



مقایسه دو روش Tessier و BCR در تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیوم در برخی از خاک‌های استان خوزستان

علی خانمیرزایی¹، کامبیز بازرگان²، عبدالامیر معزی³

1- عضو هیأت علمی گروه خاکشناسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

2- عضو هیأت علمی موسسه تحقیقات خاک و آب

3- عضو هیأت علمی گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز

alikhannmirzai@yahoo.com

چکیده

روش‌های عصاره‌گیری متوالی از معمولترین روش‌های جداسازی شکل‌های شیمیایی عناصر در خاک. در این مطالعه شکل‌های شیمیایی کادمیوم با دو روش عصاره‌گیری متوالی BCR و Tessier در برخی از خاک‌های استان خوزستان مورد ارزیابی قرار گرفته و ارتباط آنها با خصوصیات خاک‌های مورد مطالعه، بررسی شد. نتایج حاکی از آن بود که هر دو روش تقریباً به یک مقدار توانایی استخراج عنصر مورد بررسی را نشان دادند. ضمن اینکه ارتباط بین شکل‌های شیمیایی استخراج شده و خصوصیات خاک در روش Tessier برجسته‌تر بود. شکل‌های محلول + تبدالی و کرناتی روش Tessier همبستگی خوبی با شکل عصاره‌گیری شده توسط DTPA نشان دادند.

کلمات کلیدی: آلودگی فلزات، عصاره‌گیری متوالی، کادمیوم

مقدمه

فلزات سنگین از راه‌هایی همچون کاربرد لجن‌ها، آبیاری با پساب حاوی این مواد و نیز کاربرد کودهای با ناخالصی بالا، به خاک‌های کشاورزی وارد می‌شوند. ورود این مواد به محلول خاک با برهم خورد تعادل بین محلول خاک و فاز جامد همراه بوده بطوریکه باعث انتقال این مواد به بخش‌های جامد خاک همچون رس‌های سیلیکاتی، کرنات‌ها، مواد آلی، اکسیدهای آهن و آلومینیوم از طریق فرآیندهایی چون جذب سطحی، جذب اختصاصی و رسوب شدن می‌گردد. این فرآیندها باعث تشکیل شکل‌های شیمیایی مختلفی از این فلزات که اصطلاحاً محلول و تبدالی، کرناتی، همراه با مواد آلی، همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیوم و شکل‌های باقیمانده در ساختمان کانیها نامیده میشوند می‌گردند. نسبت و فراهمی زیستی این شکل‌های شیمیایی در خاک بسته به خصوصیات خاک و نوع مدیریت اعمال شده متفاوت بوده بنابراین اطلاع از مقدار و نسبت این شکل‌ها در خاک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش‌های عصاره‌گیری متوالی از معمولترین روش‌های جداسازی این شکل‌های شیمیایی می‌باشند. بطوریکه مقدار معینی از خاک بطور متوالی با محلول‌های عصاره‌گیر از بترتیب عصاره‌گیر ضعیف به عصاره‌گیر قوی عصاره‌گیری میشود. انتخاب نوع عصاره‌گیر و توالی انجام بطوری انجام می‌گیرد که هر عصاره‌گیر شکل شیمیایی خاصی را استخراج کند. روش‌های عصاره‌گیری متعددی وجود دارند که از معمول‌ترین آنها میتوان به روش Tessier و همکاران (1979) و روش اداره استاندارد اروپا BCR نام برد.



اغلب مطالعات انجام گرفته در کشور با روش اولی یا اصلاح شده آن انجام گرفته است (Rajaei et al., 2006; Jalali and Khanlari, 2008). بعلا تعدد روشها و امکان مقایسه مطالعات انجام گرفته مقدر نبوده به همین دلیل اداره استاندارد اروپا روشی را به عنوان روش مرجع در سراسر دنیا معرفی نموده است (Ure et al., 1993). به منظور ارزیابی روش اخیر در کشور برخی از خاکهای استان خوزستان با دو روش اخیر مورد ارزیابی قرار گرفته و ارتباط آنها با خصوصیات خاکهای مورد بررسی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روشها

