محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ایزوترم‌های جذب روی و نیکل از محلول آبی به وسیله کربن نانوتیوب

هایده شاهون وند[۱]، شهریار مهدوی[۲]، محبوبه ضرابی[۳]، نادره امینی[۴]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد منابع آب، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۲] دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۳] استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۴] دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

چکیده

هدف این مطاله حذف یون‌های روی و نیکل توسط ذره کربن نانوتیوب از محلول آبی بود. اثرات غلظت جاذب، pH، زمان و دما به منظور تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان حذف یون نیکل در غلظت ۴ میلی‌گرم بر لیتر کربن نانوتیوپ برابر ۴۱/۵۵ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر کربن نانوتیوپ برابر ۴۶/۴۹ میلی‌گرم بر گرم بود. بیشترین حذف نیکل با کربن نانوتیوب در pH ۸ معادل ۴۳/۲۵ میلی‌گرم بر گرم و در یون روی در همان pH برابر ۴۹/۴۵۲ میلی‌گرم بر گرم، نیکل در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۳۷/۷۶ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۴۲/۶۱ میلی‌گرم بر گرم و نیکل در دمای ۳۵ درجه برابر ۲۷/۷۳ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در دمای ۱۵ درجه برابر ۴۱/۶۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. ایزوترم جذب یون نیکل و روی با نانوکربن به معادله فروندلیچ با ضریب همبستگی به ترتیب برابر R^2=۰/۹۹، ۰/۹۸ R^2=بهترین برازش را داشت. بطوریکه در یون نیکل ضریب جذب (kf) و شدت برهم کنش بین جاذب و جذب شونده (n) به ترتیب برابر با ۰/۶۱۱و ۰/۴۴ و در یون روی نیز ضریب جذب (kf) و شدت برهم کنش بین جاذب و جذب شونده (n) به ترتیب برابر با ۱/۰۱۷ و ۰/۴۲ بودند. ظرفیت جذب پس از اعمال شرایط بهینه به ترتیب برای روی و نیکل ۵۴/۸ و ۱۸/۲ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد که نشان دهنده راندمان جذب بیشتر روی توسط کربن نانوتیوپ بود.

کلمات کلیدی: حذف، روی، نیکل، محلول آبی، کربن نانوتیوب

مقدمه

یکی از آلاینده‌ها ی مهم، محیط زیست فلزات سنگین هستند. از جمله روش‌های ورود فلزات سنگین به آب‌های طبیعی انحلال سنگ‌ها، مواد معدنی و تخلیه فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی می‌باشد. تماس با فلزات سنگین می‌تواند سبب اختلالات عصبی، پیری سلولی، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطانزایی شود (لوفبر و ادورس، ۲۰۱۰)[۱]. بر این اساس فلزات سنگین شامل کادمیم، مس، جیوه، سرب، نیکل و روی در لیست اولویت‌دار آلاینده‌های خطرناک می‌باشند (لوفبر و ادورس[۲] ۲۰۱۰). با توجه به اینکه مقادیر ناچیز این یون‌ها، با مواد آلی طبیعی تشکیل کمپلکس داده حتی مقادیر کم آن‌ها دارای اثرات سمی می‌باشد؛ بنابراین برای محافظت از انسان و محیط زیست حذف آن‌ها از آب آشامیدنی ضروری است (هاویم[۳]و همکاران، ۲۰۱۰). نانوتیوب کربن[۳] (CNTs) شکل خاصی از کربن است. خصوصیات بدیعی دارند کـه آن‌هـا را در کاربردهای نانوتکنولوژی مفید می-سازد. آن‌ها قدرت فوق العاده و خصوصیات الکتریکی منحصر به فردی دارند و هادی الکتریکی و گرمایی خوبی نیز هسـتند. ذرات نـانو دارای دو خصوصیت کلیدی هستند که آن‌ها را جاذب‌های ویـژه‌ای ساخته است: ۱- آن‌ها سطح وسیع‌تری نسبت به ذرات حجیم دارند ۲- ذرات نانو همچنین با گروه‌های شیمیایی مختلفی جهت افزایش ترکیب آن‌ها با ترکیبات هدف کار می‌کند (شاهی بندری، ۱۳۹۱). هدف از مطالعه‌ی حاضر بررسی راندمان حذف روی و نیکل از محلول آبی توسط کربن نانوتیوب و تعیین ظرفیت جذب برای این فلزات بود.

