



## نقش اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم در استخراج رادیوم- $^{226}\text{Ra}$ از خاک

ساره نظامی<sup>۱</sup>، محمد جعفر ملکوتی<sup>۲</sup>، علی بهرامی سامانی<sup>۳</sup>، محمد قنادی مراغه<sup>۴</sup>  
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس تهران، ۲- استاد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس تهران، ۳- پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران تهران

### چکیده

یکی از نقش‌های مهم اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم افزایش قابلیت دسترسی عناصر در خاک برای جذب گیاه است. بدین منظور آزمایشی با غلظت‌های مختلف اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک و در زمان‌های متفاوت برای استخراج  $^{226}\text{Ra}$  از خاکی با فعالیت بالای این رادیونوکلئید انجام شد. شمارش فعالیت  $^{226}\text{Ra}$  در عصاره‌های استخراج شده پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، با دستگاه شمارشگر سنتیلاسیون مایع انجام شد. نتایج نشان داد که اسیدهای آلی بخصوص سیتریک در غلظت ۱۰ میلی‌مولار باعث کاهش pH عصاره‌های استخراج شده نسبت به شاهد (آب مقطر) شدند، اما نتوانستند در استخراج  $^{226}\text{Ra}$  از خاک موثر باشند. به نظر می‌رسد که بخش عمده  $^{226}\text{Ra}$  در جزء پایدار خاک باشد که توسط این اسیدهای ضعیف قابل استخراج از خاک نیست. واژه‌های کلیدی: رادیوم- $^{226}\text{Ra}$ ، اسید اگزالیک، اسید سیتریک

### مقدمه

به طور متوسط ۳۰ تا ۶۰ درصد کربن حاصل از فتوسنتز به صورت ترکیبات آلی مختلف در منطقه ریزوسفر گیاهان آزاد می‌شود. از جمله این ترکیبات، اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم<sup>۱۸۸</sup> (LMWOAs) هستند، که دارای حداقل یک گروه کربوکسیل می‌باشند. از بین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم ترشح شده در ریزوسفر اسید سیتریک، اسید اگزالیک و اسید مالیک از نظر کمی بیشتر از بقیه بوده و در بسیاری از فرایندهای خاک شامل حلالیت و جذب عناصر غذایی توسط گیاهان و ریز جانداران، سمیت زدایی فلزی (AI) و رشد و تکثیر میکروبی در ریشه شرکت دارند. معمولاً غلظت کل اسیدهای آلی در ریشه‌ها حدود ۱۰ تا ۲۰ میلی‌مولار (۱ تا ۴ درصد کل وزن خشک گیاه) می‌باشد (Jones, ۱۹۹۸; خادمی و همکاران، ۱۳۸۷). گروه کربوکسیل باعث ایجاد بار منفی در اسیدهای آلی می‌شود و بسته به تعداد گروه‌های کربوکسیل، اسیدهای آلی شامل بارهای منفی متفاوت می‌باشند و به این دلیل قادر هستند با کاتیون‌های فلزی در محلول تشکیل کمپلکس داده و یا جایگزین آنیونها در سطوح ذرات خاک گردند. همچنین، با کاهش pH محیط نیز در افزایش قابلیت دسترسی عناصر نقش دارند (Jones, ۱۹۹۸; Strom et al., ۲۰۰۱; Hoffland et al., ۲۰۰۶; Khademi, ۲۰۰۶).

