



تغییر شکل کادمیم با گذشت زمان در خاک‌های تیماری با کادمیم کلرید

طیبه سالارکیا¹، اکبر فرقانی²

1- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد شیمی و حاصلخیزی خاک دانشگاه گیلان، رشت

2- استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان، رشت

salarkyat@yahoo.com

چکیده

فلزات سنگین در خاک به شکل‌های گوناگونی وجود دارد و هر کدام از این شکل‌ها ویژگی‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. در این آزمایش تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک‌های آلوده شده با کادمیم کلرید به مدت 16 هفته خواباندن در آزمایشگاه بررسی شد. نتایج نشان دادند که زمان اثر معنی‌داری در توزیع شکل‌های کادمیم در خاک داشته و با گذشت زمان شکل‌های فراهم و محلول به شکل‌های کم‌تر فراهم تبدیل می‌شوند. pH از عوامل مؤثر در تغییر و توزیع شکل‌های کادمیم در خاک است.

کلمات کلیدی: تغییر شکل، شکل‌های شیمیایی، عصاره‌گیری دنباله‌ای، کادمیم

مقدمه

کادمیم از جمله فلزات سنگین بسیار متحرک در خاک است که به راحتی به وسیله ریشه گیاهان جذب می‌شود. استفاده از غلظت کل به عنوان معیاری برای ارزیابی آلودگی خاک بیانگر این فرض نادرست است که همه شکل‌های فلزات اثر یکسانی در محیط دارند [اسکندر و همکاران، 2001]. برای جداسازی شکل‌های شیمیایی فلزات از روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای استفاده می‌شود. تحرک و فراهمی فلزات کمیاب خطرناک در خاک‌های کشاورزی به نسبت زیادی به تغییر شکل شیمیایی این فلزات در محیط خاکی وابسته است [سیلوریا و سامرز، 1977 و ناروال و همکاران، 1998]. تغییر شکل فلزات سنگین در اثر عوامل گوناگونی رخ می‌دهد، زمان یکی از عوامل مؤثر در تغییر شکل کادمیم است. کاندپال و همکاران (2004) در بررسی خاک‌های تیماری با کادمیم کلرید و لجن فاضلاب نشان دادند که با گذشت زمان کادمیم از شکل‌های محلول و فراهم به شکل‌های کم‌تر محلول و پایدارتر تبدیل می‌شود. لو و همکاران (2005) و رجایی و همکاران (2006) نیز بیان کردند زمان اثر معنی‌داری در توزیع شکل‌های کادمیم در خاک دارد. امروزه از کودهای شیمیایی مانند سوپرفسفات‌ها و مواد زاید آلی مانند لجن فاضلاب و کمپوست در خاک‌های کشاورزی استفاده می‌شود. این مواد در کنار بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منجر به ورود فلزات سنگین سمی از جمله کادمیم به خاک می‌شوند. با بررسی شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی می‌توان به خطرات پتانسیل آن‌ها و راه‌های کاهش این خطرات پی برد. هدف از این آزمایش بررسی نوع خاک و زمان در توزیع و تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های خاک به گونه‌ای انتخاب شدند که در سه محدوده pH اسیدی، قلیایی و خنثی قرار بگیرند. پس از هوا خشک شدن خاک‌ها و عبور از الک 2 میلی‌متری، آزمایش‌های اولیه مانند اندازه‌گیری pH به نسبت 1:2/5 خاک به آب، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون، کربن آلی به روش والکی بلاک، بافت خاک به روش هیدرومتری و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش استات آمونیم صورت گرفت (جدول 1). 50 گرم از هر خاک با $CdCl_2$ به گونه‌ای آلوده شد تا



(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

مقدار کادمیم خاک به 50 mg kg^{-1} رسید. رطوبت نمونه‌ها به حد ظرفیت مزرعه رسانده شدند و در دمای $25 \pm 2 \text{ C}$ نگهداری شدند. پس از گذشت 1، 2، 4، 8 و 16 هفته از خواباندن، از هر خاک نمونه‌ای برای عصاره‌گیری انتخاب شد. عصاره‌گیری به روش سینگ و همکاران (1998) صورت گرفت (جدول 2). در این روش کادمیم به بخش‌های محلول + تبادل، کربناتی، آلی، پیوند با اکسیدهای منگنز، پیوند با اکسیدهای آهن بی‌شکل، پیوند با اکسیدهای آهن بلوری و باقی‌مانده تقسیم می‌شود. این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی و از نوع فاکتوریل 5×3 بوده و تجزیه داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد صورت گرفت.