*ایمیل نویسنده مسئول: haidashahonvand@gmail.com

[2] Lefebvre and Edwards

[3] Haoym

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در قالب طرح کاربردی توسعه‌ای در آزمایشگاه شیمی خاک پژوهشی دانشکده کشاورزی دانشگاه ملایر در سال ۱۳۹۷ انجام شد. آزمایش‌های انجام شده شامل چهار مرحله می‌باشند: بررسی اثر pH، بررسی اثر غلظت جاذب، بررسی اثر دما، بررسی اثر مدت زمان تماس و مطالعات ایزوترم جذب بودند و به عنوان پارامترهای متغیر مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱- نمایی از آزمایشگاه و مراحل انجام کار

الف) بررسی اثر مقدار pH بر روی جذب

یکی از عوامل مهم در جذب فلزات سنگین pH می‌باشد. به همین منظور محلول استوک ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک‌های نیتراتی نیکل و روی در pH تنظیمی ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ تهیه شد. وزن نانوهای جاذب اکسید CNT، ۰/۰۲۵ گرم و حجم محلول ۲۵ سی‌سی، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تعادل ۲۴ ساعت اعمال گردید و سرعت سانتریفیوژ (شتاب ثقل) برابر با ۷۵۴/۶۵ g انجام شد و محلول رویی صاف شده میزان جذب فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی (*Contr AA 700*) اندازه‌گیری شد و pH بهینه جهت مطالعات ایزوترمی بدست آمد (تمامی مراحل آزمایش در سه تکرار انجام شد).

ب) بررسی اثر غلظت جاذب بر روی جذب

غلظت‌های مختلف جاذب برای کربن نانوتیوب ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی‌گرم بر لیتر اعمال گردید و سایر شرایط از جمله میزان محلول جذب شونده ۲۵ سی‌سی، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، پهاش طبیعی محلول و مدت زمان آزمایش ۲۴ ساعت اعمال شد.

پ) بررسی اثر دما بر میزان جذب

تمامی شرایط مشابه قبل و در زمان تعادل ۲۴ ساعت نمونه‌ها در انکوباتور با دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

ج) بررسی اثر مدت زمان تماس

در این مرحله تمامی شرایط آزمایش مشابه قبل (۰/۰۲۵ گرم جاذب، ۲۵ سی‌سی محلول، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد) و تنها مدت زمان تماس جاذب با محلول در سری زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۱۴۴۰ دقیقه اعمال گردید.

د) بررسی ایزوترم جذب

آزمایش‌های ایزوترم جذب فلزات سنگین در غلظت‌های مختلف شامل: غلظت محلول نیکل و روی شامل: ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و نسبت جاذب به محلول ۰/۰۲۵ گرم بر ۲۵ میلی‌لیتر، زمان تعادل ۲۴ ساعت، پهاش بهینه تنظیم و دمای آزمایش ۲۵ درجه سانتی‌گراد انتخاب گردید.

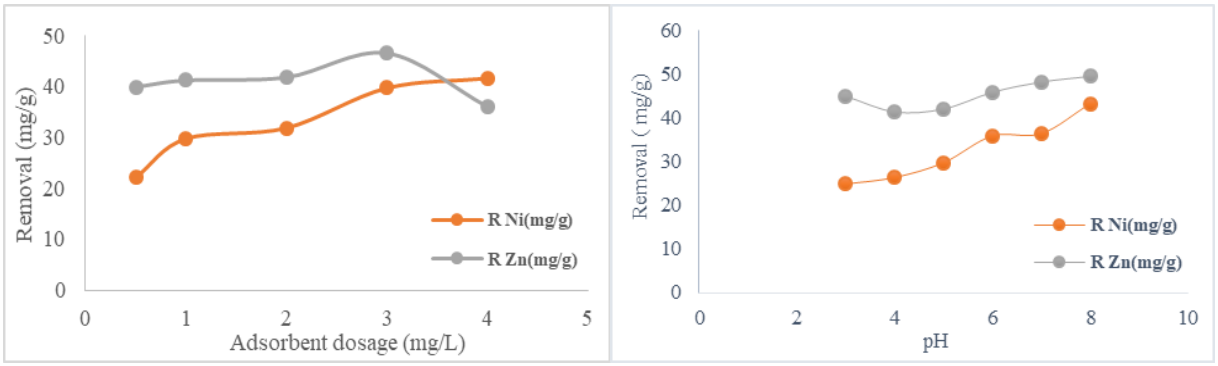
نتایج و بحث

الف) اثرpH

به منظور تعیین pH بهینه، طیف وسیعی از pH ۳ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در یون نیکل بالاترین میزان جذب pH توسط جاذب کربن نانوتیوب در پهاش ۸ برابر ۴۳/۲۵ میلی‌گرم بر گرم و در یون روی در پهاش ۸ برابر با ۴۹/۴۵ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نمودار آن‌ها در شکل ۲ آمده است.

