پانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

۶ تا ۸ شهریور ۱۳۹۶ محور مقاله: آلودگی خاک

تأثیر پی اچ بر ضریب توزیع کادمیوم در چهار خاک آهکی

سمانه طاهروند و محسن جلالی

دانشجوی دکتری و استاد دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی

چکیده

ضریب توزیع کادمیوم با استفاده از داده‌های حاصل از آزمایشات تک غلظتی این عنصر (۰/۶ میلی‌مولار) در دامنه پی‌اچ اسیدی تا بازی در چهار خاک آهکی تعیین شد. مقادیر ضرایب توزیع به شدت وابسته به پی‌اچ بود و حداقل آن در مقادیر پایین پی‌اچ مشاهده شد. حداکثر ضرایب توزیع در پی‌اچ‌های ۸ (خاک شماره ۱ و ۳) و ۹ (خاک شماره ۲ و ۴) مشاهده شد. دامنه ضرایب توزیع کادمیوم در خاک‌های شماره ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب ۱۸۹۴/۷-۲/۱، ۱۸۱۰/۴-۱/۵، ۲۴۰۱/۱-۱/۵ و ۵۴۱۲/۸-۱/۶ لیتر در کیلوگرم بود. لگاریتم ضریب توزیع نسبت به پی‌اچ دارای رابطه خطی و مثبت بود و دامنه ضریب رگرسیون (تعداد H^+ رها شده وقتی یک یون M^{2+} جذب می‌شود) و ضریب همبستگی کادمیوم به ترتیب ۰/۵۰۴۹-۰/۴۷۴۸ و ۰/۹۶۶۸-۰/۷۹۰۱ بود. خاک شماره ۴ که دارای بیشترین درصد کربنات کلسیم و ظرفیت تبادل کاتیونی در بین خاک‌ها بود، بیشترین ضریب توزیع و ضریب رگرسیونی را به خود اختصاص داد.

واژه های کلیدی: ضریب توزیع، کادمیوم، پی‌اچ، کربنات کلسیم

مقدمه

با افزایش روزافزون فعالیت‌های صنعتی، غلظت عناصر سنگین و همچنین خطرات زیست محیطی ناشی از آن‌ها توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است. آلودگی کادمیوم در خاک یکی از مهم‌ترین جنبه‌های پیامد فعالیت آنتروپوژنیکی می‌باشد. فعالیت‌های انسانی مانند رسوب اتمسفری، کاربرد کودهای فسفاتی و لجن فاضلاب مهم‌ترین منابع آلودگی کادمیوم می‌باشند (اسمولدرز و مرتنز، ۲۰۱۳). ضریب توزیع، امکان انتقال و زیست فراهمی کادمیوم را ارزیابی می‌کند. در واقع ضریب توزیع یک شاخص مناسب برای مقایسه ظرفیت جذب خاک‌ها یا مواد مختلف برای یک یون خاص در شرایط آزمایشگاهی مشابه می‌باشد (آلووی، ۱۹۹۵؛ عثمان، ۲۰۰۸). پی‌اچ یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر رفتار جذب و ضریب توزیع عناصر می‌باشد. به طوری که با افزایش پی‌اچ خاک، نگهداشت عناصر سنگین کاتیونی در سطوح خاک از طریق جذب، کمپلکس سطحی درون کروی و یا واکنش‌های رسوب و چند هسته‌ای افزایش می‌یابد (اسپوزیتو، ۱۹۸۹؛ مک‌براید، ۱۹۹۴؛ اسپارکس، ۲۰۰۳). گو و همکاران (۱۹۹۷) تأثیر لجن فاضلاب را بر جذب همزمان مس، روی، کادمیوم، نیکل، سرب و کروم در نه خاک و در دو پی‌اچ ۴/۵ و ۶/۵ مطالعه کردند. این محققان گزارش کردند که ضریب توزیع تمامی عناصر در پی‌اچ ۶/۵ بیشتر از پی‌اچ ۴/۵ بود. شاهین و همکاران (۲۰۱۳) دریافتند که خصوصیاتی از خاک که به شدت جذب کادمیوم را تحت تأثیر قرار می‌دهند شامل مقدار رس، ظرفیت تبادل کاتیونی، مقدار مواد آلی، اکسید آلومینیوم آمورف، اکسید آهن آمورف و مقدار کربنات کلسیم می‌باشند. بارنز و همکاران (۱۹۸۱) نشان دادند که از آهک می‌توان برای رسوب عناصر محلول به صورت اشکال هیدروکسیدی غیرمحلول در یک محیط قلیایی استفاده کرد. آزمایشات جذب نشان دادند که کاتیون‌های دو ظرفیتی کبالت، منگنز، کادمیوم، روی و نیکل به شدت توسط سطوح کربنات کلسیم جذب شدند، درحالی‌که برلیوم و باریم جذب ضعیفی داشتند (دیویس و همکاران، ۱۹۸۷؛ زاچارا و همکاران، ۱۹۹۱؛ مک‌براید، ۱۹۸۰؛ لورنز، ۱۹۸۱).

