پیامد بنتونیت طبیعی و اصلاح شده بر برخی ویژگی‌های زیستی در یک خاک آلوده به کادمیوم

سمانه عبدالرحیمی[۱]، نسرین قربان‌زاده[۲]، حسن رمضان‌پور[۳] و محمد باقر فرهنگی[۴]
۱-دانشجوی کارشناسی ارشد بیولوژی و بیوتکنولوژی خاک، دانشگاه گیلان، ۲ و ۴- استادیار بیولوژی و بیوتکنولوژی خاک، دانشگاه گیلان، ۳- دانشیار پیدایش و رده‌بندی خاک، دانشگاه گیلان

چکیده

رفع آلودگی فلزهای سنگین از خاک، نیاز زیادی به توسعه‌ی جاذب‌های کارآمد برای این آلاینده‌ها ایجاد کرده است. این پژوهش با هدف بررسی پیامد جاذب‌های بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با اکسیدهای آهن و منگنز بر روی برخی ویژگی‌های زیستی خاک آلوده به کادمیوم در قالب طرح کاملا تصادفی با ۹ تیمار و سه تکرار انجام شد. تیمارها شامل بنتونیت (B)، بنتونیت اصلاح شده با آهن (B-Fe)، بنتونیت اصلاح شده با منگنز (B-Mn)، بنتونیت اصلاح شده با آهن و منگنز (B-FeMn)، هرکدام در دو سطح ۲ و ۵٪ و تیمار شاهد بودند. مقدار تنفس پایه در تیمارهای B-FeMn اگرچه بیشتر بود اما تفاوت چشم-گیری ($P\leq0.05$) با دیگر تیمارها و شاهد نشان نداد. مقدار تنفس برانگیخته در تیمار B-FeMn 5% بیشترین مقدار بود و با سایر تیمارها به جز B-FeMn 2% تفاوت آماری چشم‌گیری ($P\leq0.05$) داشت. تیمارهای بنتونیت سبب افزایش مقدار کربن زیست توده میکروبی در مقایسه با شاهد شدند. در کل، بنتونیت سبب بهبود ویژگی‌های میکروبی خاک شد و اصلاح بنتونیت با آهن و منگنز (باهم) پیامد مثبت بیشتری از اصلاح آن با هر یک از این فلزها به تنهایی داشت.

واژه‌های کلیدی: بنتونیت اصلاح شده با آهن، بنتونیت اصلاح شده با منگنز، تنفس برانگیخته، کربن زیست توده میکروبی

مقدمه

طبیعت به طور پیوسته با مقدار زیادی از مواد شیمیایی پرخطر با ساختارها و درجات مختلف سمیت آلوده می‌شود. بنابراین سلامت انسان از راه مصرف غذا و آب آلوده در معرض خطر قرار می‌گیرد (Schutz et al., 2013). توسعه صنایع به تولید ترکیب‌های شیمیایی گوناگون مانند علف‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها، سوخت‌ها، حلال‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH_S)، مواد منفجرشونده و رنگ‌ها منجر شده است (Lee et al., 2011). اگرچه این ترکیب‌ها در بهبود شرایط زندگی انسان نقش دارند ولی کاربرد بی‌رویه منجر به انباشت مقادیر اضافی آن‌ها درخاک و آب می‌شود که بر سلامت انسان و محیط زیست بسیار تاثیرگذار است (Gianfreda and Rao. 2004). درحال حاضر فلزهای سنگین مانند کادمیوم و کروم در فاضلاب‌های صنعتی و جریانات صنعتی به دلیل سمیت بالای آن‌ها و ویژگی تجمعی ناسودمندشان بزرگ‌ترین نگرانی به شمار می‌روند (Rouibah et al., 2010). فرآیندهای گوناگونی مانند رسوب شیمیایی، تبادل یونی و اسمز معکوس برای حذف فلزهای سنگین گزارش شده‌اند (Ahn et al., 2009) که از عمده‌ترین مشکلات این روش‌ها پرهزینه بودن است (Wu et al., 2009). یکی از روش‌های پالایش خاک‌های آلوده، تثبیت آلاینده‌ها در خاک است. در این روش غلظت کل آلاینده در خاک تغییر نمی‌کند، بلکه تنها بخش فعال آلاینده در خاک کاهش می‌یابد (Kumpiene et al., 2006). در میان مواد جاذب، کانی‌های رسی مختلف برای ناپویاسازی فلزها در خاک‌ها کاربرد دارند (Hartley and Lepp, 2008). بنتونیت یکی از این کانی‌های رسی است که برای پالایش آلاینده‌ها در رفع مشکلات زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفته است (شاهمرادی و همکاران، ۱۳۹۴).

