مقایسه عصاره‌پذیری عناصر کادمیم و مس از خاک توسط EDTA و DTPA

فاطمه دوست محمدی [۱]، جعفر یثربی [۲]، نجمه احمدی راد [۱]
۱- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات فارس، ۲- استادیار گروه علوم و مهندسی خاك دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

چکیده
ممکن است خاکها به واسطه کاربرد فاضلاب، زباله های شهری، علف کشها و کودها آلوده به فلزات سنگین از جمله روی، سرب، کادمیوم و یا سایر فلزات شوند. از این رو انتخاب عصاره گیر مناسب در استخراج این عناصر جهت بررسی میزان تحرک آنان در خاک اهمیت فراوانی دارد. به همین دلیل آزمایشی با آرایش فاکتوریل در پنج سطح مس (صفر، ۵/۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در کیلوگرم) و چهار سطح کادمیم (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی گرم در کیلوگرم) در سه تکرار جهت مقایسه میزان استخراج این عناصر توسط دو عصاره گیر EDTA یک درصد و DTPA انجام گرفت. نتایج نشان داد که غلظت عناصر کادمیم و مس استخراج شده با عصاره گیر EDTA بیشتر از غلظت عناصر استخراج شده با عصاره گیر DTPA است.

واژه های کلیدی: کادمیم، مس، DTPA ، EDTA.

مقدمه
فلزات سنگین به وسیله فرایندهای بسیاری از جمله ریزش های اتمسفری، کاربرد لجن فاضلاب، کودهای حیوانی، فاضلاب شهری و کودهای شیمیایی در خاکها تجمع می یابند. بیشتر این فلزات غیر متحرك بوده اما می توانند تحت شرایط pH پایین، ظرفیت تبادلی کم و تخلخل بالا متحرك شوند. تجمع فلزات سنگین در خاك می تواند اثرات زیانباری بر حاصلخیزی خاك, عملکرد اکوسیستم و سلامتی انسان ها و حیوانات داشته باشد (آزودو و همکاران، ۲۰۰۵). پاکسازی خاکهای آلوده به فلزات سنگین یکی از مشکلترین و مهمترین اقدامات مهندسین محیط زیست است. برای تعیین اثرات مواد آلی محلول در قابلیت دسترسی فلزات سنگین باید از ماده ای استفاده شود که توانایی کمپلکس کردن فلزات را داشته و برای مدت قابل توجهی در خاك پایدار باشد. بدین منظور از EDTA به عنوان نمونه ای از مواد آلی طبیعی استفاده می شود.
معمولا در استفاده از هرعصاره گیر به دو معیار توجه می شود: اولا، محلول عصاره گیر بایستی کسری از عناصر غذایی خاک را استخراج کند که متناسب با مقدار قابل استفاده آن عنصر برای گیاه باشد. یکی از نتایج این شرط آن است که محلول عصاره گیر بایستی نسبت به تغیرات در قابلیت استفاده عناصرغذایی در خاک ناشی از کوددهی، کاهش غلظت عناصرغذایی به واسطه جذب گیاه و عوامل محیطی نظیر دما، رطوبت خاک و pH که بر وضعیت شیمیایی عناصر غذایی در خاک تاثیر می گذارند، حساس باشد. ثانیا یک آزمون خاک بایستی ارزان، سریع و قابل تکرار در آزمایشگاه های مختلف باشد)هاولین و سلطانپور، ۱۹۸۱).
کلات کننده ها مانند DTPA و EDTA کمپلکس هایی با یون های آزاد فلزات در محلول خاک تشکیل می دهند و فعالیت یون ها را کاهش داده تا یون ها از سطح خاک واجذب شده و وارد محلول خاک شوند (کاشم و همکاران، ۲۰۰۷). آنان همچنین دریافتند که کلات کننده DTPAنقش مهمی را در آزاد سازی عناصر به جز سرب ایفا می کند. عصاره گیری فلزات از نمونه های خاک بسته به نوع فلزات و عصاره گیرهای به کار برده شده متفاوت است.
زیا کوان و همکاران (۲۰۰۵) با مقایسه روش های عصاره گیری یک مرحله ای ملاحظه کردند که هر دو عصاره گیر EDTA و DTPA برای عصاره گیری عناصر قابل استفاده در خاک های آهکی مناسب می باشند. معمولا دو عامل کلاته کننده EDTA و DTPA جهت ارزیابی قابلیت استفاده عناصر خاک مورد استفاده قرار می گیرند و از آنجایی که EDTA و DTPA فلزات را کلاته کرده و غلظت آنان را در محلول خاک پایین نگه می‌دارند اثری مشابه کار ریشه در جذب فلزات از خود نشان می دهند (علما، ۱۳۸۵). لازم به ذکر است که مقایسه میزان استخراج عصاره گیرهای EDTA و DTPA در مورد عناصر کادمیم و مس کمتر مورد توجه قرار گرفته است، به همین دلیل آزمایشی جهت مقایسه میزان استخراج این عناصر توسط دو عصاره گیر EDTA یک درصد و DTPA طراحی و اجرا شد.