مطالعات اندکی به بررسی تأثیر پی‌اچ تعادلی بر ضریب توزیع کادمیوم در خاک‌های آهکی پرداخته‌اند و بررسی‌های صورت گرفته نیز محدود به تنظیم پی‌اچ اولیه بوده‌اند، درحالی‌که در این مطالعه پی‌اچ تعادلی خاک در نظر گرفته شده است. لذا مطالعه حاضر می‌تواند تا حدی پاسخگوی مکانیسم‌های نگهداشت کادمیوم در خاک‌های آهکی باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه چهار نمونه خاک با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف از چهار نقطه همدان بررسی گردید. نمونه‌برداری از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متری خاک انجام شد و بعد از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. موقعیت مکان‌های نمونه-برداری در جدول ۱ و خصوصیات نمونه خاک‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- موقعیت نمونه خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	طول جغرافیایی (درجه)	عرض جغرافیایی (درجه)
۱	۴۸/۴۳	۳۴/۳۰
۲	۴۸/۴۷	۳۴/۷۸
۳	۴۸/۴۵	۳۴/۸۲
۴	۴۸/۴۰	۳۴/۹۹

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	پی‌اچ	کربنات کلسیم معادل	ماده آلی	هدایت الکتریکی	ظرفیت تبادل کاتیونی	شن	سیلت	رس	بافت
		(%)		($dS\ m^{-1}$)	($cmol_c\ kg^{-1}$)	(%)			
۱	۸/۳	۷/۸	۱/۳	۰/۸۳	۵/۵	۶۷/۵	۲۲/۵	۱۰/۰	لوم شنی
۲	۷/۳	۹/۹	۴/۳	۰/۱۳	۲۱/۴	۳۱/۵	۴۶/۰	۲۲/۵	لومی
۳	۷/۷	۱۱/۲	۲/۱	۰/۱۳	۲۲/۶	۲۳/۵	۴۸/۰	۲۸/۵	لوم رسی
۴	۸/۰	۲۱/۵	۱/۷	۰/۱۸	۲۸/۱	۱۹/۵	۴۸/۰	۳۲/۵	لوم رسی سیلتی

به منظور بررسی تأثیر پی‌اچ بر جذب عناصر سنگین، یک گرم خاک به درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید کادمیوم ($CdCl_2$) ۰/۶ مولار در محلول الکترولیت کلرید سدیم (NaCl) ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد (در دو تکرار). پی‌اچ نمونه‌ها با افزودن اسید کلریدریک (HCl) ۰/۵ و ۰/۷ نرمال و سود (NaOH) ۰/۰۵ نرمال بین ۲ تا ۹ تنظیم شد. تلاش شد که حجم نهایی در همه نمونه‌ها پس از تنظیم پی‌اچ یکسان باشد. نمونه‌ها پس از آماده‌سازی، به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند و به منظور برقراری تعادل، ۲۲ ساعت به آن‌ها فرصت داده شد و مجدداً پس از گذشت این زمان به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند. سپس پی‌اچ هر یک از نمونه‌ها پس از زمان تعادل قرائت شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ شدند و از کاغذ صافی عبور داده شدند. پس از عصاره گیری، پی‌اچ نمونه‌ها قرائت گردید. در نهایت غلظت کادمیوم با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی قرائت گردید. مقدار جذب کادمیوم از تفاوت بین مقدار اولیه آن عنصر و مقدار باقی‌مانده در محلول پس از برقراری تعادل تعیین گردید.

