام شد. تیوب‌های 50 میلی لیتری محتوی محلول مورد نظر ابتدا توسط دستگاه تکان دهنده به مدت دو ساعت و با سرعت چرخش 150 دور در دقیقه به تعادل رسیدند و سپس محلول رویی در دستگاه سانتیفریوژ با سرعت چرخش 3500 دور در دقیقه و به مدت 25 دقیقه جداسازی شدند. به منظور جداسازی ذرات احتمالی معلق از محلول رویی از سانتیفریوژ با سرعت چرخش 13000 دور در دقیقه و به مدت 5 دقیقه استفاده شد. در نهایت غلظت روی و سرب در محلول تعادلی با دستگاه جذب اتمی قرائت گردید.

مطالعات جذب

رابطه موازنه جرم برای فلز موجود بین محلول و سطح جاذب به صورت رابطه 1 است (جلالی و محرمی، 2007):

$$q = \frac{C_0 - C_f}{S} \times V \quad \text{رابطه 1}$$

که در آن، q میزان جذب بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم جاذب، C₀ و C_f به ترتیب، غلظت اولیه و نهایی یا تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، S غلظت جاذب بر حسب کیلوگرم بر لیتر، و V حجم محلول بر حسب لیتر می‌باشد.

غلظت فلز و اثر متقابل آن با نوع فلز نیز در این مطالعه معنادار ($p < 0.001$) شد.

مقایسه جذب فلزات روی و سرب در عدم حضور فولویک اسید

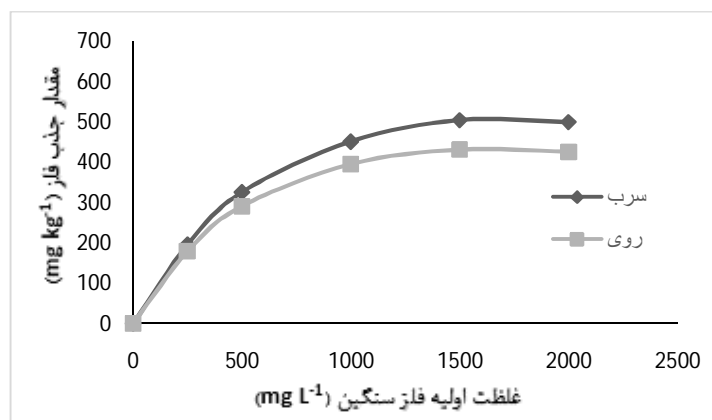
با توجه به جدول 3، بررسی تیمار فلز سنگین با مقایسه جذب روی و سرب انجام گرفت و تفاوت آنها در سطح 5 درصد معنادار شد (شکل 1).

250، 500، 1000، 1500 و 2000 میلی‌گرم بر لیتر در حضور و عدم حضور فولویک اسید در یک خاک آهکی انجام شد. با توجه به جدول 3، نتایج نشان داد که جذب فلزات روی و سرب با افزایش غلظت اولیه به‌طور معناداری ($p < 0.001$) افزایش یافت. نتایج نشان داد اگرچه نوع فلز و حضور فولویک اسید معنی دار نشد اما اثر متقابل آنها معنادار ($p < 0.001$) شد که در تشریح مقایسه میانگین‌ها در این باره توضیح داده خواهد شد. تیمار

جدول 3- نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای آزمایشی بر جذب فلزات سنگین

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F Ratio
نوع فلز	1	1102	0/22 ^{ns}
غلظت اولیه	5	842949	170/64 ^{***}
حضور فولویک اسید	2	7065	1/43 ^{ns}
اثر متقابل نوع فلز × غلظت اولیه	5	134255	27/17 ^{***}
اثر متقابل نوع فلز × فولویک اسید	2	79296	16/05 ^{***}
اثر متقابل غلظت اولیه × فولویک اسید	10	1140	0/23 ^{ns}

***، **، * به ترتیب معناداری در سطح احتمال 0/001، 0/01 و 0/05 و ns عدم معناداری می‌باشد.



شکل 1- مقایسه جذب فلزات سنگین روی و سرب در عدم حضور فولویک اسید

الکترونگاتیوی مهم‌ترین عامل تعیین کننده جذب فلزات است و هر چه فلز سنگین الکترونگاتیوی بیشتری داشته باشد بیشتر جذب می‌شود. همچنین پارامتر Misonosoftness، تمایل فلزات و عناصر را برای تشکیل پیوند کوالانسی قوی نشان می‌دهد و هر چه مقدار آن برای فلز بیشتر باشد، فلز تمایل به تشکیل پیوند کوالانسی قوی تری دارد (میزونو، 1967). مقدار شعاع هیدراته (آنگستروم)، الکترونگاتیوی و پارامتر Misonosoftness برای فلز سرب به ترتیب 0/8، 2/33 و 0/4، و برای فلز روی به ترتیب 0/86، 1/65 و 0/24 می‌باشد.

