

اثر غلظت کادمیم و سرب اضافه شده بر زیست‌فراهمی آن‌ها در خاک‌های مختلف

شیرین شرفبافی و کریم شهبازی¹

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج؛ sharafbafi@gmail.com

استادیار پژوهش موسسه تحقیقات خاک و آب؛ shahbazikarim@yahoo.com

دریافت: 91/11/1 و پذیرش: 92/7/22

چکیده

زیست‌فراهمی فلزات سنگین یکی از فاکتورهای کلیدی مورد استفاده در ارزیابی خاک‌های آلوده می‌باشد. در این پژوهش اثر غلظت و زمان بر زیست‌فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به یک خاک اسیدی و سه خاک قلیایی بررسی شد. به نمونه‌های خاک پنج غلظت متفاوت کادمیم و سرب اضافه شده و در رطوبت 85 درصد ظرفیت مزرعه به مدت یکسال در دمای ثابت 25 درجه سانتی‌گراد خوابانده شد. در فواصل زمانی معین نمونه‌ها برای اندازه‌گیری کادمیم و سرب قابل استخراج به روش DTPA برداشت شد. نتایج نشان داد تغییرات زیست‌فراهمی کادمیم و سرب در ابتدا شدید بوده و سپس کند می‌شود. الگوی تغییرات زیست‌فراهمی کادمیم و سرب در غلظت‌های مختلف به استثنای 5000 میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب مشابه بود. زیست‌فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به خاک‌های آهکی پس از یک سال به‌طور میانگین 50/4 و 57 درصد کاهش یافت و این مقدار در خاک اسیدی به ترتیب 35/4 و 42 درصد بود. کادمیم و سرب قابل استخراج با افزایش مقدار کادمیم و سرب اضافه شده به خاک افزایش یافت ولی در محدوده غلظت مورد پژوهش این افزایش برای کادمیم خطی و برای سرب غیرخطی بود. همچنین، مقایسه ضرایب تبیین (R^2) نشان داد معادله اصلاح شده پروبرت لارسن برازش مناسب را به داده‌ها دارد ($R^2=0/92$ تا $0/99$ ، $p<0/001$)

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، سینتیک، DTPA

مقدمه

شوند. همانند سایر فلزات سنگین، کادمیم و سرب در بسیاری از مصارف صنعتی، شهری و کشاورزی کاربرد دارد (آدریانو 2001) و در اغلب مکان‌های آلوده به فلزات سنگین با همدیگر مشاهده می‌شوند. بنابراین، دانستن شیمی سرب و کادمیم در خاک برای ارزیابی زیست‌فراهمی آن‌ها مهم می‌باشد. برای هر فلز سنگین، تنها جزئی از مقدار کل آن در خاک ممکن است قابل جذب به‌وسیله ریشه گیاه باشد و

در سال‌های اخیر توجه به مخاطرات زیست‌محیطی حاصل از افزایش ورود فلزات سنگین بخصوص کادمیم و سرب که دارای سمیت بالا برای انسان حتی در غلظت‌های پائین می‌باشند، افزایش یافته است (شاهین 2009). این حقیقت که خاک منبع اصلی برای تأمین غذای انسان بوده و احتمال آلودگی خاک به‌دلیل پسماندهای صنعتی وجود دارد، باعث شده محققان زیادی به پژوهش وجود و رفتار فلزات سنگین علاقه‌مند

¹ نویسنده مسئول، آدرس: کرج، میدان استاندارد، بعد از رزکان نو، بلوار امام خمینی، موسسه تحقیقات خاک و آب کدپستی،

(ارگانسیم‌ها و گیاهان) بستگی دارد. در میان خصوصیات خاک، اسیدیته، ظرفیت تبادل کاتیونی و پتانسیل احیائی نقش بسیار مهمی را بازی می‌کنند. به‌طور کلی قابلیت استفاده سرب و کادمیم با افزایش اسیدیته خاک در دامنه معمول برای خاک‌ها کاهش می‌یابد. این کاهش قابلیت استفاده آنها به دلیل جذب سطحی و رسوب بیشتر در محیط‌های خنثی و قلیایی می‌باشد (مورل 1997، مورگان و مسکنی 1991).

با وجود اینکه پژوهش‌های زیادی بر روی رفتار شیمیایی فلزات سنگین در خاک صورت گرفته، ولی پژوهش بروی اثر زمان و مقدار ورودی سرب و کادمیم بر زیست فراهمی این فلزات محدود بوده است. بدین ترتیب، هدف از این پژوهش، بررسی الگوی تغییرات زیست فراهمی کادمیم و سرب بعد از اضافه شدن به خاک و تأثیر مقدار ورودی در پیش‌بینی زیست فراهمی سرب و کادمیم در زمان‌های مختلف می‌باشد.

مواد و روش‌ها

چهار نمونه خاک سطحی از مناطق کشاورزی متفاوت استان‌های خوزستان، گیلان، قزوین و آذربایجان غربی در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام آزمایش، بعد از هوا خشک شدن، خاک‌ها کوبیده شده و از الک دو میلیمتری عبور داده شدند. ویژگی‌های خاک شامل بافت خاک با روش هیدرومتری (بایوکاس 1962)، درصد کربن آلی به روش والکی بلک اصلاح شده (نلسون و سومرز 1982)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات سدیم $pH = 8/2$ (چپمن 1965)، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی سازی با هیدروکلریک اسید (آلیسون و مودی 1962)، قابلیت هدایت الکتریکی (رودز 1996)، اسیدیته گل اشباع (آزمایشگاه شوری آمریکا 1954) اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های سینتیکی

به هر یک از خاک‌ها مقادیر 3، 150، 500، 1000 و 30 کیلوگرم خاک و میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک اضافه شد. در یک آزمایش دیگر به هر خاک 100 میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک یا 5000 میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک اضافه شد. کاتیون‌های فلزی اضافه شده بصورت $Pb(NO_3)_2$ و $Cd(NO_3)_2$ بود. حجم محلول اضافه شده به صورتی تنظیم شد که پس از اضافه کردن، رطوبت نمونه‌ها به 85 درصد ظرفیت مزرعه برسد. نمونه‌ها کاملاً مخلوط شد تا رطوبت یکنواخت شود. سپس، درب ظروف را برای ثابت ماندن رطوبت بسته و در دمای 25 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. برای تبادل هوا

روی محیط زیست اثر بگذارد. درجه پیوستگی فلزات سنگین با ترکیبات خاک شدت به اسیدیته خاک، درجه شرایط احیائی، میزان تخریب مواد آلی خاک و توزیع اندازه ذرات بستگی دارد (تاگامی و یوچیدا 1998).

زیست فراهمی فلزات سنگین مستقیماً به طول زمان اقامت آنها در خاک مرتبط می‌باشد. پژوهش روی تغییرات زیست فراهمی فلزات سنگین با زمان معمولاً نشان داده این فلزات دارای بالاترین زیست فراهمی بلافاصله بعد از ورود به خاک می‌باشند. این اثرات زمان را به واکنش بین یون‌های فلزی و خاک نسبت می‌دهند که به‌طور عمده شامل کمپلکس شدن، جذب سطحی، واکنش‌های تبدیلی، کلاته شدن، رسوب یون‌های فلزی در سطح ذرات خاک یا پخشیدگی به منافذ ماکرو و مزو خاک می‌باشد که باعث تبدیل اشکال کاملاً محلول به اشکال کم محلول می‌شود (ما و همکاران 1997).

لو و همکاران (2005) تأثیر زمان را بر جزء‌های مختلف فلزات سنگین مورد پژوهش قرار دادند. آنها متوجه شدند فلزات موجود در جزء تبدیلی در سه ساعت اول افزایش یافته و با گذشت زمان فلزات به آهستگی به دیگر جزء‌ها تبدیل می‌گردند. اصطلاحی که برای نشان دادن ابقاء فلزات با زمان استفاده می‌شود، تثبیت می‌باشد. تثبیت فلزات با دیفیوژن آهسته فلزات به داخل اکسیدهای آهن (برومر و همکاران 1988)، هیدرواکسیدهای آلومینیم و منگنز (تریودی و اکسی 2000)، کانی‌های رس (ما و یورن 1998)، و دیفیوژن یا رسوب در کربنات‌ها (ناکونه و یونگ 1993) اتفاق می‌افتد. در خاک‌های آهکی حضور کربنات‌ها فرض می‌شود که فاکتور عمده در کاهش قابلیت استفاده فلزات سنگین با زمان باشد.

