دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران
تبریز، 12 الی 14 شهریور 1390
(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

اثر لجن فاضلاب و کربنات کلسیم بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در دو خاک آهکی

محمد حسین روان بخش[1]، امیر فتوت و غلامحسین حق نیا[2]
1و2.به ترتیب کارشناس ارشد علوم خاک و اعضای هیئت علمی بخش علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد
آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده : mhravanbakhsh@yahoo.com

چکیده
به منظور تعیین اثرات لجن فاضلاب و کربنات کلسیم بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم در فراکشن‌های مختلف خاک های آهکی آزمایشی با تیمار های لجن فاضلاب، فلز نیکل، فلز کادمیم و خاک (متفاوت از نظر کربنات کلسیم) هر کدام در دو سطح انجام گرفت. سپس عصاره گیری دنباله ای به روش اسپوزیتو و همکاران (5) انجام گرفت. نتایج به طور کلی نشان دادند که کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش معنی‌دار فرم های در دسترس تر این دو فلز گردید. مقدار کادمیم و نیکل موجود در فاز کربناتی و آلی در خاک با درصد کربنات کلسیم 33 درصد و همچنین فرم باقیمانده نیکل و کادمیم در خاک با آهک 4 درصد بالاتر بود.

کلمات کلیدی: شکل های شیمیایی، کربنات کلسیم، لجن فاضلاب، نیکل، کادمیم.

مقدمه
رفتار فلزات سنگین در خاکهای مختلف بر حسب نوع خاک و اجزاء آن متفاوت است. شناخت این دو فاکتور می تواند عامل مهمی در پیش بینی پتانسیل خطرات زیست محیطی این فلزات برای بشر محسوب شود.

مواد و روشها
با هدف مطالعه اثر تیمار هی مختلف بر شکل‌های شیمیایی نیکل و کادمیم در دو خاک متفاوت از نظر کربنات کلسیم، آزمایشی با دو خاک متفاوت به لحاظ مقدار کربنات کلسیم (4 و 34 درصد- سایر خصوصیات مشابه)، دو سطح نیکل (0 و 100 میلی گرم بر کیلو گرم)، دو سطح کادمیم (0 و 25 میلی گرم بر کیلو گرم) و ماده آلی لجن فاضلاب در دو سطح (S0=0 و S1= 50 تن در هکتار) در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار در آزمایشگاه انجام گرفت. چهار مرحله عصاره گیری پی در پی به منظور جداسازی شکل های محلول+تبادلی، آلی، کربناتی و باقیمانده به روش اسپوزیتو و همکاران انجام گرفت (6).

نتایج و بحث
اثرات خاک (درصد کربنات کلسیم) بر گونه های نیکل و کادمیم در خاک

با افزایش درصد کربنات کلسیم فرم های کربناتی نیکل و کادمیم افزایش یافت که در مورد کادمیم این افزایش معنی دار بود (جدول 1 و 2). pH خاک های مورد مطالعه و فراوانی فاز کربناتی شرایط را برای تشکیل این گونه ها مساعد می سازد و در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر این افزایش مشهود تر بود. عناصر سنگین بویژه زمانیکه pH خاک قلیائی باشد تمایل زیادی به جذب سطحی بر روی سیلیکاتهای لایه ای و کربنات کلسیم دارند. ضمنا جذب و تجمع فلزات سنگین در یک خاک قلیائی با پی هاش بالا بیش از خاکی با pH پایین است. در این پژوهش، در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم افزایش فرم های در دسترس تر (محلول، تبادلی و آلی) و کاهش فرم غیر قابل دسترس (باقیمانده) مشاهده گردید. از دلایل اصلی این افزایش می توان به تبادل کاتیونی ناشی

از افزایش برخی عناصر مانند کلسیم در خاک اشاره نمود. کلسیم از جمله کاتیونهای معمول در خاکهای مورد مطالعه است که رقابت قابل توجهی با کادمیم و نیکل برای جذب بر روی سطوح جاذب خاک از خود نشان می دهد. افزایش کلسیم در محلول خاک با کاهش قدرت جذب کادمیم بر روی سطوح جاذب خاک، بخشی از کادمیم جذب شده بر روی سطوح کلوئید و فاز باقیمانده را آزاد می کند. با آزاد شدن این فلزات امکان انتقال آنها به سایر فاز ها فراهم می گردد و در این مرحله به نظر می آید که فراکشن های مختلف بر اساس ظرفیتی که در اختیار دارند این فلزات را جذب می نمایند. در مورد هر دو فلز نیکل و کادمیم کاهش فرم های باقیمانده و حرکت آن به فاز کربناتی و آلی مشاهده گردید. محققین دیگری (4) نیز کاهش جذب کادمیم در حضور کلسیم به سطوح خاک را گزارش نمودند و دلیل آن را عمدتا رقابت بین کلسیم و کادمیم و فرایند های جذب سطحی می دانند.