رادیوم- $^{226}\text{Ra}$  یک تابش کننده آلفا است که نیمه عمر آن در حدود ۱۶۰۰ سال بوده و از واپاشی اورانیوم- $^{238}\text{U}$  حاصل می‌شود. این رادیونوکلئید فقط یک حالت اکسیداسیونی ( $\text{Ra}^{2+}$ ) در محیط‌های طبیعی دارد و جزء فلزات قلیایی خاکی بوده و شبیه آنها رفتار می‌کند (Pardue and Guo, ۱۹۹۸). این رادیونوکلئید از راه‌های مختلفی نظیر خوردن غذا و آب یا استنشاق وارد بدن شده و پس از ورود در استخوان‌ها جایگزین کلسیم شده و به خاطر نیمه عمر بیولوژیکی بالایی که دارد، باعث ایجاد سرطان‌ها و سایر اختلالات در بدن می‌شود. مناطقی از جهان شامل کلارا در هند، مناطقی در برزیل، یانگ جیانگ در چین، دلتای نیل در مصر، جنوب غربی فرانسه و رامسر در ایران دارای پرتوزایی طبیعی (HBRA)<sup>۱۸۹</sup> هستند. منشا این پرتوزایی طبیعی به خاطر حضور رادیونوکلئیدهای طبیعی به خصوص  $^{226}\text{Ra}$  است، که توسط چشمه‌های آب گرم به سطح زمین آورده می‌شوند (Ghiassi-Nejad et al., ۲۰۰۳). با توجه به مطالب بیان شده هدف از تحقیق حاضر این بود که اثر اسیدهای آلی اگزالیک و سیتریک را بر استخراج  $^{226}\text{Ra}$  از خاکی با فعالیت بالای این رادیونوکلئید که از منطقه رامسر نمونه‌برداری شده بود، بررسی کند. واضح است که افزایش قابلیت دسترسی این رادیونوکلئید در خاک در نهایت بر افزایش جذب آن توسط گیاه موثر خواهد بود.

### مواد و روش‌ها

خاک مورد آزمایش دارای بافت لوم شنی و از منطقه خاک سفید رامسر که فعالیت رادیو اکتیو  $^{226}\text{Ra}$  به طور طبیعی در آن بالاست، نمونه‌برداری شد. نمونه‌های خاک از افق A (۰-۳۰ سانتیمتری) جمع‌آوری شده و پس از عبور از الک ۲ میلیمتری تا زمان آنالیز در دمای آزمایشگاه نگه داشته شدند. به منظور استخراج ۳،  $^{226}\text{Ra}$  گرم از نمونه خاک خشک شده در هوا با ۳۰ میلی لیتر محلول اسیدهای آلی (سیتریک و اگزالیک) با غلظت‌های ۱/۱۰، ۱ و ۱۰ میلی‌مولار در زمان‌های ۱۰، ۶۰، ۱۸۰ و ۳۶۰ دقیقه در دستگاه شیکر با دور ۲۰۰ در دقیقه شیک شدند. سپس عصاره‌های خاک به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۱۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده

<sup>۱۸۸</sup> Low Molecular Weight Organic Acids

<sup>۱۸۹</sup> High Background Radiation Areas

و با کاغذ صافی صاف شدند. در ابتدا pH عصاره‌ها با pH متر اندازه‌گیری شد. سپس، مقدار فعالیت  $^{226}\text{Ra}$  موجود در عصاره‌ها پس از یک ماه باقی ماندن برای رسیدن به تعادل بین  $^{226}\text{Ra}$  و دختران آن با دستگاه شمارشگر سنتیلاسیون مایع<sup>۱۹۰</sup> (LSC) در سازمان انرژی اتمی، اندازه‌گیری شد. استخراج با آب مقطر به عنوان شاهد استفاده شد. تمام عصاره‌گیری‌ها در سه تکرار صورت گرفت. لازم به ذکر است که یک نمونه خاک نیز برای اندازه‌گیری فعالیت کل  $^{226}\text{Ra}$  آماده‌سازی شد و مدت یکماه باقی مانده و سپس با دستگاه گاما اسپکترومتر شمارش گردید. تجزیه و تحلیل نتایج با آنالیز آماری ANOVA به روش بونفرونی برای بررسی سطوح اطمینان با استفاده از نرم افزار SPSS انجام شد. نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم شدند.