اصلاح ویژگی‌های کیفی رس‌ها با دو روش جانمایی[1] که از مهم‌ترین مراحل پیلارد[2] کردن رس است و فعال‌سازی با اسید انجام می‌شود (Bhattacharyya and Gupta, 2008). رس‌های اصلاح شده با کاتیون‌های آلی نسبت به رس‌های طبیعی آب-گریز بوده و به عنوان جاذب‌های بسیار خوب برای جذب انواع مختلف مولکول‌های آلی و غیر قطبی شناخته شده‌اند. بنابراین، رس‌های اصلاح شده به منظور پالایش خاک و آب‌های آلوده به آلاینده‌ها پیشنهاد شده‌اند (Cruz-Guzmán et al., 2006). آلمیدا و همکاران (Almeida et al., 2012) حذف مس با استفاده از رس بنتونیت را بررسی کرده و کارایی ۸۱ درصدی استفاده از بنتونیت خام و ۴۲ درصدی استفاده از رس‌های بنتونیت آهکی را گزارش نمودند. کاراپینار و دونات (Karapinar and Donat. 2009) گزارش نمودند که بیش‌ترین بازدهی حذف برای مس و کادمیوم توسط بنتونیت طبیعی به ترتیب ۸۴/۴۹ و۸۷/۰۲درصدبود. شاخص‌های اکوفیزیولوژیک خاک مانند تنفس پایه، تنفس برانگیخته با سوبسترا، کربن زیست توده میکروبی، سهم متابولیک، سهم میکروبی و قابلیت دسترسی به کربن شاخص‌های حساسی برای شناسایی پیامد متغیرهای محیطی بر فعالیت میکروبی خاک هستند. از این شاخص‌ها برای تجزیه و تحلیل پیامد عوامل محیطی و تنش‌های وارده بر جمعیت میکروبی خاک در ارزیابی‌های مرتبط با کیفیت و سلامت خاک استفاده می‌شود (Killham, 1994). بنابراین هدف از این پژوهش بررسی پیامد بنتونیت طبیعی و اصلاح شده بر برخی ویژگی‌های زیستی یک خاک آلوده به کادمیوم بود. در این راستا فرض شد که با اصلاح بنتونیت به وسیله آهن و منگنز که جاذب‌های قوی برای کادمیوم محسوب می‌شوند، می‌توان کادمیوم را از محلول خاک خارج کرده و فعالیت زیستی را بهبود بخشید.

مواد و روش‌ها

کانی بنتونیت از شرکت زرین‌خاک قاین مشهد تهیه و از الک ۰/۱ میلی‌متر عبور داده شد. به منظور اصلاح رس بنتونیت، در ابتدا بنتونیت خام در تماس با محلول ۰/۳ مولار کلرید سدیم قرار گرفت (نسبت ۱ به ۶/۵ فاز جامد به مایع) (شاهمرادی و همکاران، ۱۳۹۴). فاز جامد توسط سانتریفیوژ از فاز مایع جدا و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس رس اشباع شده با سدیم در تماس با محلول یک مولار کلرید آهن ($FeCl_3.6H_2O$)، کلرید منگنز ($MnCl_2.6H_2O$) و مخلوط یک مولار از محلول‌های ($MnCl_2.6H_2O + FeCl_3.6H_2O$) قرار گرفت و بر روی شیکر دوار قرار داده شد و سپس سانتریفوژ شدند. فاز جامد جدا شده با آب مقطر شسته شده و این فرآیند تا حذف کامل کلر تکرار و سپس فاز جامد حاصل در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد و برای همگن‌سازی از الک ۰/۰۷ میلی‌متر عبور داده شد (Jiménez-Cedillo et al., 2011).