در غلظت اولیه 250 میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب روی 178 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که این مقدار در غلظت‌های اولیه 1500 و 2000 میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به 430 و 425 میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. برای فلز سرب نیز در غلظت اولیه 250 میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب 192 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که این مقدار برای غلظت‌های اولیه 1500 و 2000 میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به 505 و 499 میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت. چن و همکاران 2010، عنوان کردند که جذب فلزات توسط شعاع هیدراته آنها تعیین می‌شود و هر چه فلز سنگین شعاع هیدراته کمتری داشته باشد تمایل بیشتری برای جذب شدن دارد. مک براید 1994، بیان کرد که

مقایسه جذب فلزات روی و سرب در حضور فولویک

اسید

مقایسه میانگین نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش توکی به دست آمد و نتایج نشان داد،

حضور فولویک اسید باعث کاهش معنی‌دار ($p < 0.05$) جذب فلز روی نسبت به نمونه شاهد گردید (جدول 4). همچنین افزایش جذب فلز سرب در حضور فولویک اسید نسبت به شاهد معنادار ($p < 0.05$) شد.

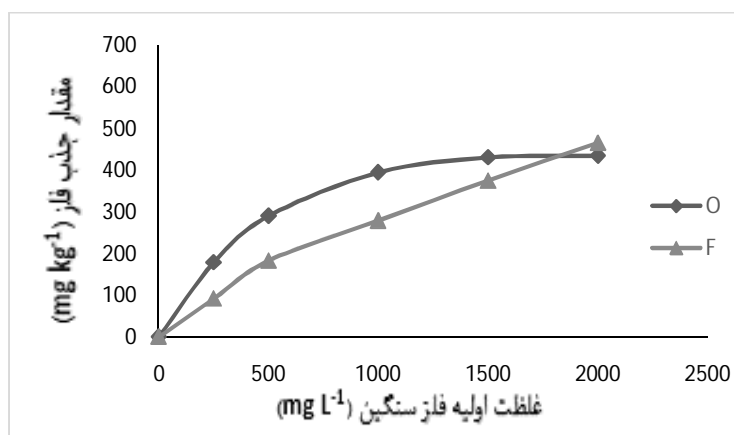
جدول 4- مقایسه میانگین‌های جذب روی و سرب در حضور و عدم حضور فولویک اسید

تیمار	نوع فلز	
	سرب (mg L^{-1})	روی (mg L^{-1})
نمونه شاهد	236 ^{cd}	301/2 ^a
حضور فولویک اسید	286/8 ^{ab}	219/9 ^d

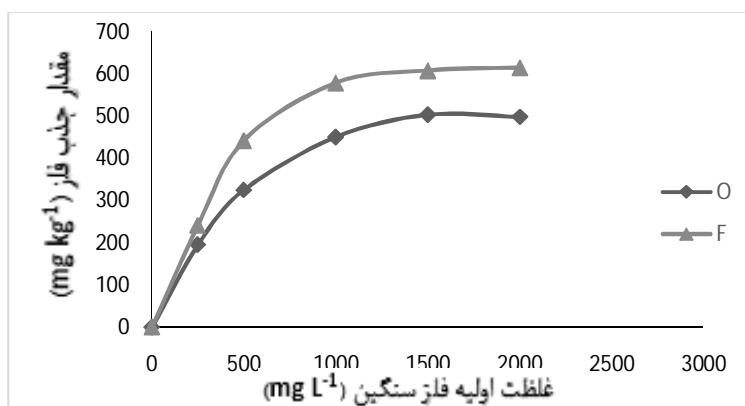
در هر ردیف و ستون میانگین‌های دارای حروف یکسان از لحاظ آماری در سطح 5 درصد فاقد اختلاف معناداری هستند.