جدول شماره 1. اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، درصد کربنات کلسیم و سطوح نیکل) بر توزیع گونه های نیکل.

تیمار ها و سطوح آنها		شکل های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)							
		تبادلی و محلول		آلی		کربناتی		باقیمانده	
خاک با کربنات کلسیم	4	0/175	A	0/068	b	0/805	a	5/092	a
(%) متفاوت	33	0/208	A	0/085	a	0/842	a	3/663	b
لجن فاضلاب	0	0/197	A	0/064	b	0/774	a	4/484	a
(تن در هکتار)	50	0/186	A	0/09	a	0/873	a	4/272	a
سطح نیکل (میلی گرم در	0	0/102	B	0/045	b	0/11	b	2/422	b
کیلو گرم)	100	0/281	A	0/108	a	1/538	a	6/334	a

میانگین های دارای حرف مشترک بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال 5 درصد هستند.

جدول شماره 2. اثرات تیمار های مختلف (لجن فاضلاب، درصد کربنات کلسیم و سطوح کادمیم) بر توزیع گونه های کادمیم.

تیمار ها و سطوح آنها		شکل های مختلف نیکل در خاک (میلی گرم بر کیلو گرم)							
		تبادلی و محلول		آلی		کربناتی		باقیمانده	
کربنات کلسیم (%)	4	0/07	A	0/03	b	0/87	b	0/36	a
	33	0/08	A	0/04	a	1/06	a	0/26	b
لجن فاضلاب	0	0/07	A	0/03	b	1/06	a	0/28	a
(تن در هکتار)	50	0/07	A	0/04	a	0/87	b	0/34	a
سطح کادمیم (میلی گرم	0	0/03	B	0/02	b	0/02	b	0/05	b
در کیلو گرم)	100	0/11	A	0/05	a	1/9	a	0/57	a

میانگین های دارای حرف مشترک بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال 5 درصد هستند.

اثرات متقابل خاک (درصد کربنات کلسیم) و افزایش تیمار نیکل و کادمیم

با افزایش سطوح کربنات کلسیم مقدار نیکل فاز باقیمانده در تیمار شاهد (نیکل بومی) و تیمار فلز (تیمار نیکل 100 میلی گرم بر کیلو گرم) به ترتیب از 2/61 و 7/57 میلی گرم بر کیلو گرم به 2/23 و 5/1 میلی گرم در کیلو گرم کاهش یافت که در مورد دوم (تیمار شده) این کاهش معنی دار بود ($p<0/01$). با افزایش میزان فلز در خاک اثرات کربنات کلسیم در کاهش معنی دار فاز باقیمانده و به دنبال آن افزایش معنی دار فاز محلول+تبادلی، کربناتی و آلی شدید تر بوده است که این افزایش در مورد فرم های آلی معنی دار بود ($p<0/01$). یکی از دلایل این امر کم کردن اثر فاز باقیمانده توسط فرآیند تبادل یونی کلسیم و جایگزینی آن بروی سطوح کلوییدی است. در خاک با درصد کربنات کلسیم پایینتر فاز باقیمانده اثرات قوی تری نشان می دهد و با افزایش اثر کربنات کلسیم در خاک شماره 2 اثر فاز باقیمانده به طور معنی داری کمتر شده و فاز کربناتی جای آن را می گیرد. کاهش معنی دار اثر فاز باقیمانده در مورد

هر دو فلز و افزایش فاز کربناتی در مورد کادمیم معنی دار بود ($p<0/01$). اثرات متقابل درصد کربنات کلسیم و شکل های شیمیایی کادمیم نیز مشابه با نیکل بود. نکته قابل توجه اینکه تغییرات معنی دار تنها در خاک های تیمار شده با فلز مشاهده گردیده است (مشابه با تغییرات در مورد نیکل)، و در شرایط بومی خاک (بدون تیمار کادمیم) تغییرات معنی داری در اشکال شیمیایی کادمیم قابل مشاهده نیست.