بیشتر دستوالعمل‌ها محیط زیستی برای خاک‌های آلوده با فلزات سنگین بر اساس مقدار کل این عناصر می‌باشد. لکن، دانستن غلظت کل فلزات سنگین در خاک اطلاعات خیلی محدودی در باره رفتار شیمیایی و سرنوشت بالقوه آنها می‌دهد (چنی و الیور 1996). مقدار کل یک عنصر در خاک ضرورتاً یک شاخص واقعی از مقدار قابل جذب برای گیاه نیست (همفیل 1972). وقوع سمیت فلزات برای گیاهان و میکروارگانسیم‌های خاک یا مقادیر بالای انتقال به زنجیره غذایی، به زیست فراهمی فلز مرتبط می‌باشد. جزء زیست فراهم یک فلز منبعی از آن فلز می‌باشد که ممکن است بوسیله گیاهان یا ارگانسیم‌های خاک جذب شود. مقدار کل فلز مرکب از جزء‌هایی است که حلالیت و قابلیت استفاده متفاوتی دارند. زیست فراهمی فلز به رفتار شیمیایی فلز، خصوصیات خاک و ویژگی‌های اختصاصی گیرنده‌ها

که در آن: R، درصد زیست فراهمی کادمیم یا سرب اضافه شده؛ Q_a مقدار کادمیم یا سرب اضافه شده به خاک، Q_{ex} ، مقدار کادمیم یا سرب استخراج شده از تیماری که به آن کادمیم یا سرب اضافه شده است؛ و Q_{exo} ، مقدار کادمیم یا سرب استخراج شده از تیمار شاهد، می‌باشد.

نتایج و بحث

خصوصیات خاک‌ها

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک-های مورد استفاده در جدول 1 نشان داده شده است. مقدار رس این خاک‌ها دامنه‌ای بین 280 تا 520 گرم بر کیلوگرم، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) دامنه‌ای بین 13/2 تا 38/2 سانتی مول بر کیلوگرم، کربن آلی بین 5/3 تا 15 گرم بر کیلوگرم و کربنات کلسیم معادل دامنه‌ای بین 16/8 تا 535 گرم بر کیلوگرم دارد. بافت خاک‌ها از silty clay loam تا clay بوده و اسیدیته خاک‌ها در دامنه ای از کمی اسیدی تا قلیایی قرار دارد.

سوراخ‌هایی در این ظرف‌ها ایجاد شد. رطوبت نمونه‌ها با استفاده از آب مقطر در طول زمان آزمایش ثابت نگه داشته شد. در زمان‌های 0/5، 1، 4، 8، 24، 72، 168، 360، 720، 2160، و 8640 ساعت بعد از اضافه کردن کادمیم و سرب، نمونه‌ها برای استخراج کادمیم و سرب برداشت شد. کادمیم و سرب با استفاده از روش DTPA (لینزی و نرول 1978) استخراج شد. غلظت کادمیم و سرب در عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد. همچنین، هم زمان با آزمایش یاد شده، نمونه‌های شاهد بدون اضافه کردن کادمیم و سرب در نظر گرفته شد. این نمونه نیز در زمان‌های یاد شده برداشت شده و مقدار کادمیم و سرب آنها با استفاده از عصاره گیر DTPA تعیین شد. درصد زیست فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده از رابطه زیر بدست آمد:

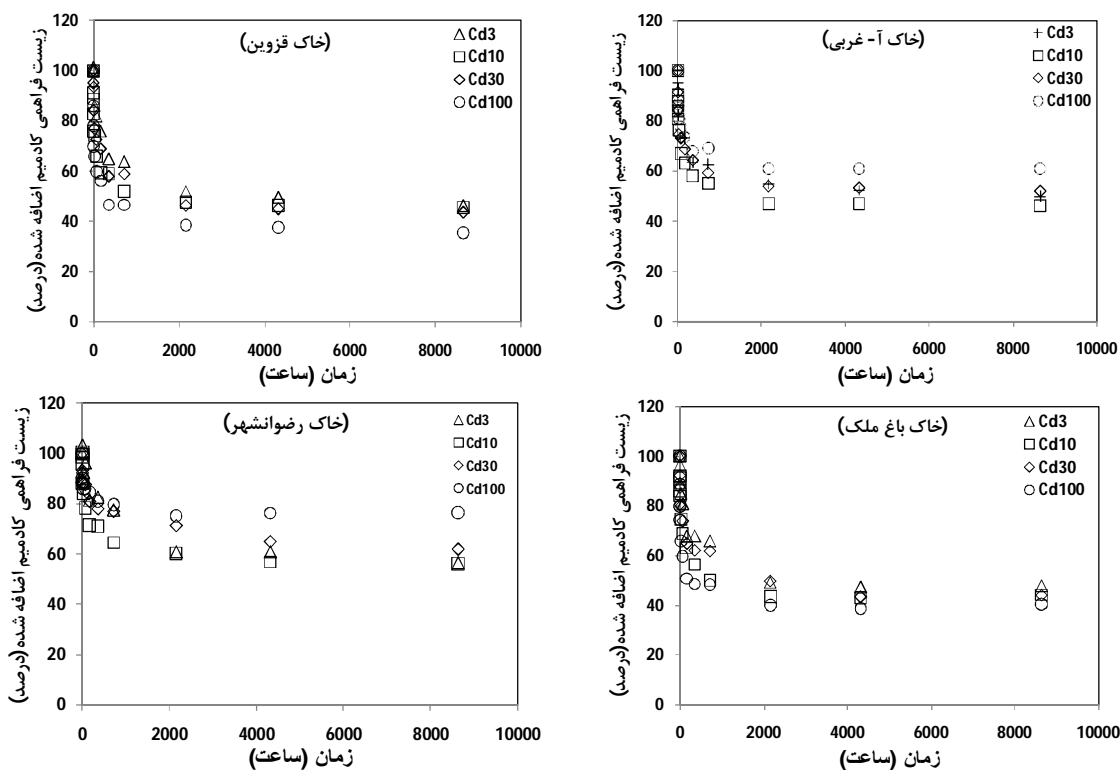
$$R = [(Q_{ex} - Q_{exo}) / Q_a] \times 100 \quad (1)$$

جدول 1- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد پژوهش

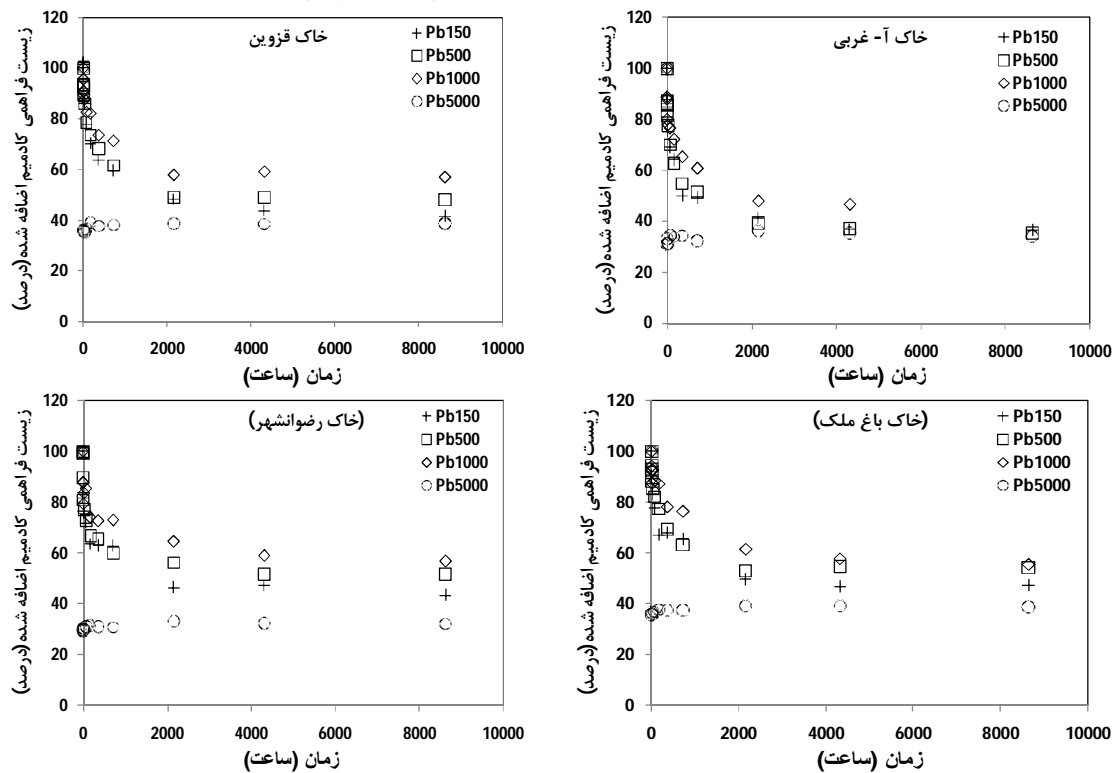
شماره خاک	محل نمونه برداری	pH	EC dSm ⁻¹	CEC cmol.kg ⁻¹	Clay	Silt	Sand	OC	CCE
					g kg ⁻¹				
1	آ- غربی	7/34	2/09	38/2	520	380	100	14/6	22/1
2	قزوین	7/78	1/59	17/2	320	540	140	5/3	210/7
3	باغ ملک	7/82	0/9	15/2	280	460	260	7/4	535
4	رضوانشهر	6/15	0/74	13/2	470	420	110	15/0	16/8