یک نمونه خاک از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متری نمونه‌برداری شد و پس از انتقال به آزمایشگاه و هوا خشک کردن، برای آنالیزهای فیزیکی و شیمیایی از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، بافت به روش هیدرومتری (Bouyoucos, 1936) و ماده آلی به روش والکی و بلک (Walkley and Black, 1934) در خاک، و پی‌اچ، رسانایی الکتریکی (در عصاره اشباع) (Sparks et al., 1996) و گنجایش تبادل کاتیونی با روش استات آمونیوم (Chapman, 1965) در بنتونیت و خاک اندازه‌گیری شد. نمونه خاک با نمک کلرید کادمیوم ($CdCl_2$) به مقدار ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آلوده گردید. خاک آلوده به کادمیوم با نسبت‌های ۲ و ۵ درصد از هر یک از بنتونیت طبیعی و اصلاح شده، همراه با خاک شاهد به مدت ۲ ماه در گلدان-های پلاستیکی در شرایط رطوبت معادل ۷۰ درصد گنجایش زراعی و در شرایط ثابت گلخانه‌ای نگه‌داری شد. پس از طی شدن زمان انکوباسیون، ویژگی‌های زیستی خاک شامل تنفس میکروبی پایه (Anderson, 1982)، تنفس برانگیخته با سوبسترا (Anderson and Domsch, 1990) و کربن زیست توده میکروبی از روش گازدهی با کلروفرم (تدخین- انکوباسیون) (Jenkinson and ladd, 1981) در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۹ تیمار و سه تکرار انجام شد. تیمارها شامل بنتونیت (B)، بنتونیت اصلاح شده با آهن (B-Fe)، بنتونیت اصلاح شده با منگنز (B-Mn)، بنتونیت اصلاح شده با آهن و منگنز (B-FeMn) و تیمار شاهد بودند. نتایج به دست آمده از تمامی آزمایش‌ها در بخش‌های مختلف با استفاده

[1] Intercalation
[2] Pillaring

از نرم افزار SAS مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. مقایسه میانگین داده‌های آزمایشی با یکدیگر با آزمون توکی در سطح ۵ درصد انجام و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

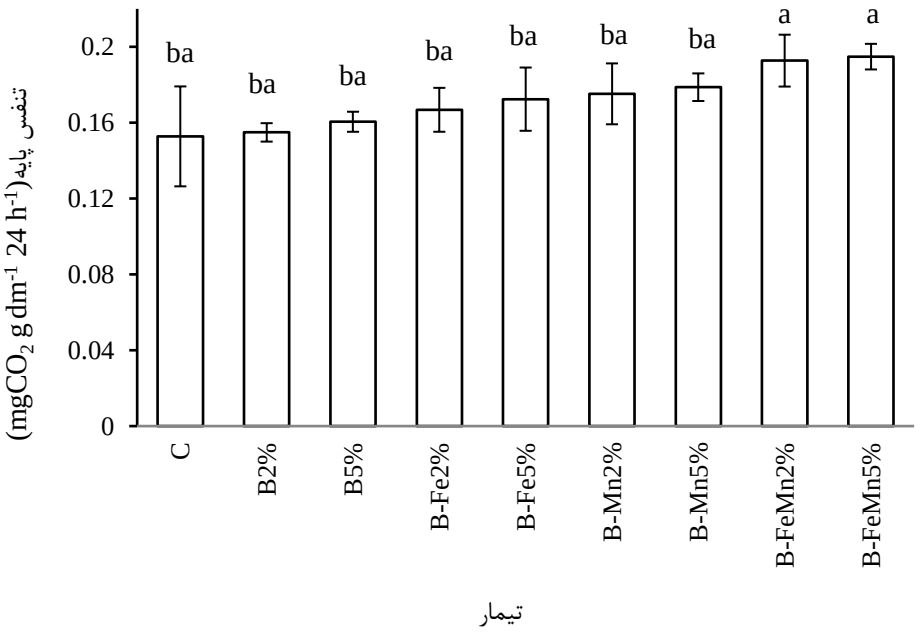
نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است. کانی رسی بنتونیت مورد استفاده در این آزمایش دارای پی‌اچ، ۸/۳۴، رسانایی الکتریکی dSm^{-1} ۰/۰۰۳ و گنجایش تبادل کاتیونی $cmol_c\ Kg^{-1}$ ۸۳/۱۱ بود.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