فولویک اسید به‌طور معناداری ($p < 0.05$) باعث کاهش جذب فلز روی در فاز جامد شد و حلالیت فلز روی را افزایش داد. با توجه به شکل 2 نتایج نشان داد که در غلظت‌های اولیه کم، جذب فلز روی در حضور فولویک اسید کمتر از نمونه شاهد بود. در غلظت‌های اولیه 250، 500 و 1000 میلی گرم بر لیتر، مقدار جذب روی توسط فولویک اسید به ترتیب 92، 182 و 279 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که این مقادیر برای نمونه شاهد به ترتیب 178، 289 و 394 میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. در حضور فولویک اسید، کمپلکس فولویک اسید- روی تشکیل می‌شود که می‌تواند سبب کاهش جذب فلز سنگین شود (دو و همکاران، 1995). به نظر می‌رسد عوامل مؤثر بر جذب فلز سنگین در غلظت‌های اولیه مختلف متفاوت است. در غلظت‌های اولیه کم به دلیل بالا بودن میزان جایگاه‌های تبادلی، رقابت برای تصاحب این مکان‌ها کمتر است و عامل تعیین کننده جذب در

حضور فولویک اسید، تشکیل کمپلکس‌های فولویک اسید-فلز می‌باشد. اما در غلظت‌های اولیه بالا، جایگاه‌های تبادلی از اهمیت بالایی برخوردارند و به همین دلیل در نمونه‌هایی که فولویک اسید حضور دارد، به دلیل وجود مکان‌های تبادلی بیشتر جذب فلزات به نقطه ثابتی نرسیده و از نمونه شاهد بیشتر می‌شود که این مسأله در بالاترین غلظت اولیه (2000 میلی گرم بر لیتر) کاملاً مشهود است. جذب فلز سرب در حضور فولویک اسید نسبت به نمونه شاهد ($p < 0.05$) معنادار شد (جدول 4). با توجه به شکل 3، در تمام غلظت‌های اولیه حضور فولویک اسید در محلول سبب افزایش جذب فلز سرب در فاز جامد در حضور فولویک اسید توسط او و همکاران (2003) گزارش شده است که ممکن است به دلیل زیاد بودن مقدار الکترون‌گاتیوی و کم بودن شعاع هیدراته فلز سرب باشد.



شکل 2- جذب فلز سنگین روی در حضور فولویک اسید (F) و عدم حضور فولویک اسید (O)



شکل 3- جذب فلز سرب در حضور فولویک اسید (F) و عدم حضور فولویک اسید (O)

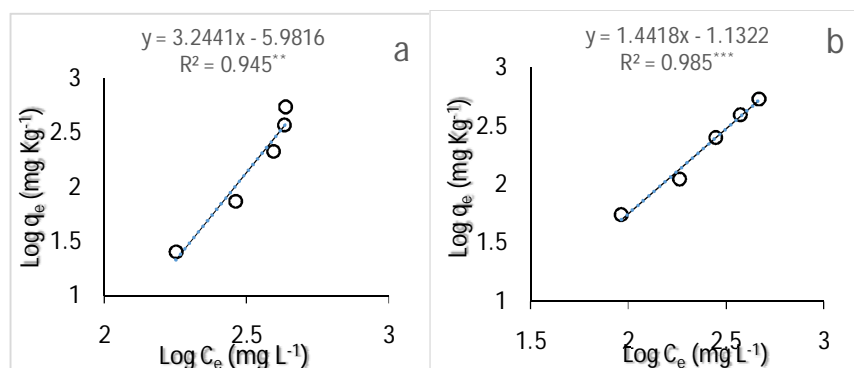
بررسی تفاوت رفتار روی با سرب در حضور فولویک اسید

اسید (304)، فلز روی (65) و سرب (207) و محاسبه نسبت‌های مورد نظر، مشاهده شد که نسبت وزن فولویک اسید به فلز روی و سرب به ترتیب، 4/67 و 1/46 می‌باشد و در نتیجه کاهش جذب روی و افزایش جذب سرب در فاز جامد در حضور فولویک اسید مشاهده می‌گردد.