حلالیت کمتر شود، می‌باشد (جلالی و خانلری 2008). نتایج برای تغییرات زیست فراهمی کادمیم در غلظت-های مختلف دارای الگوی مشابهی بود، ولی در مورد سرب با این‌که روند تغییرات تا غلظت 1000 میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک از الگوی مشابهی تبعیت می‌کرد، ولی در غلظت 5000 میلی‌گرم بر کیلوگرم این روند کاملاً متفاوت بود، به طوری که سرعت این فرآیند در زمان اولیه بقدری زیاد بود که بعد از آن تغییری مشاهده نشد و در طول آزمایش میزان زیست فراهمی سرب اضافه شده ثابت ماند.

شکل‌های 1 و 2 به ترتیب درصد زیست فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به خاک در غلظت-های مختلف که با عصاره گیر DTPA استخراج شده را به-عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهند. زیست فراهمی سرب و کادمیم اضافه شده در طول چند روز بسرعت کاهش یافت و سپس این فرآیند با سرعت کمتری ادامه پیدا کرد. واکنش سریع اولیه می‌تواند به دلیل جذب سطحی روی سطح کانی‌ها باشد. واکنش جذب خیلی آهسته می‌تواند به دلیل پخش عمقی یا جذب شیمیایی فلزات سنگین جذب سطحی شده در داخل اجزاء سازنده خاک و رسوب ترکیبات فلزات سنگین به طوری که حاصلضرب



شکل 1- اثر غلظت بر تغییرات زیست فراهمی کادمیم با زمان



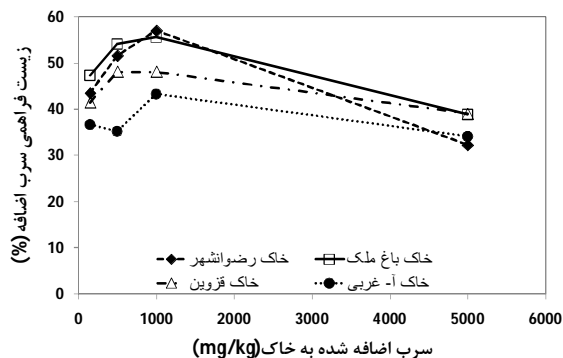
شکل 2- اثر غلظت بر تغییرات زیست فراهمی سرب با زمان

طول 15 ماه کاهش یافت، آنها این کاهش را به پخشیدگی و تثبیت در شبکه کریستالی کانی‌های حاوی آهن و تثبیت

فوجیکاوا و فوکویی (1991) گزارش کردند کبالت قابل استخراج با آمونیم استات به صورت ممتد در

اسیدیته خاک نقش اساسی در جذب فلزات سنگین دارد و خود به طور مستقیم کنترل کننده حلالیت هیدروکسیدهای فلزی و کربنات‌ها و فسفات‌ها می‌باشد (سیلوریا و همکاران 2002). این خصوصیت خاک همچنین در فرآیند هیدرولیز فلزات و تشکیل زوج‌های یونی، حلالیت مواد آلی و مقدار بار سطحی اکسیدهای آهن و آلومینیوم، مواد آلی و لبه کانی‌های رسی نقش دارد (سایوو و همکاران 1998). اسیدیته خاک باعث افزایش تثبیت کاتیون‌های فلزات سنگین در سطح خاک از طریق فرآیند جذب، ایجاد کمپلکس سطحی درون کره‌ای و یا رسوب و انواع واکنش‌های چند هسته‌ای می‌شود (اسپارکس 1995).

همان‌طور که شکل 3 نشان می‌دهد مقدار نسبی زیست فراهمی کادمیم اضافه شده به خاک‌ها بعد از یک سال در غلظت‌های کم (3، 10 و 30 میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم) تقریباً تغییر چندانی نمی‌کند، ولی با افزایش غلظت به 100 میلی‌گرم بر کیلوگرم مقدار نسبی زیست فراهمی کادمیم اضافه شده در دو خاک آ-غربی و رضوانشهر افزایش و در دو خاک قزوین و باغ ملک کاهش می‌یابد. خاک‌های آ-غربی و رضوانشهر دارای رس بالا (52 و 48 درصد)، کربنات کلسیم پائین (2/21 و 1/68 درصد) و کربن آلی بالا (1/46 و 1/5 درصد) درمقایسه با دو خاک قزوین و باغ ملک می‌باشند (32، 28، 21، 53 و 0/53، 0/74 به ترتیب برای رس، کربنات کلسیم معادل و کربن آلی). درصد زیست فراهمی سرب یک‌سال پس از اضافه کردن سرب، با افزایش مقدار سرب اضافه شده به خاک تا غلظت 1000 میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافته و پس از آن کاهش نشان داد (شکل 3).



شکل 3- رابطه بین مقدار کادمیم و سرب اضافه شده به خاک و درصد زیست فراهمی این عناصر در خاک‌های مختلف بعد از یکسال

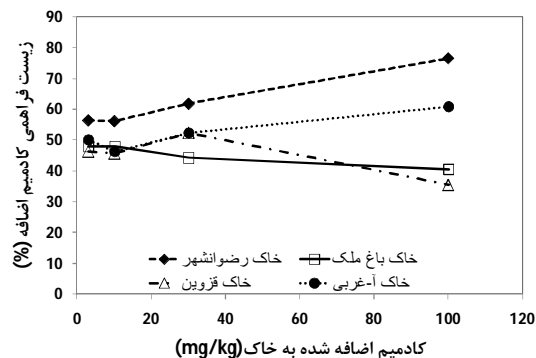
در خاک قزوین حضور سرب باعث کاهش زیست فراهمی کادمیم اضافه شده است، ولی در مورد سرب در غلظت مورد پژوهش چنین تأثیری مشاهده نشد (شکل 5).

بوسیله واکنش‌های تبادلی احیائی بعد از جذب آن به اکسیدهای منگنز (IV) نسبت دادند.