ب) اثر غلظت جاذب بر روی جذب

نتایج نشان داد که اثر غلظت جاذب در یون نیکل بالاترین میزان جذب غلظت توسط جاذب کربن نانوتیوب در غلظت ۴ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۴۱/۵۵ میلی‌گرم بر گرم و در یون روی در غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۴۶/۴۹ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نمودار آن‌ها در شکل ۲ آمده است.



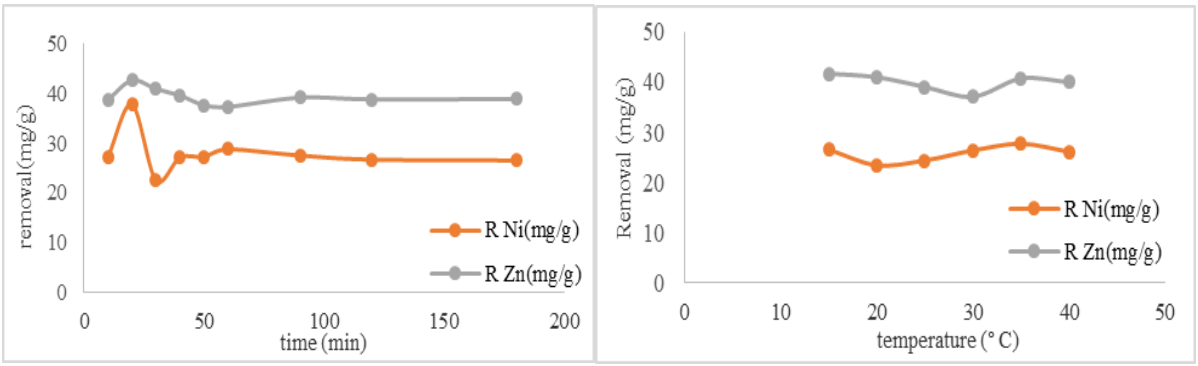
شکل۲- اثر pH و غلظت بر حذف نیکل و روی توسط جاذب کربن نانوتیوپ

پ) اثر دما بر میزان جذب

نتایج نشان داد بهینه‌های اثر دما در یون نیکل بالاترین میزان جذب دما توسط جاذب کربن نانوتیوب در دمای ۳۵ درجه برابر ۲۷/۷۳ میلی‌گرم بر گرم و در یون روی در دمای ۱۵ درجه برابر با ۴۱/۶۷ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نمودار آن‌ها در شکل ۳ زیر آمده است.

ج) اثر مدت زمان تماس

نتایج نشان دادند که بهینه مدت زمان در یون نیکل بالاترین میزان جذب مدت زمان تماس توسط جاذب کربن نانوتیوب در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۳۷/۷۶ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در زمان ۲۰ دقیقه برابر با ۴۲/۶۱ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. نمودار آن‌ها در شکل ۳ در زیر آمده است.



شکل ۳- اثر دما و زمان در حذف نیکل و روی با کربن نانوتیوپ

د) ایزوترم جذب

در این مرحله با اعمال شرایط بهینه (pH، دما، غلظت و زمان) ایزوترم‌های جذب انجام شد. زمان و پهاش محلول براساس زمان و پهاش بهینه تنظیم گردید و دمای آزمایش (همان دمای بهینه انتخابی از مرحله قبل) ۲۵ درجه سانتی گراد انتخاب گردید (شکل ۴). نتایج نشان داد ایزوترم جذب یون

نیکل و روی توسط جاذب- نانوکربن، به معادلات لانگ مویر و فروندلیچ برازش یافتند. در خصوص نیکل فقط معادله فروندلیچ قادر به توجیه فرآیند جذب بود که ثابت‌های آن در جدول ۱ ارایه شده است. با توجه به جدول۱ یون روی-جاذب نانوکربن، دو معاله خطی لانگمویر و فروندلیچ به دست آمد و با توجه به این معادلات، در معادله لانگمویر، سه پارامتر حداکثر جذب (Q_{max}) برابر با ۶۱/۳۴ میلی‌گرم بر گرم، میزان کمی قدرت پیوندهای مکان های جذب (k_l) برابر با ۸/۴۷ لیتر بر میلی‌گرم و ضریب همبستگی (R_2) برابر با ۰/۹۵ همچنین در معادله فروندلیچ پارامتر ضریب جذب (kf) برابر با۱/۰۱۷، شدت برهم کنش بین جاذب و جذب شونده (n) برابر با ۰/۴۲ و ضریب همبستگی (R_2) برابر با ۰/۹۸ درصد بودند.