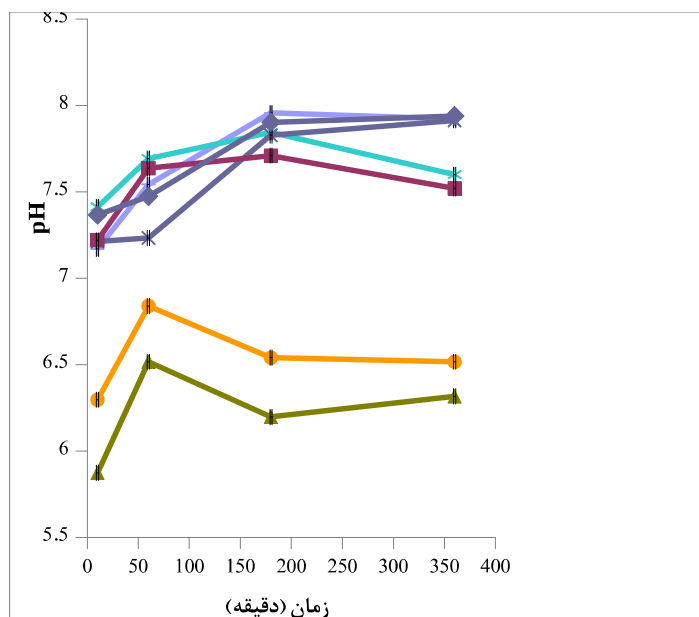
### نتایج و بحث

جدول ۱ خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه را نشان می‌دهد. خاک موردنظر از منطقه رامسر که فعالیت رادیو اکتیو  $^{226}\text{Ra}$  به طور طبیعی در آن بالاست، جمع‌آوری شد. مقدار فعالیت کل  $^{226}\text{Ra}$  با دستگاه گاما اسپکترومتر، ۱۰۰۰۰ بکرل بر کیلوگرم شمارش شد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

PH	کربنات کلسیم معادل	EC	ازت کل	کربن آلی	بافت	فسفر	پتاسیم	آهن	روی
	(%)	( $\text{dS m}^{-1}$ )	(%)	(%)		( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
۵۰/۷	۷/۵۰	۶۶/۲	۴/۰	۴۹/۳	لوم شنی	۸/۱۶	۱۱۷	۷/۴	۶۴/۳
								۴	۳

نتایج تجزیه واریانس داده‌های مربوط به pH نشان داد که اثر تیمارهای مختلف اسیدهای آلی در زمان‌های مختلف شیک کردن بر تغییر pH عصاره‌های استخراج شده از خاک در سطح احتمال یک درصد، معنی‌دار شد. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت‌های کم اسیدهای آلی در زمان‌های مختلف تغییر چندانی در pH نسبت به آب مقطر ایجاد نکردند. اما غلظت‌های بالاتر اسیدهای آلی باعث کاهش معنی‌دار pH نسبت به شاهد شدند، چون در هر دو مورد مقدار pH کاهش یافت. این کاهش در مورد اسید سیتریک ۱۰ میلی مولار (۴/۱ واحد کاهش نسبت به شاهد) بیش از اسید اگزالیک ۱۰ میلی مولار (۱ واحد کاهش نسبت به شاهد) بود (شکل ۱).



شکل ۱ pH در خاک در pH استخراج شده از خاک در pH اثر غلظت‌های ۱، ۱/۱۰ و ۱۰ میلی مولار اسیدهای اگزالیک و سیتریک بر زمان‌های مختلف

<sup>۱۹۰</sup> Liquid Scintillation Counter



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

بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه و سایر مطالعات در این زمینه، اسیدهای آلی بخصوص اسید سیتریک در غلظت‌های بالا باعث کاهش بیشتر pH محیط نسبت به اسید اگزالیک می‌شود. از آنجایی که اسید سیتریک یک اسید سه کربوکسیله و اسید اگزالیک دو کربوکسیله می‌باشد، در نتیجه مقدار  $H^+$  بیشتری از آن نسبت به اگزالیک آزاد شده و باعث کاهش بیشتر pH محیط می‌گردد (Huang et al., ۱۹۹۸; Chang et al., ۲۰۰۵; Ding et al., ۲۰۱۴). هر چند که اسیدهای آلی سبب کاهش PH محیط شدند، اما پس از شمارش نمونه‌ها با دستگاه LSC از آنجایی که مقادیر شمارش پایین‌تر از حد آشکارسازی دستگاه بود، نتیجه‌ای حاصل نشد. برای آزمون احتمالاتی که در این مورد داده شد، در مرحله بعدی از مقدار بیشتری خاک جهت آنالیز استفاده شده که به علت رنگی شدن نمونه‌ها و ایجاد مشکل در شمارش توسط دستگاه LSC مجدداً نتیجه‌ای به دست نیامد. احتمال دیگری داده شد که ممکن است  $^{226}Ra$  در اجزاء پایدارتر خاک باشد که توسط این اسیدهای ضعیف از خاک استخراج نشده است، لذا اجزاء مختلف رادیوم طی پیش آزمایشی از خاک استخراج شدند. نتایج اولیه حاصل از آن نشان داد که بخش عمده  $^{226}Ra$  در ساختار کانی‌های خاک وجود دارد که براحتی و در کوتاه مدت از خاک استخراج نشده و برای گیاه نیز قابل دسترس نیست.