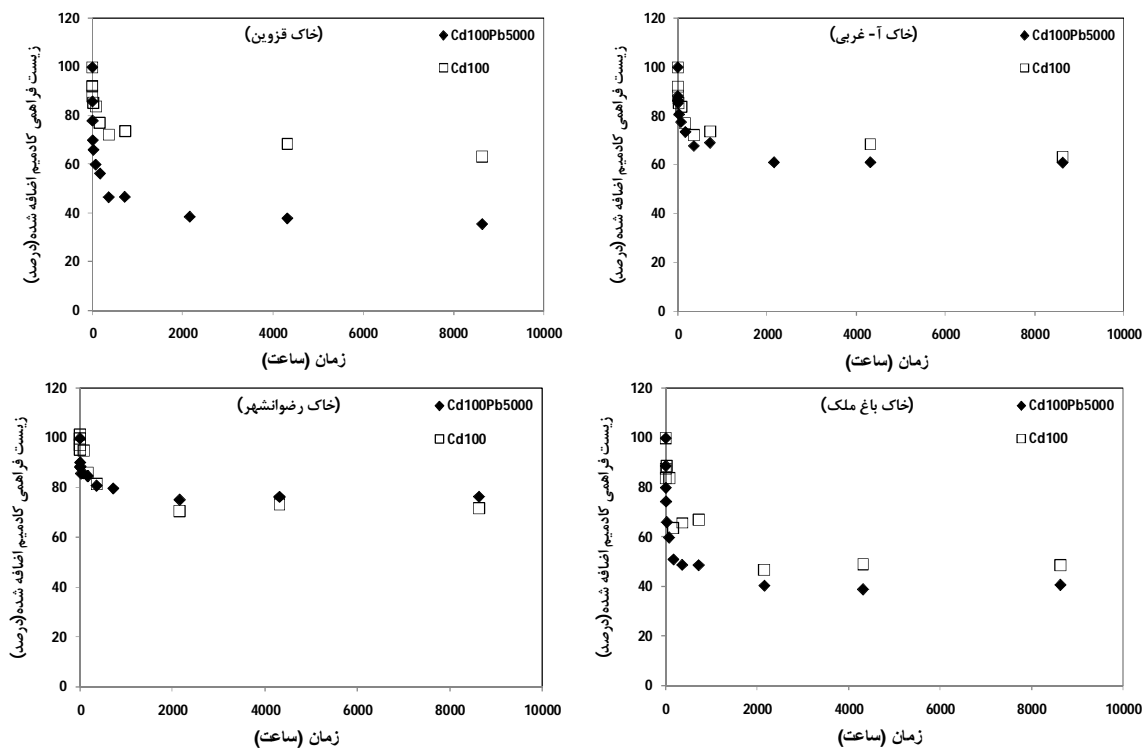
تنگ و همکاران (2006) گزارش کردند که واکنش کادمیم اضافه شده به خاک خیلی سریع بوده و هنگامی که کادمیم به خاک اضافه می‌شود، کادمیم محلول در آب به ترکیبات نسبتاً کم محلول در زمان خیلی کوتاه تبدیل می‌شود. رجایی و همکاران (2006) فرم‌های شیمیایی کادمیم در دو خاک آهکی که با کمپوست غنی از کادمیم تیمار شده بودند را مورد پژوهش قرار دادند. آنها متوجه شدند بسته به کلاس بافت خاک، حدود 88-82 درصد کادمیم به جزءهای تبادلی، کربناتی و آلی تبدیل شده است.

تنگ و همکاران (2006) متوجه شدند قسمت اعظم کادمیم اضافه شده (68/6-71/8%) به خاک‌های شدیداً اسیدی در جزء تبادلی می‌باشد که نسبت به خاک‌های با pH بالاتر بیشتر می‌باشد (53/4-61/4). مان و رایتاچی (1994) تغییرات شکل‌های کادمیم اضافه شده به خاک در طول هشت روز را بررسی کرده و گزارش کردند که جزء تبادلی در طول زمان به شکل‌های با حلالیت کمتر تبدیل می‌شود.

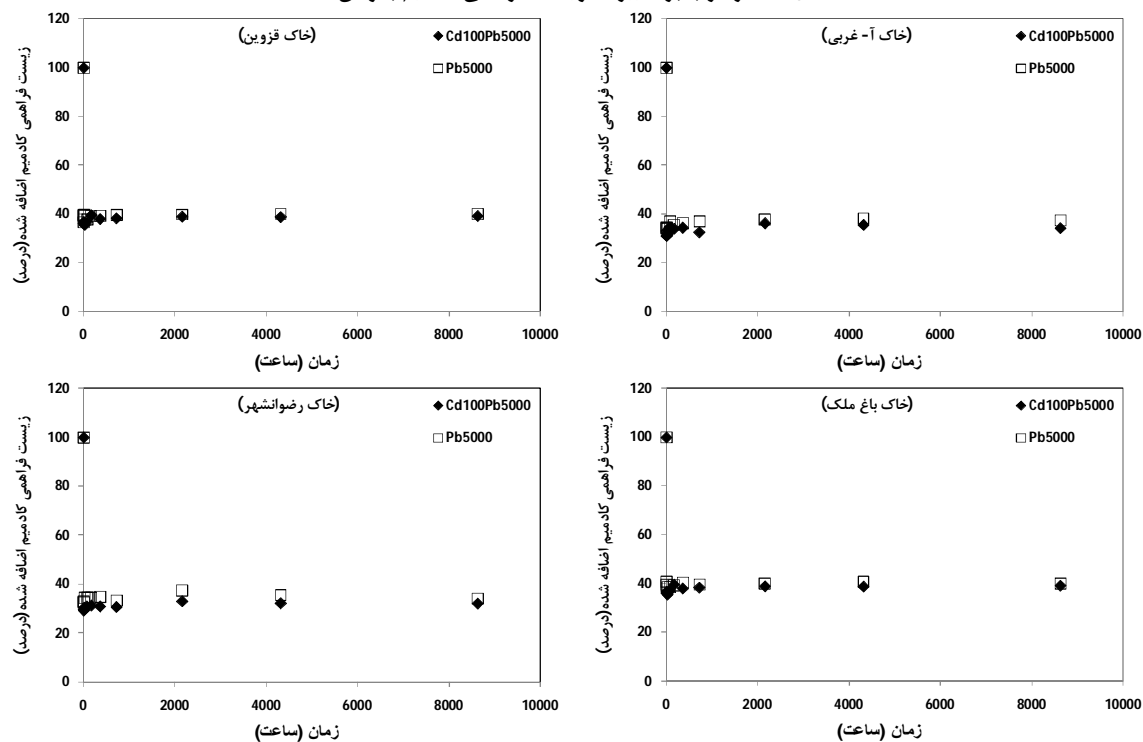
زیست فراهمی کادمیم اضافه شده بعد از یکسال در خاک‌های آهکی به طور میانگین 50/4 درصد و در خاک اسیدی 35/4 کاهش یافت. این نتایج مشابه نتایجی است که به وسیله مایلز و پارکر (1979) گزارش شده است. محققین زیادی نشان دادند افزایش جذب کادمیم و یا سرب در خاک‌های دارای بار متغییر با افزایش مقدار اسیدیته به علت افزایش بار سطحی منفی افزایش می‌یابد (نایدو و همکاران 1997، نایدو و همکاران 1988).



مقدار زیست فراهمی کادمیم اضافه شده در یک سیستم منفرد (بدون حضور سرب) همان‌طور که شکل 4 نشان می‌دهد به جز خاک قزوین تأثیر چندانی نداشته است



شکل 4- اثر سرب بر تغییرات زیست فراهمی کادمیم با زمان



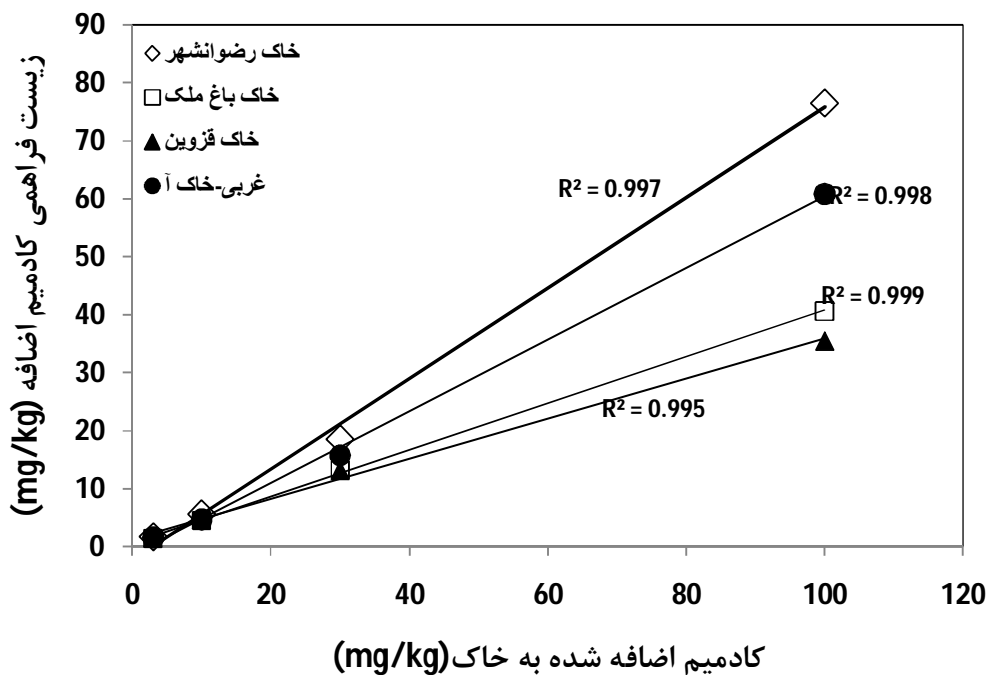
شکل 5- اثر کادمیم بر تغییرات زیست فراهمی سرب با زمان

