اثر اصلاح کننده های آلی بر شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین کادمیوم، سرب و روی در یک خاک آلوده

شفق مولایی بیرگانی [۱]، حسین شیرانی [۲]، محسن حمیدپور [۲]
۱-دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، ۲- دانشیار دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان

چکیده
هدف از این پژوهش بررسی اثر اصلاح‌کننده‌های آلی (ورمی‌کمپوست، پوست پسته و پوسته میگو) برشکل‌های شیمیایی عناصر کادمیوم، روی و سرب در یک خاک آلوده بود. در این پژوهش اثر اصلاح‌کننده‌های آلی در سه سطح صفر، ۵ و ۱۰ درصد وزنی با سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گردید. گیاهان در شرایط گلخانه به مدت ۲ ماه رشد نمودند. در هر گلدان یک کیلویی تعداد ۴ عدد بذر ذرت کشت گردید. گیاهان پس از ۶۰ روز برداشت شدند و پس از مخلوط نمودن خاک هر گلدان، از خاک گلدان‌ها نمونه‌برداری شد. برای مطالعه شکل‌های شیمیایی مختلف عناصر سنگین از روش سالبو و همکاران (۱۹۹۰) استفاده شد. الگوی توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین مورد مطالعه نشان داد که در تیمارهای آلی کادمیوم و سرب بیشتر به شکل کربناتی (به ترتیب ۱۷/۶۱ و ۵/۴۰ درصد) و روی بیشتر به فرم باقی‌مانده (۶۸/۵۰ درصد) می‌باشد. ورمی‌کمپوست در سطح ۵ درصد وزنی و پوست پسته در هر دو سطح و پوست میگو در سطح ۵ درصد وزنی، غلظت شکل محلول کادمیوم را نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری افزایش دادند. بیشترین غلظت شکل محلول کادمیوم در سطح ۱۰% پوست پسته مشاهده گردید که حدود ۶۰ درصد نسبت به شاهد افزایش نشان داد. اثر تیمارهای آلی فقط بر تغییرات غلظت شکل محلول سرب معنی‌دار بود. بیشترین غلظت روی محلول مربوط به تیمار ۱۰ درصد وزنی پوست میگو بود. نتایج نشان داد که با کاربرد پوسته پسته و پوسته میگو در هر دو سطح، غلظت شکل تبادلی روی به طور معنی‌داری کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: پوست میگو، پوست پسته، ورمی کمپوست

مقدمه
تثبیت شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های آلوده، دربرگیرنده‌ی روش‌هایی است که در طی آن با تبدیل آلاینده‌ها به شکل‌های غیر محلول، غیر متحرک و غیر سمی، پتانسیل خطر آنها کاهش می‌یابد (Sparks, ۲۰۰۳). در تثبیت شیمیایی واکنش شیمیایی بین آلاینده‌ها و مواد افزودنی صورت می‌گیرد. مکانیسم‌های مختلفی برای تثبیت عناصر سنگین در خاک‌های آلوده بکار می‌روند. یکی از این مکانیزم ها، فرآیند جذب است که به‌وسیله‌ی مواد آلی و معدنی صورت می‌گیرد. (Sparks, ۲۰۰۳). به‌علت اهمیت قیمت تمام شده در روش مورد استفاده برای پالایش، امروزه به استفاده از مواد طبیعی مانند بسیاری از انواع زائدات حاصل از محصولات کشاورزی و صنایع غذایی که ظرفیت جذبی خوبی برای فلزات سنگین دارند، روی آورده شده است. ایران یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان و صادرکنندگان پسته در جهان است. تولید پسته در ایران در حدود ۲۰۰۰۰۰ تن در سال برآورد می‌شود. ضایعاتی مانند تفاله‌ی پسته، بسیار ارزان قیمت و حتی رایگان بوده و می‌توانند به‌راحتی مورد استفاده قرار گیرند در روش مبتنی بر جذب، توجه زیادی شده است. در خصوص تأثیر مواد آلی مانند پوسته پسته و پوسته میگو بر تثبیت و تغییر شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک‌های آلوده پژوهش‌های چندانی صورت نگرفته است. بنابراین، هدف از این پژوهش بررسی اثر ورمی‌کمپوست، پوست پسته و پوسته میگو برشکل‌های شیمیایی عناصر کادمیوم، روی و سرب در یک خاک آلوده بود.