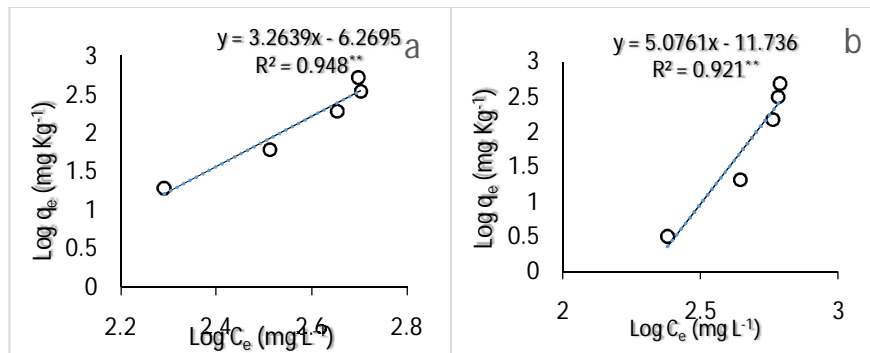
همدمای فروندلیچ

ثابت‌های همدمای فروندلیچ توسط رابطه 3 تعیین شد، که منحنی‌های مربوط به آن در شکل‌های 4 و 5 نمایش داده شده و اطلاعات حاصل از آن در جدول 5 آورده شده است.

به‌طور کل نتایج نشان داد که فولویک اسید به‌طور معناداری ($p < 0.05$) باعث کاهش جذب روی (شکل 2) و افزایش جذب سرب (شکل 3) شد. به‌طور میانگین فولویک اسید توانست در حدود 15 درصد سبب کاهش جذب فلز روی و 9 درصد افزایش جذب فلز سرب شود. اشنایتزر و کوندورف (1981)، بیان کردند، در صورتی که نسبت وزنی فولویک اسید به فلز سنگین بیشتر از 2 باشد کمپلکس‌های فلز-فولویک اسید محلول در آب خواهند بود و در صورتی که این نسبت کمتر باشد، به تشکیل کمپلکس‌های نامحلول می‌انجامد. با توجه به وزن فولویک



شکل 4- برازش داده‌های جذب فلز روی در عدم حضور فولویک اسید (a)، و در حضور فولویک اسید (b) توسط همدمای فروندلیچ



شکل 5- برازش داده‌های جذب فلز سرب عدم حضور فولویک اسید (a) و در حضور فولویک اسید (b) توسط همدمای فروندلیچ

جدول 5- پارامترهای مدل همدمای جذب فروندلیچ

فلز	تیمار	K_f	n	1/n	R^2	RMSE	SSE	SEE	Chi-Square
روی	O	17×10^{-6}	0/31	3/22	0/94**	0/14	0/07	0/8	0/03
	FA	93×10^{-4}	0/57	1/75	0/98***	0/05	0/011	0/18	0/004
سرب	O	10^{-6}	0/3	3/33	0/95**	0/15	0/07	01/13	0/17
	FA	10^{-12}	0/19	5/26	0/92**	0/29	0/26	02/29	0/19

*** و ** و * به ترتیب در سطح 0/1، 1 و 5 درصد معنادار

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد، هم در عدم حضور فولویک اسید و هم در حضور فولویک اسید تمایل فلز سرب برای جذب شدن زیاد بود. اگرچه حضور فولویک اسید باعث افزایش جذب فلز سرب گردید اما نتایج نشان داد که حضور فولویک اسید تأثیر منفی بر جذب فلز روی داشت و جذب آن را در همه غلظت‌های اولیه کاهش داد. به دلیل الکترونگاتیوی زیاد و شعاع هیدراته کم، فلز سرب تمایل بالایی برای جذب در فاز جامد دارد. همچنین تفاوت ناشی از مقدار نسبت وزنی فولویک اسید و فلز سنگین را می‌توان عامل بروز رفتار متفاوت فلزات سنگین در حضور فولویک اسید دانست و دلیلی برای تشکیل کمپلکس محلول یا نا محلول فلز سنگین عنوان کرد. نتایج حاصل از همدمای فروندلیچ نشان داد، جذب فلزات به صورت شیمیایی انجام گرفت و در نتیجه با قدرت بالایی توسط جاذب پیوند برقرار کردند. در نهایت برازش مناسب داده‌ها با همدمای فروندلیچ نشان داد که فرایند جذب در این مطالعه به صورت یکنواخت در سطح جاذب انجام گرفت.