(6). در خاک‌های آهکی، مقدار کربن آلی خاک رابطه خطی و معنی‌داری در سطح یک درصد با شیب این خط دارد (شکل 7) و این نشان می‌دهد با وجود مقدار کم ماده

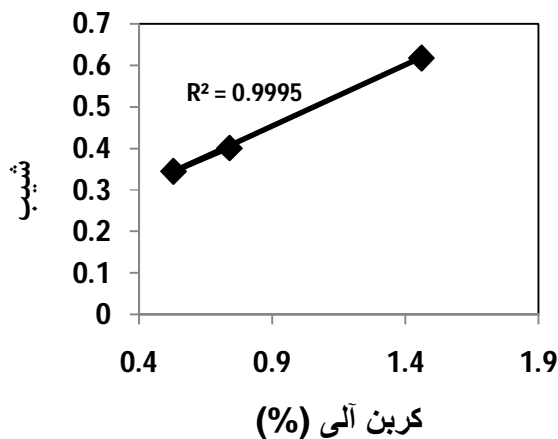
نتایج نشان داد بین کادمیم اضافه شده و مقدار زیست فراهمی آن بعد از یک سال رابطه خطی قوی وجود دارد که شیب این خطوط بین 0/34-0/78 تغییر می‌کند (شکل

از ترکیبات اصلی کنترل کننده توزیع کادمیم در خاک- هاست (هلم و همکاران 2003). بولتن و ایوانز (1991) گزارش کردند مواد آلی محلول در کود بستر طیور می‌تواند به‌عنوان یک لیگاند در تشکیل کمپلکس با فلزات کمیاب در خاک نقش مؤثری داشته باشد. بویل و فولر گزارش کردند (1987) که با افزایش کربن آلی حل شده، شستشوی روی از میان ستون خاک افزایش می‌یابد. جلالی و جلیلی (2011) گزارش کردند افزودن مواد آلی به سه خاک آهکی باعث کاهش جذب Cu, Cd و Ni در خاک شد.

آلی در خاک‌های مورد بررسی، تأثیر آن بر زیست فراهمی کادمیم اضافه شده زیاد می‌باشد و در یک غلظت معین با افزایش کربن آلی خاک مقدار زیست فراهمی کادمیم افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، با افزایش یک واحد کادمیم به خاک‌های مختلف، مقدار کادمیم زیست فراهم در خاک‌های با مواد آلی بیشتر، بیشتر افزایش خواهد یافت. بالا بودن شیب این خط در خاک رضوانشهر می‌تواند بیانگر نقش مهم اسیدیته و مواد آلی در قدرت بافری خاک‌ها باشد. بر طبق مطالعات انجام شده، مواد آلی یکی



شکل 6- رابطه بین مقدار کادمیم اضافه شده به خاک و زیست فراهمی کادمیم پس از یکسال



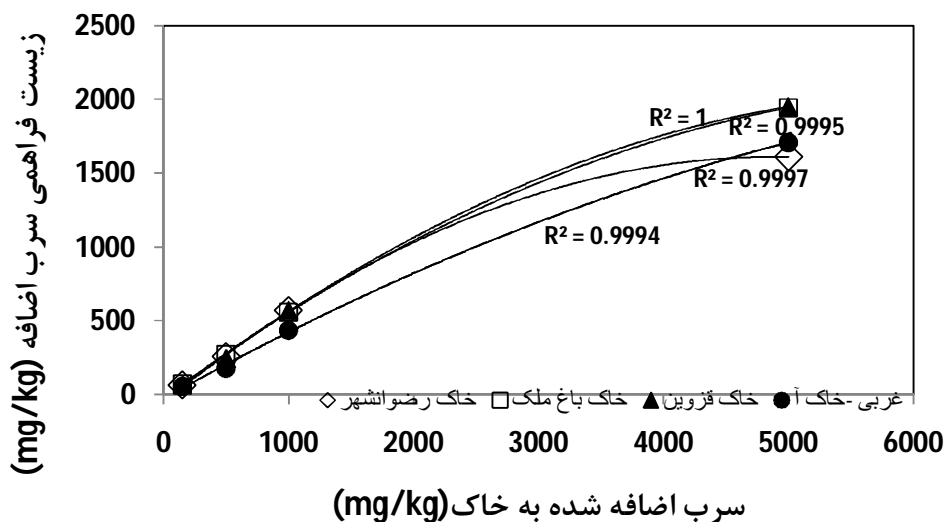
شکل 7- رابطه بین شیب خط (مقدار کادمیم اضافه شده در مقابل زیست فراهمی کادمیم خاک) و مقدار ماده آلی خاک در سه خاک آهکی مورد بررسی

طور عمده بر روی سایت‌های اختصاصی جذب می‌شوند، در حالی‌که با افزایش غلظت ورودی، خاک‌ها مقداری از توانایی خود را برای پیوند با عناصر کمیاب بدلیل پوشش مکان‌های جذبی از دست می‌دهند. هارتر و نایدو (2001) گزارش کردند که جذب سرب در خاک‌های ردکسی زراف با دو مکانیسم انجام می‌شود، ایجاد رسوب غیرآلی و جذب سطحی در سطح کانی (جذب تبدلی و ویژه به وسیله کانی‌ها). در مقادیر کم سرب، واکنش جذب مخصوص فرآیند غالب می‌باشد. در این خاک‌ها سرب به وسیله بارهای لبه کانی کائولینایت محاصره می‌شود. در غلظت‌های بالای سرب، یعنی بالاتر از چهار میلی‌گرم بر کیلوگرم واکنش تبادل یونی و ایجاد رسوب غالب می‌باشد. باید توجه داشت وقتی دانسیته فلز کم می‌شود، در حدی که اتصال از نوع جذب ویژه است، تغییرات اسیدیته تأثیر کمی در مقدار جذب دارد.

دامنه زیست فراهمی کادمیم اضافه شده در خاک‌های مختلف در غلظت‌های پائین کم بود (برای مثال 56/4-46/2 درصد در سه میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم اضافه شده) و با افزایش غلظت این دامنه گسترش یافت (76/4-35/4 درصد در غلظت 100 میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم اضافه شده) و این نشان می‌دهد اثر خصوصیات خاک در غلظت‌های بالا بیشتر از غلظت‌های پائین می‌باشد.

زیست فراهمی سرب اضافه شده به خاک‌های آهکی به‌طور میانگین 57 درصد و در خاک اسیدی 42 کاهش یافت. نتایج نشان داد در دامنه غلظت مورد بررسی، رابطه بین مقدار سرب زیست فراهم و مقدار سرب اضافه شده به خاک غیرخطی بوده و یک منحنی بهتر از یک خط بر داده‌ها برازش می‌شود (شکل 8). البته به نظر می‌رسد این رابطه در غلظت‌های پائین خطی باشد.

