اثر پوست پرتقال و زمان بر جذب سطحی کادمیوم در برخی از خاک‌های استان کرمان

نجوا سالاری‌نژاد [۱]، مجید فکری [۲]، پیام خزائلی [۳]
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۲- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۳- استاد دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

چکیده
بررسی و شناسایی عوامل آلاینده در خاک امری ضروری است. در این مطالعه اثر پوست پرتقال بر جذب سطحی کادمیوم در خاک مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مقادیر ۴ درصدی پوست پرتقال به خاک افزوده و به مدت زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ روز خوابانیده شدند. پس از نمونه‌برداری در زمان‌های مذکور، آزمایشات جذب سطحی تعادلی به روش پیمانه‌ای انجام و مقادیر جذب سطحی کادمیوم بر روی خاک در حضور پوست پرتقال و در زمان‌های مختلف خوابانیدن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان خوابانیدن پوست پرتقال در خاک، جذب سطحی کادمیوم افزایش یافته و معادله لانگمویر با ضریب تبیین ۹۹/۰ به خوبی توصیف کننده جذب می‌باشد. طبق این معادله، حداکثر جذب سطحی کادمیوم در خاک ثابت بوده اما با افزایش مدت زمان خوابانیدن انرژی پیوندی جذب افزایش می‌یابد.

واژه های کلیدی: آلودگی خاک، جذب سطحی، خوابانیدن، کادمیوم

مقدمه
خاک به عنوان یکی از پایه های اکوسیستم، دریافت کننده پسماندهای صنعتی و کشاورزی است. این مواد با ورود به خاک، جزئی از چرخه زندگی خواهند شد که خود به شکل‌های گوناگون زندگی انسان و سایر جانوران را تحت تاثیر قرار خواهند داد. رفتار فلزات سنگین در خاک‌های مختلف بر حسب نوع خاک و اجزا آن و همچنین با گذشت زمان متفاوت است و به طور معمول با گذشت زمان به دلیل واکنش‌های شیمیایی مختلف از قابلیت استفاده فلز برای گیاه کاسته می‌شود و به شکل‌های کم محلول تبدیل می‌شوند (سلیم و اسپارکس، ۲۰۰۱). یکی از راه‌های بهبود محیط زیست و جلوگیری از ورود عناصر سنگین به زنجیره غذایی انسان و دام، غیرمتحرک کردن این فلزات در خاک است. انواع مختلفی از جاذب‌های مصنوعی یا مواد قابل تبادل به عنوان تولیدات تجاری قابل دسترس می‌باشند. اما به دلیل قیمت بالای آنها و برخی اوقات در دسترس نبودن، کاربرد آنها به اندازه کافی ممکن و میسر نخواهد بود. اما مواد طبیعی به دلیل هزینه کم و فراوانی آن‌ها و محصولات جانبی کشاورزی به علت دارا بودن گروه‌های عاملی از قبیل هیدروکسیل و فنول و میل ترکیبی قوی با فلزات سنگین، برای حذف فلزات سنگین مناسب‌تر می‌باشند. فنگ و همکاران ۲۰۰۴، در آزمایشی خاکستر پوسته برنج را برای جذب سرب و مس مورد مطالعه قرار دادند و نتیجه گرفتند که توانایی جذب و میزان جذب آن برای یون‌های سرب بیش‌تر و سریع‌تر از یون‌های مس بود. در مطالعه دیگری از پوسته برنج و کمپوست برگ به منظور جذب عناصر کروم، روی و نیکل استفاده شد که نتایج حاکی از مناسب بودن پوسته برنج برای عنصر کروم و مناسب بودن کمپوست برگ برای روی و نیکل بود (محمدی و همکاران، ۱۳۸۸). در مطالعات مختلف از پوست نارگیل (پینو و همکاران، ۲۰۰۶)، پوست موز (کائوسارن و همکاران، ۲۰۰۸)، پوست انبه (اقبال و همکاران، ۲۰۰۹)، پوست انار (ال-اشتوکی و همکاران، ۲۰۰۸)، تفاله انگور (چند و همکاران، ۲۰۰۹) و پوست پرتقال (فنگ و همکاران، ۲۰۱۱) در حذف عناصر سنگین از مکان‌های آلوده استفاده شده است. مطالعه شکل‌های متحرک عناصر سنگین و تغییرات آن در خاک و عوامل موثر بر آن مانند مواد آلی از جمله بقایای گیاهی و جانوری، می‌تواند شناخت وضعیت این عناصر در خاک و برنامه‌ریزی صحیح برای کاهش مقدار جذب آنها به وسیله گیاه و آلودگی زنجیره غذایی انسان و حیوان و همچنین کاهش انتقال آنها به منابع آب‌های زیرزمینی یاری نماید. هدف از انجام این مطالعه، بررسی اثر پوست مرکبات و زمان بر جذب سطحی کادمیوم در خاک بوده است.