اثر کاربرد لجن فاضلاب بر شکل های شیمیایی نیکل و کادمیم

کاربرد لجن فاضلاب سبب افزایش معنی دار شکل های آلی نیکل و کادمیم شده است ($p<0/01$). این کاربرد سبب حرکت نیکل از فاز تتمه به سایر شکل های محلول تر مانند کربناتی و آلی شده است. در مورد کادمیم نیز لجن فاضلاب حرکت کادمیم را از فاز کربناتی به فاز آلی موجب شده است. در مورد هر دو فلز افزایش فرم های آلی معنی دار بوده است ($p<0/01$). افزایش فرم های آلی این دو فلز را از یک سو می توان به تجزیه ماکرو مولکول های هیومیک و آزاد سازی نیکل و کادمیم آلی و از سوی دیگر به مقادیر فلز بومی لجن فاضلاب نسبت داد (3). از آنجا که درصد بالایی از نیکل در فاز باقیمانده بود، به نظر می آید که حرکت عمده نیکل از این فاز به فاز آلی صورت گرفته است. فاز باقیمانده در این حالت کاهش یافت، اما این کاهش معنی دار نبود. اساساً جذب عناصر سنگین به وسیله مواد آلی از طریق واکنش های تشکیل کمپلکس با مواد آلی بوده و در نتیجه همواره بین کربن آلی خاک و میزان عناصر سنگین رابطه معنی داری وجود دارد (2). مواد آلی با در اختیار داشتن بار منفی قابل توجه در جذب عناصر سنگین به فرم کاتیونی نقش قابل توجهی دارند. از سوی دیگر تیمار لجن فاضلاب باعث افزایش معنی دار هدایت الکتریکی و به دنبال آن افزایش استخراج پذیری نیکل و حرکت به سمت فاز های محلول تر شد. آنتونیادیس و آلووی (1) نیز در مطالعات خود در مورد اثر لجن فاضلاب بر دسترسی عناصر سنگین به این نتیجه رسیدند که مواد آلی با جذب عناصر به روی سطوح خود مانع تثبیت این فلزات توسط رس ها و حرکت آن به فاز باقیمانده می شود. البته کاهش فاز باقیمانده و افزایش فاز آلی می تواند ناشی از تمایل گزینشی ماده آلی در پیوند با فلزاتی مثل مس، روی و نیکل باشد.

اثرات متقابل تیمار لجن فاضلاب و افزودن تیمار فلز نیکل و کادمیم

افزایش لجن فاضلاب به تنهایی تاثیری در افزایش معنی دار سطوح نیکل در هیچکدام از فرم ها نشان نداد ولی افزایش توام لجن فاضلاب و نیکل در این تیمار ها سبب کاهش معنی دار فرم های نیکل باقیمانده و به موازات آن افزایش معنی دار جزء نیکل آلی گردید ($p<0/01$). افزایش ترکیبات آلی در شرایطی که مقادیر نیکل در خاک قابل توجه باشد اثرات شدیدتری در حرکت نیکل به سمت فرم های محلول تر و در نتیجه افزایش پتانسیل خطرات زیست محیطی آن دارد و در شرایط نیکل بومی خاک (در صورتی که مقادیر آن قابل توجه نباشد) اثرات معنی داری ندارد. این نتایج گویای مطلب مهم دیگری نیز است و آن اثرات جانبی ماده آلی بر زیست فراهمی فلزات سنگین است. به این معنی که در تیمارهایی که هم افزایش فلز و هم دریافت لجن داشته اند دو فرایند به طور همزمان حرکت فلزات را به سمت فرم های محلول تر موجب شده است 1) تشکیل لیگاندهای آلی با وزن مولکولی کم و به دنبال آن جذب و بالابردن فراهمی فلزات و 2) تجزیه ماکرومولکولهای آلی و آزاد سازی فلزات سنگین پیوند یافته با این ترکیبات . در مورد کادمیم نیز افزایش لجن تاثیر معنی داری در افزایش کادمیم آلی نشان داد و به نظر می آید پتانسیل خطرات زیست محیطی برای این فلز در حضور لجن فاضلاب در مقادیر کادمیم بالا متصور است و در مقادیر کادمیم بومی خاک (در صورتی که قابل توجه نباشد) تاثیر بسزایی نداشته باشد. گونه های کربناتی کادمیم نیز با افزایش سطوح لجن کاهش نشان داد که به نظر می آید دلیل آن تجزیه فاز کربناتی و پیوستن کادمیم به فاز آلی باشد.