جدول 1- خلاصه‌ای از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای به روش سینگ و همکاران (1989)

شرایط و مدت عصاره‌گیری	محلول عصاره‌گیر	شکل‌های شیمیایی کادمیم
2 ساعت شیک	1M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. pH=7	محلول + تبدالی
5 ساعت شیک	1M NaOAc (pH=5 CH_3COOH)	پیوند با کربنات‌ها
0/5 ساعت در حمام آب جوش	0.7M NaOCl pH=8.5	پیوند با مواد آلی*
0/5 ساعت شیک در دمای 20°C	0.1M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ pH=2 HNO_3	پیوند با اکسیدهای منگنز
0/5 ساعت شیک در دمای 50°C	0.25M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ + 0.25M HCl	پیوند با اکسیدهای آهن بی‌شکل
0/5 ساعت در حمام آب گرم با دمای 97°C	0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.2M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH=3) + 0.1M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$	پیوند با اکسیدهای آهن بلوری
هضم با اسیدهای غلیظ	HF + HClO_4 , HNO_3	باقی‌مانده

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول 1 نشان داده شده است.

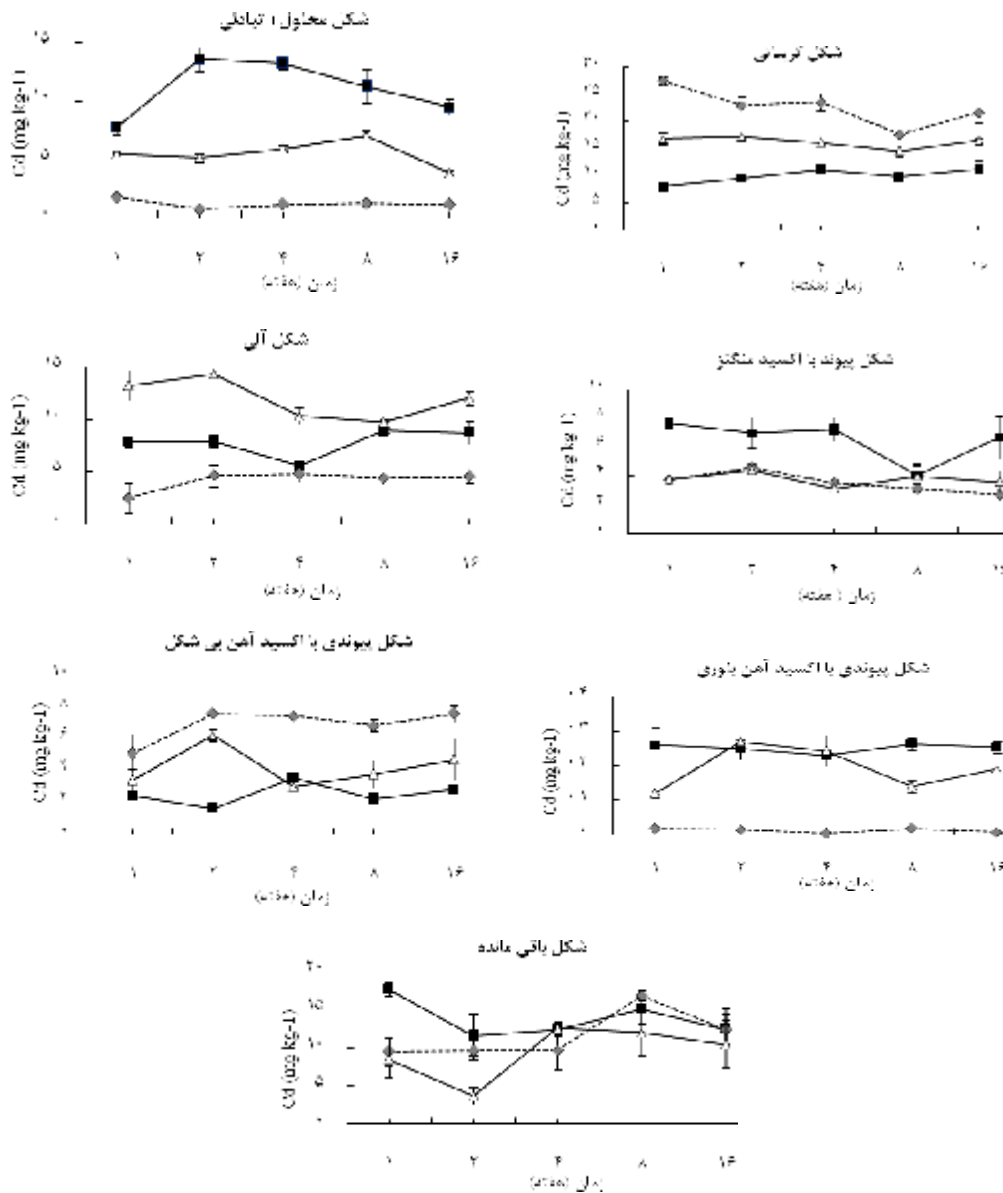
جدول 2- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد بررسی