مقدار n درجه غیر خطی بودن رابطه بین غلظت محلول و میزان جذب را نشان می‌دهد. اگر $n=1$ جذب خطی، اگر $n < 1$ فرایند جذب شیمیایی می‌باشد و اگر $n > 1$ فرایند جذب، فیزیکی خواهد بود (دستا، 2013). با توجه به جدول 5 مشاهده می‌شود که همه مقادیر n، کمتر از یک بوده و در نتیجه می‌توان گفت جذب روی و سرب به صورت شیمیایی رخ داده است. مقادیر n برای جذب فلز سرب در نمونه شاهد و در حضور فولویک اسید به ترتیب 0/3 و 0/19 به دست آمد که نسبت به مقادیر n برای فلز روی در نمونه شاهد، در حضور فولویک اسید که به ترتیب 0/31 و 0/57 می‌باشد، کمتر است. پارامتر بدون بعد n ممکن است نشانگر توزیع انرژی مکان‌های جذبی غیر همگن برای نگهداری حل شونده به وسیله سطوح جذب کننده در نظر گرفته شود و هر چه به سمت عدد یک میل کند همگنی در مکان‌های جذبی بیشتر خواهد بود (اسینگتن و همکاران، 2003). با توجه به جدول 5، مقادیر n بین صفر و یک بدست آمد که نشان‌دهنده وقوع جذب مناسب می‌باشد (شیلا و همکاران، 2012). از آنجایی که مقادیر K_f به مقادیر 1/n بستگی دارد، پارامتر K_f زمانی مورد مقایسه قرار می‌گیرد که تیمارها دارای 1/n یکسان باشند (چن و همکاران، 1999).

فهرست منابع:

1. Gaur and A. Adholeya. 2004. "Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavymetal contaminated soils," *Current Science*, vol. 86, no. 4: 528-534.
2. Al-Anber, Mohammed A., Zaid Al-Anber, and Idrees Al-Momani. 2016."Adsorption of ferric ion onto defatted seeds of cypress tree: Equilibrium and kinetic studies." *Biointerface Research in Applied Chemistry* 6.2.
3. Ali, I. 2010. The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Separation & Purification Reviews*, 39(3-4): 95-171.
4. Bloomfield, C., Kelso, WJ., Pruden, G. 1976. Reactions between metals and humified organic matter. *Journal of Soil Science*. 27:16-31.
5. Borggard, O. K., Holm, P. E., Jensen, J. K., Soleimani, M., Strobel, B. W. 2011. Cleaning heavy metal contaminated soil with soluble humic substances instead of synthetic polycarboxylic acids. *Acta agriculture Scandinavica. Section B, Plant soil science*. 6: 577-581.
6. Chand, M., Randhawa, N. S., & Sinha, M. K. 1980. Effect of gypsum, pressmud, fulvic acid and zinc sources on yield and zinc uptake by rice crop in a saline-sodic soil. *Plant and soil*. 55(1): 17-24.
7. Chen, Z., Xing, B., and McGill, W. B. 1999. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *Journal of environmental quality*. 28(5): 1422-1428.
8. Chen. S. B, Ma. Y. B, Chen. Land Xian. K. 2010. Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical Journal*. 44: 233- 239.
9. Desta, M. B. 2013. Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste. *Journal of Thermodynamics*, 2013.
10. Du, A., Ledin, A., Karlsson, S., & Allard, B. 1995. Adsorption of zinc on colloidal (hydr) oxides of Si, Al and Fe in the presence of a Fulvic acid. *Applied Geochemistry*, 10(2): 197-205.
11. Essington, M.E. 2003. *Soil and water chemistry: An integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, FL.
12. Ghazi, M., Weng, C.N., Rahman, A.H., and Zakaria, N.A. 2013. Freundlich Isotherm Equilibrium Equations in Determining Effectiveness a Low Cost Absorbent to Heavy Metal Removal In Wastewater (Leachate) At Teluk Kitang Landfill, Pengkalan Chepa, Kelantan, Malaysia. *Journal of Geography and Earth Science*. 1:1-8.
13. Guberman, D.E., 2012. *Geological Survey Minerals Yearbook. Lead. U.S.*, pp: 1-18.
14. Hararah. M. A. 2012. Zinc adsorption-desorption isotherms: possible effects on the calcareous vertisol soils from Jordan. *Environmental Earth Science*. 65(7): 2079-2085.
15. Havlin, J.L., J.D. Beaton, S.L. Tisdale, W.L. Nelson. 1999. *Soil Fertility and Fertilizers*, 6th Edition. Upper Saddle River, N.J: Prentice-Hall, Inc. 499 p.
16. Hildebrand, E. E., & Blum, W. E. 1975. Fixation of emitted lead by soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 138(3): 279-294.
17. Jalali, M. and Moharrami, S., 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 140(1), pp.156-163.
18. Kerndorff, H. and Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), pp.1701-1708.

