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

شکل‌های شیمیایی فلز سنگین نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی

مریم اصفهانی مقدم[1]، امیر فتوت[1]، غلامحسین حق نیا[1]

1- مشهد- دانشگاه فردوسی مشهد- گروه علوم خاک- ص.پ. 1163-91775
Esfahanimoghaddam@gmail.com

چکیده

امروزه سمیت نقره و سرانجام آن از نظر زیست محیطی مورد بحث و چالش است. مطالعات بسیاری بر مقدار کل نقره در خاک صورت گرفته است اما گونه‌بندی این فلز در خاک به خصوص در خاک‌های آهکی مطالعه نشده است. بنابراین هدف این مطالعه بررسی رفتار شیمیایی و سرانجام نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی تعریف شد. آزمایش به شکل فاکتوریل با طرح کاملا تصادفی برای دو خاک آهکی و غیرآهکی با تیمار نقره (0 و 1 میلی‌گرم بر کیلوگرم) در دو زمان 30 و 60 روز با سه تکرار و عصاره‌گیری پی‌درپی با 8 مرحله انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن نقره به خاک غیرآهکی باعث پخشیدگی دوباره آن در بخش‌های تبادلی (34%)، آلی (33%) و باقیمانده (17%) شد. در خاک آهکی نقره تبادلی و باقیمانده پس از 30 روز و نقره آلی در پایان انکوباسیون افزایش یافت. افزودن نقره به خاک‌ها باعث افزایش تحرک این فلز شد ولی زمان رفتاری متفاوت نشان داد.

کلمات کلیدی: آلودگی، عصاره‌گیری پی‌درپی، نقره.

مقدمه

اخیرا کاربرد نانونقره‌ها نیز در زندگی روزمره بشر به علت خاصیت ضدمیکروبی آن افزایش یافته است (بلاسر و همکاران، 2008). پژوهش‌ها نشان داده‌اند که نقره یکی از سمی‌ترین عناصر برای پروسه‌های بیوشیمیایی و میکروارگانیسم‌های خاک می‌باشد (آلووی، 1995). این فلز سنگین از جمله فلزاتی است که در چند سال اخیر جایگزین سرب، جزء ضروری برای تمام صنایع شده است. با جایگزینی نقره با سرب، آلودگی این فلز سنگین در آینده به جای آلودگی قبلی سرب انتظار می‌رود (کرنفیلد، 1977). با توجه به این‌که در سال‌های اخیر کاربرد نانوذرات نقره به علت خاصیت ضدمیکروبی یون نقره در فرآورده‌های مصرفی معمول شده است (بلاسر، 2008) و محصولات نانونقره در بازارهای جهانی رشد قابل توجهی داشته‌اند (مارکارین، 2006)، افزایش کاربرد نانوذرات نقره می‌تواند خطر زیست محیطی را به دنبال داشته باشد. نتایج پژوهش بلاسر و همکاران (2008) نشان داد که در سال 2010 بیش از 15 درصد مقدار کل نقره موجود در آب اتحادیه اروپا ممکن است از پلاستیک‌ها و پارچه‌های ضدمیکروبی منتشر شده باشد. امروزه هر چند انتشار فلز سنگین نقره توسط بشر به محیط زیست افزایش یافته است، اما رفتار زیست محیطی این عنصر مورد بررسی قرار نگرفته زیرا برخلاف جیوه و کادمیوم فلز سنگین نقره مشکل زیست محیطی نداشته است (ساییکی و همکاران، 2001). لذا این پژوهش با توجه به کمبود اطلاعات در مورد این فلز سنگین، افزایش کاربرد آن در زندگی بشر و هم‌چنین مطالعه و بررسی فلز سنگین نقره در بخش‌های مختلف خاک انجام شد.