ویژگی‌های خاکی	خاک اسیدی	خاک قلیایی	خاک خنثی
pH (1:2/5، آب: خاک)	5/8	8	7/1
کربن آلی (%)	0/34	1/42	3/14
بافت	Clay Loam	Clay	Silty Clay
ظرفیت تبادل کاتیونی ($\text{cmol}_{(c)} \text{ kg}^{-1}$)	10/22	13/7	18/59
کلسیم کربنات معادل (%)	0/34	33	1/3

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بدون توجه به نوع خاک درصد بیشتری از کادمیم در دو شکل محلول+تبدالی و کربناتی وجود دارد. با توجه به شکل 1، با گذشت زمان شکل محلول+تبدالی کاهش می‌یابد. این امر نشان دهنده جذب کادمیم به مرور زمان توسط اجزای خاکی است. هر چند در خاک اسیدی در هفته دوم افزایش دیده می‌شود اما با گذشت زمان این شکل کاهش معنی‌داری را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار شکل محلول و تبدالی در خاک اسیدی و کمترین آن در خاک قلیایی دیده می‌شود، با توجه به pH این خاک‌ها چنین امری بدیهی است. کاندپال و همکاران (2004) نیز نشان دادند که فراهمی کادمیم در خاک اسیدی بیشتر از خاک قلیایی و خنثی است و گذشت زمان منجر به کاهش شکل محلول و تبدالی کادمیم می‌شود. به دلیل مقدار زیاد کلسیم کربنات در خاک قلیایی شکل کربناتی در این خاک بیشتر از دو خاک دیگر است. این شکل در خاک اسیدی با گذشت زمان افزایش یافته اما در خاک قلیایی کاهش می‌یابد. در خاک خنثی تغییرات معنی‌داری در این شکل دیده نمی‌شود. لیم و همکاران (2002) نشان دادند که



در pHهای 7 و 8 با گذشت زمان کاهش یافته اما در pH=6 تغییری دیده نمی‌شود. کاندپال و همکاران (2004) افزایش این شکل را در هر سه خاک خنثی، قلیایی و اسیدی نشان دادند.



شکل آلی خاک خنثی خاک قلیایی خاک اسیدی

شکل 1- روند تغییر شکل کادمیم با گذشت زمان در سه خاک اسیدی، قلیایی و خنثی

بیشترین مقدار شکل آلی کادمیم در خاک خنثی که بیشترین کربن آلی را دارد، دیده می‌شود. با افزایش ماده آلی شکل آلی افزایش می‌یابد [لو و همکاران، 2005]. با توجه به شکل 1 در آخر دوره خواباندن، کادمیم پیوندی با مواد آلی در خاک قلیایی افزایش معنی‌داری می‌یابد. روند تغییرات این شکل در خاک خنثی کاهشی است هر چند که در آخر 16 هفته نسبت به هفته اول تفاوت معنی‌داری در دو خاک اسیدی و خنثی دیده نمی‌شود. لیم و همکاران



(شیمی و آلودگی خاک و سلامت محیط زیست)