آزمایشات واجذب بلافاصله پس از آزمایشات جذب و بدون تنظیم پی‌اچ انجام شد. به همین منظور ابتدا خاک باقی‌مانده از آزمایش جذب در داخل لوله سانتریفیوژ، با استفاده از آب مقطر شسته شد تا عناصر به جا مانده از آزمایش جذب در محلول حذف شود. سپس ۲۰ میلی‌لیتر NaCl ۰/۰۱ مولار به هر یک از نمونه‌ها افزوده شد و نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند و به منظور برقراری تعادل به مدت ۲۲ ساعت به آن‌ها فرصت داده شد و مجدداً به مدت ۲ ساعت تکان داده شدند. در نهایت هر یک از نمونه‌ها با استفاده از روش پیشین عصاره‌گیری شدند. جزء غیرقابل عصاره‌گیری کادمیوم جذب شده، از تفاوت مقدار کل عناصر جذب شده و مقدار بازیابی شده آن‌ها با استفاده از NaCl ۰/۰۱ مولار به دست آمد.

به منظور محاسبه ضریب توزیع کادمیوم از معادله (۱) استفاده شد:

$$K_d = \frac{x}{c} \quad (۱)$$

در این رابطه K_d ضریب توزیع (لیتر در کیلوگرم)، x غلظت فلز جذب شده (میلی‌گرم در کیلوگرم) و c غلظت فلز در محلول تعادلی (میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد.

نتایج و بحث

ضریب توزیع به عنوان نسبت غلظت فلزات در فاز جامد به غلظت فلزات در محلول تعادلی تعریف می‌شود. این پارامتر برای مقایسه ظرفیت جذب خاک‌ها و مواد مختلف نسبت به یک یون خاص بسیار مؤثر می‌باشد (اندرسون و کریستنسن، ۱۹۸۸؛ آلووی، ۱۹۹۵). ضریب توزیع با استفاده از داده‌های حاصل از آزمایشات تک غلظتی کادمیوم (۰/۶ میلی‌مولار) در دامنه پی‌اچ اسیدی تا بازی در خاک‌های مورد مطالعه، تعیین شد. به‌طورکلی، مقادیر ضرایب توزیع به شدت به پی‌اچ وابسته بودند و با افزایش پی‌اچ افزایش یافتند (جدول ۳). در آزمایشات ستونی انجام شده توسط هوانگ و همکاران (۲۰۰۹) نشان داده شد که با افزایش پی‌اچ خاک یا پی‌اچ محلول ورودی، مقدار ضریب توزیع کادمیوم افزایش یافت. کریستنسن و همکاران (۱۹۹۶) نیز همبستگی بالایی بین مقادیر ضریب توزیع کادمیوم و نیکل با پی‌اچ ترکیبات آبخوان مشاهده کردند. نتیجه بررسی این محققان دلالت بر وجود رابطه ساده بین تحرک نسبی این عناصر با پی‌اچ ترکیبات آبخوان داشت. با توجه به جدول ۳، حداکثر ضرایب توزیع در پی‌اچ‌های ۸ (خاک شماره ۱ و ۳) و ۹ (خاک شماره ۲ و ۴) مشاهده شد. دامنه ضریب توزیع جذب کادمیوم در خاک‌های شماره ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب ۱۸۹۴/۷-۲/۱، ۱۸۱۰/۴-۱/۵، ۲۴۰۱/۱-۱/۵ و ۵۴۱۲/۸-۱/۶ لیتر در کیلوگرم بود. مقـادیر بالای ضریب توزیع نشان‌دهنده نگهداری بالای عنصر توسط فاز جامد در طی جذب و واکنش‌های شیمیایی است که سبب زیست فراهمی پایین عنصر می‌شود. با توجه با مقادیر ذکر شده می‌توان دریافت که حداکثر ضریب توزیع کادمیوم مربوط به خاک شماره ۴ می‌باشد که دارای بیشترین درصد کربنات کلسیم و ظرفیت تبادل کاتیونی در بین خاک‌ها می‌باشد. شاهین (۲۰۰۹) و شاهین و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که جذب کادمیوم و روی در خاک اریدی سول به دلیل حضور مقادیر بالای کربنات کلسیم کل می‌باشد. در مطالعه زاچارا و همکاران (۱۹۹۱) نیز بیشترین ترجیح کلسیت در جذب عناصر کادمیوم، روی، منگنز، کبالت، نیکل، باریم و استرانسیوم مربوط به کادمیوم بود. همچنین لیائو و سلیم (۲۰۰۹) با بررسی جذب کادمیوم به این نتیجه رسیدند که جذب این عنصر با ظرفیت تبادل کاتیونی همبستگی دارد و مقادیر آن متأثر از این خصوصیت خاک می‌باشد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد مقادیر ضریب توزیع جذب تحت تأثیر پی‌اچ بود و با آن رابطه تنگاتنگی داشت. هوانگ و همکاران (۲۰۱۴) یک فرمول برای رابطه بین ضریب توزیع و پی‌اچ پیشنهاد کردند:

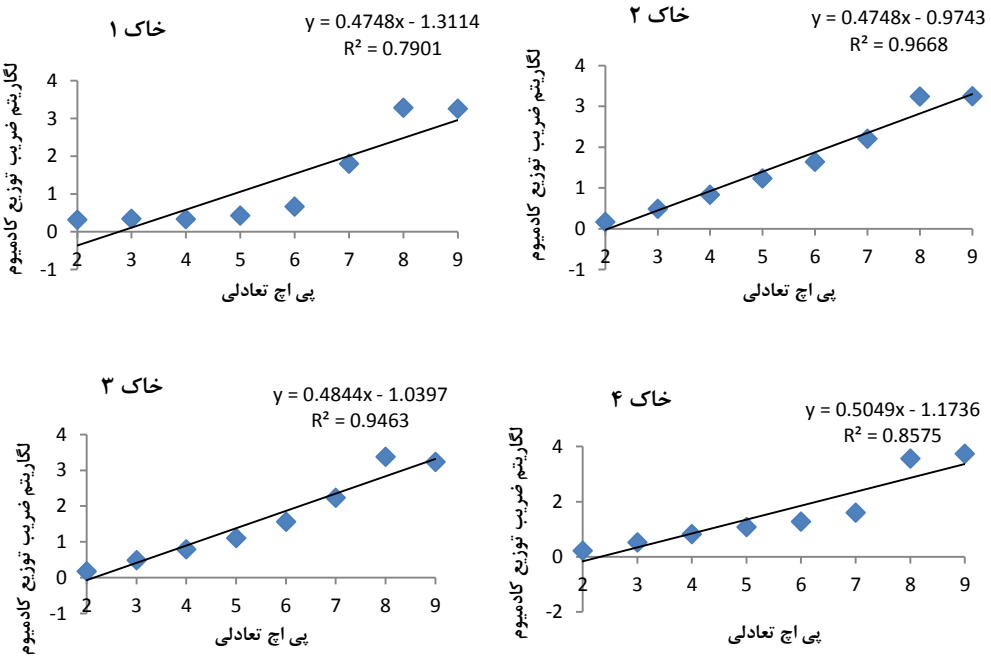
$$\lg(K_d) = \lg(k) + x \times pH \quad (۲)$$

در این رابطـه، x بیـانگر تعداد H^+ رها شده وقتی یک یون M^{2+} جذب می‌شود. pH نیز همان پی‌اچ تعادلی محلول می‌باشد.

لگاریتم ضریب توزیع جذب نسبت به پی‌اچ دارای رابطه خطی بود (شکل ۱). پارامترهای مربوط به این رابطه در جدول ۴ ارائه شده است. دامنه ضریب رگرسیون (x) و ضریب همبستگی (R^2) کادمیوم به ترتیب ۰/۵۰۴۹-۰/۴۷۴۸ و ۰/۹۶۶۸-۰/۷۹۰۱ بود. در مطالعه کریستنسن و همکاران (۱۹۹۶) مقدار x و R^2 به ترتیب ۰/۶۷ و ۰/۹۴۲ بود که تقریباً مشابه با داده‌های این مطالعه می‌باشد. همانند مقادیر ضرایب توزیع، حداکثر مقدار x مربوط به خاک شماره ۴ بود.

جدول ۳- ضریب توزیع کادمیوم (لیتر در کیلوگرم) در پی‌اچ و خاک‌های مختلف

پی‌اچ	خاک ۱	خاک ۲	خاک ۳	خاک ۴
۲	۲/۱	۱/۵	۱/۵	۱/۶
۳	۲/۲	۳/۱	۳/۱	۳/۳
۴	۲/۱	۷/۰	۶/۳	۶/۶
۵	۲/۶	۱۷/۳	۱۲/۷	۱۲/۰
۶	۴/۶	۴۴/۰	۳۷/۰	۱۹/۰
۷	۶۲/۱	۱۶۲/۶	۱۷۱/۹	۴۰/۵
۸	۱۸۹۴/۷	۱۷۵۶/۲	۲۴۰۱/۱	۳۷۰۵/۰
۹	۱۸۰۰/۰	۱۸۱۰/۴	۱۷۴۵/۳	۵۴۱۲/۸