ساحا و همکاران (2002) گزارش کردند هنگامی که فلزات را در غلظت پائین اضافه می‌شود، این فلزات به-



شکل 8- رابطه بین مقدار سرب اضافه شده به خاک و زیست فراهمی سرب در خاک‌های مختلف

آزمایش نشان داد زیست فراهمی سرب اضافه شده در غلظت 5000 میلی‌گرم بر کیلوگرم بسرعت تا 36 درصد کاهش یافته و تشخیص اثر پیرشدگی از روی این نتایج بدلیل کاهش سریع مشکل می‌باشد (شکل 5). ولی در غلظت‌های دیگر زیست فراهمی در طول آزمایش بتدریج کاهش یافته که در واقع نشان دهنده پیرشدگی می‌باشد. این نتایج ممکن است به‌دلیل تبدیل آهسته فلزات از جزء‌های با پیوند ضعیف از قبیل جزء تبدلی به جزء‌های با پیوند قوی از قبیل جزء‌های اکسیدهای منگنز و مواد

جزء زیست فراهم عناصر سنگین در واقع در طول زمان از طریق فرآیندی که به آن پیرشدگی¹ اطلاق می‌شود، تغییر می‌کند. خصوصیات فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی از قبیل اسیدیته خاک، شرایط احیائی، میزان تخریب موادآلی، توزیع اندازه ذرات، مقدار آب و فعالیت-های میکروبی از جمله فاکتورهایی هستند که جزء زیست فراهم عناصر سنگین را تحت تأثیر قرار می‌دهند. این

¹ Aging

تشکیل کمپلکس سطحی کره درونی می‌دهد. بدین ترتیب سرب نسبت به کادمیم باید تحرک کمتری داشته باشد. زیست‌فراهمی کادمیم در مقایسه با سرب در خاک‌های مورد بررسی متفاوت بود. به طور مثال میانگین زیست‌فراهمی کادمیم در غلظت‌های مختلف کادمیم اضافه شده برای خاک آ-غربی 52 درصد بود که بیشترین مقدار در میان خاک‌های مورد پژوهش بود. در حالی که این مقدار برای سرب و برای همین خاک 37 درصد بود که کمترین مقدار در میان خاک‌های مورد پژوهش می‌باشد.

این خاک با توجه به جدول در مقایسه با خاک‌ها دیگر دارای بیشترین رس و کربن آلی بوده و مقدار کربنات کلسیم معادل آن کم می‌باشد. زیست‌فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به خاک‌های مورد پژوهش بستگی به مکانیسم جذب فلز در این خاک‌ها دارد این مکانیسم‌ها مهم می‌باشند، زیرا تعیین‌کننده استحکام پیوند فلز-سطح خاک می‌باشند. هرچه برهم‌کنش بین سرب و یا کادمیم با سطح خاک بیشتر باشد، احتمال آلودگی محیط زیست (گیاه و آبهای زیرزمینی) کمتر خواهد بود. بر همین اساس، واکنش‌های تبدلی (برای مثال واکنش‌های الکترواستاتیک یا کره بیرونی) فلزات را متحرک می‌سازند، در حالی که تشکیل کمپلکس کره درونی و هم‌رسوبی با سطوح خاک (برای مثال تشکیل پیوند بین فلز آلوده کننده و سطح خاک) باعث می‌شود تا کادمیم و سرب قویتر نگه داشته شوند و در بسیاری از موارد غیر قابل برگشت شوند (مکبراید 1994). بنابراین، مطالعات زیادی برای فهم مکانیسم جذب کادمیم و سرب در خاک‌های مورد پژوهش برای توضیح تأثیر این مکانیسم‌ها در تحرک فلزات جذب شده مورد نیاز است.

شاهین (2009) نشان داد مقدار کادمیم و سرب لبایل¹ (قابل استخراج با DTPA) در میان خاک‌ها مختلف متفاوت بود و به طور میانگین در حدود 70%-50 کل کادمیم جذب شده لبایل بود، در حالی که برای سرب این مقدار 65-45 درصد سرب جذب شده در خاک‌های مورد پژوهش او بود

چندین معادله سینتیکی برای توصیف تغییرات زیست‌فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده با زمان با یکدیگر مقایسه شدند. ارزیابی معادله‌ها با استفاده از ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SE) صورت گرفت. برازش معادلات مختلف به داده‌های به دست آمده نشان داد که معادله زیر دارای برازش مناسب می‌باشد:

$$R=100/(1+kt^b) \quad (2)$$

آلی باشد (لو و همکاران 2005). تاگامی و اوچیدا (1998) گزارش کردند روی قابل استخراج با کلسیم کلراید در دو نوع خاک مورد بررسی، بسرعت تا حد صفر کاهش یافته و نمی‌توان اثر پیرشدگی را مشخص کرد.

جلالی و خانلری (2008) گزارش کردند که در همه خاک‌ها مورد پژوهش آنها فلزات سنگین قابل استخراج در ساعات اولیه به طور معنی‌داری کاهش یافت (<40% کل فلز سنگین اضافه شده) و بعد از 28 روز تغییرات بسیار کم بود. نتایج آنها نشان داد به ترتیب 6/7 و 23 درصد سرب و کادمیم اضافه شده، 28 روز پس از اضافه کردن آنها به خاک به صورت تبدلی (قابل استخراج با استات آمونیم) خواهد بود. بیشتر فلزات سنگین با منشاء انسانی به سرعت به فرم تبدلی، جذب سطح خاک می‌شوند و سپس به آهستگی در طول زمان تبدیل به فرم‌های پایدار می‌شوند (مک لوقلین 2001).

ما و آرن (1998) گزارش کردند در حدود 16/7 درصد جزء تبدلی اولیه به فرم قابل استخراج با EDTA (با فرض این‌که به طور اختصاصی جذب شده) و باقیمانده در طول یک ماه تبدیل می‌شود. تانگ و همکاران (2006) نشان دادند که توزیع کادمیم در جزءهای مختلف فاز جامد یک فرآیند چند مرحله‌ای می‌باشد. واکنش سریع با جذب سریع روی سطوح خاک از طریق تشکیل کمپلکس‌های کره بیرونی شروع می‌شود که به وسیله شیب غلظت از فاز محلول به سطح کانی‌های خاک و مواد آلی با بار منفی هدایت می‌شود. پس از جذب سریع، تغییر دوم (آهسته) فلزات سنگین از کره بیرونی به کره درونی شامل سطح کربنات‌ها، اکسیدهای آهن- منگنز و لبه کانی‌ها (باقیمانده) ممکن است اتفاق بیافتد.

نتایج این پژوهش نشان داد درصد زیست‌فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده پس از یکسال در میان خاک‌های مختلف متفاوت می‌باشد. به طور کلی، 76-35 درصد کادمیم اضافه شده زیست‌فراهم بود، در حالی که این مقدار برای سرب 56-32 درصد بود. به این ترتیب تحرک کادمیم در تمام خاک‌های مورد پژوهش بیشتر از سرب بود. بنابراین، کادمیم برای گیاهان و آلوده کردن آبهای زیرزمینی خطرناکتر می‌باشد. اپل و ما (2002) گزارش کردند سرب در مقایسه با کادمیم برای جذب شدن در مکان‌های جذبی خاک نسبتاً تمایل بیشتری نشان می‌دهد. همچنین سرب در مقایسه با کادمیم نشان داده که توانایی بیشتری در مشارکت در واکنش‌های سطحی کره درونی داشته به همین دلیل زیست‌فراهمی و تحرک آن کمتر می‌باشد. همچنین، اپل و همکاران (2008) نشان دادند سرب نسبت به کادمیم بسادگی با سطح خاک

