دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

بررسی سینتیک آزادسازی کادمیم در دو خاک زراعی استان کرمان

لیلا صادق کسمائی[1]، مجید فکری[2]، حجت کاظمی[3]

1- کارشناس ارشد علوم خاک، مدرس گروه علوم باغی، موسسه آموزش عالی علمی - کاربردی مرکز آموزش کشاورزی میرزا کوچک خان گیلان
2- استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان
3- مربی موسسه آموزش عالی علمی - کاربردی مرکز آموزش کشاورزی میرزا کوچک خان گیلان

leilasadegh@yahoo.com

چکیده

فلزات سنگین در طبیعت نقش مهم و تعیین کننده ای در سلامت انسان و محیط بازی می کنند، اطلاع از آزاد سازی عناصر کمیاب از خاک می تواند تغییر و تبدیل، قابلیت دسترسی و تحرک این عناصر را در خاک پیش بینی نماید و در نتیجه به تعیین میزان زمان ماندگاری این عناصر در خاک کمک کند. هدف تحقیق حاضر بررسی سینتیک آزادسازی کادمیم در دو خاک استان کرمان و تعیین معادلات سینتیکی برتر جهت توصیف رهاسازی این عنصر در خاکهای مورد مطالعه می باشد. . ابتدا دو نمونه خاک (با بافتهای لوم شنی و لوم) از افق سطحی خاکهای استان کرمان جمع آوری شدند. سپس 10 میلی گرم در کیلوگرم کادمیم از نمک $CdCl_2,H_2O$ به نمونه های 300 گرمی از خاکها در ظروف پلاستیکی اضافه شد. در مطالعات سینتیکی نمونه های 5 گرمی خاک توسط 25 میلی لیتراز عصاره گیر EDTA به صورت جداگانه و برای دوره های زمانی 5، 10، 20، 40، 60، 120، 240، 480، 840، 1440و 2880 دقیقه عصاره گیری شدند و سپس غلظت کادمیم موجود در نمونه ها توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. نتایج نشان داد که الگوی آزاد سازی کادمیم در دو خاک مورد مطالعه مشابه بوده به این صورت که سرعت آزاد شدن کادمیم از هر دو نمونه خاک ابتدا سریع بوده و سپس با گذشت زمان کاهش می یابد. انتخاب معادله برتر در توصیف داده های آزاد سازی کادمیم با استفاده از ضریب تبیین و خطای استاندارد نشان داد که معادلات تابع توانی و الوویچ ساده شده به عنوان بهترین معادلات توصیف کننده رهاسازی کادمیم در هر دو خاک مورد مطالعه می باشند.

کلمات کلیدی: سینتیک آزادسازی، کادمیم، معادلات سینتیکی

مقدمه

فلزات سنگین در طبیعت نقش مهم و تعیین کننده ای در سلامت انسان و محیط بازی می کنند، اطلاع از آزاد سازی عناصر کمیاب از خاک می تواند تغییر و تبدیل، قابلیت دسترسی و تحرک این عناصر را در خاک پیش بینی نماید و در نتیجه به تعیین میزان زمان ماندگاری این عناصر در خاک کمک کند (Wen et al., 2002). جذب و آزادسازی این فلزات در خاک یکی از مهمترین فرایندهای تاثیر گذار بر رفتار آنها در خاک است. همچنین این فرایندها رواناب سطحی، آبشویی و انتقال فلزات را به آبهای سطحی و زیر زمینی تحت تاثیر قرار می دهند (Yuan and Lavkulich, 1997). بنابراین قابلیت دسترسی و پتانسیل سمیت این فلزات تحت تاثیر این فرایندها می باشد(Krishnamurti, 1999). کادمیم یکی از مهمترین آلوده کننده های محیطی منشأ گرفته از معدن کاری، ریخته گری، عملیات جوشکاری و نیز ناخالصی های بکار رفته در کودها، گازوئیل، نفت و ذغال سنگ است. مانند سایر فلزات، تحرک و قابلیت دسترسی کادمیم در خاک به وسیله میزان و سرعت واکنش های جذب و واجذبی که در حد فاصل آب و کلوئیدهای خاک رخ می دهد کنترل می شود(Shirvani, 2007). هدف تحقیق حاضر بررسی سینتیک آزادسازی

کادمیم در دو خاک استان کرمان و تعیین معادلات سینتیکی برتر جهت توصیف رهاسازی این عنصر در خاکهای مورد مطالعه می باشد.