مواد و روش‌ها
جهت انجام این تحقیق، به مقداری کافی خاک از افق سطحی(۰تا ۲۰سانتی متری) سری چیتگر استان فارس با نام علمی Fine-loamy,carbonatic,thermic,Typic Calcixerepts برداشت شد و پس از خشک کردن در هوا و عبور از الک دو میلی متری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه اندازه گیری شد (جدول ۱). آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با تیمارهای کادمیم در چهار سطح (۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی گرم در کیلو گرم خاک) از منبع سولفات کادمیم ($3CdSO_4.8H_2O$) و مس در پنج سطح (۰، ۵/۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک) از منبع سولفات مس ($CuSO_4.5H_2O$)) و در سه

تکرار اجرا شد. در ابتدا نمونه های یک کیلو گرمی از خاک هوا خشک که از الک ۲ میلی متری عبور داده شده را درون کیسه های پلاستیکی ریخته، تیمارهای کادمیم و مس به صورت محلول برابر با سطوح مربوط به آن ها افزوده شد.

جدول ۱. برخی ویژگی های خاک مورد مطالعه

بافت	pH	قابلیت هدایت الکتریکی (dS/m)	کادمیم قابل استخراج با DTPA (mg/kg)	کادمیم قابل استخراج با EDTA (mg/kg)	مس قابل استخراج با DTPA(mg/kg)	مس قابل استخراج با EDTA(mg/kg)
لوم	۸۶/۷	۴۶/۰	*ناچیز	۰۰۳/۰	۷۱/۰	۶/۱

*کمتر از حد تشخیص دستگاه

پس از خشک شدن، خاک درون کیسه های پلاستیکی کاملا مخلوط گردیده و به گلدان های یک کیلو گرمی انتقال داده، برای انجام واکنش های لازم به مدت ۶۰ روز خوابانیده و در حد ظرفیت مزرعه و دمای ۲±۲۵ درجه سیلسوس نگهداری شد.
بعد از مدت خوابانیدن، خاک ها در هوا خشک شده و پس از عصاره گیری خاک گلدان ها، با عصاره گیرهای EDTA یک درصد و DTPA توسط دستگاه جذب اتمی میزان عناصر کادمیم و مس اندازه گیری شد. داده های بدست آمده به وسیله نرم افزار های SAS , Excelو میانگین ها با استفاده از آزمون دانکن مقایسه و نتایج ارزیابی شد.

جدول ۲. مواد شیمیایی به کار رفته جهت عصاره گیری عناصر در خاک

ماده عصاره گیر	نسبت خاک به ماده عصاره گیر	pH	مدت زمان شیک کردن(دقیقه)
DTPA	۱:۲	۳/۷	۱۲۰
Na_2-EDTA(۱%)	۱:۱۰	۸/۴	۱۲۰

نتایج و بحث

با توجه به جدول ۳ می توان به این نتیجه دست یافت که میزان استخراج کادمیم توسط عصاره گیر EDTA بیشتر از میانکین استخراج این عنصر با DTPA است. در واقع می توان گفت میزان کادمیم استخراج شده با EDTA ۹/۱ برابر کادمیم استخراجی با DTPA بوده است.

جدول۳- اثر کاربرد کادمیم و مس بر میانگین کادمیم استخراجی به وسیله EDTA (mg/kg) و DTPA

کادمیم قابل استخراج با DTPA

سطح مس (میلی گرم در کیلوگرم)	سطح کادمیم (میلی گرم در کیلوگرم) ۵	۱۰	۲۰	۴۰	میانگین
۰	o*۸۷/۲	k۲۳/۵	f۱۴/۷	c۶۶/۷	**E۷۲/۵**
۵/۲	p۵۱/۲	j۵۶/۵	d۴۱/۷	c۶۷/۷	**D۷۸/۵**
۵	n۳	i۸/۵	g۴۳/۶	a۸۹/۸	**C۰۳/۶**
۱۰	m۲۲/۳	h۹۴/۵	c۷۱/۷	b۵/۸	**A۳۵/۶**
۲۰	l۸۸/۳	j۵۴/۳	e۳۳/۷	b۵۶/۸	**B۳۲/۶**
میانگین	**D۰۹/۳**	**C۶۱/۳**	**B۲/۷**	**A۲۷/۸**	**B۰۴/۶**