مواد و روشها

نمونه‌برداری خاک از دو موقعیت جغرافیایی مختلف ″16´23°59 شرقی، ″0/8´29°36 شمالی و ″36´36°59 شرقی، ″57/5´27°36 شمالی واقع در دشت مشهد انجام شد. سپس نمونه‌های خاک به مدت 48 ساعت هواخشک، کوبیده و از الک 2 میلی‌متری عبور داده شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها با روش‌های معمول اندازه‌گیری

شد (جدول 1). نقره کل خاک با تیزاب سلطانی عصاره‌گیری و با دستگاه جدب اتمی مدل Shimadzu AA-670 قرائت شد. سپس آزمایش به صورت فاکتوریل و طرح کاملا تصادفی با دو خاک آهکی و غیر آهکی و نقره در دو سطح صفر و 15 میلی‌گرم در کیلوگرم در دو زمان 30 و 60 روز با سه تکرار انجام گرفت. پس از پایان انکوباسیون نمونه خاک‌ها کوبیده و یک گرم از هر نمونه را درون لوله‌های آزمایش پلاستیکی ریخته و طبق روش اصلاح شده کریشنامورتی (1995) عصاره گیری پی‌درپی انجام شد. غلظت نقره در عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670 و کوره گرافیتی با کمک اصلاح کننده دی‌هیدروفسفات آمونیوم خوانده شد. سپس داده‌ها با نرم افزارهای آماری Minitab و MSTATC آنالیز گردید.

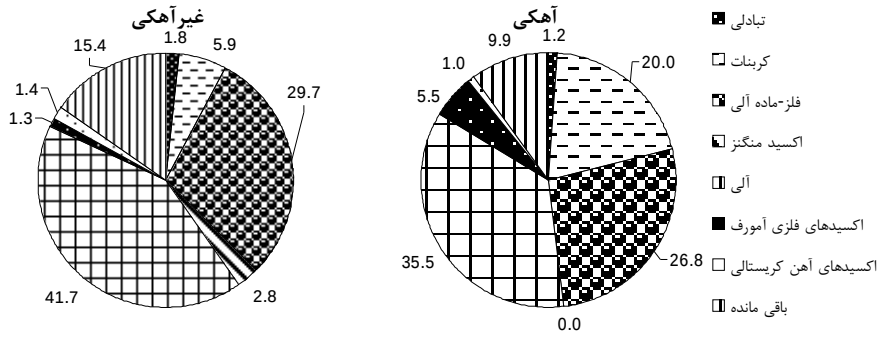
جدول 1- خصوصیات دو خاک آهکی و غیر آهکی

	واحد	خاک غیر آهکی	خاک آهکی
عمق	cm	0-30	0-30
pH	-	7/1	7/6
ظرفیت تبادل کاتیونی	$cmol_{(+)}\ kg^{-1}$	13/91	11/09
هدایت الکتریکی	$dS\ m^{-1}$	3/6	2/5
آهک	%	3/0	20/8
کربن آلی	%	0/55	0/47
شن	%	50	52
سیلت	%	28	23
رس	%	22	25
بافت خاک	-	لوم رس شنی	لوم رس شنی
نقره کل	$mg\ kg^{-1}$	0/2	0/6