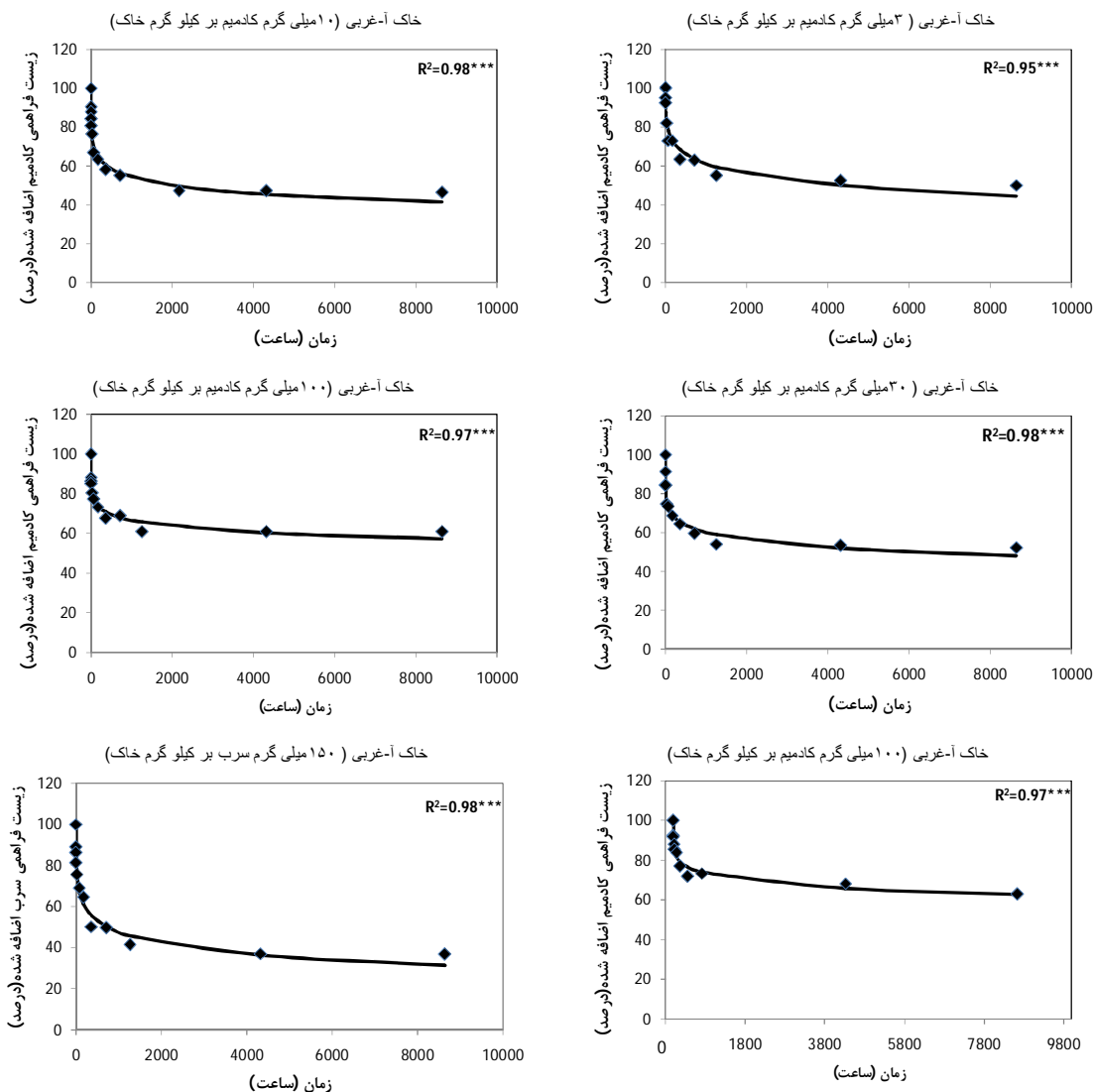
¹ labile

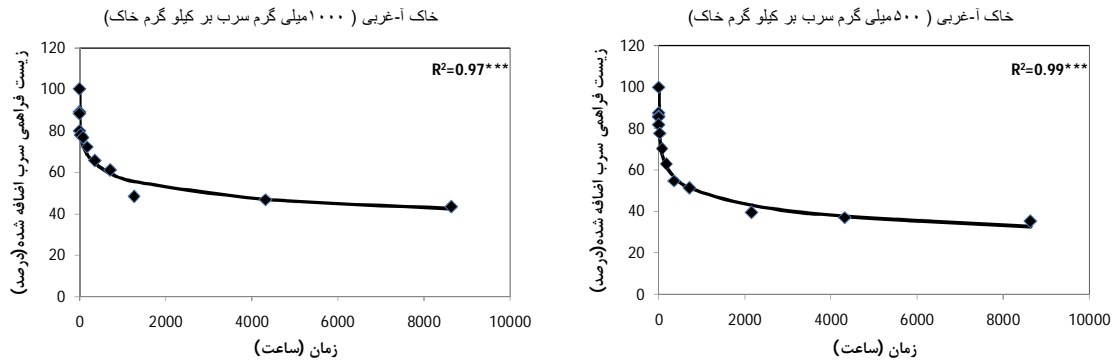
نمی‌باشد. فرم خطی این معادله به صورت زیر می‌باشد (اوستان و توفیقی 1383):

$$\log\left(\frac{100-R}{R}\right) = \log k + b \log t \quad (3)$$

شکل 9 برازش این معادله را به داده‌های سینتیکی در غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

که در آن: R درصد زیست فراهمی کادمیم یا سرب اضافه شده به خاک در زمان t و k و b ثابت‌های تجربی می‌باشند. این معادله به وسیله اوستان و توفیقی (1383) برای پیش‌بینی مقدار فسفر باقیمانده در خاک با زمان پیشنهاد شد. این معادله مشابه معادله پروبرت و لارسن (1972) $[R=100/(1+kt)^b]$ می‌باشد با این تفاوت که تغییرات ثابت تجربی k متأثر از تغییرات ثابت تجربی b





شکل 9- برازش معادله به داده‌های خاک آ-غربی

جدول 2- ثابت‌های تجربی k و b و ضرایب تبیین معادله برای خاک‌ها و غلظت‌های مختلف

خاک	میلی گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک			میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک			
	R ²	b	k	R ²	b	k	
آ- غربی		0/32	0/13	150	0/95	0/31	0/07
		0/31	0/13	500	0/98	0/25	0/15
		0/28	0/11	1000	0/98	0/22	0/15
	-	-	-	5000	0/97	0/19	0/14
	-	-	-	*5000	0/97	0/21	0/09
قزوین		0/40	0/05	150	0/96	0/37	0/05
		0/33	0/07	500	0/98	0/24	0/17
		0/29	0/06	1000	0/97	0/31	0/10
	-	-	-	5000	0/99	0/25	0/23
	-	-	-	*5000	0/97	0/21	0/09
باغ ملک		0/29	0/09	150	0/96	0/34	0/06
		0/30	0/07	500	0/98	0/29	0/13
		0/35	0/04	1000	0/98	0/28	0/12
	-	-	-	5000	0/97	0/24	0/22
	-	-	-	*5000	0/92	0/30	0/08
رضوانشهر		0/22	0/17	150	0/93	0/42	0/02
		0/27	0/10	500	0/94	0/29	0/07
		0/21	0/11	1000	0/99	0/25	0/06
	-	-	-	5000	0/94	0/13	0/11
	-	-	-	*5000	0/92	0/31	0/03

در این آزمایش‌ها کادمیم یا سرب به تنهایی به خاک اضافه شده‌اند.

کاهش بسیار کندتر بود (شکل‌های 4 و 5). همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتباط معنی‌داری بین ثابت‌های این معادله و مقدار کادمیم و سرب اضافه شده، مشاهده نمی‌شود. میانگین ثابت b برای غلظت‌های مختلف کادمیم برای خاک‌های آهکی آ- غربی 0/13، قزوین 0/14 و باغ ملک 0/13 می‌باشد و این مقدار برای خاک اسیدی رضوانشهر 0/06 می‌باشد. همچنین، میانگین ثابت k برای

جدول 2 مقادیر ثابت‌های بدست آمده از برازش معادله بر کل داده‌های خاک‌های مورد بررسی در غلظت-های مختلف را نشان می‌دهد. این جدول شامل نتایج مربوط به غلظت 5000 میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک نمی‌باشد. در این غلظت، کاهش شدیدی در مقدار زیست‌فراهمی سرب اضافه شده تا نیم ساعت بعد اضافه کردن سرب مشاهده شد، ولی در زمان‌های طولانی‌تر روند

فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به خاک با زمان کاهش یافت. قسمت اعظم این تغییرات در یک ماه اول اتفاق افتاد و در ادامه آن تغییرات بسیار کند بود. خاک آ- غربی و رضوانشهر دارای بیشترین زیست فراهمی کادمیم پس از گذشت یکسال از اضافه کردن کادمیم به خاک بودند این می‌تواند در نتیجه بالا بودن کربن آلی و پائین بودن اسیدیته و کربنات کلسیم معادل در این دو خاک باشد. بالا بودن زیست فراهمی کادمیم در خاک‌های مختلف در مقایسه با سرب می‌تواند نشانه این باشد که ورود کادمیم به محیط زیست از لحاظ جذب گیاه و آلودگی آب‌های زیرزمینی دارای خطر بیشتری می‌باشد. به استثنای غلظت 5000 میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک، تفاوت کاملاً مشهودی در الگوی تغییرات زیست فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده در غلظت‌های مختلف مشاهده نشد. زیست فراهمی سرب در غلظت 5000 میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک بسرعت کاهش یافته و در دقیق اولیه به 36 درصد سرب اضافه شده رسید و نوع خاک تأثیر چندانی در آن نداشت.