جدول۱- یون روی- جاذب نانوکربن

معادله	R2	KL	g_{max}	k_f	n	حداکثرجذب از نقطه آخر ایزوترم
معادله لانگمویر	۰/۹۵	۸/۴۷	۶۱/۳۴	--------	--------	۵۴/۸۰
معادله فروندلیچ	۰/۹۸	--------	--------	۱/۰۱۷	۰/۴۲	۵۴/۸۰
معادله فروندلیچ	۰/۹۹	--------	--------	۰/۶۱۱۲	۰/۴۴۵۶	۱۸/۲۲



شکل۴- ایزوترم جذب یون روی و نیکل با جاذب نانوکربن

نتیجه گیری

در این پژوهش حذف یون‌های روی و نیکل از محلول آبی به وسیله کربن نانوتیوب شامل غلظت‌های؛ مختلف جاذب برای کربن نانوتیوب ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های انجام شده شامل چهار مرحله: بررسی اثر PH، بررسی اثر غلظت جاذب، بررسی اثر دما، بررسی اثر مدت زمان تماس به منظور تعیین شرایط بهینه بود. بیشترین میزان حذف یون نیکل در غلظت ۴ میلی‌گرم بر لیتر جاذب برابر ۴۱/۵۵ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در غلظت ۳ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۴۶/۴۹ میلی‌گرم بر گرم، جذب نیکل با نانوتیوب در پهاش ۸ برابر ۴۳/۲۵ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در پهاش ۸ برابر با ۴۹/۴۵ میلی‌گرم بر گرم، جذب نیکل در زمان ۲۰ دقیقه برابر ۳۷/۷۶ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در زمان ۲۰ دقیقه برابر با ۴۲/۶۱ میلی‌گرم بر گرم و جذب نیکل در دمای ۳۵ درجه برابر ۲۷/۷۳ میلی‌گرم بر گرم و یون روی در دمای ۱۵ درجه برابر با ۴۱/۶۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. ایزوترم‌های فروندلیچ در فلزات روی و نیکل روند جذب را بهتر توجیه کرد. با توجه به ایزوترم‌های جذب ظرفیت جاذب مذکور به ترتیب برای روی و نیکل ۵۴/۸ و ۱۸/۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب بدست آمد.

منابع

شاهی بندری، م.ح. ۱۳۹۱. کاربردهای نانوتکنولوژی در تصفیه آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب‌ها. فصلنامه انسان و محیط زیست، شماره ۲۱، تابستان ۹۱.

Lefebvre, DD., Edwards, CD. 2010. Decontaminating heavy metals using photosynthetic microbes In: Shah V, editor.Emerging Environmental Technologies. Vol 2. New York.

HaoYM, Man C., Hu, ZB. (2010). Effective Removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino - functionalized magnetic nanoparticles.J Hazard Mater. 184 (1-4): 392-9.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Adsorption Isotherms of zinc and nickel by carbon nanotube in an aqueous solution

Shahonvand*[1], H., Mahdavi[2], S., Zarabi[3], M., Amini[4], N.

[1]M. Sc. Student of water Resources, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

[2] Associate Prof. of Soil Science, Soil Science Department t, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

[3] Assistant Prof. of soil science, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

[4]Graduated M. Sc. Of Soil Science, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran

Abstract

The purpose of this study was the removal of zinc and nickel by carbon nanotube from aqueous solution. Effect of adsorbent concentration, PH, time and temperature for determine optimization condition investigated. Maximum nickel ion elimination in 4 mg/lit carbon nanotube equal to 41.55 mg/g and nickel in 3 mg/lit nanotube carbon equal to 46.49 mg/g. Maximum nickel ion removal by nanotube carbon in PH=8 was equal to 43.25 mg/g and in zinc ion in PH=8 equal to 49.452 mg/g. about time effect, in t=20 min maximum removal was equal to 37.76 mg/g and zinc ion in t=20 min was equal to 42.61 mg/g. in temperature effect, nickel removal in T=35° c equal to 27.73 mg/g and zinc ion in T=15° c equal to 41.67 mg/g. Adsorption isotherm correlation coefficients of nickel and zinc ion with carbon-nanotube in Freundlich model were R^2=0.9841 and R^2= 0.9944, respectively had the best fitness. Adsorption coefficient for nickel (kf) and interaction between adsorbate and adsorbent (n) were 0.611 and 0.44. For zinc ion the kf and n were 1.017, 0.42. The adsorption capacities after applying the optimal conditions, for zinc and nickel were 54.8, 18.2 mg/g, respectively which represented the more adsorption efficiency of zinc by carbon- nanotube carbon.

Keywords: removal, zinc, nickel, aqueous solution, carbon nanotube carbon.

*Corresponding author, Email: haidashahonvand@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

مطالعه همدمای جذب کادمیم توسط نانو اکسید تیتانیوم

ماهرخ شریف مند[۱]، ابراهیم سپهر[۲*]، مستانه قاسمی[۳]، رقیه حمزه‌نژاد[۴]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۴] دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی رفتار جذب کادمیم توسط نانو اکسیدهای تیتانیوم از محیط‌های آبی، آزمایشی با غلظت‌های اولیه کادمیم (صفر تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در سه سطح pH (۴، ۶ و ۷) و در دو قدرت یونی ۰/۱ و ۰/۰۳ مولار با محلول زمینه نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) انجام گرفت. میزان جذب کادمیم تحت تاثیر pH، قدرت یونی و نوع الکترولیت بود، به‌طوری‌که بیشترین مقدار جذب در pH ۷، قدرت یونی ۰/۰۳ و الکترولیت نیترات سدیم به‌دست آمد. در بین معادلات ایزوترمی، مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ در مقایسه با مدل تمکین برازش بهتری داشتند و بیشترین جذب تک لایه‌ای لانگ‌مویر در pH ۷ به میزان ۲۷۱۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم به‌دست آمد. با افزایش pH و کاهش قدرت یونی پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max}، K_F و A) و شدت جذب (K_L، 1/n و K_T) افزایش یافت. به‌طور کلی نتایج تحقیق نشان داد که نانو ذرات اکسید تیتانیوم می‌توانند به عنوان جاذب موثر و کارآمد برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی به کار روند.

کلمات کلیدی: ایزوترم جذب، قدرت یونی، غلظت اولیه، pH

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین در نتیجه توسعه سریع صنایع و تکنولوژی و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آنها در زنجیره غذایی تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامتی بشر شده است (Alvarez و Sanchez، ۲۰۰۷). منبع اصلی آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی، صنایع ذوب فلز، ضایعات شهری، زهکش‌های صنعتی، لجن فاضلاب، فعالیات پالایشی و پتروشیمیایی، استفاده از کودهای آلی و آفت کش‌های حاوی ترکیبات فلز عنوان شده است (Riley و همکاران ۱۹۹۲). در سال‌های اخیر کادمیم به عنوان سمی‌ترین فلز سنگین شناخته شده است. این فلز عنصری بالقوه خطرناک برای سلامت انسان است (Alvarez و همکاران، ۲۰۰۷). غلظت معمول این عنصر در خاک‌ها ۰/۰۱ تا ۲ میلی‌گرم در کیلوگرم و بیشترین غلظت مجاز کادمیم در آب‌های آشامیدنی طبق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی کمتر از ۰/۰۰۵ میلی‌گرم در لیتر است. این فلز در غلظت‌های بسیارکم نیز سمی بوده و موجب کم خونی، شکنندگی استخوان‌ها، درد کلیوی و دردهای عصبی و پراکنده در انسان به‌نام ایتای-ایتای می‌شود. سمیت کادمیم بیشتر به دلیل تمایل شدید آن به ایجاد پیوند با گروه تیول است که باعث تخریب پروتئین‌ها و کاهش جذب عناصر ضروری از طریق غشا می‌شود (Abia و Asuquo، ۲۰۰۶).