مواد و روش‌ها

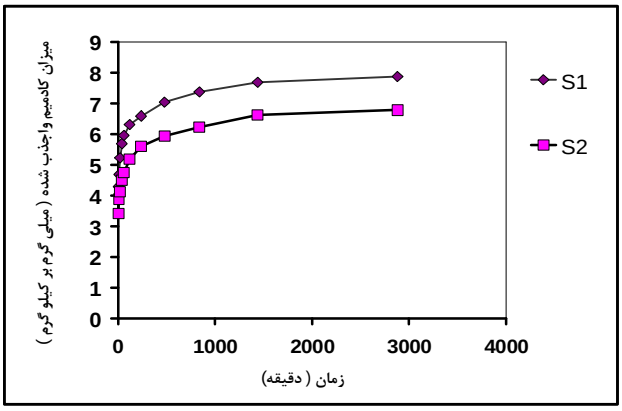
جهت انجام این بررسی ابتدا دو نمونه خاک (با بافتهای لوم شنی (S_1) و لوم (S_2)) از افق سطحی(30-0سانتیمتری) خاکهای استان کرمان جمع آوری شدند. بعد از هوا خشک کردن نمونه ها و عبور از الک دو میلیمتری برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی آنها تعیین گردید. سپس 10 میلی گرم در کیلوگرم کادمیم از نمک$CdCl_2,H_2O$ به نمونه

های 300 گرمی از خاکها در ظروف پلاستیکی اضافه شد. در مطالعات سینتیکی نمونه های 5 گرمی خاک در لوله های 50 میلی لیتری سانتریفوژ ریخته و سپس 25 میلی لیتر از عصاره گیر EDTA به نمونه ها اضافه گردید و در دستگاه تکان دهنده به صورت جداگانه و برای دوره های زمانی 5، 10، 20، 40، 60، 120، 240، 480، 840، 1440و 2880 دقیقه با سرعت 150 دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از اتمام هر زمان تکان دادن ، لوله ها را به مدت 15 دقیقه دردستگاه گریز از مرکز قرارداده و سپس محلول زلال رویی ازکاغذ صافی واتمن42 عبور داده شد و غلظت کادمیم عصاره گیری شده توسط دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. داده های به دست آمده به وسیله نرم افزارهای SPSS و Excel تجزیه و تحلیل شدند. معادلات سینتیکی شامل معادله مرتبه صفر، مرتبه اول ، مرتبه دوم ، مرتبه سوم ، انتشار پارابولیک ، الوویچ ساده شده و تابع توانی در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. معادلاتی که دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد هستند به عنوان بهترین معادلات پیش بینی کننده سینتیک واجذبی کادمیم در خاکها انتخاب شدند.

نتایج و بحث

رابطه بین مقدار کادمیم واجذب شده به وسیله عصاره‌گیر EDTA به عنوان تابعی از زمان در دو نوع خاک در شکل (1) ارائه شده است. مقدار کادمیم رها شده به وسیله عصاره‌گیر EDTA در دو خاک مورد مطالعه، خاک لوم شنی(S_1) و خاک لومی (S_2) با گذشت زمان (5 دقیقه تا 2880 دقیقه) به صورت تجمعی افزایش داشت و سرعت رهاسازی در ابتدا و در زمان های اولیه سریع بوده و سپس با گذشت زمان با آهنگ کندتری تا 2880 دقیقه دنبال شد. تقریباً در دو خاک مورد مطالعه سرعت واجذبی تا مرحله ششم عصاره‌گیری (120 دقیقه پس از شروع آزمایش) بالا می‌باشد و پس از این مرحله، واجذبی با سرعت کمتری ادامه پیدا می‌کند. می‌توان رهاسازی در خاک‌های مورد مطالعه را به دو مرحله با سرعت‌های مختلف آزاد شدن تقسیم کرد. به طور کلی منحنی‌ها نشان دهنده دو نوع واکنش هستند، واکنش اولیه سریعتر می‌باشد که در 2 ساعت اول رخ می دهد و واکنش دوم کندتر بوده و در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌گردد و تا 2880 دقیقه ادامه دارد، به این صورت که در هر دو خاک مورد مطالعه با توجه به مقدار کادمیم تجمعی واجذب شده در پایان واکنش یعنی در زمان 2880 دقیقه حدود 80 درصد واجذبی کادمیم تا 2 ساعت (120 دقیقه) اولیه از شروع واکنش رخ می‌دهد. کندپال و همکاران (2005) با مطالعه واجذبی فلزات سنگین از خاک های آلوده بیان کردند که الگوی واجذبی به صورت کلی با یک واکنش اولیه سریع که به وسیله یک واکنش کندتر ادامه می یابد، مشخص می شود. واجذبی اولیه سریع فلزات سنگین از خاک مشخص کننده رهاسازی این فلزات از اجزای محلول در آب و همچنین از سایت های جذبی با انرژی پیوندی ضعیف است در حالیکه واجذبی کند فلزات مشخص کننده رهاسازی فلزات از سایت های با انرژی پیوند نسبتا بالا در مقایسه با فرم های تبادلی و دیگر گونه های شیمیایی در موازنه دینامیکی با فرم های تبادلی است. کریشنامورتی و همکاران (1999) همچنین نتایج مشابهی در باره واکنش متفاوت سایت های درگیر در واجذبی کادمیم ارائه کرده اند. بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک ها نشان می دهد که

خاک لومی دارای میزان رس، ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتری نسبت به خاک لوم شنی می باشد، این امر می تواند دلیل کمتر بودن میزان کادمیم واجذب شده از خاک لومی نسبت به خاک لوم شنی باشد همانطور که از شکل1 نتیجه می‌شود، خاک لوم شنی (S_1) قادر به آزاد کردن مقدار کادمیم تجمعی بیشتری نسبت به خاک لومی(S_2)می‌باشد.



