تغییرات جزءبندی شیمیایی سرب، روی و کادمیم در یک خاک آلوده به عناصر سنگین قبل و بعد از کشت گیاه

مهشید شفیق [۱]، محسن حمیدپور [۲]
۱-دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان، ۲-دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه ولی‌عصر (عج) رفسنجان

چکیده
آزمایش حاضر به‌منظور بررسی اثر کشت گیاه بر تغییرات جزءبندی شیمیایی فلزات سنگین (سرب، روی و کادمیم) انجام شد. جزءبندی شیمیایی کادمیم، سرب و روی در خاک آلوده به چندین فلز با استفاده از روش سالبو و همکاران (۱۹۹۸) قبل و بعد از آزمایشی گلدانی، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های عصاره گیری متوالی نشان داد که در بین شکل‌های شیمیایی مختلف کادمیم و سرب، کادمیم و سرب پیوندیافته با کربنات شکل غالب این عناصر در خاک مورد مطالعه بودند. درصورتی‌که شکل غالب روی به‌صورت باقیمانده (تتمه) بود. همچنین نتایج حاکی از افزایش غلظت روی محلول و کاهش غلظت سرب و کادمیم در این شکل، پس از کشت ذرت بود.

واژه های کلیدی: جزءبندی شیمیایی، سرب، روی، کادمیم

مقدمه
فلزات سنگینبرخلاف آلاینده‌های آلی که توسط فعالیت‌های میکروبی اکسید می‌شوند، برای مدت‌های طولانی در خاک می‌مانند و قابل تجزیه نمی‌باشند. از خطرات اصلی ناشی از آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین جذب این عناصر توسط گیاهان و به دنبال آن ورود به چرخه غذایی و تأثیر بر سلامت انسان و حیوانات می‌باشد (Adriano, ۲۰۰۳). رفتار فلزات سنگین در خاک‌های مختلف به دلیل تنوع نوع و اجزاء خاک بسیار متفاوت است. تعیین شکل‌های شیمیایی در خاک جهت ارزیابی پویایی و فراهمی زیستی عناصر دارای اهمیت بالایی می‌باشد. به‌طور معمول به دلیل وقوع واکنش‌های شیمیایی مختلف، با گذشت زمان قابلیت استفاده فلز برای گیاه کاهش‌یافته و به شکل‌های کم محلول‌تر تبدیل می‌شود(Selim and Sparks, ۲۰۰۱).به‌طورکلی فراهمی زیستی فلزات برای گیاهان به شکل‌های شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. از طرف دیگر، جزء بندی شیمیایی فلزات در خاک معمولاً تحت تأثیرفعالیت‌های ریشه تحت تأثیر قرار می‌گیرد.(Romkens et al., ۱۹۹۹)معمولاً عواملی چون تغییرات پ‌هاش، اتصال فلزات به ترشحات ریشه‌ای، فعالیت‌های میکروبی و تخلیه فلزات تحت تأثیر فرایند جذبتوسط گیاه، تغییراتی هستند که بر جزءبندی شیمیایی و فراهمی زیستی فلزات تأثیرمی‌گذارند(Ernst, ۱۹۹۶). با توجه به موارد بیان شده پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر کشت گیاه ذرت بر تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم در یک خاک آلوده طراحی گردید.

مواد و روش‌ها
جهت انجام آزمایش ابتدا نمونه‌های خاک آلوده به روی از مزارع کشاورزی اطراف کارخانه سرب و روی زنجان تهیه شد. پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برخی خواص فیزیکی و شیمیایی آن تعیین گردید. بافتخاکبهروشهیدرومتری،پ‌هاشدرخمیر اشباعوقابلیت هدایتالکتریکیدرعصارهاشباعخاکاندازه‌گیری گردید (Westerman, ۱۹۹۰). بافت خاک لوم،پ‌هاش خاک ۱/۸ و قابلیت هدایت الکتریکی خاک ۴/۱ دسی زیمنس بر متر بود. همچنین غلظت کل روی، سرب و کادمیم پس از هضم نمونه خاک با آکورژیا (مخلوط اسیدکلریدریک ۳۷ درصد و اسیدنیتریک ۶۵ درصد با نسبت سه به یک) و اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی GBC Avanta))به ترتیب برابر با ۴۵۰، ۲۶۷ و ۸/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود (Westerman, ۱۹۹۰). جهت بررسی اثرات گیاه بر جزء بندی شیمیایی سه فلز موردنظر، ابتدا خاک موجود به داخل گلدان‌ها منتقل و به مدت یک ماه تحت شرایط خشک و مرطوب شدن متوالی قرار گرفتند. قبل از کشت گیاه، ۳ نمونه از خاک موردمطالعه برداشته شد و برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین به آزمایشگاه منتقل گردید. سپس ۴ عدد بذر ذرت (هیبرید سینگل گراس ۷۰۴) در هر گلدان یک کیلویی کشت گردید و رطوبت خاک به حد ظرفیت مزرعه رسانده شد. پس از گذشت ده روز از استقرار گیاهان در گلدان‌ها، بوته‌های اضافی حذف و ۳ بوته در هر گلدان نگه‌داری شد. آبیاری گلدان‌ها، با آب مقطر به‌صورت روزانه و بر اساس ۸۰ درصد ظرفیتزراعی انجام شدند. لازم به ذکر است که گلدان‌ها فاقد زه‌کش بودند. پس از ۶۰ روز گیاهان برداشت شدند و پس از مخلوط نمودن خاک، از خاک گلدان‌ها نمونه‌برداری شد. برای مطالعهشکل‌هایشیمیاییمختلفعناصرسنگیناز روشسالبووهمکاران(Salbu etal., ۱۹۹۸)استفاده شد. بدین‌صورت که ابتدا دو گرم نمونه خاك از هر گلدان را توزین نموده و در لوله‌های فالکون ۵۰ میلي‌ليتری ریخته و

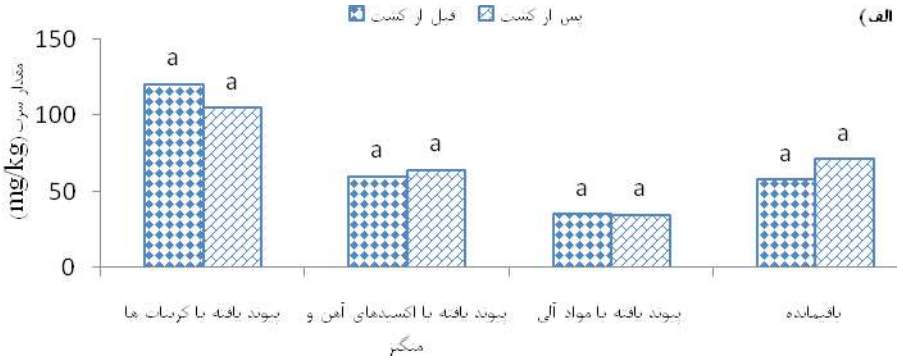
طی ۵ مرحله به‌صورت زیر عصاره‌گیری انجام گرفت. عصاره‌های تمامی مراحل، نهایتاً به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و غلظت روی در آن‌ها با دستگاه جذب اتمیاندازه‌گیری شد.برای استخراج شکل محلول ۲۰ میلی‌لیتر آب دو با تقطیر به نمونه‌ها افزوده شد و به مدت یک ساعت شیک گردید.جهت جداسازی شکلقابل‌تبادل، بیست میلي‌لیتر محلول یك مولار استات آمونیوم (pH=۷) به نمونهتوزین شده اضافه و سپس به‌مدت ۲ ساعت در شیکر تکان داده شد و سانتریفیوژ (دور ۳۰۰۰ به‌مدت ۵ دقیقه) گردید و محلول رویی عصاره‌گیری شد. برای تعیین شکلپیوند شده با کربنات‌ها، بیست میلي‌لیتر استات آمونیوم یك مولار که با اسید استیک تنظیم شده (pH=۵) به‌نمونه باقي‌مانده از مرحله قبل افزوده و به مدت ۲ ساعت در شیکر تکان داده و سپس سانتریفیوژ گردید و محلول رویی عصاره‌گیری شد. برای استخراج شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، بیست میلي‌لیتر محلول ۰۴/۰ مولار هیدروکسیل آمید کلرید (NH_2OH-Cl یا NH_3OCl) در اسید استیک ۲۵%، به‌مدت ۶ ساعت روی حمام بخار در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده و مانند مراحل قبل عصاره‌گیری انجام شد.به‌منظور تعیین شکل پیوند شده با موادآلی، ابتدا ۱۵ میلي‌لیتر آب‌اکسیژنه ۳۰% که با اسید نیتریك pH آن برابر دو تنظیم گردیده بود به نمونه باقی‌مانده از مرحله‌ی قبل اضافه شد و به مدت ۵/۵ساعت روی حمام بخار در دمای ۸۰درجه‌سانتي‌گرادحرارت داده شد. بعد از سرد شدن محلول،۵میلي‌لیتر استات‌آمونیوم ۲/۳ مولار در اسیدنیتریك ۲۰% به آن اضافه و به‌مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد و پس از سانتریفیوژ، عصاره‌گیری انجام شد. برای تعیین شکل باقي‌مانده روی، یك گرم از خاك مرحله‌ی قبل، بعد از خشك شدن در فلاسك مخروطی (ارلن)، توزین شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۷ مولار به آن اضافه و به مدت ۶ ساعت به‌وسیله‌ی صفحه‌داغ حرارت دید. بعد از تبخیر، ۱ میلي‌لیتر اسیدنیتریك ۲ مولاربه آن اضافه و باقي‌مانده بعد از هضم به ۱۰ میلي‌لیتر رقیق گردید.در پایان نتایج بدست آمده از این پژوهش با استفاده از نرم افزار آماری SASو مقایسه میانگین LSD در سطح ۵ درصد مورد تجزیه و تحلیل قرارگرفت.

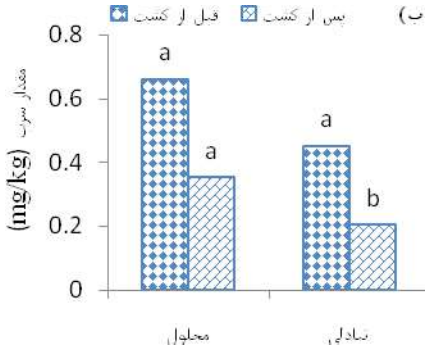
نتایج و بحث

نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که پس از کشت گیاه، شکل‌های محلول، تبادلی و کربناتی سرب روندی کاهشی را دنبال کردند، هرچند این کاهش تنها در مورد شکل تبادلی سرب ازنظر آماری معنی‌دار بود (شکل ۱). این احتمال وجود دارد که این کاهش ناشی از تخلیه این فلز از فاز محلول و تبادلی، در اثر فرایند جذب سرب توسط ریشه و/یا انتقال سرب از فاز محلول به اشکال غیرقابل‌دسترس، مانند شکل باقیمانده و پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز که روندی افزایشی را دنبال می‌کنند، باشد. به‌طورکلی، دو فرایند متحرک‌سازی و تجمع زیستی در زمان کشت گیاه رخ می‌دهد. متحرک‌سازی که در اثر فعالیت ریشه‌ها و میکروب‌ها ایجاد می‌شود و فلزات را از سایر شکل‌های نسبت غیر متحرک به بخش قابل‌تبادل منتقل می‌کند. درحالی‌که تجمع زیستی موجب کاهش بخش تبادلی از طریق تخلیه فلزات از محلول خاک می‌شود. تجمع زیستی می‌تواند در مراحل اولیه رشد گیاه (حدود ۲۰ روز اول) نادیده گرفته شود. در طی این مرحله افزایش کلی در بخش تبادلی دیده می‌شود. با افزایش زیست توده گیاهی فاکتور تجمع زیستی افزایش پیدا می‌کند. درنهایت فرایند تخلیه موجب متحرک‌سازی و کاهش شکل تبادلی در ریزوسفر می‌شود (Tao *et al.*, ۲۰۰۵). همچنین نتایج این آزمایش نشان داد که توزیع شکل‌های شیمیایی سرب قبل و پس از کشت گیاه به‌طور مشابه روند زیر را دنبال می‌کند:

پیوندیافته با کربنات‌ها >> پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز = باقی‌مانده > پیوندیافته با مواد آلی > تبادلی و محلول

غالب بودن شکل کربناتی سرب به آهکی بودن خاک مربوط می‌شود. الخطیب و همکاران (۱۹۹۱) بیان کردند که حضور کانی‌های کربناتی تأثیر بسزایی بر تحرک سرب از طریق برهمکنش با سرب و تأثیر آن بر پ هاش خاک دارد. آنان بیان کردند که روند تمایل به جذب سرب به‌صورت: خاک غنی از آهک > خاک رسی > خاک شنی بود. در یک خاک آهکی پایدارترین نوع کانی حاوی سرب به‌صورت کروسایت $PbCO_3$ می‌باشد (Essington, ۲۰۰۴).





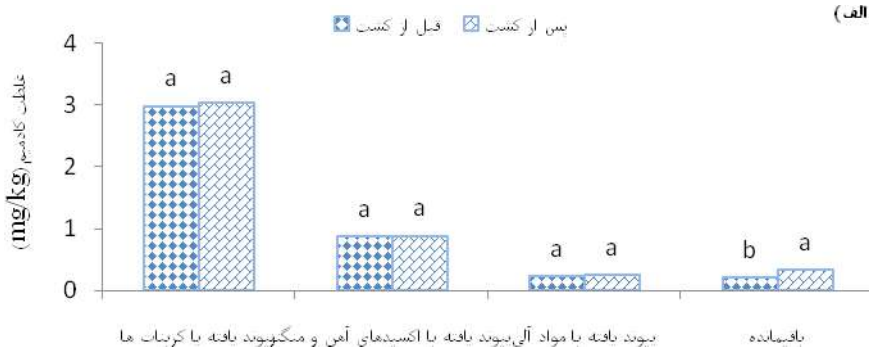
شکل ۱ - اثر کشت گیاه بر شکل‌های شیمیایی سرب الف) متصل به کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و باقی‌مانده ب) محلول و تبادلی

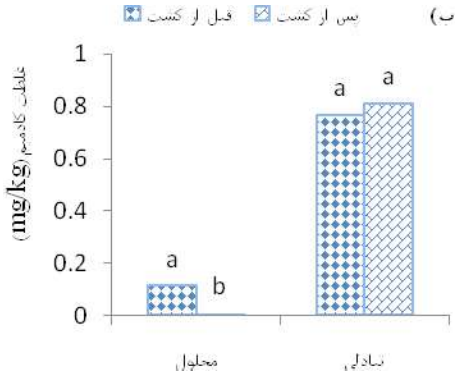
نتایج مربوطبه اثر کشت گیاه بر شکل‌های شیمیایی کادمیم و روی نشان می‌دهد که کشت گیاه تغییراتی هرچند در بیشتر موارد غیر معنی‌دار، بر شکل‌های شیمیایی کادمیم و روی داشت (شکل‌های ۲ و ۳). پس از کشت، غلظت کادمیم محلول کاهش معنی‌داری در مقایسه با شرایط بدون کشت نشان داد (شکل ۲-ب). این در حالی است که کادمیم تبادلی و باقیمانده افزایش یافت. در مورد کادمیم و روی نیز این احتمال می‌رود که کاهش این عنصر از فاز محلول یا تبادلی ناشی از تخلیه عناصر در اثر فرایند جذب توسط ریشه و/یا انتقال از فاز محلول به اشکال با قابلیت زیستی پایین مانند شکل باقیمانده کادمیم یا روی که افزایشی معنی‌داری پس از کشت را نشان داد، باشد. روند توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم قبل و پس از کشت گیاه روند یکسانی را دنبال می‌کردبه‌گونه‌ای که:

کادمیم پیوندیافته با کربنات‌ها>>پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز = تبادلی>پیوندیافته با مواد آلی = باقیمانده > محلول

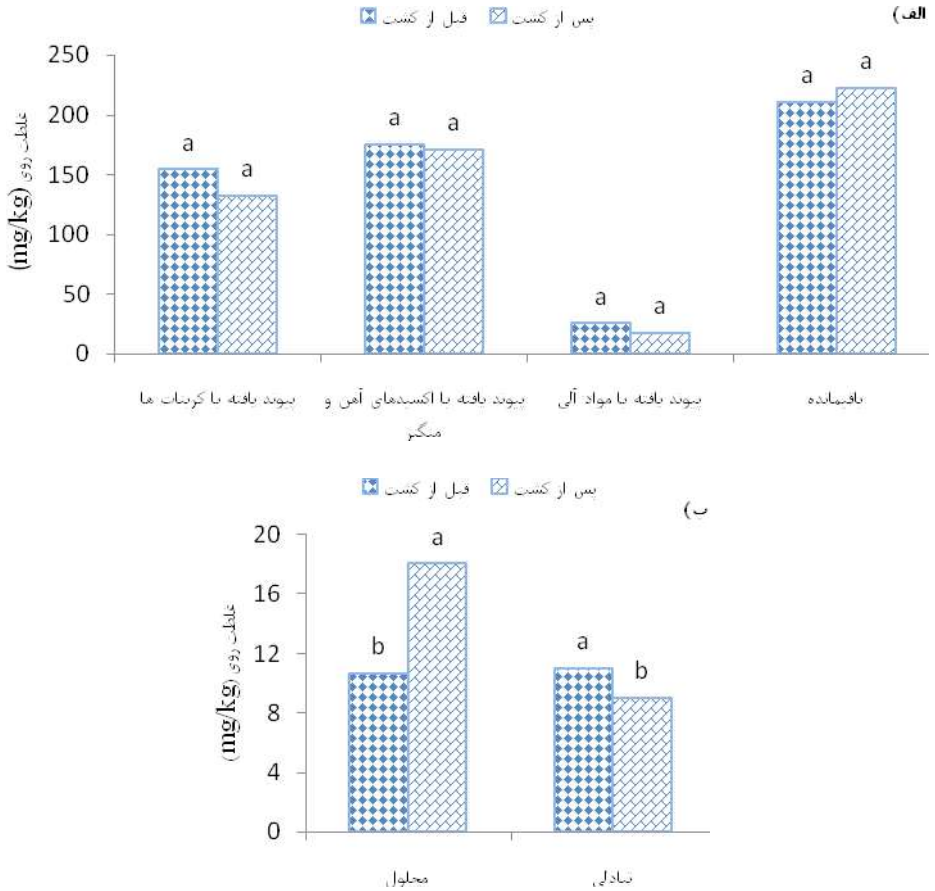
پس از کشت، غلظت روی محلول افزایش معنی‌داری در مقایسه با شرایط بدون کشت نشان داد (شکل ۲-ب). این در حالی است که غلظت کادمیم تبادلی و کربناتی کاهش یافت. این موضوع نشان‌دهنده این است که روی از فرم‌های قابل دسترس (تبادلی و پیوند شده با کربنات‌ها) تحت تأثیر ترشحات ریشه و فعالیت‌های میکروارگانیسم ها وارد محلول خاک شده و غلظت روی محلول افزایش یافته است. روند توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم قبل و پس از کشت گیاه روند زیر را دنبال می‌کرد:

روی باقیمانده>>پیوندیافته با اکسیدهای آهن و منگنز>پیوندیافته با کربنات‌ها>پیوندیافته با مواد آلی >تبادلی و محلول