19. McBride, M. B. 1994. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In *Advances in soil science*. Springer New York: 1-59.
20. McBride, M. B., and Brasiak, J. J. 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal*, 43: 866-870.
21. Misono, M., Ochiai, E. I., Saito, Y., & Yoneda, Y. 1967. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(11): 2685-2691.
22. Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., & Seo, D. C. (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142: 77-83.
23. Prado, A. G., Torres, J. D., Martins, P. C., Pertusatti, J., Bolzon, L. B., & Faria, E. A. (2006). Studies on copper (II)-and zinc (II)-mixed ligand complexes of humic acid. *Journal of hazardous materials*, 136(3): 585-588.
24. Sayyad, G., Afyuni, M., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C., Richards, B. K., & Schulin, R. 2010. Transport of Cd, Cu, Pb and Zn in a calcareous soil under wheat and safflower cultivation—a column study. *Geoderma*. 154(3): 311-320.
25. Schnitzer, M., Kerndorff, H. Reaction of Fulvic acid with metal ions. 1981. Chemistry and Biology Research Institute, Agriculture Canada, Ottawa, Ontario KJA OC6, Canada: 97-108.
26. Sharif, M., Khatak, R. A., and Sarir, M. S. 2002. Effect of Different levels of lignite coal derived humic acid on growth of maize plant, *Soil Science and Plant Analysis*. 33: 3567-3580.
27. Sheela, T., Nayaka, Y. A., Viswanatha, R., Basavanna, S., & Venkatesha, T. G. 2012. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*. 217: 163-170.
28. Silveira, M.L.A., Alleoni, L.R.F., and Guilherme, L.R.G. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60, 793-806.
29. Sims, J.L., and Patrick, W.H. 1978. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci Soc Am J* 42:258-262.
30. Stevenson, F.J. 1982. *Humus chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
31. Wenming, D., Zhijun, G., Jinzhou, D., Liying, Z., & Zuyi, T. 2001. Sorption characteristics of zinc (II) by calcareous soil—radioisotope study. *Applied Radiation and Isotopes*. 54(3): 371-375.
32. Usman, A.R.A., Kuzyakov, Y., Stahr, K. 2008. Sorption, desorption, and immobilization of heavy metals by artificial soil. MSc. thesis, University of Hohenheim, Stuttgart.
33. Wiersum, A. D., Chang, J. S., Serre, C., & Llewellyn, P. L. 2013. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal–organic frameworks. *Langmuir*. 29(10): 3301-3309.
34. Wu, C. H., Lin, C. F., Ma, H. W., & Hsi, T. Q. 2003. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto γ -Al₂O₃. *Water research*, 37(4):743-752.

Comparison of Zn and Pb Adsorption in the Presence of Fulvic Acid in a Calcareous Soil

E. Ghasemi, A. Fotovat¹, R. Khorasani, and H. Emami

Former MSc student, Ferdowsi University of Mashhad; E-mail: ehsanallahghasemi@yahoo.com
Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad;
E-mail: afotovat@um.ac.ir

Associate Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of
Mashhad; E-mail: khorasani@um.ac.ir

Associate Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of
Mashhad; E-mail: hemami@um.ac.ir

Received: August, 2016 and Accepted: May, 2017

Abstract

Soil is one of the most complex parts of environment that ecosystems health greatly depends on its quality. This study aimed to investigate the behavioral differences of Zn and Pb in the presence of humic substances. An experiment was conducted to measure levels of heavy metals (Zn and Pb), 6 levels of initial concentrations (0, 250, 500, 1000, 1500, 2000 mg L⁻¹) in the presence and absence of fulvic acid in a completely randomized design with factorial arrangement. The results showed that, in the absence of fulvic acid, Pb adsorption was greater than Zn, while its presence significantly ($p < .05$) increased Pb adsorption but decreased Zn adsorption in the solid phase. By using the Freundlich isotherm, it was estimated that adsorption process was chemical and, since the experimental data fitted reasonably well with the Freundlich isotherm, adsorption energy on solid surface was distributed uniformly.

Keywords: Heavy metals, Humic substance, Freundlich isotherm

¹ Corresponding author: Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad.