



## مقایسه جذب نسبی کادمیوم، روی و نیکل توسط اسید هیومیک خاکی

سارا ملاعلی عباسیان  
استادیار دانشگاه مراغه

### چکیده

در این مطالعه خاک تحت جنگل سوزنی برگ کلاردشت) مورد بررسی قرار گرفت. هم‌دماهای جذب در دمای  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  و در سه pH مختلف (۵، ۷ و ۸/۶) تعیین شد. از نیترات و کلراید کلسیم بعنوان الکترولیت زمینه و کنترل کننده قدرت یونی استفاده شد. برای توصیف داده‌های جذب یون‌های فلزی از معادله فرندلیچ و لنگموئیر یک مکانی استفاده گردید. نتایج بدست آمده نشان داد گروه‌های فنلی اسید هیومیک خاکی بیشتر از گروه‌های کربوکسیلیک بود. در pH برابر ۵، جذب کادمیوم توسط اسید هیومیک خاکی در مقایسه با جذب روی و نیکل بیشتر مشاهده گردید. معادله فرندلیچ به خوبی بر همه داده‌ها برازش یافت. شکل خطی مدل لنگموئیر یک مکانی به خوبی به همه داده‌های حاصله برازش نیافت، عدم برازش این مدل می‌تواند دلیل بر ناهمگنی در مکان‌های جذبی مواد هیومیک باشد.

واژه‌های کلیدی: هم‌دما، قدرت یونی، فلزات سنگین، جذب کادمیوم، نیکل و روی توسط اسید هیومیک خاکی (اسید هیومیک استخراج شده از افق سطحی)

### مقدمه

فلزات سنگین از جمله مهمترین آلاینده‌هایی هستند که امروزه از طرق مختلف به خاک افزوده می‌شوند. مهمترین ویژگی فلزات سنگین در مقایسه با سایر آلاینده‌ها، پایدار بودن آن‌ها و در نتیجه تجمع تدریجی آن‌ها در خاک می‌باشد. یکی از مهم‌ترین عوامل موثر در سرنوشت فلزهای سنگین در خاک، توانایی تشکیل کمپلکس با مواد آلی موجود در خاک می‌باشد. مواد هیومیکی بعنوان زیر مجموعه‌ای از مواد آلی خاک شامل اسید هیومیک، اسید فولویک و هیومین می‌باشد. اسیدهای هیومیک دارای منشا مختلف از لحاظ ترکیب عنصری، مقدار و نوع گروه‌های عاملی و درجه هیومیکی شدن متفاوت هستند (Datta et al. 2001)، لذا ویژگی‌های اسیدهای هیومیک از مکانی به مکان دیگر متفاوت بوده و نتایج مربوط به اسید هیومیک استخراج شده از یک نوع خاک را نمی‌توان به خاک دیگر تعمیم داد (Senesi et al. 2003; Buurman et al. 2009).

مواد هیومیکی اصولاً بدلیل دارا بودن تعداد زیادی گروه‌های عاملی، واکنش‌پذیری بالایی دارند. تعداد و نوع گروه‌های عاملی تاثیر زیادی در واکنش‌پذیری مواد هیومیکی در محیط خاک دارند. گروه‌های عاملی اسیدی (مخصوصاً کربوکسیل و گروه‌های فنلی) مسئول ظرفیت تبادل کاتیونی مواد آلی خاک بوده و بعنوان نقاط اتصال دهنده مواد آلی به عناصر یا ترکیبات معدنی (مانند فلزات، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی و رس‌ها) و یا ترکیبات آلی خاک به شمار می‌روند. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که فراوان‌ترین گروه‌های عاملی فعال در مواد هیومیکی، گروه‌های کربوکسیلی و فنولی هستند، که قادرند با یون‌های چند ظرفیتی مانند  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  پیوند ایجاد کنند. یون‌های فلزی اکثراً با گروه‌های کربوکسیلی پیوند ایجاد می‌نمایند (Tipping et al. 2002).

عواملی مانند منشا و روش استخراج اسید هیومیک، pH، دما، غلظت و ترکیب الکترولیت زمینه، میزان جذب سطحی فلزات سنگین را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Tipping 2004). مطالعات برخی از محققین موید این نکته است که در میان عوامل متعدد تاثیرگذار در برهمکنش بین اسید هیومیک و کادمیوم، pH و قدرت یونی دارای اهمیت بیشتری هستند (Liu and Gonzalez 2000; Abate and Masini 2005). حضور مواد هیومیکی، جذب کادمیوم و نیکل بوسیله اکسیدهای آهن را افزایش می‌دهد (Laxen 1985). ژو و همکاران (2008) با بررسی جذب نیکل توسط مونتموریلونایت دریافتند که جذب نیکل در pH 7 به قدرت یونی وابسته است در حالیکه در pH 7 < مستقل از قدرت یونی می‌باشد (Xu et al. 2008) که این مطابق با یافته‌های چانگ و همکاران (2008) است. است و همکاران (2002) در بررسی جذب روی و کادمیوم بر اسید هیومیک خاک جنگلی دریافتند که در مقادیر pH پایین، روی کمتر جذب اسید هیومیک خاک جنگلی می‌شود. آن‌ها نشان دادند که پیوند روی در مقایسه با کادمیوم بر اسید هیومیک خاک جنگلی به نسبت قوی‌تر است.

(Oste et al. 2002). علی‌رغم اهمیت زیاد اسید هیومیک در جذب و نگهداری فلزات سنگین در خاک و محیط‌های آبی مطالعات مربوط به جذب این عناصر توسط اسید هیومیک محدود بوده و غالباً در pH های پایین صورت گرفته است. نکته دیگر محدود بودن این مطالعات در اسید هیومیک استخراج شده از خاک می‌باشد.



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

### مواد و روش‌ها

استخراج، جداسازی و خالص سازی اسید هیومیک از خاک به روش پیشنهاد شده توسط انجمن بین المللی مواد هیومیکی انجام گرفت (Swift, ۱۹۹۶). به منظور تعیین مقادیر گروه‌های عاملی، در ابتدا اسید هیومیک با اسید کلریدریک ۵/۰ مولار شستشو داده شد و از رزین تبادل کاتیونی (Ion exchanger I, strong-acid cation exchanger از کمپانی مرک) عبور داده شد تا از اشباع شدن تمام سایت‌های تبادل اسید هیومیک از یون هیدروژن اطمینان حاصل گردد. سپس محلول خروجی از رزین در اون در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. برای تعیین اسیدیته کل یعنی مجموع گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل فنولی از هیدروکسید باریم و به منظور تعیین گروه‌های کربوکسیلی از استات کلسیم استفاده گردید. همچنین مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی از تفاوت مقدار گروه‌های کربوکسیلی و اسیدیته کل محاسبه گردید (Swift, ۱۹۹۶). بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, ۱۹۶۲)، کربن آلی خاک به روش والکی و بلک (Nelson and Sommers, ۱۹۹۶)، مقدار کربنات کلسیم معادل به روش کلسیتر فشاری (Nelson, ۱۹۸۲) و نیز در صد رطوبت اشباع، EC و pH در عصاره اشباع (Rhoades, ۱۹۸۲) اندازه گیری گردید. جذب سطحی کادمیوم، نیکل و روی توسط اسید هیومیک بطور مجزا، در غلظت ثابت ۴/۰ گرم بر لیتر اسید هیومیک، در غلظت ۰۰۸/۰ مولار نیترات کلسیم و کلرید کلسیم بعنوان الکترولیت زمینه، و سه pH (۷، ۵ و ۶/۸)، در دامنه ای از غلظت کادمیوم (۱۸۰ - میکرو مولار)، روی (۰-۸۵/۳۰۵ میکرومولار) و نیکل (۰-۷۷/۳۴۰ میکرومولار) تعیین گردید. به منظور تهیه غلظت‌های مختلف کادمیوم، نیترات کادمیوم و غلظت‌های مختلف نیکل و روی تیترازول آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس آزمایش مقدماتی، زمان تعادل ۱۰ ساعت انتخاب گردید. آزمایش‌ها در دمای ثابت  $20 \pm 1$  درجه سلسیوس در انکوباتور انجام شد. پس از آماده سازی هر نمونه، pH آن با استفاده از هیدروکسید کلسیم یا اسید نیتریک و اسید کلریدریک تنظیم گردید. pH نمونه‌ها در میانه زمان تعادل مجدداً کنترل و تنظیم شد. بعد از اتمام زمان تعادل و به منظور جداسازی فاز محلول، نمونه‌ها به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۱۷۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. محلول رویی به دقت جدا گردید. غلظت کادمیوم، نیکل و روی در محلول رویی بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه گیری و بر اساس آن و در نظر گرفتن غلظت اولیه، مقدار کادمیوم، نیکل و روی جذب سطحی شده توسط اسید هیومیک محاسبه گردید.

### نتایج و بحث

در این بررسی، اسید هیومیک مورد استفاده از خاک‌های جنگلی منطقه کلاردشت که زیر پوشش درختان سوزنی برگ قرار دارد، استخراج گردید. اسید هیومیک موجود در این خاک‌ها در یک فرآیند کاملاً طبیعی و تدریجی - و نه مثلاً در اثر افزودن مواد آلی به خاک - به وجود آمده و از تمام ویژگی‌های یک اسید هیومیک طبیعی برخوردار می‌باشد. مشخصات خاک مورد استفاده در جدول ۱ ارائه گردیده است.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده

Texture	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	O.C (%)	*CCE (g kg <sup>-1</sup> )	رطوبت اشباع (%)	EC (dSm <sup>-1</sup> )	pH
لومرسی	۲۲	۴۰	۲۸	۸۱/۶	۱۱/۱۳۷	۲۸/۱۰۰	۴۶/۲	۷۶/۷

\* کربنات کلسیم معادل

استخراج اسید هیومیک از این خاک به دشواری و کندی انجام گرفت، زیرا اسید هیومیک موجود در خاک در مراحل پس از تشکیل با انواع کاتیون‌ها و سطوح جامد خاک پیوندهای متعددی تشکیل داده و لذا تا حد زیادی نامحلول گردیده بود. در این بررسی برای استخراج اسید هیومیک از خاک، از روش پیشنهاد شده توسط انجمن بین المللی مواد هیومیکی استفاده گردید. این روش برای بسیاری از خاک‌ها مناسب بوده و راندمان استخراج آن بالا می‌باشد (Swift, ۱۹۹۶) و چون استخراج اسید هیومیک در اتمسفر نیتروژن انجام می‌گیرد، مانع اکسید شدن اسید هیومیک و پیدایش محصولات مصنوعی در فرآیند استخراج می‌گردد.

جدول ۲- مقادیر گروه‌های عاملی اسید هیومیک خاکی

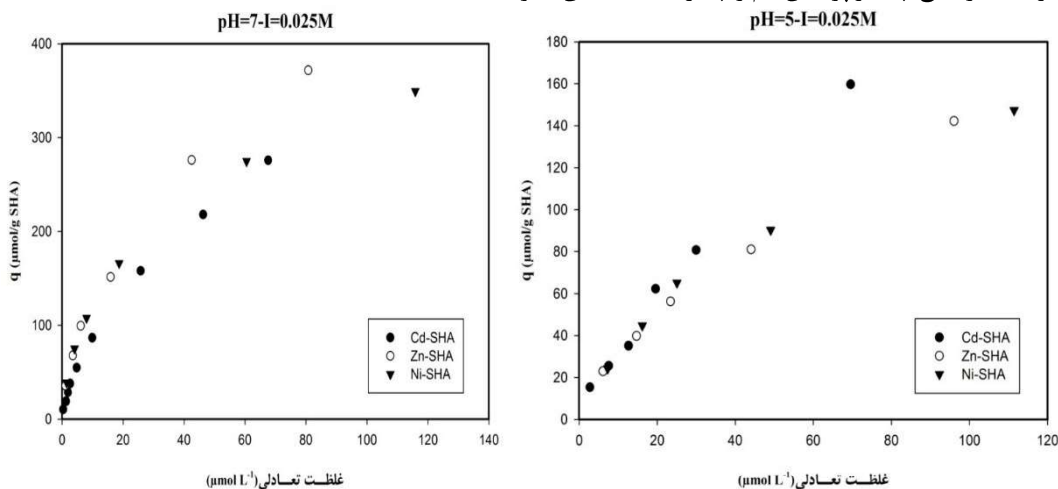
گروه‌های فنولی (mmolc g <sup>-1</sup> )	گروه‌های کربوکسیلی (mmolc g <sup>-1</sup> )	اسیدیته کل (mmolc g <sup>-1</sup> )	نوع اسید هیومیک خاکی
۹۵/۴	۶۷/۳	۶۲/۸	خاکی