### منابع

- خادمی، ز. جونز، د. ملکوتی، م. ج. و اسدی، ف. ۱۳۸۷. تاثیر اسیدهای آلی بر افزایش قابلیت جذب و برداشت فسفر از ریزوسفر گندم. مجله علوم آب و خاک. جلد، ۲۲ (۱). صفحه ۳۲-۲۵.
- Chang P., Kim K.W., Yoshida S. and Kim S.Y. ۲۰۰۵. Uranium accumulation of crop plants enhanced by citric acid. *Environmental Geochemistry and Health Journal*, ۲۷: ۵۲۹-۵۳۸.
- Ding Y.Z., Song Z.G. and Feng R.W. ۲۰۱۴. Interaction of organic acids and pH on multi-heavy metal extraction from alkaline and acid mine soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, ۱۱: ۳۳-۴۲.
- Ghiassi-Nejad M., Beitollahi M.M., Asefi M. and Rezaeejad F. ۲۰۰۳. Exposure to  $^{226}Ra$  from consumption of vegetables in the high level natural radiation area of Ramsar- Iran. *Journal of Environmental Radioactivity*, ۶۶: ۲۱۵-۲۲۵.
- Hoffland E., Wei C. and Wissuwa M. ۲۰۰۶. Organic anion exudation by lowland rice (*Oryza sativa* L.) at zinc and phosphorus deficiency. *Plant and Soil Journal*, ۲۸۳: ۱۵۵-۱۶۲.
- Huang J.W., Blaylock M.J., Kapulnik Y. and Ensley B.D. ۱۹۹۸. Phytoremediation of uranium- contaminated soils: role of organic acids in triggering uranium hyperaccumulation in plants. *Environ. Sci. Technol journal*, ۳۲: ۲۰۰۴-۲۰۰۸.
- Jones D.L. ۱۹۹۸. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant and Soil Journal*, ۲۰۵: ۲۵-۴۴.
- Khademi Z. ۲۰۰۶. Organic acids behaviour in calcareous soils. Ph.D. desertation of soil science. School of agriculture and forest sciences, University of Wales, Bangor, Gwynedd.
- Pardue J.H. and Guo T.Z. ۱۹۹۸. Biogeochemistry of  $^{226}Ra$  in contaminated bottom sediments and oilfield waste pits. *Journal of Environ Radioactivity*, ۳۹(۳): ۲۳۹-۲۵۳.
- Strom L., Owen A.G., Godbold D.L. and Jones D.L. (۲۰۰۱). Organic acid behaviour in a calcareous soil : sorption and biodegradation rates. *Soil Biology & Biochemistry Journal*, ۳۳: ۲۱۲۵- ۲۱۳۳.

### Abstract

One of the important roles of low molecular weight organic acids is increasing the availability of nutrients in soil for plant uptake. To investigate the effects of different concentrations of oxalic and citric acid at various times on the extraction of  $^{226}Ra$  from a soil with high activity concentration of this radionuclide, an experiment was conducted. Counting the activity of  $^{226}Ra$  in extracted solutions after preparation of samples, was performed by Liquid Scintillation Counter (LSC). Results showed that organic acids specially citric acid at ۱۰ mM reduced the pH of extracted solutions compared to control (distilled water), but couldn't extract significant amount of  $^{226}Ra$  from the soil. It seems that the major part of  $^{226}Ra$  is in the soil persistent phase thus these weak acids couldn't release it.