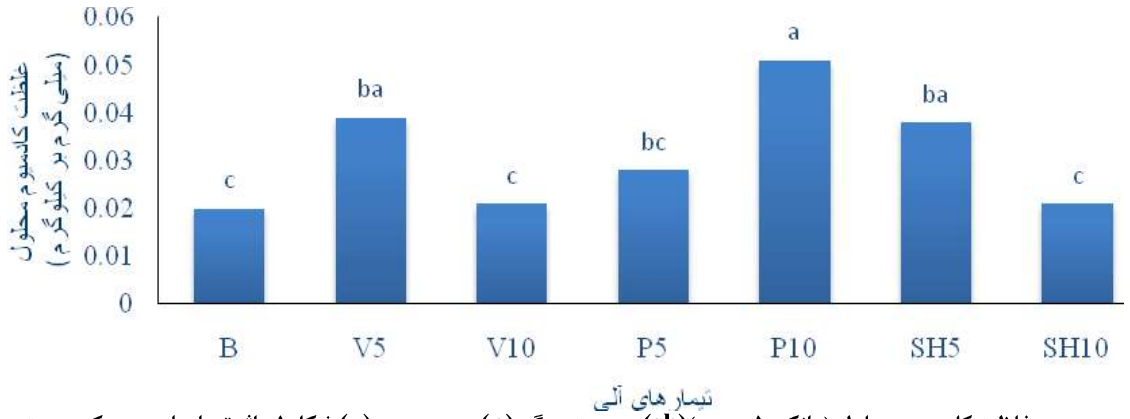
مواد و روش‌ها
ورمی‌کمپوست مورد استفاده در این پژوهش از شرکت کیان کمپوست شیراز تهیه گردید. یک نمونه خاک با بافت لوم، آلوده به روی از مزارع کشاورزی اطراف کارخانه سرب و روی زنجان تهیه شد. نمونه خاک پس از هوا خشک شدن در گلخانه، از الک دو میلی‌متری عبور داده و به‌منظور تعیین برخی خواص فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه انتقال داده شد. بافت خاك به روش هیدرومتری ، پ‌هاش در خمیراشباع و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع خاك، کربن آلی به وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات، کربنات کلسیم معادل به وسیله تیتره کردن با اسید و ظرفیت تبادل کاتیونی خاك با روش جانشین سازی کاتیون‌ها با استات سدیم مولار با پ هاش برابر ۲/۸ اندازه‌گیری گردید (Waterman,۱۹۹۰). غلظت کل روی، کادمیوم و سرب با پس از هضم نمونه خاک با آکورژیا (مخلوط اسیدکلریدریک ۳۷ درصد و اسیدنیتریک ۶۵ درصد با نسبت سه به یك) با دستگاه جذب اتمی GBC Avanta) ساخت استرالیا) اندازه‌گیری شد (Waterman,۱۹۹۰).

این آزمایش در گلخانه با سه تیمار پوست پسته، پوست میگو و ورمی‌کمپوست در سه سطح صفر، ۵۰ و ۱۰۰ گرم در کیلوگرم خاک یا (صفر، ۵ و ۱۰ درصد وزنی) با ۳ تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد.. در هر گلدان یک کیلویی (حاوی خاک آلوده و اصلاح کننده آلی) تعداد ۴ عدد بذر ذرت (هیبرید سینگل گراس ۷۰۴) کشت گردید. گیاهان پس از ۶۰ روز برداشت شدند و پس از مخلوط نمودن خاک هر گلدان، از خاک گلدان‌ها نمونه‌برداری شد. برای مطالعه شکل‌های شیمیایی مختلف عناصر سنگین از روش سالبو و همکاران (۱۹۹۸) استفاده شد.