(2002) بیان کردند که در pH های اسیدی، قلیایی و خنثی روند خاصی برای تغییرات این شکل با زمان وجود ندارد. بیشترین مقدار کادمیم پیوندی با اکسیدهای منگنز در خاک اسیدی وجود دارد. در هر سه خاک مقدار این شکل در آخر دوره خواباندن نسبت به هفته اول تغییر معنی داری نداشته هر چند در خاک اسیدی و هفته هشتم کاهش دیده می شود اما می توان گفت 16 هفته اثر معنی داری در مقدار این شکل نداشته است. بیشترین مقدار کادمیم پیوندی با اکسید آهن بی شکل در خاک قلیایی وجود دارد. در این خاک با گذشت زمان افزایش معنی داری در مقدار این شکل دیده می شود. در دو خاک دیگر روند مشخصی دیده نشده اما مقدار این شکل نسبت به هفته اول افزایش می یابد هر چند این افزایش معنی دار نیست. همانطور که کارمن و مورای (2001) نشان دادند که افزایش pH و زمان خواباندن سبب افزایش شکل پیوندی با اکسیدهای آهن می شود. بنا به گفته لیم و همکاران (2002) شکل اسیدی در همه pH ها افزایش می یابد و افزایش کادمیم در این بخش در pH های بالاتر بیشتر است. این افزایش در نتیجه تبدیل شکل های تبادلی و کربناتی به شکل اکسید آهن بی شکل صورت می گیرد. کمترین مقدار کادمیم پیوندی با اکسیدهای آهن بلوری در خاک قلیایی دیده می شود. روند تغییرات در خاک اسیدی و قلیایی معنی دار نیست. مقدار این شکل در خاک خنثی در آخر 16 هفته افزایش معنی داری پیدا می کند. مقدار شکل باقی مانده در خاک قلیایی و خنثی در آخر آزمایش افزایش می یابد. کاندپال و همکاران (2004) افزایش این شکل را در آخر انکوبه کردن نشان دادند. مقدار این شکل در خاک اسیدی کاهش نشان داده است لیم و همکاران (2002) نیز کاهش شکل باقی مانده را در خاک اسیدی نشان داده اند. نتایج نشان دادند که زمان و نوع خاک اثر معنی داری در توزیع شکل های کادمیم دارد. با گذشت زمان کادمیم از شکلی به شکل دیگر تبدیل می شود و در بیشتر موارد از شکل های محلول به شکل های با محلولیت کمتر تبدیل می شود. تغییر و تبدیل شکل های کادمیم در هر سه خاک متفاوت است، این تفاوت را می توان به pH متفاوت خاکها نسبت داد. در خاک اسیدی با گذشت زمان، کادمیم موجود در شکل تبادلی محلول افزایش می یابد، این پدیده می تواند به حل کانی ها با گذشت زمان مرتبط باشد. از سوی دیگر کادمیم در خاک های قلیایی و خنثی با گذشت زمان به شکل های پایدارتر و کمتر محلول تبدیل می شوند. توزیع شکل های کادمیم در بین بخش های مختلف خاکی نشان داد که کلسیم کربنات در جذب و نگهداری کادمیم بیشترین ظرفیت را دارد.

منابع

- Carmen E M and Murray BM. 2001. Cd, Cu, Pb, and Zn coprecipitates in Fe oxide formed at different pH: aging effects on metal solubility and extractability by citrate. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 122-126.
- Iskandar IK and Krikham MB. 2001. Trace Element in soil, Bioavailability, Flux, and Transfer. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida.
- Kandpal G, Ram B and Srivastava PC. 2004. Transformation of cadmium in soils treated with Cd-enriched sewage sludge and cadmium chloride under field capacity and flooding moisture regimes. *Chemical Speciation and Bioavailability* 16: 111-117.
- Lim TT, Tay JH and Teh CI. 2002. Heavy metals in the environment; Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay. *Journal of Environmental Quality* 31: 806-812.
- Lu A, Zhang S and Shan XQ. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125: 225-234.
- Narwal RP and Singh BR. 1998. Effect of organic matter on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 103: 405-421.
- Rajaie M, Karimian N, Maftoun M, Yasrebi J and Assad MT. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma* 136: 533-541.
- Silviera DJ and Sommers LE. 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium and lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 6: 47-52.
- Singh JP, Karwasra SPS and Singh M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science* 146: 359-366.