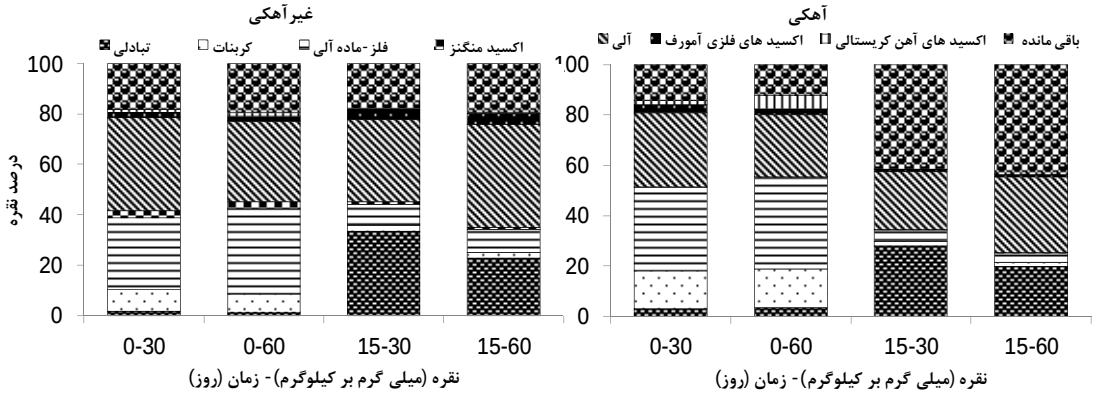
نتایج و بحث

پخشیدگی نقره در خاک غیرآهکی پس از 30 روز انکوباسیون در بخش‌های کربنات< باقیمانده< فلز-ماده آلی <آلی بیش از 5 درصد بوده (شکل 1)، به طوری‌که نقره آلی بیش از 40 درصد کل نقره خاک را به خود اختصاص داده بود. در خاک آهکی نیز بیشترین درصد نقره در بخش‌های آلی و پس از آن در بخش کربناتی اندازه‌گیری شد. در خاک آهکی نقره باقی‌مانده درصد کمتری نسبت به خاک غیرآهکی داشت. مقدار نسبی این فلز سنگین در دیگر بخش‌ها کمتر از 5 درصد بود. هو و همکاران (2005) گزارش کردند که پخشیدگی نقره در Fluvisol (pH=6/6) به ترتیب در بخش‌های باقی‌مانده، 65؛ آلی، 30 و اکسیدهای فلزی آمورف، 5 درصد می‌باشد. در خاک‌های مورد مطالعه توسط جونز و پترسون (1986) نیز بیشترین درصد نقره در بخش باقی‌مانده گزارش شد. در مطالعه حاضر بر خلاف نتایج دیگران بخش آلی بیشترین درصد نقره بین بخش‌های مختلف در دو خاک آهکی و غیرآهکی را داشت. شکل 2 پخشیدگی نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی را تحت تاثیر دو تیمار فلز سنگین نقره و زمان نشان می‌دهد. در خاک غیرآهکی آلوده کردن خاک به فلز سنگین نقره باعث افزایش معنی‌دار نقره تبادلی و کاهش این فلز سنگین در بخش‌های کربنات، فلز-ماده آلی و آلی شد ($p\leq0/05$). در خاک آهکی نیز همین روند مشاهده شد با این تفاوت که علاوه بر افزایش نقره تبادلی، این فلز سنگین در بخش باقی‌مانده نیز افزایش معنی‌داری داشت. در پژوهش هو و همکاران (2005) نقره در خاک‌های آلوده به این فلز سنگین بیشتر در بخش‌های باقی‌مانده، آلی، فلز-ماده آلی و اکسیدهای فلزی آمورف گزارش

شده است. درحالی‌که در این مطالعه نقره در خاک غیرآهکی آلوده به ترتیب در بخش‌های تبادلی، آلی، باقی‌مانده و فلز-ماده آلی دارای بیشترین درصد بود.



شکل 1- مقادیر نسبی نقره در بخش‌های خاک‌های مورد مطالعه. الف - خاک غیرآهکی ب - خاک آهکی



شکل 2- مقادیر نسبی نقره در بخش‌های مختلف در دو خاک آهکی و غیر آهکی با افزودن نقره (0و15 میلی‌گرم بر کیلوگرم) به خاک در زمان (30 و 60 روز)

در خاک آهکی نقره باقی‌مانده، تبادلی و آلی مهم‌ترین بخش‌ها محسوب شدند. مقدار نسبی نقره در بخش‌های دیگر کمتر از 5 درصد بود. مطالعات بسیاری بر رابطه بین نقره و مواد آلی اشاره دارند به عنوان مثال جاکوبسون و همکاران (2005) معتقدند که جذب نقره در خاک توسط مواد آلی به واسطه تبادل یا ترکیب صورت می‌گیرد. مورال و همکاران (2005) گزارش کردند که در عصاره‌گیری پی‌درپی نقره، مهم‌ترین بخش‌ها ماده آلی و باقیمانده بود. هو و همکاران (2006) نیز در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که نقره آلی از جمله بخش‌های مهم بوده است. با اینکه چندین مطالعه در مورد غلظت کل نقره در خاک انجام شده است (مانند جونز و همکاران، 1986) مطالعات در مورد عصاره‌گیری پی‌درپی نقره ناچیز می‌باشد. همین علت امکان مقایسه نتایج مطالعه حاضر با دیگران را دشوار می‌سازد. ولی برای مقایسه رفتار نقره با عناصر سنگین دیگر در بخش‌های خاک می‌توان به مطالعه شومن (1985) و تحقیقات