نتایج و بحث

کادمیوم

به‌طورکلی، الگوی توزیع شکل‌های کادمیوم خاک به ترتیب زیر است:
شکل کربناتی (۱۷/۶۱ درصد) > شکل آلی (۰۳/۱۶ درصد). >شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز (۰۸/۱۲ درصد)> شکل محلول و تبادلی (۲۶/۶ درصد) شکل باقی‌مانده (۶۲/۳ درصد).
به‌دلیل آهکی بودن خاک مورد مطالعه، غلظت شکل کربناتی بیش از سایر شکل‌ها است. کادمیوم در شکل باقی‌مانده برخلاف سایر عناصر دیگر، غلظت کمتری را دارا بود که می‌تواند به دلیل حلالیت بالای این عنصر باشد. عباس‌پور و گلچین (۲۰۱۲)، نیز گزارش کردند که شکل کربناته، شکل اصلی کادمیوم در خاک آلوده تثبیت‌شده به‌وسیله‌ی ورمی‌کمپوست بود.
نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر تیمارهای آلی بر تغییرات غلظت شکل محلول معنی‌دار بود. مقایسه میانگین اثر کاربرد تیمارهای آلی بر غلظت شکل محلول کادمیوم در شکل ۱ نشان داده‌شده است. ورمی‌کمپوست در سطح ۵ درصد وزنی و پوست پسته در هر دو سطح و پوست میگو در سطح ۵ درصد وزنی، غلظت شکل محلول کادمیوم را نسبت به شاهد به‌طور معنی‌داری افزایش دادند. بیشترین غلظت شکل محلول کادمیوم در سطح ۱۰% پوست پسته مشاهده گردید که حدود ۶۰ درصد نسبت به شاهد افزایش نشان داد. افزایش غلظت شکل محلول کادمیوم ممکن است به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های محلول با کربن آلی محلول و جذب سطحی کادمیوم توسط گروه‌های عامل این اصلاح‌کننده‌ها باشد. در بین شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک، شکل محلول تعیین‌کننده‌ی خطر واقعی زیست‌محیطی آن‌ها است؛ بنابراین برای ارزیابی اثر اصلاح‌کننده‌ها در تثبیت عناصر سنگین در خاک، میزان عنصر در این بخش مورداستفاده قرار می‌گیرد (Zhang and Pu , ۲۰۱۱).



شکل ۱- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست پوستپسته ،(v) برغلظت کادمیوم محلول (دانکن ۵ درصد)(sh) و پوست میگو (p)

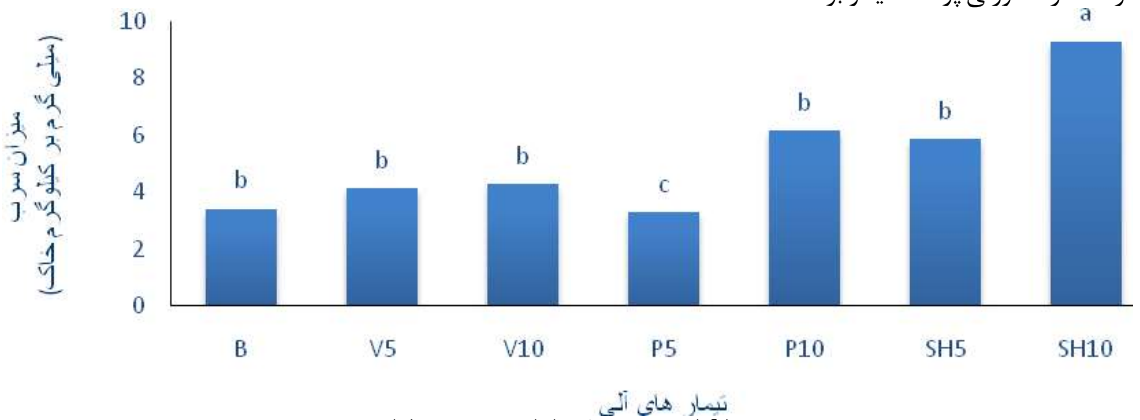
غلظت سایر شکل‌های شیمیایی این عنصر، تحت تأثیر کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی قرار نگرفت. برخلاف انتظار، افزودن ورمی‌کمپوست و پوسته پسته بر شکل کادمیوم پیوند شده با ماده‌ی آلی(OM-Cd) تأثیر معنی‌داری نداشت. عباس‌پور و گلچین (۲۰۱۲) نیز با انکوباسیون یک خاک آلوده به عناصر سنگین به مدت ۶ ماه، چنین نتیجه‌ای را گزارش کردند. اکبری (۱۳۹۲) نیز گزارش کرد که کاربرد ورمی‌کمپوست اثر معنی‌داری بر کادمیوم پیوند شده با ماده‌ی آلی ندارد.