خاک‌های آهکی آ- غربی 0/24، قزوین 0/29 و باغ ملک 0/29 (میانگین خاک‌های آهکی 0/27) و برای خاک اسیدی رضوانشهر 0/27 می‌باشد. در سه خاک آهکی مورد بررسی، ثابت تجربی k با کربن آلی خاک همبستگی معنی‌داری داشت ($R^2 = -1.00$, $p < 0.01$). همان‌طور که مشاهده می‌شود، خاک قزوین و رضوانشهر که مقدار ثابت k در آن‌ها در مقایسه با دو خاک دیگر کمتر می‌باشد، مواد آلی و رس در آن‌ها بیشتر و کربنات کلسیم معادل و اسیدیته در آن‌ها کمتر است. با توجه به جدول 2 مقدار ثابت k در دو خاک آ- غربی و رضوانشهر کمتر و ثابت b بیشتر از خاک‌های قزوین و باغ ملک می‌باشد. با توجه به این نتایج مشخص می‌شود پیش‌بینی درصد زیست فراهمی کادمیم و سرب اضافه شده به خاک‌ها پیچیده بوده و نیازمند داده‌های بیشتر برای تخمین نائتهای تجربی k و b از روی خصوصیات خاک می‌باشد.

نتیجه‌گیری

اثر غلظت بر تغییرات زیست فراهمی کادمیم و سرب در خاک‌های مختلف با زمان پژوهش شد. زیست

فهرست منابع:

1. اوستان، ش. و ح. توفیقی. 1383. برآورد فسفر قابل استفاده باقیمانده در برخی از خاک‌های ایران. مجله علوم کشاورزی ایران. جلد 35، شماره 3، 531-540.
2. Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in the terrestrial environment, 2nd ed. Springer-Verlag, New York.
3. Allison, L.E. and C.D. Moodi. 1962. Carbonates. PP 1379-1396. In: C. A. Black et al. (ed), Methods of Soil Analysis. Part 2, Am. Soc Agron, Madison, WI.
4. Appel, C. and L. Ma. 2002. Concentration, pH and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. J. Environ. Qual., 31: 581-589.
5. Appel, C., L.Q. Ma, R.D. Rhue and W. Reve. 2008. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. Environ. Pollut., 155:132-140.
6. Bolton, K.A. and L.J. Evans. 1991. Elemental composition and speciation of some landfill leachate with particular reference to cadmium. Water Air Soil Pollut., 60:43-53.
7. Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron. J., 54: 464-465.
8. Boyle, M. and W.H. Fuller. 1987. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration soils. J. Environ. Qual., 16:357-360.
9. Brummer, G.W., J. Gerth, and K.G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. 1. Adsorption and diffusion of metals. J. Soil Sci., 39:37-52.
10. Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. P.891-902. In C. A. Black et al. (ed). Methods of soil analysis, part 2, ASA, Madison, WI.
11. Cheney, R.L. and D.P. Oliver. 1996. Sources, potential adverse effects and remediation of agricultural soil contaminants. [in:] Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific Region. Proc. First Australasia-Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australasia-Pacific Region, Adelaide, p. 323-359.

12. Fujikawa, Y. and M. Fukui. 1991. Variation in adsorption mechanisms of radioactive cobalt and cesium in rocks. *J. Contam. Hydrol.*, 8:177-195.
13. Harter, R.D. and R. Naidu. 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:597–612.
14. Hemphill, D.D. 1972. Availability of trace element to plants with respect to soil-plant interaction. *Annals New York Acad. Sci.* Vol.199.
15. Holm, P.E., H. Rootzn, O.K. Borggaard, J.P. Moberg, and T.H. Christensen. 2003. Correlation of cadmium distribution coefficients to soil characteristics. *J. Environ. Qual.*, 32:138–145.
16. Jalali, M. and A. Jalili. 2011. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils as affected by sewage sludge, poultry manure, and municipal waste compost. *Environ. Earth Sci.*, 63:731–739.
17. Jalali, M. and Z.V. Khanlari. 2008. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma*,143:26-40.
18. Lindsay, W.L. and W.A. Norvell.1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:421-428.
19. Lu, A., S. Zhang, and X.Q. Shan. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*,125:225-234.
20. Ma, L.Q., L. Angela and G.N. Rao. 1997. Effect of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 26:801-807.
21. Ma, Y.B. and N.C. Uren. 1998. Transformation of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84:157-168.
22. Mann, S.S. and G.S.P. Ritchie. 1994. Changes in the forms of cadmium with time in some western Australian soils. *Aust J. Soil Res.*, 32:241-250.
23. McBride, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
24. McLaughlin, M.J. 2001. Ageing of metals in soils changes bioavailability. *Environ. Risk Assess.*, 4:1-6.
25. Miles, L.J. and G.R. Parker. 1979. DTPA soil extractable and plant heavy metal concentrations with soil-added Cd treatments. *Plant and Soil*, 51: 59-68.
26. Moraghan, J.T. and H.J. Mascani. 1991. Environmental and soil factor affecting micronutrients deficiencies and toxicities. [in:] *Micronutrients in agriculture*, SSSA, Madison, WI, P. 371-413.
27. Morel, J.L. 1997. Bioavailability of trace elements terrestrial plants.[in:] *Soil ecotoxicology*, Lewis Publisher, Boca Raton, FL, P. 141-176.
28. Naidu, R., M.E. Sumner, and R.D. Harter. 1998. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. *Environ Geochem Health* .20:5–9.
29. Naidu, R., R.S. Kookana, M.E. Sumner, R.D. Harter and K.G. Tiller. 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *J. Environ.Qual.* ,26: 602–617.
30. Nakhone, N.L. and S.D. Young. 1993. The significance of (radio-) labile cadmium pools in soils. *Environ. Pollut.*, 82: 73-77.
31. Nelson, D.W. and L.E. Sommer. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p.539-579. In A.L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis*. 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2). Amer. Soc.Agron. Madison, WI.
32. Probert, M.E. and S. Larsen. 1972. The kinetics of heterogeneous isotopic exchange. *J. Soil Sci.*, 23:76-81.
33. Rajaie, M., N. Karimian, M. Maftoun, J. Yasrebi, and M.T. Assad. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*, 136:533-541.

34. Rhoades, J. D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. In: D. L. Sparks, (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3, chemical methods*. SSSA, Madison, WI.
35. Saha, U.K, S. Taniguchi and K. Sakurai. 2002. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:117–128.
36. Sauve, S., M. McBride and W.H. Hendershot. 1998. Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62:618–621.
37. Shaheen, S.M. 2009. Sorption and liability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*, 153: 61–68.
38. Silveira, M.L.A., L.R.F. Alleoni, O.A. Camargo and J.C. Casagrande. 2002. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33:3581–3592.
39. Sparks, D.L. 1995. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, San Diego, CA.
40. Tagami, K. and S. Uchida. 1998. Aging effect on bioavailability of Mn, Co, Zn and Tc in Japanese agriculture soils under waterlogged condition. *Geoderma*, 84:3-13.
41. Tang, X.Y., Y.S. Zhu, Cui, J. Duan and L. Tang. 2006. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environ. Int.*, 32:682-689.
42. Trivedi, P. and L. Axe. 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2215-2223.
43. U.S. Salinity Laboratory Staff. 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. U.S. Dep. Of Agriculture Handbook no. 60, U.S. Government Printing Office, Washington, DC.