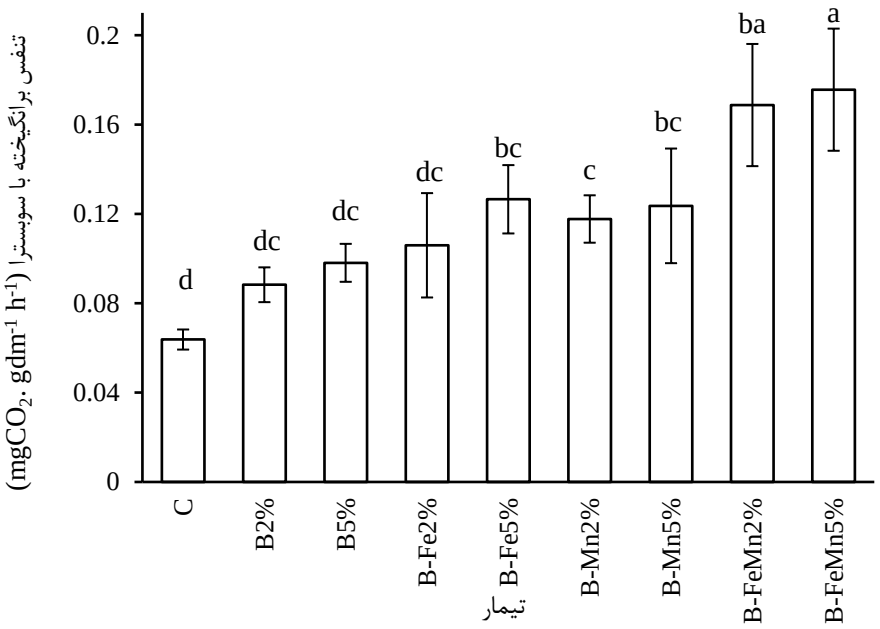
ویژگی‌های خاک	پی‌اچ (pH)	رسانایی الکتریکی (EC_e)	گنجایش تبادل کاتیونی (CEC)	کربن آلی	رس	سیلت	شن	بافت
		($dS\ m^{-1}$)	($cmol_c\ kg^{-1}$)	%				
	۷/۵	۰/۵۸	۳۲/۳۳	۱/۹۵	۲۱/۵	۶۳/۵	۱۵	لوم شنی

مقدار تنفس پایه میکروبی در خاک آلوده به کادمیوم در تیمارهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. مقدار تنفس پایه در تیمارهای B-FeMn اگرچه بیشتر بود اما تفاوت چشم‌گیری با دیگر تیمارها و شاهد نشان نداد ($P\leq0.05$). به هر روی، افزودن بنتونیت و همین‌طور افزودن نوع اصلاح شده آن به خاک آلوده به کادمیوم سبب افزایش تنفس پایه شد و مقدار افزایش تنفس با قوی‌تر شدن ماده اصلاحی بیشتر گردید. آلودگی کادمیوم بر فعالیت‌های زیستی خاک تاثیر می‌گذارد و سبب کاهش فعالیت‌های تنفسی می‌شود (Lee and Banks, 1993) و افزودن بنتونیت اصلاح شده با مخلوط اکسید آهن و منگنز به عنوان جاذب آلودگی سبب بهبود مقدار تنفس میکروبی پایه در خاک آلوده شده است.