شکل ۲- اثر کشت گیاه بر شکل‌های شیمیایی کادمیم الف) متصل به کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و باقی‌مانده ب) محلول و تبادلی



شکل ۳- اثر کشت گیاه بر شکل‌های شیمیایی روی الف) متصل به کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، ماده آلی و باقی‌مانده ب) محلول و تبادلی

کیم و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که با حضور چند فلز سنگین در خاک، شیمی فلزات تحت تأثیرجذب رقابتی حاصل از اتصال متفاوت آن‌ها، تغییرات کربن آلی محلول کل و تغییرات پ‌هاش حاصل از ترشحات ریشه‌ای گیاهان قرار می‌گیرد. جزءبندی شیمیایی فلزات در خاک وابسته به زمان، رقابت فلزات و نوع خاک هستند و این مورد یکی از عواملی است که اختلاف در جزءبندی

شیمیایی درنتیجه تغییرات ایجاد شده در ریزوسفر گیاه را توضیح می‌دهد(Tao *et al*., ۲۰۰۵). با توجه به اینکه در بین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک،شکل‌های محلول و تبادلی تعیین‌کننده خطر واقعی زیست‌محیطی آن‌هامی‌باشند، ارزیابی آن‌ها حائز اهمیت بالایی است و به نظر می‌رسد در دوره زمانی مورد آزمایش، کشت گیاه توانست شکل به سهولتقابل‌دسترس سرب و کادمیم را کاهش دهد.

منابع

Adriano, D.C. ۲۰۰۳. Trace element in terrestrial environments: biochemistry, bioavailability and risks of metals (۲nd eds.), Springer, New York.

Elkhatib, E.A., Elshebiny,G.M.and Balba, A.M. ۱۹۹۱. Lead sorption in calcareous soils. Environmental Pollution, ۶۹: ۲۶۹-۲۷۶.

Ernst, W. H. O., ۱۹۹۶. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. Applied Geochemistry ۱۱: ۱۶۳-۱۶۷.

Essington, M.E. ۲۰۰۴. Soil and water chemistry: an integrative approach.Boca Raton, CRC Press.

Kim, K.R., Owens,G. and Kwon,S.K. ۲۰۱۰. Influence of Indian mustard (*Brassica juncea*) on rhizosphere soil solution chemistry in long-term contaminated soils: A rhizobox study. Journal of Environmental Sciences, ۲۲: ۹۸-۱۰۵.

Roemkins, P.F.A.M., Bouwman,L.A. and Boon,G.T. ۱۹۹۹. Effect of plant growth on copper solubility and speciation in soil solution samples. Environmental Pollution, ۱۰۶: ۲۱۵-۲۳۱.

Salbu B.,Krekling,T. and Oughton,D.H.۱۹۹۸. Characterization of radioactive particles in the environment Analyst, ۱۲۳:۸۴۳-۸۴۹.

Selim,M. and Sparks,D. L. ۲۰۰۱. Heavy metals release in soils. Lewis publishers, Boca Raton, F L.

Tao, S., Liu,W.X., Chen,Y., Cao,J., Li,B.C. and Xu.F.L. ۲۰۰۵. Fractionation and bioavailability of copper, cadmium and lead in rhizosphere soil. InP.M. Huang and G.R. Gobran (eds.). Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere. Elsevier Science.

Westerman R.L. (ed.) ۱۹۹۰. Soil testing and plant analysis. ۳rd ed. Soil Science Society of America. Madison, WI, USA.

Abstract

The present study was conducted to investigate the effect of cultivation on heavy metal (Lead, Zinc and Cadmium) fractionation changes. Chemical fractionations of Cd, Pb and Zn in a multi-element polluted soil before and after the pot trial were investigated using the procedure of Salbu et al. (۱۹۹۸). The results obtained from sequential extraction schemes indicated that Cd and Pb were mainly in bounded with carbonates formwhile, majority of Zn was in residual. Also results indicated that Corn cultivation increased Zn concentration in soluble form, while the concentration of Cd and Pb in this form decreased.