اثرات متقابل تیمار لجن فاضلاب و خاک (متفاوت به لحاظ درصد آهک)

با کاربرد لجن فاضلاب در خاک شماره 1 گونه های آلی نیکل و کادمیم تغییر معنی داری نداشتند، در صورتی که این کاربرد سبب افزایش معنی دار کادمیم آلی از 0/026 به 0/054 و همچنین نیکل آلی از 0/60 به 0/11 در خاک شماره

2 گردید (جدول 3). به نظر می آید که افزایش کادمیم آلی در نتیجه اثرات متقابلی از درصد کربنات کلسیم و لجن است. خاک های با درصد کربنات کلسیم بالاتر (شماره 2) گونه های کربناتی شاخص هستند ولی افزایش لجن سبب حرکت معنی دار کادمیم ار فاز کربناتی به فاز آلی می شود ($p<0/01$). در این پژوهش کادمیم کربناتی از 1/26 به 0/86 کاهش یافته است و به موازات آن کادمیم آلی از 0/026 به 0/054 رسید. در مورد گونه های کربناتی، خاک شماره 2 (با 33% کربنات کلسیم) در حالی که تیمار لجن دریافت نکرده است بالاترین مقدار کادمیم کربناتی و کمترین مقدار کادمیم آلی را دارا است و پس از دریافت لجن این روند تقریبا عکس می شود. در مورد نیکل نیز در خاک شماره 2 در حالی که لجن فاضلاب دریافت کرده بود بالاترین مقدار نیکل آلی مشاهده گردید. این روند بیانگر تجمع نیکل در فاز کربناتی در خاک شماره 2 و حرکت آن به فاز آلی با افزایش لجن فاضلاب است. تحلیل دیگری که توزیع فلزات به این شکل آن را ممکن می سازد و به نحوی بیانگر افزایش معنی دار فلزات آلی در خاک شماره 2 می باشد این است که در خاک شماره 1 (کربنات کلسیم 4 درصد)، فاز باقیمانده توزیع فلزات بین سایر فاز ها را کنترل می کند و این فاز انعطاف پذیری پایین تری نسبت به فاز کربناتی در افزایش سایر اشکال (از جمله شکل آلی) دارد و این درحالی است که فاز کربناتی در خاک با درصد کربنات کلسیم بالاتر کنترل توزیع را بدست دارد و به صورت انعطاف پذیر تری کاهش یافته و افزایش فاز آلی را موجب می شود. در خاک شماره 2 به نسبت خاک شماره 1، نیکل و کادمیم باقیمانده به طور محسوسی کاهش می یابند این کاهش در مورد نیکل در سطح 1 درصد معنی دار و احتمالا به دلیل تبادل کاتیونی ناشی از افزایش برخی عناصر مانند کلسیم بود ($p<0/01$).

جدول شماره 3. اثرات متقابل خاک (متفاوت به لحاظ کربنات کلسیم) و لجن فاضلاب بر توزیع گونه های نیکل و کادمیم.

	خاک (متفاوت به لحاظ $CaCO_3$)	لجن	شکل های مختلف نیکل و کادمیم در خاک							
		فاضلاب	تبادلی و محلول		آلی		کربناتی		باقیمانده	
کادمیم	خاک شماره 1	0	0/064	a	0/031	b	0/85	b	0/316	ab
		50	0/067	a	0/031	b	0/88	b	0/406	A
	خاک شماره 2	0	0/072	a	0/026	b	1/26	a	0/240	B
		50	0/079	a	0/054	a	0/86	b	0/274	ab
نیکل	خاک شماره 1	0	0/211	a	0/067	b	0/703	a	5/25	A
		50	0/138	b	0/069	b	0/907	a	4/94	A
	خاک شماره 2	0	0/182	ab	0/601	b	0/865	a	3/72	B
		50	0/234	a	0/110	a	0/839	a	3/61	B

میانگین های دارای حرف مشترک بر اساس آزمون دانکن فاقد تفاوت آماری معنی دار در سطح احتمال 5 درصد هستند.

منابع

1) Antoniadis, V. and Alloway, B.J. (2002). Leaching of cadmium, nickel and zinc down the profile of sewage sludge-treated soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 33:273–286.
2) Bolan, N.S. and Duraisamy, V.P. (2003). Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies. Australian Journal of Soil Research. 41:533-555.
3) Dudka, S., Chlopecka, A. (1990). Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailibility in sludge-amended soil. Water Air Soil Pollution. 41:153-.
4) Kookana, R.S. and Naidu, R.(1998). Effect of soil solution composition on cadmium transpoer through variable charge soils. Geoderma 84:235-248.
5) Sposito, G. Levesque, C. S., Leclaire, J. P., Chang. A.C. (1983). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge : effect of time on the extraction of trace metals. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 47, pp. 898-909.