شکل ۱-تاثیر تیمارهای مختلف بر مقدار تنفس میکروبی پایه در خاک آلوده به کادمیوم. بودن حداقل یک حرف مشترک در روی ستون‌ها نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری چشم‌گیر در سطح ۵٪ است. نوارهای خطا (Error Bars) انحراف از معیار می‌باشند (n=3).

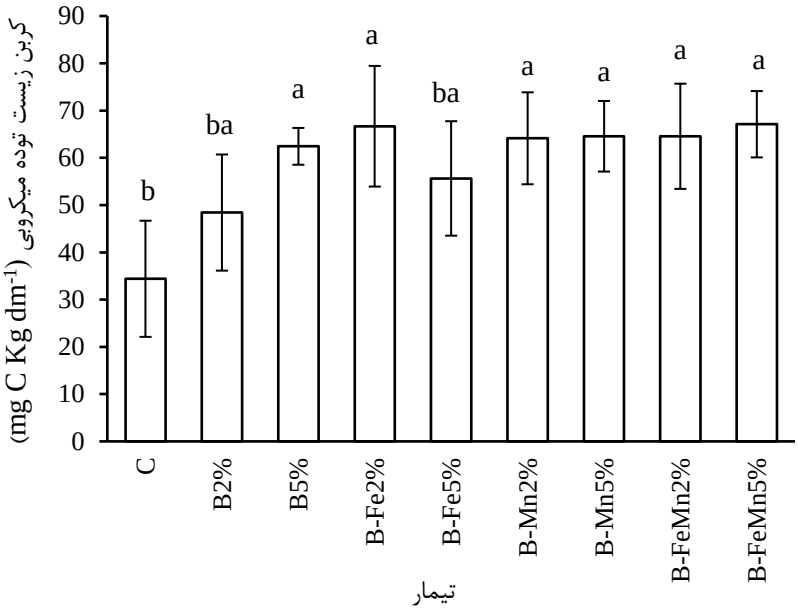
در شکل ۲ مقدار تنفس برانگیخته با سوبسترا در خاک آلوده در حضور تیمارهای مختلف نشان داده شده است. مقدار تنفس برانگیخته در تیمار B-FeMn 5% بیشترین مقدار بود (۰/۱۸ $mgCO_2\ gdm^{-1}\ h^{-1}$) و با سایر تیمارها به جز B-FeMn 2% تفاوت آماری چشم‌گیری داشت ($P\leq0.05$). تیمارهای ۲ و ۵٪ بنتونیت اصلاح شده با منگنز و ۵٪ اصلاح شده با آهن نیز با تیمار شاهد تفاوت آماری چشم‌گیری داشتند. از آن‌جا که تنفس پایه ممکن است افزون بر آلودگی خاک تحت تاثیر عوامل دیگر مانند ماده آلی خاک نیز باشد، تنفس برانگیخته شده با سوبسترا بهتر می‌تواند پیامد تیمارها بر پویایی جامعه میکروبی خاک را نشان دهد. بنابراین با افزودن ماده ساده تجزیه شونده مانند گلوکز به خاک آلوده، دیده شد که اصلاح بنتونیت سبب افزایش فعالیت ریزجانداران خاک شد. رس‌های اصلاح شده با اکسیدهای فلزی به دلیل سطح ویژه بالا از اهمیت زیادی برخوردار هستند. این رس‌های پیلارد شده قادر به جلوگیری از روی هم افتادن فضاهای بین لایه‌ای می‌شوند و لایه‌ها را به شکل ستون باز نگه می‌دارند و در نتیجه فضای بین لایه‌ای را شکل داده و جذب فلزی مانند کادمیوم از محلول خاک را افزایش می‌دهند
(Bhattacharyya and Gupta, 2008). این مورد احتمالاً سبب کاهش آلودگی در تیمارهای اصلاح شده با اکسیدهای آهن یا منگنز و مخلوط آهن و منگنز شده که بر بهبود تنفس برانگیخته‌ی خاک نیز تاثیر گذار بوده است.