برای کنترل و حذف فلزات سنگین روش‌های متعددی وجود دارد مثل اکسیداسیون شیمیایی، رسوب، تبادل یونی و تعدادی روش‌های مثل اسمز معکوس، نانو فیلتر و جذب. تکنولوژی جذب به عنوان یکی از کاراترین روش برای تیمار مقادیر کم یون‌های فلزات سنگین در حجم زیاد آب استفاده می‌شود. جذب سطحی یکی از مهمترین فرایندهای شیمیای خاک است و نیروهای فیزیکی و شیمیایی هر دو در جذب سطحی شدن مواد حل شده از محلول دخالت دارند. نیروهای فیزیکی شامل نیروی واندروالس و کمپلکس‌های برون کره‌ای و مکانیسم‌های تبادل لیگاند، پیوند کوالانسی و هیدروژنی را در بر می‌گیرد (Morillo و همکاران، ۲۰۰۲). فرایند جذب سطحی علاوه بر pH تحت تاثیر قدرت یونی و ترکیب محلولی نیز قرار می‌گیرد (Jiang و همکاران، ۲۰۱۰). ظرفیت جذب اکثر مواد جاذب با تغییر pH محلول تغییرات قابل توجهی را نشان داده‌اندکه احتمالا دلالت بر درگیری یون هیدروژن در فرایند جذب دارد (Schiewer و Voleskey، ۱۹۹۵).

* ایمیل نویسنده مسئول: e.sepeher@urmia.ac.ir

اخیرا استفاده از نانو ذرات اکسیدهای فلزی مانند اکسید و هیدرواکسیدهای آهن، آلومینیوم، منگنز و تیتانیوم به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب‌ها و فاضلاب‌ها به دلیل سطح ویژ بالا و جذب بیشتر آلودگی، شکل کریستالی و واکنش پذیری بالا اهمیت ویژه‌ای یافته است. مهم‌ترین مزیت استفاده از نانو ذرات به عنوان ماده جاذب تولید آسان با هزینه کم، مقدار کم مورد استفاده، ظرفیت بالای جذب به دلیل سطح ویژ بالای آن‌هاست (Liu و همکاران، ۲۰۰۸). نانو ذرات تیتانیوم قادر به حذف مس و سرب از محلول‌های آبی بوده و معادلات جذب این یون‌های فلزی از معادلات لانگمویر و فروندلیچ به خوبی تبعیت می‌کند (Georgaka و همکاران، ۲۰۱۰). تحقیقات نشان می‌دهد که اکسیدهای آهن مثل گئوتیت و هماتیت به دلیل ناحیه سطحی بالا در رفع آلودگی عناصر سنگین از جمله مس می‌توانند موثر باشند و گئوتیت به دلیل ناحیه سطحی بالا بیشترین جذب مس را داشته و مدل لانگمویر نسبت به فروندلیچ بیشترین ضریب همبستگی را دارا می‌باشد.

این پژوهش با هدف تعیین کارایی نانو ذرات TiO_2 در جذب کادمیم از محلول‌های آبی و تاثیر pH، غلظت اولیه، نوع الکترولیت و قدرت یونی روی جذب کادمیم در محلول‌های آبی و در نهایت تعیین بهترین مدل‌های جذب انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در سال ۱۳۹۲ به‌صورت سیستم بسته با غلظت‌های اولیه کادمیم (صفر تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) در سه سطح pH (۴،۶ و ۷) و در دو قدرت یونی ۰/۱ و ۰/۰۳ مولار با محلول زمینه نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) بر روی نانو ذرات اکسید تیتانیوم انجام گرفت. نانو تیتانیوم (آناتاز) بکار رفته در این مطالعه بصورت پودر سفید رنگ می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. بدین منظور، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌کادمیم با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی‌های ۰/۱، ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) بر روی ۰/۱ گرم از نانو اکسیدهای تیتانیوم ریخته و پس از تنظیم pH محلول بر روی ۴، ۶ و ۷ به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. نمونه‌ها از صافی عبور داده شدند و مقدار کادمیم باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AA-6300) اندازه‌گیری شد. سپس نتایج بر روی معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با نرم افزار Sigmaplot-10 برازش داده شد:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
$$q_e = (K_L C_e q_{max})/ (1+ K_L C_e)$$
$$q_e = A + K_T \ln C_e$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)، q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، K_L ضریب لانگمویر و نشان دهنده قدرت اتصال جذب شونه به ماده جاذب، q_{max} حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (میلی‌گرم در کیلوگرم)، K_F و n ضرایب رابطه فروندلیچ (به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب)، K_T و A ضرایب رابطه تمکین (به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله) هستند (Kaewsarn، 1999).