شکل 1- روند واجذبی کادمیم با گذشت زمان در دو خاک مورد مطالعه: خاک لوم شنی (S_1)، خاک لومی(S_2)

دانگ و همکاران (1994) روند مشابهی را برای سینتیک واجذبی روی از خاکهای ورتی سول گزارش کردند. نتایج بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک ها نشان داد که میزان رس ، ماده آلی و کربنات در خاک لومی بیشتر از خاک لوم شنی بوده است. داده‌های مربوط به میزان آزادسازی کادمیم از نمونه‌های خاک با هفت معادله سینتیکی برازش داده شد و معادلات برتر بر اساس بیشترین مقدار ضریب تبیین (R^2) و کمترین مقدار خطای استاندارد (SE) انتخاب شدند (جدول 1).

جدول1- ضرایب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی واجذبی مس از نمونه‌های خاک (S_1) و (S_2)

معادلات	مرتبه صفر		مرتبه اول		مرتبه دوم		مرتبه سوم		انتشار پارابولیک		الوویچ ساده شده		تابع توان	
خاک	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
S_1	0/12	0/69	0/28	0/57	0/71	0/45	0/85	0/34	0/08	0/87	0/03	0/98	0/03	0/98
S_2	0/22	0/68	0/32	0/55	0/47	0/43	0/51	0/32	0/15	0/86	0/05	0/98	0/08	0/97

برازش معادلات مرتبه ای نشان داد که این معادلات قادر به توصیف داده های آزاد سازی کادمیم در دو خاک مورد مطالعه نمی باشند. در هر دو خاک مورد مطالعه، معادلات تابع توانی و الوویچ ساده شده دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد بوده اند. به عبارتی، این دو معادله بهترین توصیف را از میزان و شدت آزادسازی کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه نشان دادند. ضرایب مربوط به این معادلات در جدول 2 ارائه شده است. چین و کلی تون (1980) بیان کردند که ثابتهای α_s و β_s مربوط به معادله الوویچ ساده شده می توانند جهت مقایسه روند آزاد سازی عناصر غذایی در خاکهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند. دانگ و همکاران (1994)گزارش کردند که افزایش در مقدار

ضریب a و کاهش در مقدار ضریب b در معادله سرعت دو ثابتی نشان دهنده افزایش در میزان رهاسازی عناصر غذایی است.

جدول 2- ضرایب ثابت معادله‌های سینتیکی برتر توصیف کننده واجذبی مس از نمونه‌های (S_1) و (S_2)

معادلات	تابع توان			الوویچ ساده شده		انتشار پارابولیک	
خاک	b	a	ab	α_s	β_s	k_p	q_o
S_1	0/173	0/101	0/018	0/004	11/630	0/001	0/342
S_2	0/187	0/152	0/028	0/005	6/290	0/002	0/568

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که که الگوی واجذبی کادمیم از نمونه خاک‌های مورد مطالعه به صورت کلی با یک واکنش اولیه سریع که به وسیله یک واکنش کندتر ادامه می‌یابد، مشخص می‌شود. بنابراین می‌توان رهاسازی کادمیم در خاک-های مورد مطالعه را به دو مرحله با سرعت‌های مختلف آزاد شدن تقسیم کرد. در هر دو خاک مورد مطالعه، معادلات تابع توانی و الوویچ ساده شده بهترین توصیف را از میزان و شدت آزادسازی کادمیم در خاک‌های مورد مطالعه نشان می‌دهند.

منابع

Chein S and Clayton WR, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Sci Soc Am J 44: 265-286.

Dang YP, Dalal RC, Edwards DG and Tiller KG, 1994. Kinetics of zinc desorption from vertisols. Soil Sci. Soc. Am. Vol. 58, pp. 1392-1399.

Kandpal G, Srivastava PC and Ram B, 2005. Kinetics of desorption of heavy metals from polluted soils: Influence of soil type and metal source. Water Air and Soil Pollution 161: 353-363.

Krishnamurti GSR, Huang PM and Kozak LM, 1999. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of phosphate. J Soil Sci 164: ISSUE: 12

Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M, 2007. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals:Influence of organic ligands and aging. Appliel clay Sci 37: 75-184.

Wen B, Shan XQ, Lin JM, Tang GG, Bai NB, Yuan DA, 2002. Desorption kinetics of Yttrium, Lanthanum, and Cerium from soils. Soil Sci Soc Am 66: 1198-1206.

Yuan G, Lavkulich LM, 1997. Sorption behavior of copper, zinc and cadmium in response tochanges in soil properties. Commun. Soil Sci Plant Anal 28: 571-587.