شکل ۱- رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع کادمیوم با پی‌اچ تعادلی

جدول ۴- پارامترهای محاسبه شده از رابطه خطی لگاریتم ضریب توزیع کادمیوم و پی اچ تعادلی

شماره خاک	log k	x	R^2
۱	-۱/۳۱۱۴	۰/۴۷۴۸	۰/۷۹۰۱
۲	-۰/۹۷۴۳	۰/۴۷۴۸	۰/۹۶۶۸
۳	-۱/۰۳۹۷	۰/۴۸۴۴	۰/۹۴۶۳
۴	-۱/۱۷۳۶	۰/۵۰۴۹	۰/۸۵۷۵

منابع

Alloway, B.J. 1995. Soil processes and the behavior of metals. In: Alloway, B.J. (Ed), Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, London. pp. 11–37.

Anderson P.R. and Christensen T.H. 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. European Journal of Soil Science, 39: 15–22.

Barnes D., Bliss P.J., Gould B.W. and Vallentine H.R. 1981. Water and Wastewater Engineering Systems. Longman Scientific and Technical, UK. p. 163.

Christensen T.H., Lehmann N., Jackson T. and Holm P.E. 1996. Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. Journal of Contaminant Hydrology, 24: 75–84.

Davis J.A. Fuller C.C. and Cook A.D. 1987. A model for trace element sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid-solution formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 1477–1490.

Gao S., Walker W.J., Dahlgren R.A. and Bold J. 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. Water, Air, & Soil Pollution, 93: 331–345.

Huang B., Lia Z., Huang J., Guo L., Nie X., Wang Y., Zhang Y. and Zen G. 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. Journal of Hazardous Materials, 264: 176–183.

Huang S., Zhang R.D., Zhang J.Y. and Pan R. 2009. Effects of pH and soil texture on the adsorption and transport of Cd in soils. Science China Technological Sciences, 52: 3293–3299.

Liao L. Selim H.M. 2009. Competitive sorption of nickel and cadmium in different soils**.** Soil Science, 174: 549–555

Lorens R.B. 1981. Strontium, cadmium, manganese, and cobalt distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45: 553–561.

McBride M.B. 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. Soil Science Society of America Journal, 44: 26–28.

McBride M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York. p. 406.

Shaheen S.M. 2009. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. Geoderma, 153: 61–68.

Shaheen S.M., Tsadilas C.D. and Rinklebe J. 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. Advances in Colloid and Interface Science, 201–202: 43–56.

Smolders E. and Mertens J. 2013. Cadmium. In: Alloway B.J. (Ed), Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Environmental Pollution, Springer Dordrecht. pp. 283–311.

Sparks D.L. 2003. Environmental Soil Chemistry. 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA. p. 352.

Sposito G. 1989. The chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York. p. 277.

Usman A.R.A. 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. Geoderma, 144: 334–343.

Zachara J.M. Cowan C.E. and Resch C.T. 1991. Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55: 1549–1562.

The effect of pH on the distribution coefficient of Cd in four calcareous soils

S. Tahervand, M. Jalali
Ph.D. student and professor of Bu-Ali Sina University, Faculty of Agriculture, Department of Soil Science

Abstract

Distribution coefficient (K_d) of cadmium was determined by experiments performed at a single concentration of Cd (0.6 mM) at pH values ranging from acidic to basic in four calcareous soils. Distribution coefficient was extremely affected by pH, and minimum K_d was observed at low pH values. Maximum K_d were observed at pH 8 (soil 1 and 3) and pH 9 (soil 2 and 4). The ranges of K_d for soils 1, 2, 3 and 4 were 2.1-1894.7, 1.5-1810.4, 1.5-2401.1 and 1.6-5412.8 l kg^{-1}, respectively. Log K_d had a positive linear relationship with pH, and the regression coefficient (number of releasing H^+ when a M^{2+} ion is adsorbed) and correlation coefficient of Cd were 0.4748-0.5049 and 0.7901-0.9668, respectively. Soil 4 that has the highest percentage of calcium carbonate and cation exchange capacity possess the highest K_d.

Keywords: Distribution coefficient, Cadmium, pH, Calcium carbonate