کادمیم قابل استخراج با EDTA

سطح مس (میلی گرم در کیلوگرم)	سطح کادمیم (میلی گرم در کیلوگرم) ۵	۱۰	۲۰	۴۰	میانگین
۰	۷۸/۳s*	۰۶/۸n	۴۹/۱۵g	۲/۲۴a	**۹۶/۱۲A**
۵/۲	۹۴/۳r	۰۸/۹k	۰۵/۱۴h	۳۸/۱۷e	**۱۱/۱۱E**

۵	۵۱/۴q	۸۲/۸m	۸۳/۱۶f	۱۳/۱۸d	**۰۷/۱۲C**
۱۰	۷۳/۴p	۹k	۸۳/۱۳j	۲۱b	**۱۴/۱۲B**
۲۰	۸۶/۴o	۹۱/۸l	۹۵/۱۳i	۷۸/۱۹c	**۸۷/۱۱D**
میانگین	**۳۶/۴D**	**۷۷/۸C**	**۸۳/۱۴B**	**۱۶/۲۰A**	**۰۳/۱۲A**

اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف کوچک یا بزرگ مشترک هستند از لحاظ آماری تفاوت معنی داری در سطح * ۵ درصد با آزمون دانکن ندارند.

علما (۱۳۸۵) گزارش کرد مقدار کادمیم محلول در عصاره گیر EDTAنسبت به DTPAبیشتر است و علت این امر را تفاوت در توانایی عصاره گیرها در حل کردن شکل های مختلف کادمیم گزارش کرد. اونیاتا و هوانگ (۱۹۹۹) در خاک های آلوده به کادمیم مشاهده کردند که EDTAهمبستگی بالایی با کادمیم کمپلکس شده با مواد آلی دارد. این نشان دهنده سهم کمپلکس های آلی-فلزی در قابلیت فراهمی کادمیم در خاک ها است.

جدول۴- اثر کاربرد کادمیم و مس بر میانگین مس استخراجی به وسیله EDTA (mg/kg) و DTPA

سطح مس (میلی گرم در کیلوگرم)	مس قابل استخراج با DTPA				
	سطح مس (میلی گرم در کیلوگرم)				
	۵	۱۰	۲۰	۴۰	**میانگین**
۰	q۵۲/۰	m۰۸/۱	p۶۳/۰	pq۵۸/۰	o۸۲/۰	**E۶۳/۰**
۵/۲	m۰۸/۱	l۱۹/۱	p۶۳/۰	m۰۶/۱	n۹۵/۰	**D۰۷/۱**
۵	k۹۳/۱	j۰۹/۲	i۱۸/۲	h۳/۲	**C۱۳/۲**
۱۰	f۳۸/۶	e۶۷/۶	e۷۲/۶	g۲۸/۵	**B۲۶/۶**
۲۰	b۱۵/۱۱	a۶/۱۴	c۵۳/۱۰	d۹۶/۹	**A۵۶/۱۱**
میانگین	**B۲۱/۴**	**A۰۳/۵**	**B۲۱/۴**	**C۸۶/۳**	**B۳۲/۴**

سطح مس (میلی گرم در کیلوگرم)	مس قابل استخراج با EDTA				
	سطح کادمیم (میلی گرم در کیلوگرم)				
	۵	۱۰	۲۰	۴۰	**میانگین**
۰	۱۸/۱n*	۰۴/۱o	۸۵/۰p	۱۷/۱n	**۰۶/۱E**
۵/۲	۹۲/۱m	۰۱/۲l	۱۳/۲k	۰۱/۲l	**۰۲/۲D**
۵	۳/۴i	۲/۴j	۳۴/۴i	۴۷/۴h	**۳۳/۴C**
۱۰	۶۳/۷e	۶۷/۷e	۳۵/۷f	۸۱/۶g	**۳۶/۷B**
۲۰	۶/۱۴b	۲۲/۱۵a	۰۳/۱۴c	۸۶/۱۳d	**۴۲/۱۴A**
میانگین	**۹۲/۵B**	**۰۲/۶A**	**۷۳/۵C**	**۶۶/۵D**	**۸۳/۵A**

اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف کوچک یا بزرگ مشترک هستند از لحاظ آماری تفاوت معنی داری در سطح * ۵ درصد با آزمون دانکن ندارند.