در این بررسی از خاک سطحی 32 نقطه در استان خوزستان با پراکنش مناسب و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متنوع نمونه برداری و به آزمایشگاه ارسال گردید. بعد از هوا خشک کردن، کوبیدن و عبور از الک 2 میلیمتری یکسری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها شامل بافت خاک به روش هیدرومتری، pH گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع (EC)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) و فعال (ACCE)، کربن آلی (OC)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و اکسیدهای منگنز (Mn Oxides) با استفاده از روشهای معمول اندازه گیری شدند. شکلهای شیمیایی کادمیوم توسط عصاره گیری جزء به جزء با دو روش Tessier و همکاران (1979) و BCR اصلاح شده برای خاکهای آهکی (Sulkowski and Hirner, 2006) استخراج و توسط دستگاه ICP اندازه گیری شدند. خلاصه دو روش در جدول 1 و 2 آورده شده است. سپس درصد بازیابی هر روش به روش زیر محاسبه و مقایسه گردید.

درصد بازیافت = ۱۰۰ (مجموع غلظت کادمیوم در مراحل عصاره گیری + کادمیوم باقیمانده) / کادمیوم کل

جدول 1- روش عصاره گیری جزء به جزء Tessier و همکاران (1979)

مرحله	جزء عصاره گیری شده	عصاره گیر	pH	روش
۱	محلول و تبدالی	20 ml 1 M NH ₄ OAc	۷	30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
۲	همراه با کربناتها	20 ml 1 M NaOAc	۵	5 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
۳	همراه با اکسیدهای منگنز	20 ml 0.1 M NH ₂ OH.HCl in 0.1 M HNO ₃	۲	30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
۴	همراه با اکسیدهای آهن	20 ml 0.04 M NH ₂ OH.HCl in 25% w/v HOAc	۲	6 ساعت تکان دادن در 96°C سپس سانتریفیوژ
۵	همراه با مواد آلی	5 ml 0.1 M HNO ₃ / 10 ml H ₂ O ₂ 30% m/v	-	5 ساعت تکان دادن در 85°C
۶	اقیمانده	+ 15 ml NH ₄ OAc 3.2 M HNO ₃ +HClO ₄ +H ₂ SO ₄		30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ

جدول 2- روش عصاره گیری جزء به جزء BCR اصلاح شده برای خاکهای آهکی (Sulkowski and Hirner, 2006)

مرحله	جزء عصاره گیری شده	عصاره گیر	pH	روش
a1	محلول ، تبدالی و کربناتی	40 ml 0.11 M CH ₃ COOH	-	16 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
b1	محلول ، تبدالی و کربناتی	40 ml 0.11 M CH ₃ COOH	-	16 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
c1	محلول ، تبدالی و کربناتی	40 ml 0.11 M CH ₃ COOH	-	16 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
۲	همراه با اکسیدهای آهن و منگنز	40 ml 0.5 M NH ₂ OH.HCl	۱/۵	6 ساعت تکان دادن در 96°C سپس سانتریفیوژ
۳	همراه با مواد آلی	10 ml H ₂ O ₂ 8.8 M	-	1 ساعت تکان دادن در 85°C (دو بار)
۴	باقیمانده	+ 50 ml CH ₃ COONH ₄ 1 M HNO ₃ +HClO ₄ +H ₂ SO ₄		16 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ



نتایج و بحث

میانگین شکل‌های شیمیایی کادمیوم با استفاده از دو روش مورد بررسی در شکل 3 ذکر شده است. در روش Tessier عناصر به 6 شکل شیمیایی مختلف بترتیب شکل 1 (محلول و تبدالی، 2) کربناته، 3) همراه اکسیدهای منگنز، 4) همراه اکسیدهای آهن، 5) همراه مواد آلی و 6) جزء باقیمانده در شبکه کریستالی کانیها تقسیم میشوند. در حالیکه در روش BCR این شکلها به 4 شکل 1) محلول، تبدالی و کربناته، 2) همراه اکسیدهای آهن و منگنز، 3) همراه مواد آلی و 4) جزء باقیمانده در شبکه کریستالی کانیها تقسیم میشوند. میانگین کادمیوم محلول، تبدالی و کربناتی در 32 خاک مورد بررسی با استفاده از روش BCR، 912 میکروگرم در کیلوگرم اندازه گیری شده است که 53/27 درصد کادمیوم کل میباشد در حالیکه این جزء در روش Tessier خود به دو جزء مجزا تقسیم میشود. بطوریکه جزء محلول و تبدالی 90/4 و جزء کربناتی 705 میکروگرم در کیلوگرم اندازه گیری شدند که بترتیب 5/12 و 39/97 درصد کادمیوم استخراج شده از خاکها میباشد. کادمیوم استخراج شده از ساختمان اکسیدهای آهن و منگنز به روش BCR 320 میکروگرم در کیلوگرم اندازه گیری شد در حالیکه در روش Tessier این جزء 618 میکروگرم در کیلوگرم اندازه گیری شد. در واقع روش Tessier مقدار بیشتری از کادمیوم خاک را نسبت به روش BCR در جزء همراه با اکسیدهای آهن و منگنز استخراج مینماید. با این حال تفاوت زیادی در روش استخراج در دو روش وجود ندارد.

	Soluble+ Exchangeable	Carbonate	Mn Oxides	Fe Oxides	Organic matter	Residual
BCR	912±100		320±70		210±30	400±120
Tessier	90/4±20	705±83	219/7±33	399/4±106	168/8±41	180/5±158

مقدار کادمیوم عصاره گیری شده همراه با مواد آلی در روش BCR 210 و در روش Tessier 168/8 میکروگرم در کیلوگرم بود که بترتیب 11/05 و 9/57 درصد کادمیوم استخراج شده بوده است. یکی از تفاوت‌های اصلی دو روش در تقسیم بندی کادمیوم باقیمانده بوده بطوریکه در روش BCR 19/13 و در روش Tessier 10/23 درصد کادمیوم عصاره گیری شده برآورد شد. هر مقاله باید با ارائه توضیحات مشخص به جمع‌بندی نتایج تحقیق ارائه شده در بخش نتیجه‌گیری بپردازد. همبستگی بین شکل‌های شیمیایی استخراج شده با دو روش و برخی خصوصیات خاک در جدول 4 و 5 آورده شده است. شکل‌های محلول + تبدالی و کربناتی در روش Tessier همبستگی خوبی با جزء عصاره گیری شده با DTPA دارند، که این جزء خود همبستگی خوبی با جذب گیاهی نشان میدهد. در روش BCR هیچ کدام از شکل‌های استخراج شده همبستگی با کادمیوم عصاره گیری شده توسط DTPA نشان ندادند. نکته حائز اهمیت همبستگی نسبتا بالای کادمیوم عصاره گیری شده با DTPA و قابلیت هدایت الکتریکی خاک‌های مورد بررسی میباشد. جزء کربناتی استخراج شده همبستگی بالایی با کربنات کلسیم فعال نشان داد که این همبستگی در مورد کربنات کلسیم معادل خاک کمتر بود. بطور کلی با توجه به ماهیت آهکی خاک‌های مورد مطالعه میتوان نتیجه گرفت جزء کربناتی یکی از شکل‌های مهم این خاکها میباشد و لازم است بطور مجزا مورد مطالعه قرار گیرد و علیرغم اصلاح روش BCR برای خاک‌های آهکی، استفاده از این روش مستلزم مطالعات دقیقتر و اصلاحات اساسی میباشد. درصد بازیافت روش‌های Tessier و BCR به ترتیب 91 و 90 درصد محاسبه گردید.