همانطوریکه این جدول نشان می‌دهد، میزان گروه‌های کربوکسیلی اسید هیومیک خاکی (۵/۴۲ در صد اسیدیته کل) کمتر از گروه‌های فنولی (۴/۵۷ در صد اسیدیته کل) می‌باشد. گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی‌تر از گروه‌های فنلی می‌باشند (pK<sub>car</sub> < pK<sub>phen</sub>). گروه‌های فنلی در مراحل اولیه تجزیه مواد هیومیکی به وفور یافت شده (Yong and Mourato, ۱۹۸۸) و از لیگنین موجود در گیاهان چوبی مشتق می‌گردند (Rashid, ۱۹۸۵). با توجه به اینکه خاک مورد استفاده برای استخراج اسید هیومیک در این بررسی زیر پوشش درختان سوزنی برگ قرار داشته و ورود مداوم مواد آلی به آن (ریزش برگ‌ها) طی سال‌ها ادامه داشته است، و با توجه به پایین بودن دمای خاک در بخشی از سال، می‌توان تصور کرد که لاقط بخش قابل توجهی از مواد آلی این خاک در مراحل

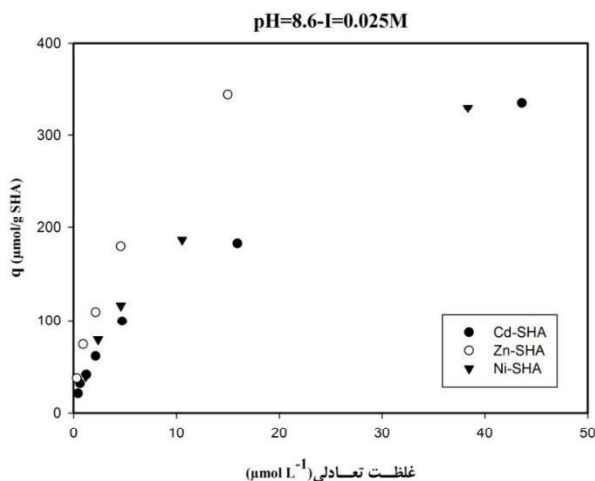
## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

اولیه و پامیانی فرآیند هیومیک شدن قرار داشته و لذا نسبت گروه‌های فنلی به گروه‌های کربوکسیلیک در اسید هیومیک استخراج شده از آن بالا باشد.

شکل‌های ۱، ۲ و ۳ جذب کادمیوم، روی و نیکل توسط اسید هیومیک خاکی در pHهای مختلف را نشان می‌دهند. اسید هیومیک خاکی در pH=۵، کادمیوم را بطور کلی بیشتر از روی و نیکل ترجیح می‌دهد. اما در پوشش کم سطح، جائیکه مکان‌های پر انرژی فعال می‌باشند، تمایل به جذب این ۳ عنصر یکسان می‌باشد، که احتمالاً به سبب تشکیل کمپلکس‌های کره درونی قوی توسط هر ۳ عنصر با سطح اسید هیومیک می‌باشد. در pHهای ۷ و ۶/۸ بطور کلی روی بیشتر از نیکل و کادمیوم ترجیح داده می‌شود. اما در pH=۷ در پوشش کم سطح تمایل به جذب روی و نیکل یکسان و بیشتر از کادمیوم می‌باشد، در حالیکه در pH=۶/۸، چه در پوشش کم و چه زیاد، روی آشکارا نسبت به دو عنصر دیگر ترجیح داده می‌شود. احتمالاً تمایل بیشتر روی به تشکیل رسوب در فصل مشترک دو فاز جامد و مایع چه در پوشش کم و چه زیاد، علت این تفاوت باشد.



شکل ۱ - مقایسه جذب کادمیوم، روی و نیکل توسط شکل ۲ - مقایسه جذب کادمیوم، روی و نیکل توسط pH=۷ اسید هیومیک خاکی در قدرت یونی ۰.۲۵/۰ مولار و ۵ غلظت تعادلی (μmol L<sup>-1</sup>)



شکل ۳ - مقایسه جذب کادمیوم، روی و نیکل توسط اسید هیومیک خاکی در قدرت یونی ۰.۲۵/۰ مولار و ۶/۸ در این تحقیق، برای توصیف داده‌های جذب سطحی از معادله‌های فرنلیچ (معادله ۱)، لنگموئیر یک مکانی (معادله ۲) و لنگموئیر دو مکانی (معادله ۳) استفاده گردید.