مواد و روش‌ها
نمونه‌برداری خاک از منطقه لاله‌زار در استان کرمان به صورت تصادفی و از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر انجام پذیرفت. نمونه‌های خاک با یکدیگر ترکیب و به آزمایشگاه منتقل شدند و پس از هواخشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها به روش‌های استاندارد اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های پوست پرتقال پس از جداسازی و جمع‌آوری، توسط آب مقطر شستشو شده و به مدت یک هفته در معرض هوا خشک گردیدند. سپس نمونه‌های هواخشک شده در آون و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیده و جهت افزودن به خاک آسیاب شدند. مقادیر ۴ درصدی پوست پرتقال به خاک افزوده و نمونه‌ها مخلوط شده و تا حد رطوبت ظرفیت زراعی مرطوب شدند. نمونه‌برداری در زمان‌های صفر، ۱۰، ۳۰ و ۴۵ روز پس از خوابانیدن انجام و آزمایشات جذب سطحی کادمیوم بر روی آنها انجام گردید. بدین ترتیب که مقادیر ۱/۰ گرم از خاک تیمار شده با پوست پرتقال در زمان‌های مختلف خوابانیدن، درون لوله‌های سانتریفیوژ ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم ۰۱/۰ مولار حاوی غلظتهای مختلف کادمیوم (صفر، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در ۳ تکرار اضافه گردید. چند قطره تولوئن به منظور

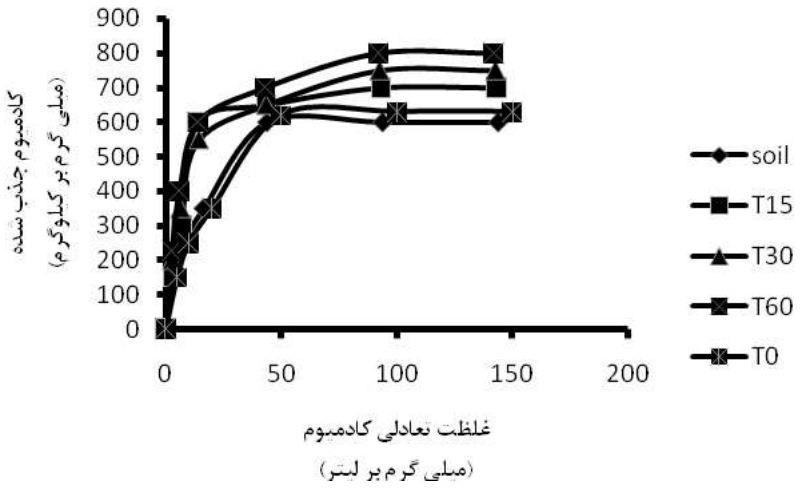
جلوگیری از فعالیت میکروارگانیسم‌ها به محلول‌ها اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه بر روی شیکر تکان داده شدند. پس از سانتریفیوژ کردن و صاف کردن محلول ، غلظت کادمیوم در محلول به کمک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. جهت بررسی همدماهای جذب سطحی، داده‌های به دست آمده توسط معادلات فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند. این طرح به صورت فاکتوریل و در غالب بلوک کاملا تصادفی با ۳ تکرار انجام گردید.