شکل ۲-تاثیر تیمارهای مختلف بر مقدار تنفس برانگیخته با سوبسترا در خاک آلوده به کادمیوم. بودن حداقل یک حرف مشترک در روی ستون‌ها نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری چشم‌گیر در سطح ۵٪ است. نوارهای خطا (Error Bars) **انحراف از معیار می‌باشند** (n=3).

تیمارهای بنتونیت سبب افزایش مقدار کربن زیست توده میکروبی در مقایسه با شاهد شدند. تفاوت تیمار بنتونیت ۵٪ با شاهد چشم‌گیر بود ($P\leq0.05$). دلیل این امر می‌تواند جذب کادمیوم و همین‌طور بهبود شرایط خاک برای افزایش رشد میکروب‌ها باشد. کاظم علیلو و رسولی صدقیانی (۱۳۹۱) نیز گزارش نمودند که زیست توده میکروبی در غلظت‌های مختلف کادمیوم در خاک کاهش می‌یابد اما مقدار کاهش زیست توده میکروبی در رایزوسفر به دلیل بهبود شرایط برای رشد میکروب-ها کمتر است. زمانی که آهن به عنوان ماده اصلاحی به بنتونیت افزوده شد، مقدار کربن زیست توده بیشتر هم شد که نشان از پیامد مثبت آهن بر جذب کادمیوم از محلول خاک دارد. اما افزایش درصد بنتونیت اصلاح شده با آهن باعث کاهش کربن زیست توده شد که اگرچه تفاوت آن چشم‌گیر نبود ($P\leq0.05$)، اما کاهش کربن زیست توده می‌تواند به خاطر غلظت بالای آهن در خاک نسبت به بنتونیت اصلاح نشده باشد. اصلاح بنتونیت با منگنز و همین‌طور آهن و منگنز نیز اگرچه کربن زیست

توده را افزایش دادند، اما تفاوت آن‌ها با بنتونیت اصلاح نشده چشم‌گیر نبود ($P\leq0.05$). در کل، تیمار خاک آلوده به کادمیوم با بنتونیت سبب کاهش سمیت کادمیوم و افزایش رشد میکروب‌ها شد. افزودن بنتونیت اصلاح شده با آهن و منگنز (باهم) به خاک پیامد مثبت بیشتری بر رشد میکروب‌ها نسبت به بنتونیت اصلاح نشده داشت.



شکل۳-تاثیرتیمارهای مختلف بر مقدار کربن زیست توده میکروبی در خاک آلوده به کادمیوم. بودن حداقل یک حرف مشترک در روی ستون‌ها نشان‌دهنده نبود تفاوت آماری چشم‌گیر در سطح ۵٪ است. نوارهای خطا (Error Bars) **انحراف از معیار می‌باشند** (n=3).

منابع

شاهمرادی س. افیونی م. حاج عباسی م. .ع. خوشگفتار منش ا. ح. و شیروانی م. ۱۳۹۳. تأثیر جاذب های معدنی بر تحرک آرسنیک و فسفر در یک خاک آلوده به آرسنیک. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، ۷۱، ص: ۱۷۹-۱۸۳.

کاظم علیلو س. رسولی صدقیانی م. ح. ۱۳۹۲. ارزیابی برخی شاخص‌های زیستی خاک در حضور میکروارگانیسم‌های محرک رشد گیاه و آلودگی کادمیومی خاک. مجله تحقیقات آب و خاک ایران.۴۴ ش، ۱، ص: ۶۸-۵۷.

Anderson T.H., and Domsch K.H. 1990. Application of eco-physiological quotients (qCO_2 and Dq) on microbial biomasses from soils of different cropping histories. Soil Biology and Biochemistry. 22(2): 251-255.

Anderson J.P.E. 1982. Soil respiration. In: Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Propertiese, Page A.L. and Miller, R.H. (Eds.), American Society of Agronomy, Madison, 831-871.

Almeida Neto A.F., Vieira M.G.A., and Silva M.G.C. 2012. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. Materials Research. 15(1): 114-124.

Ahn C.K., Park D., Woo S.H., and Park J.M. 2009. Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. Journal of Hazardous Material. 164(2): 1130-1136.