سرب

به‌طورکلی الگوی توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در این خاک آلوده به ترتیب زیر است:
شکل کربناتی (۵۱/۴۰ درصد) > شکل آلی (۸۳/۱۶ درصد) > شکل باقی‌مانده (۸۱/۱۵ درصد) شکل محلول و تبادلی (۳۱/۱۵ درصد). > شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز (۰۶/۱۱ درصد).

غالب بودن شکل کربناتی سرب به آهکی بودن خاک مربوط می‌شود. رحمانی و یحیی‌آبادی (۱۳۸۰) نیز غالب بودن شکل کربناتی سرب را در شرایط آلودگی شدید خاک، گزارش کردند.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر تیمارهای آلی فقط بر تغییرات غلظت شکل محلول سرب معنی‌دار بود و غلظت سایر شکل‌های شیمیایی این عنصر، ازنظر آماری تحت تأثیر کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی قرار نگرفت. بیشترین غلظت روی محلول مربوط به تیمار ۱۰ درصد وزنی پوست میگو بود.



بر شکل محلول سرب (دانکن ۵ درصد) (sh) و پوست میگو (p) پوستپسته ،(v) شکل۲- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست

روی

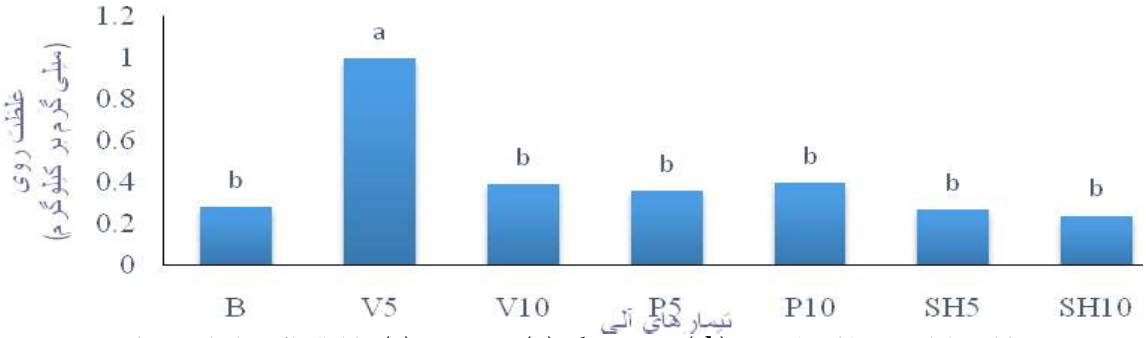
به‌طورکلی الگوی توزیع شکل‌های روی در این خاک آلوده به ترتیب زیر است:

شکل باقی‌مانده (۶۸/۵۰ درصد) >شکل کربناتی (۶۳/۳۸ درصد) > شکل آلی (۳۰/۵ درصد) > شکل محلول و تبادلی (۳۲/۳ درصد)> شکل پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز (۹۹/۱ درصد).

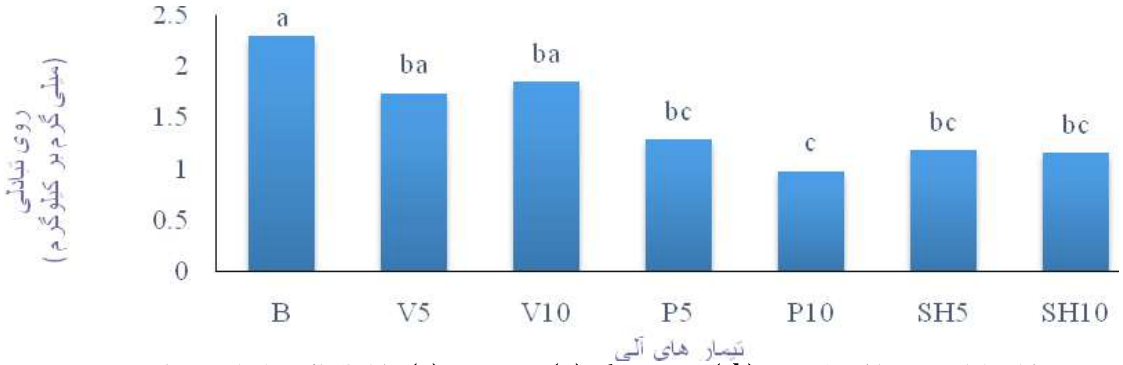
برخلاف دو عنصر کادمیوم و سرب که فراوان‌ترین غلظت را در شکل کربناتی داشتند، بیشترین غلظت روی در شکل باقی‌مانده قرار دارد و شکل کربناتی ازنظر فراوانی در رتبه دوم دیده می‌شود. گونه‌بندی و شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک به نوع عنصر، غلظت عنصر، نوع خاک و شرایط شیمیایی خاک بستگی دارد (Sparks, ۲۰۰۳).با توجه به‌این‌که غلظت کل روی در خاک مورد بررسی بسیار بیشتر از غلظت کادمیوم و سرب بود، انتظار می‌رود بخش بیشتری از آن به‌صورت ساختاری وارد فازهای جامد خاک شده باشد. آچیپا و همکاران (۲۰۰۹) نیز گزارش کردند که ۸۰ درصد روی در یک خاک تیمار شده با کمپوست، به‌صورت شکل باقی‌مانده بود.