(۲) در این معادلات q عبارتست از مقدار جذب سطحی یون فلز مورد نظر بر حسب میکرومول بر گرم، C غلظت تعادلی یون فلز بر



## چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

حسب میکرومول بر لیتر می باشد. در معادله فرندلیچ  $K_F$  و  $n$  دو ثابت معادله می باشند. در معادله (۲)  $b$  حداکثر مقدار جذب با همان واحد  $q$  و  $K$  ثابتی است که می توان آن را به عنوان یک پارامتر وابسته به انرژی جذب تفسیر نمود. میزان برازش معادلات فوق بر داده های جذب سطحی با استفاده از ضریب تعیین ( $R^2$ ) و جذر میانگین مربعات خطا ارزیابی (RMSE) گردید.

(۳)

در فرمول فوق،  $n$  تعداد نقاط مشاهده ای،  $Z^*(xi)$  و  $Z(xi)$  به ترتیب مقدار برآوردی و مقدار مشاهده ای برای نقطه نام می باشد. معادله فرندلیچ (معادله ۱) بخوبی بر داده های جذبی برازش می یابند. پارامترهای مدل در جدول ۳ ارائه گردیده است. این معادله بعلاوه داشتن دو ثابت ( $n$  و  $K_F$ ) از قابلیت انعطاف خوبی برخوردار است و پژوهشگران زیادی گزارش کرده اند که این معادله بر داده های بدست آمده از مطالعات جذب سطحی بخوبی برازش می یابد یکی از اشکالات این معادله آن است که قادر به برآورد حداکثر جذب نمی باشد.

جدول ۳: ضرایب معادله فرندلیچ در جذب کادمیوم، نیکل و روی توسط اسید هیومیک خاکی در قدرت یونی ۰/۲۵ مولار و مقادیر مختلف pH

pH	$^{65}\text{Zn}^{2+}$				$^{60}\text{Ni}^{2+}$				$^{109}\text{Cd}^{2+}$			
	n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE	$R^2$	n	$K_F$	RMSE	$R^2$
۵	۶۶/۰	۸۱/۶	۰۰۹/۰	۹۹۹/۰	۶۴/۰	۴۵/۷	۰۲۷/۰	۹۹۲/۰	۶۵/۰	۶۶/۸	۰۳۸/۰	۹۹۳/۰
۷	۵۵/۰	۶۳/۳۴	۰۱۴/۰	۹۹۹/۰	۴۹/۰	۶۷/۳۵	۰۳۲/۰	۹۹۲/۰	۶۶/۰	۲/۱۸	۰۳۲/۰	۹۹۴/۰
۶/۸	۶۲/۰	۹۸/۶۷	۰۲۱/۰	۹۹۶/۰	۵۴/۰	۳۳/۴۵	۰۵۴/۰	۹۸/۰	۵۹/۰	۲۸/۳۸	۰۱۹/۰	۹۹۷/۰

<sup>۱</sup> ضریب تعیین، <sup>۲</sup> ریشه میانگین مربعات خطا ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )

مدل لنگموئیر یک مکانی (معادله ۲) بر داده ها برازش داده شد. این مدل به خوبی مدل فرندلیچ بر داده ها برازش نیافت. اما با حذف یک نقطه از هم دما (نقطه اول با کمترین غلظت تعادلی)، این مدل در جذب نیکل و روی توسط اسید هیومیک خاکی در همه pH های مورد مطالعه به نحو قابل قبولی برازش یافت ( $R^2 = ۹۷/۰$ ). پارامترهای  $K$  و  $b$  برای این شرایط در جدول ۴ ارائه گردیده است. این مدل بر داده های کادمیوم در  $\text{pH}=۶/۸$  به خوبی برازش نیافت. عدم برازش این مدل توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است. علت عدم برازش این مدل بر داده ها، مفروضات معادله لنگموئیر می باشد. مدل لنگموئیر بر سه فرض پوشش تک لایه، مکان های جذبی معادل و استقلال مکان های جذبی استوار است. بر اساس این فرض ها می توان توابع ساده ای برای سرعت های جذب و واجذب نوشت. در حالیکه در سیستم "اسید هیومیک- محلول" حداقل دو فرض مکان های جذبی معادل و استقلال مکان های جذبی در جذب صادق نمی باشند. در سیستم مورد مطالعه حداقل دو نوع مکان جذبی کربوکسیلیک و فنلی در جذب یون های فلزی نقش اصلی را ایفا می نمایند و مکان های گروه های فنلی پیوندهای بالنسبه قوی تری را با عناصر بر قرار می نمایند. علاوه بر این، در هر یک از این دو دسته مکان جذبی، طیف وسیعی از مکان های با انرژی متفاوت وجود دارند. بعلاوه سایر گروه های عاملی نیز در اسید هیومیک حضور دارند. این تنوع گروه های عاملی باعث می گردد ناهمگنی سطح از لحاظ مکان جذبی گسترده باشد. علت برازش ضعیف تر مدل بر داده های کادمیوم در  $\text{pH}=۶/۸$  ممکن است مربوط به ناهمگن تر شدن سطح از لحاظ انرژی جذب و یا رسوب یون های فلزی در سطح در pH های بالا باشد.