Bhattacharyya K.G., and Gupta S.S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 140(2): 114–131.

Bouyoucos G.J. 1936. Direction for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. Soil Science. 42: 225–228.

Chapman H.D. 1965.Cation-exchange capacity. Method of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin. pp: 891-900.

Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosın M.C., Koskinen W.C., Nater E.A., and Cornejo J. 2006. Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations. Soil Science Society of America Journal. 70(1): 215–221.

Gianfreda L., and Rao M.A. 2004. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: a review. Enzyme and Microbial Technology. 35(4): 339–354.

Hartley W., and Lepp N.W. 2008. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. Science of the Total Environment. 390(1): 35-44.

Jiménez-Cedillo M.J., Olguín M.T., Fall C.H., and Colín A. 2011. Adsorption capacity of iron- or iron manganese-modified zeolite-rich tuffs for As (III) and As (V) water pollutants. Applied Clay Science. 54(3): 206-216.

Jenkinson D.S., and Ladd. J.N. 1981. Microbial biomass in soil: Measurement and turnover. In Soil Biochemistry (Vol. 5). (Eds E.A. Paul & J.N. Ladd) New York, USA. Dekker.

Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., and Maurice C. 2006. Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. Environmental Pollution. 144(1): 62-69.

Killham K. 1994. Soil Ecology. Cambridge University Press, UK.

Karapinar N., and Donat R. 2009. Adsorption behavior of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. Desalination. 249(1): 123-129.

Lee, S. H., Kim, E. Y., Park, H., Yun, J., and Kim, J. G. 2011. In situ stabilization of arsenic and metal-contaminated agricultural soil using industrial by-products. Geoderma. 161(1): 1–7.

Lee E., and Banks M.K. 1993. Bioremediation of petroleum contaminated soil using vegetation: A microbial study. Journal of Environmental Science and Health Part A. 28(10): 2187-2198.

Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Yang, C., and Dang, Z. 2009. Removal of Cd^{2+} from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. Journal of Hazardous Materials. 169(1): 824–830.

Rouibah K., Meniai A.H., Deffous L., and Lehocine M.B. 2010. Chromium VI and cadmium II removal from aqueous solutions by olive stones. Desalination and Water Treatment. 16(1-3): 393-401.

Schutz T., Dolinska S., and. Mockovciakova A. 2013. Characterization of bentonite modified by manganese oxides. Universal Journal of Geoscience. 1(2): 114–119.

Sparks D. L., Page A., Helmke P., Loeppert R.,Soltanpour P., Tabatabai M ., Johnston C., and Sumner M. 1996. Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical methods. Soil Science Society of America. Inc.

Walkley A .and. Black A.I. 1934. Examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic and titration method. Soil Science. 34: 29–38.

The effect of natural and modified bentonite on some biological characteristics of a cadmium contaminated soil

Abstract

Decontamination of heavy metals from soil has created a great demand to develop efficient adsorbents for these pollutants. This study was aimed to investigate the effects of natural and Fe and Mn modified bentonite on some biological characteristics of a Cd-contaminated soil. The experiment was arranged in completely randomized design with 3 replications. Treatments included bentonite (B), Fe-modified bentonite (B-Fe), Mn-modified bentonite (B-Mn), Fe and Mn-modified bentonite (B-FeMn), each at two levels (2% and 5%). Cd-contaminated (30 mg Kg^{-1}) soil was regarded as control. The results showed that although, the soil basal respiration was higher in B-FeMn treatments, but the difference between treatments (even control) was not significant. Soil substrate induced respiration was higher in B-FeMn 5% treatment which was significantly different from other treatments except B-FeMn 2%. All bentonite modified treatments also increased soil microbial biomass. Overall, bentonite improved soil microbial characteristics and bentonite modification with Fe and Mn (in combination) had even more positive effects than bentonite modification with Fe or Mn on the studied traits.

Key word: Fe-modified bentonite, Mn-modified bentonite, Substrate induced respiration, Microbial Biomass Carbon