نتایج و بحث

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. مکانیسم‌های جذب فلزات سنگین توسط مواد آلی عموما بر پایه اثرات متقابل فیزیکی-شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عامل موجود بر سطح جاذب از قبیل تشکیل کمپلکس، جذب فیزیکی، تبادل یون، جذب شیمیایی و رسوب می‌باشد (آهالیا و همکاران، ۲۰۰۳). در تشکیل کمپلکس، یون‌های فلزی با گروه‌های عاملی فعال سطحی درگیر می‌شوند، اما در تبادل یون، یون‌های پلی ساکاریدهای موجود در دیواره سلولی ماده آلی با یون‌های فلزی دوظرفیتی موجود در محیط تبادل می‌شوند (آهالیا و همکاران، ۲۰۰۳). همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، افزودن ماده آلی (پوست پرتقال) به خاک با افزایش جذب سطحی کادمیوم همراه است. که این امر با افزایش مدت زمان خوابانیدن بسیار چشمگیرتر می‌باشد.

جدول ۱۰- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی	واحد	مقدار
pH	-	۷/۷
هدایت الکتریکی	دسی زیمنس بر متر	۲۷/۰
ظرفیت تبادل کاتیونی	سانتی‌مول بر کیلوگرم	۲/۹
رس	درصد	۱۶
سیلت	درصد	۳۰
شن	درصد	۵۴
کربن آلی	درصد	۵۴/۰
کادمیوم قابل دسترس	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۰۹/۰



شکل ۱۳- تاثیر زمان خوابانیدن پوست پرتقال بر جذب سطحی کادمیوم در خاک

با افزایش مدت زمان خوابانیدن پوست پرتقال در خاک، متوسط جذب سطحی کادمیوم در خاک از ۷/۳۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ۵/۵۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت (جدول ۲). بنابراین پیش‌بینی می‌شود که با افزایش مدت زمان خوابانیدن پوست پرتقال در خاک تحرک کادمیوم در خاک کاهش یابد. که این تفاوت می‌تواند منعکس کننده طبیعت واکنش‌پذیری این عنصر در خاک باشد. کلی- وارگاس و همکاران (۲۰۱۱)، ظرفیت جذب عناصر سنگین توسط پوست پرتقال، لیمو و موز را بررسی کردند. نتایج

مطالعات آنها نشان داد که بیشترین جذب سرب و مس توسط پوست لیمو و پرتقال و بیشترین جذب کادمیوم توسط پوست موز صورت گرفته است.

جدول ۱۱- تاثیر زمان خوابانیدن پوست پرتقال بر جذب سطحی کادمیوم در خاک

زمان خوابانیدن (روز)	صفر	۱۵	۳۰	۶۰
متوسط جذب سطحی (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	۷/۳۷۵	۸/۴۴۲	۲/۴۶۴	۵/۵۰۳

داده‌های حاصل از آزمایش بر روی همدماهای جذب سطحی فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند و پارامترهای معادلات محاسبه گردید (جدول ۳). نتایج حاصل از بررسی ضرایب تبیین (R^2) لانگمویر (۹۹/۰) و فروندلیچ (۶۷/۰-۵۷/۰) نشان داد که معادله لانگمویر برازش بهتری نسبت به معادله فروندلیچ داشته و واکنش جذب سطحی کادمیوم بر خاک را بهتر توصیف می‌کند. همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مدت زمان خوابانیدن، حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (b) بدون تغییر مانده در حالیکه شاخص انرژی پیوندی (K_L) افزایش یافته است.