در مورد مس نیز همانند کادمیم، میزان قابل استخراج این عنصر با عصاره گیر EDTA ، ۳۵/۱برابر بیشتر از میزان استخراج آن با عصاره گیر DTPA بود(جدول ۴). آمیت و سینها (۲۰۰۷) در آزمایشی به منظور یافتن بهترین عصاره گیر برای تعیین قابلیت استفاده عناصر سنگین در خاک های آلوده در منطقه ای از هند عصاره گیرهای متعددی به کاربرده شد که در بین تمام عصاره گیرها EDTA بالاترین قابلیت را در عصاره گیری فلزات سنگین در خاک های آلوده داشت و به طور کلی درصد بالاتری از فلزات سنگین توسط EDTA در مقایسه با DTPAعصاره گیری شد. به نظر می رسد EDTA می تواند شکل های کربناتی و پیوند ساختمانی فلزات سنگین را خارج کند که این امر ممکن است به دلیل pH کم آن باشد.

به طور کلی EDTA قدرت کمپلکس کنندگی زیادی با عناصر سنگین دارد. به گونه ای که در یک بررسی نشان داده شد کـه بیـش از ۹۴% آرسنیک، کادمیم و مس و نیز بیش از ۸۸% سرب و منگنز کل در دو نوع خاک، بـه وسـیله EDTA۵۰ میلـی مـولار در نسـبت ۱:۱۰۰ خاک به محلول و زمان تمـاس ۴۸ سـاعت اسـتخراج گردیـد (کابالا و سـینک، ۲۰۰۱). مـا و یـورن (۱۹۹۷) نشـان دادنـد کـه EDTA قادر به استخراج بخشی از فلزات که به صورت ویژه جذب سـطحی شـده انـد، مـی باشـد. ایـن شـکل از فلـزات در کمپلکـس درونی با مواد جذب کننده قرار دارند.

منابع

علما، و. ۱۳۸۵. اثر سه نوع ماده آلی بر هم دماهای جذب سطحی و سینیتیک واجذبی مس در دو خاک آهکـی استان فـارس. پایـان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز.

Amit K. G., and Sinha S. ۲۰۰۷. Asseessment of single extraction methods for the predication of bioavailability of metals to Brassica juncea L. Czern.(var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. J. Hazard. Mater. ۱۴۹:۱۴۴-۱۵۰.

Azevedo H., Gomes C., Pinto G., and Santos C. ۲۰۰۵. Cadmium effects in Sunflower: Nutritional imbalances in plants and calluses. J. Plant Nutr. ۲۸: ۲۲۲۱-۲۲۳۱.

Havlin, J. L., and Soltanpur P. N. ۱۹۸۱. Evaluation of the NH_4HCO_3-DTPA soil test for iron and zinc. Soil Sci. Soc. Am. J. ۴۵:۷۰-۷۵.

Kabala, C., and Singh B. R. ۲۰۰۱. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. J. Environ. Qual. ۳۰ : ۴۸۵-۴۹۲.

Kashem, M. A., Singh R., Kondo T., Imanval Hug S. M., and Kawai S. ۲۰۰۷. Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. Int. J. Environ. Sci. Technol. ۴:۱۶۹-۱۷۶.

Ma, Y. B., and Uren N. C. ۱۹۹۷. The fate and transformations of zinc added to soils. Aust. J. Soil Sci. Plant Anal. ۳۳: ۲۷۹-۲۸۹.

Onyatta, J. O., and Huang P. M. ۱۹۹۹. Chemical speciation and bioavailability index of cadmium for selected tropical soils in Kenya. Geoderma ۱ : ۸۷-۱۰۷.

Xiaoquan, S., Bei W., Shuzhen Z., and Mulaua F. ۲۰۰۵. Comparison of a rhizosphere-based method with other one step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metal to wheat. Chemosphere, ۵۹ : ۹۳۹-۹۴۹.

Abstract

Soil may be polluted by heavy metals, for example zinc, lead, cadmium,and other metals by application of sewage sludge, city rubbish, polluted fertilizer, and herbicides, so selecting a good extractant is important in order to investigate its mobility and availability of these elements in soil. A incubated experiment was conducted with a ۵*۴ factorial arranged design with tree replications. Treatments consisted of ۵ levels of copper(Cu) (۰,۲.۵,۵,۱۰ and ۲۰mg per kg) and ۴ levels of cadmium(Cd) (۵,۱۰,۲۰ and ۴۰mg per kg). Results showed that EDTA extractant had more ability to extract Cd and Cu from soil than DTPA.