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثرتیمارهای آلی بر تغییرات غلظت شکل محلول و تبادلیروی معنی‌دار بود.شکل ۳، نشان دادکه تمامی تیمارها،اثر معنی‌داریدر سطح ۱% بر شکل محلول روی داشتند. بیشترین شکل روی محلول، مربوط به ورمی‌کمپوست در سطح ۵% است که ۷۲ درصد نسبت به شاهد افزایش داشت. اثر سایر تیمارها معنی‌دار نبود.

شکل ۴، نشانمی‌دهد که با کاربرد پوسته پسته و پوسته میگو در هر دو سطح، غلظت شکل تبادلی روی به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است. میزان کاهش غلظت شکل تبادلی روی در سطح ۵ درصد پوسته میگو، حدود ۴۹ درصد و در سطح ۱۰% آن، ۴۸ درصد نسبت به شاهد بود. کاهش شکل تبادلی با کاربرد این تیمارها، ممکن است به‌دلیل تشکیل کمپلکس‌های سطحی درون-کره‌ای با گروه‌های عامل مواد آلی باشد. مواد هیومیک به دلیل داشتن گروه‌های عامل -NH_2، OHو-COOH عناصر سنگین را به‌صورت کووالانسی جذب سطحی می‌کنند (Sparks, ۲۰۰۳).

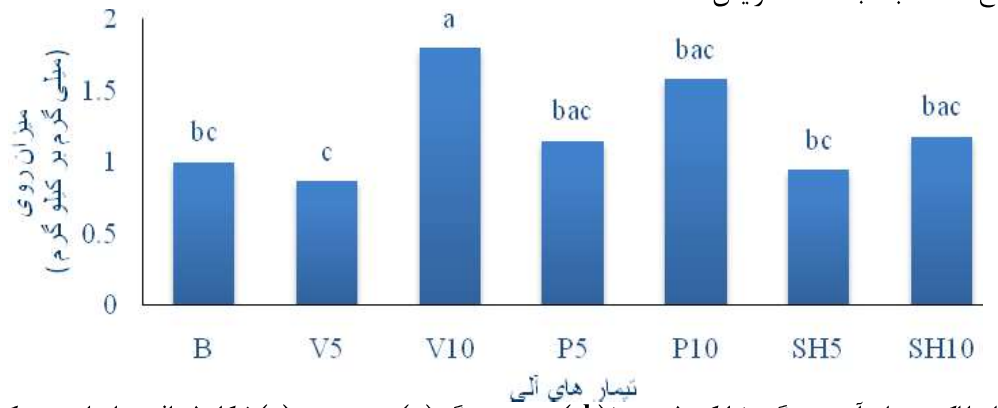


بر شکل محلول روی (دانکن ۵ درصد)(sh) و پوست میگو (p) پوستپسته ،(v) شکل ۳- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست



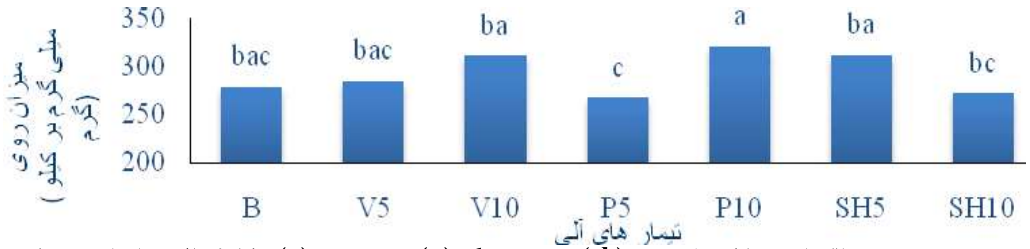
بر شکل تبادلی روی (دانکن ۵ درصد)(sh) و پوست میگو (p) پوستپسته ،(v) شکل ۴- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که اثر تیمارهای آلی بر تغییرات غلظت روی همراه با اکسیدهای آهن و منگنز معنی‌دار است.در تمامی تیمارها، سطوح ۵% مقدار روی همراه با اکسیدها را تحت تاثیر قرار نداد ولی سطوح ۱۰% آن را افزایش داده‌اند(شکل ۵). بیشترین افزایش روی همراه با اکسیدهای آهن و منگنز مربوط به ورمی‌کمپوست در سطح ۱۰% است که تقریبا دو برابر در سطح ۱% نسبت به شاهد افزایش داشته است.



بر روی همراه با اکسیدهای آهن و منگنز (دانکن ۵ درصد)(sh) و پوست میگو (p) پوستپسته ،(v) شکل ۵- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست

جدول تجزیه واریانس داده‌های تیمارهای آلی نشان داد که اثر تیمارهای آلی بر روی شکل باقی‌مانده‌ی روی معنی‌دار بوده است. اگرچه اثر هیچ‌کدام از تیمارها نسبت بهتیمار شاهد معنی‌دار نبود، اما ایناثر در بین برخی تیمارها معنی‌دار بود. کمترین مقدار روی باقی‌مانده مربوط به تیمار پوست پسته بود که ۳ درصدمیزان روی را کاهش داد. بین دو سطح پوست پسته تفاوت معنی‌داری مشاهده شد(شکل ۶).



بر روی باقیمانده (دانکن ۵ درصد)(sh) و پوست میگو (p) پوستپسته ،(v) شکل۶- اثر تیمارهای ورمی‌کمپوست

منابع

اکبری باصری، ل. ۱۳۹۲. تأثیر زئولیت و ورمی کمپوست بر جذب روی، کادمیوم وسرب توسط گیاه ذرت در یک خاک آلوده. پایان نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده‌ی کشاورزی، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان.

Abbaspour, A. and Golchin, A. ۲۰۱۱. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using di-ammonium phosphate, vermicompost and zeolite. Environmental Earth Sciences, ۶۳: ۹۳۵-۹۴۳.

Achiba, W. B., Gabteni, N., Lakhdar, A., Laing, G. D., Verloo, M., Jedidi, N. and Gallali,T. ۲۰۰۹. Effects of ۵-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. Agriculture Ecosystems and Environment, ۱۳۰ : ۱۵۶-۱۶۳.

Salbu B., Krekling T., and Oughton D.H. ۱۹۹۸. Characterization of radioactive particles in the environment Analyst, ۱۲۳:۸۴۳-۸۴۹.

Sparks, D. L. ۲۰۰۳. *Environmental soil chemistry*. Academic Press. San Diego.

Zhang, M. and Pu, J. ۲۰۱۱. Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. Journal of Environmental Sciences, ۲۳: ۶۰۷-۶۱۵.

Abstract

The objective of this study was to investigate the effects of application of pistachio kernel, shrimp shell and vermicompost on Cd, Pb and Zn redistribution in a contaminated soil. A polluted soil was put in polyethylene pots and mixed well vermicompost,pistachio kernel and shrimp shell at the rate of ۰, ۵۰ and ۱۰۰ g kg^{-1} soil. After incubation for ۴۵ days, five seeds of corn were sown in each pot.After germination the seedlings were thinned to ۳ per pot. Plants were grown for ۲ months under control conditions. Chemical fractionations of Zn,Pb and Cd in soils collected after the pot trial were investigated using the procedure of Salbu *et al*. (۱۹۹۸). The application of all amendments significantly decreased concentration of Zn in exchangeable fraction as compared to the control soil. Application of all the amendmentsincreased concentration of water soluble form ofCd. Water soluble form of Pb was increased in shrimp shell treated soil.