دیگر اشاره نمود. بر این اساس شومن (1985) در تحقیقات خود در مورد روی نتیجه گرفت که این فلز بیشتر در بخش‌های تبادلی و ماده‌الی وجود دارد. کیو و همکاران (1983) پخشیدگی فلزات کادمیوم، روی و مس را در نزدیکی

یک منبع آلودگی بررسی کرده و نتیجه گرفتند که 60-30 درصد کادمیوم کل در بخش تبادلی بود. به نظر می‌رسد رفتار فلز سنگین نقره در مطالعه حاضر پس از آلوده کردن خاک مشابه رفتار کادمیوم در خاک‌های آلوده بود زیرا افزودن فلز به خاک باعث افزایش آن در بخش تبادلی شد. علاوه بر افزایش نقره در بخش تبادلی مقدار نسبی این فلز در بخش‌های آلی و باقی‌مانده نیز در خاک‌های آلوده بیشترین بود. حلالیت و تحرک نقره با افزودن فلز به خاک افزایش یافت. در حالی‌که زمان انکوباسیون باعث کاهش نقره در بخش تبادلی و افزایش آن در بخش آلی شد. بنابراین به نظر می‌رسد این موضوع از جنبه زیست محیطی دارای اهمیت باشد زیرا نتایج نشان داد که نقره در خاک غیرآهکی پویاست هر چند با گذشت زمان تحرک و پویایی آن کم می‌شود. کاربرد این فلز در خاک آهکی نیز باعث کاهش نقره کربناتی و فلز-ماده آلی شد در حالی‌که علاوه بر افزایش نقره در بخش تبادلی، نقره باقی‌مانده نیز افزایش یافت و تقریبا نیمی از نقره کل در این بخش جای گرفت. در پایان انکوباسیون مقدار نسبی نقره در بخش تبادلی کاهش و در بخش آلی افزایش یافت. نقره در خاک آهکی پس از افزودن فلز پایدار شده و از نظر آلودگی زیست محیطی چندان نگران کننده به نظر نمی‌رسد.

منابع

Alloway, B.J.,1995. Heavy Metals in Soils. 2nd ed. Blackie Academic and Professional, London.

Blaser, S.A., M. Scheringer, M. MacLeod, and K. Hungerbühler. 2008. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. Science of the Total Environment, 390: 396–409.

Corn?eld, A.H. 1977. Effects of addition of 12 metals on carbon dioxide release during incubation of an acid sandy soil. Geoderma, 19: 199-203.

Hou, H., T. Takamatsu, M.K. Koshikawa, and M. Hosomi. 2005. Migration of silver, Indium, Tin, Antimony and Bismuth and variations in their chemical fractions on addition to uncontaminated soils. Soil Scienc, 170: 624-639.

Hou, H., T. Takamatsu, M.K. Koshikawa, and M. Hosomi. 2006. Concentrations ofAg, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan. European Journal of Soil Science, 57: 214-227.

Jacobson, A.S., M.B. McBride, P. Baveye, and T. S. Steenhuis. 2005. Environmental factors determining the trace level sorption of silver and thallium to soils. Science of the Total Environment, 345: 191-205.

Jones, K.C. and P.J. Peterson. 1986. The influence of humic and fulvic acids on silver uptake by perennial ryegrass, and its relevance to the cycling of silver in soils. Plant and Soil, 95 :3–8.

Jones, K.C., Davies, B.E. and Peterson, P.J. 1986. Silver in Welsh soils: physical and chemical distribution studies. Geoderma, 37: 157-174.

Krishnamurti, G.S.R., P.M. Huang, K.C.J. Van Rees, L.M. Kozak, and H.P.W. Rostad. 1995. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. Analyst, 120: 659-665.

Kuo, S., P.E. Heilman, and A.S. Baker. 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. Soil Science, 135: 101-109.

Markarian J. 2006. Steady growth predicted for biocides. Plastics Additional Compound, 8: 30–33.

Moral1, R., R.J. Gilkes, and M.M. Jorda. 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and noncalcareous soils in Spain. Water, Air, and Soil Pollution, 162: 127-142.

Saeki, K., M. Nakajima, T.R. Loughlin, D.C. Calkins, N. Baba, M. Kiyota and R. Tatsukawa. 2001. Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds. Environmental Pollution, 112: 19-25.

Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. Soil Science, 140: 11–22.