جدول 4. همبستگی بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم استخراج شده به روش Tessier و برخی از خصوصیات خاک‌های مورد بررسی

Soil Properties	Ex. Cd	Car. Cd	MnOx. Cd	FeOx. Cd	OM. Cd	Res. Cd	Total Cd	DTPA Cd
DTPA Cd	۰/۵۹**	۰/۳۹*	۰/۱۷	۰/۱۵	-۰/۲۳	-۰/۰۱	۰/۲۴	۱
pH	-۰/۲۷	-۰/۰۴	۰/۲۲	-۰/۰۸	-۰/۲۵	-۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۹
EC	۰/۳۶*	-۰/۰۱	-۰/۱۲	۰/۰۰۱	-۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۲۷	۰/۷۲**
OC	-۰/۱۷	۰/۲۶	۰/۰۰۳	۰/۳۱	۰/۱	۰/۲۸	۰/۴۸**	۰/۲۳
CEC	-۰/۳۱	۰/۳۲	۰/۳۹*	-۰/۱۸	۰/۱۱	۰/۱۷	۰/۲۲	۰/۰۶
Sand	۰/۳۷*	-۰/۴۰*	-۰/۳۶*	-۰/۱	-۰/۱۳	-۰/۲۲	-۰/۲۸	-۰/۰۷
Silt	-۰/۲۲	۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۲۶	-۰/۰۳	-۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۱۵
Clay	-۰/۳۲	۰/۴۲*	۰/۳۹*	-۰/۰۴	۰/۱۸	۰/۳۱	۰/۳۴	-۰/۰۱
CCE	۰/۱۰	۰/۲۵	-۰/۱۵	۰/۶۹**	-۰/۳۴	۰/۰۷	۰/۲۰	۰/۱۲
ACCE	-۰/۱۷	۰/۴۴*	۰/۲۵	۰/۴۰*	۰/۰۳	۰/۱۷	۰/۳۱	۰/۱۸
Mn Oxides	-۰/۲۹	۰/۰۹	۰/۳۲	-۰/۴۵**	-۰/۰۱	-۰/۱۷	-۰/۲۱	-۰/۱۲

جدول 5. همبستگی بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم استخراج شده به روش BCR و برخی از خصوصیات خاک‌های مورد بررسی

	Ex.+Acid Soluble Cd	Mn+Fe Oxides Cd	Organic Matter Cd	Residual Cd	Total Cd	DTPA Cd
DTPA Cd	۰/۰۶	-۰/۱۸	-۰/۰۳	۰/۲۴	۰/۲۲	۱
pH	-۰/۰۳	-۰/۱۵	-۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۳	۰/۰۹
EC	۰/۰۲	-۰/۳۹*	-۰/۱۵	۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۷۲**
OC	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۳۸*	۰/۴۵*	۰/۴۸**	۰/۲۳
CEC	۰/۵۵**	۰/۰۴	۰/۳۰	۰/۰۱	۰/۳۰	۰/۰۶
Sand	-۰/۷۵**	۰/۱۷	-۰/۱۳	-۰/۰۲	-۰/۲۸	-۰/۰۷
Silt	۰/۱۵	-۰/۱۷	-۰/۲۷	-۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۵
Clay	۰/۸۵**	-۰/۱۱	۰/۳۴	۰/۰۴	۰/۳۴	-۰/۰۱
CCE	-۰/۱۳	-۰/۱۱	-۰/۰۸	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۱۲
ACCE	۰/۴۳*	-۰/۳۱	۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۳۱	۰/۱۸
MnOxides	۰/۰۴	۰/۳۳	۰/۱۷	-۰/۳۰	-۰/۲۱	-۰/۱۲

منابع

- Jalali M, and Khanlari Z V, 2008. Cadmium Availability in Calcareous Soils of Agricultural Lands in Hamadan, Western Iran. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 17(3): 256 - 268
- Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, Yasrebi J, and Assad MT, 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.
- Sulkowski M, and Hirner AV, 2006. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. *Applied Geochemistry* 21: 16-28.
- Tessier A, Campbell PGC, and Bisson M, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- Tsai LJ, Yu KC, Chen SF, Kung PY, Chang CY, and Lin CH, 2003. Partitioning variation of heavy metals in contaminated river sediment via bioleaching: effect of sulfur added to total solids ratio. *Water research* 37: 4623-4630.