جدول ۴- برازش مدل لنگموئیر یک مکانی بر داده ها

ماده هیومیکی	عنصر	قدرت یونی (مولار)	pH	b	**K	$R^2$
SHA	Cd	۰/۲۵	۵	۳/۵۲۶	۰/۰۶	۹۸/۰
SHA	Cd	۰/۲۵	۷	۱۴/۳۵۷	۰/۳۸	۹۷/۰
SHA	Ni	۰/۲۵	۵	۲۳۸	۰/۱۴	۹۸/۰
SHA	Ni	۰/۲۵	۷	۴۷۶	۰/۳۱	۹۷/۰
SHA	Ni	۰/۲۵	۶/۸	۶۲۵	۰/۴۲	۹۵/۰
SHA	Zn	۰/۲۵	۵	۶/۳۸۴	۰/۰۷	۹۶/۰
SHA	Zn	۰/۲۵	۷	۵۸۸	۰/۲۷	۹۵/۰
SHA	Zn	۰/۲۵	۶/۸	۸۳۳	۰/۶۶	۸۹/۰

SFA= اسید هیومیک کودی و CHA= اسید هیومیک خاکی، SHA= حداکثر جذب، \*\* انرژی جذب، † ضریب تعیین



منابع

- Abate, G. and J. C. Masini (۲۰۰۵). "Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ۲۶۲: ۳۳-۳۹.
- Buurman, P., et al. (۲۰۰۹). "Analytical pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation of Eurosoil humic acid samples- A key to their source." *Geoderma* ۱۵۰: ۱۰-۲۲.
- Datta, A., et al. (۲۰۰۱). "A study on natural and synthetic humic acids and their complexing ability towards cadmium." *Plant and Soil* ۲۳۵: ۱۱۵-۱۲۵.
- Laxen, D. P. H. (۱۹۸۵). "Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions: The role of humic substances." *Water Res.*, ۱۹: ۱۲۲۹-۱۲۳۶.
- Liu, A. and R. D. Gonzalez (۲۰۰۰). "Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid." *Langmuir* ۱۶: ۳۹۰۲-۳۹۰۹.
- Senesi, N., et al. (۲۰۰۳). "Humic acids in the first generation of eurosoils." *Geoderma* ۱۱۶: ۳۲۵-۳۴۴.

**Abstract**

This investigation was conducted to study the sorption of cadmium, nickel, and zinc by a humic acid extracted from the surface horizon of a soil under a coniferous forest located in North of Iran. The sorption experiments of all elements were carried out at  $20 \pm 1$  °C in three pH values of ۵.۰, ۷.۰, and ۸.۶. Calcium nitrate and calcium chloride were used as background electrolyte for ionic strength adjustment. Empirical models, namely, Freundlich and Langmuir single-site were employed to describe isotherm data. Results indicate percentage of phenolic functional groups in the soil humic acid was higher than carboxylic functional groups. At constant ionic strength, the sorption of cadmium, nickel and zinc were increased with pH. The order affinity of a number of metals for the soil humic acid at pH= ۵ were found to be as:  $Cd^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ . Isotherm data were described adequately by Freundlich equation, however, single-site Langmuir model was not adequately fitted to all isotherm data, which probably is the result of the surface heterogeneity of sites on humic acids.