جدول ۱۲- ثابت‌های همدماهای جذب سطحی کادمیوم در زمان‌های مختلف خوابانیدن پوست پرتقال در خاک

معادلات جذب	پارامترهای معادلات	زمان خوابانیدن (روز) صفر	۱۵	۳۰	۶۰
لانگمویر	b	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
	K_L	۰۷۶/۰	۱۲۵/۰	۱۴۲/۰	۱۶۶/۰
	R^2	۹۹/۰	۹۹/۰	۹۹/۰	۹۹/۰
فروندلیچ	K_f	۸۱/۸	۴۴/۱۰	۹۷/۱۲	۳۴/۱۵
	n/۱	۰۵۷/۱	۰۶/۱	۰۱۷/۱	۹۹۵/۰
	R^2	۶۷/۰	۶۴/۰	۶۰/۰	۵۷/۰

منابع

محمدی، م.، الف. فتوت، غ. م. حق نیا. ۱۳۸۸. بررسی امکان جذب فلزات سنگین فاضلاب صنعتی توسط شن، خاک و ماده آلی. آب و فاضلاب، ۴: ۸۱-۷۱.

Ahalya, N., T.V. Ramachandra and R. D. Kanamadi. ۲۰۰۳. Biosorption of Heavy Metals. Res. J. Chem. Environ. Vol ۷ (۴).

Chand, R., K. Narimura, H. Kawakita, K. Ohhto, T. Watari and K. Inoue. ۲۰۰۹. Grape waste as a biosorbent for removing $Cr^{۴+}$ from aqueous solution. J. Hazard. Mat. ۱۶۳: ۲۴۵-۲۵۰.

El-Ashtoukhy, S. Z., N. K. Arnin and O. Abdelwahab. ۲۰۰۸. Removal of lead and copper from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. Desalination. ۲۲۳: ۱۶۲-۱۷۳.

Feng, Q., Q. Lin F. Gong, S. Sugita M. and Shoya. ۲۰۰۴. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. J. Colloid Interface Sci. ۲۷۸(۱): ۱-۸.

Feng, N., X. Guo., S. Liang, Y. Zhu and J. Liu. ۲۰۱۱. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. J. Hazard Mat. ۱۸۵: ۴۹-۵۴.

Iqbal, M., A. Saeed. And S.I. Zafar. ۲۰۰۹. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange and EDX analysis for understanding the mechanism of $cd^{۲+}$ and $pb^{۲+}$ removal by mango peel waste. J. Hazard. Mat. ۱۶۴: ۱۶۱-۱۷۱.

Kaewarn, P., W. Saikaew and S. Wongcharee. ۲۰۰۸. Dried biosorbent derived from Banana peel: A potential biosorbent for removal of cadmium ions from aqueous solution. Presented at The ۱۸th Thailand chemical Engineering and Applied chemistry Conference. October ۲۰-۲۱, Pattaya Thailand.

Kelly-Vargas, K., M. Cerro-Lopez., S. Reyna-Tellez, E. R. Bandala and J. L. Sanchez-Salaz. ۲۰۱۱. Biosorption of heavy metals in polluted water using different waste fruit cortex. Phys. Chem. Earth. ۳۹: ۲۶-۳۹.

Pino, G. H., L. M. Souzo de Mesquita, M. L. Torem and G. A. S. Pinto. ۲۰۰۶. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. Minerals Engin. ۱۹, ۳: ۸۰-۳۸۷.

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

Abstract

It is very important to study and identify the pollutant factors in soil. In this study, the effects of orange peel on the adsorption of cadmium by soil were investigated. Four percent of orange peel was added to soil at incubation times of ۰, ۱۵, ۳۰ and ۶۰ days. Batch adsorption studies were carried out to investigate the amounts of Cd adsorbed on soil in presence of orange peel in different incubation times. The results showed that with increment of incubation time of orange peel in soil, the Cd adsoption increased in which Langmuir equation described the Cd adsorption with R^2=۰.۹۹. According to this equation, the maximum adsorption of Cd had no change with increment of incubation time while adsorption energy increased in these period times.