جدول۱- مشخصات نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم

نانو ذره	قطر نانو ذره (nm)	سطح ویژه ($m^2\ g^{-1}$)
TiO2	۱۰	۱۵۰

نتایج و بحث

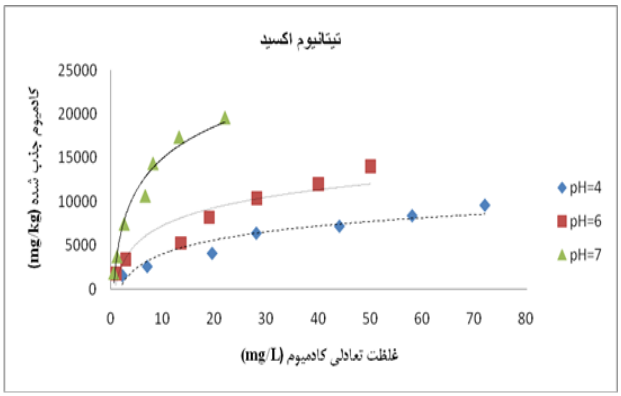
اثر غلظت اولیه بر مقدار جذب و کارایی حذف جاذب

با افزایش غلظت کادمیم از مقدار ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر میزان کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در هر سه سطح pH افزایش یافت، به‌طوری‌که در pH ۴ مقدار کادمیم جذب شده از ۱۵۵۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و در pH ۶ از ۱۷۹۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۱۴۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و در pH ۷ مقدار کادمیم جذب شده از ۱۸۶۶ میلی‌گرم در کیلوگرم به ۱۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم افزایش یافت. بیشترین میزان جذب کادمیم در هر ۳ سطح pH در غلظت اولیه ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد و حداکثر جذب کادمیم به میزان ۱۹۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم در pH ۷ حاصل شد. نتایج مشابهی توسط Mataka و همکاران (۲۰۱۰) گزارش شد. افزایش غلظت اولیه یون‌های کادمیم به دلیل افزایش تعداد مول‌های اولیه کادمیم نسبت به سطح ویژه قابل دسترس سبب افزایش جذب می‌شود (Mataka و

همکاران، ۲۰۱۰). Adekola و Salam (۲۰۰۵) با بررسی کارایی گئوتایت در حذف فلزات سرب و کادمیم از محلول گزارش کردند که با افزایش یون‌های سرب و کادمیم مقدار درصد جذب و کارایی حذف کاهش می‌یابد.

اثر pH بر میزان جذب

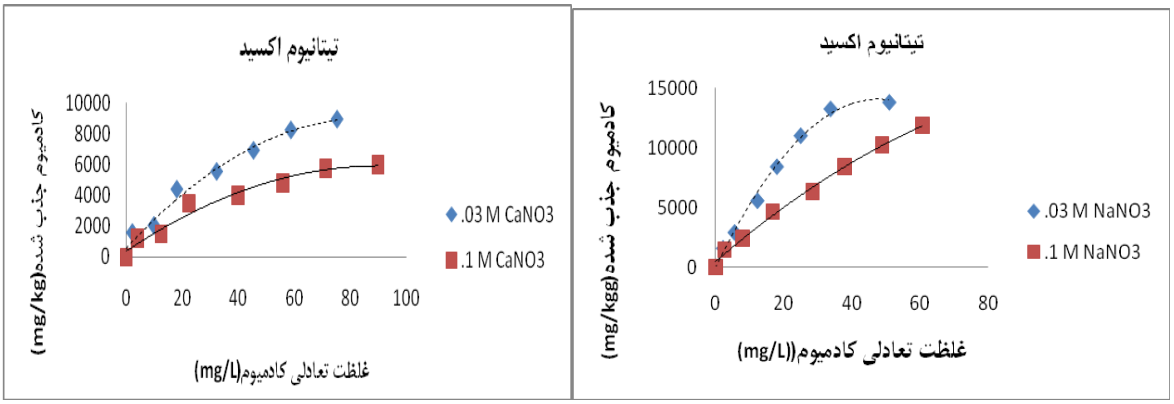
pH یکی از مهم‌ترین فاکتورهای موثر در جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌های آلی از محیط‌های آلی است که نقش اساسی در تعیین غلظت گونه کاتیون موجود در محلول دارد. نتایج حاصل از اثرات pH روی مقدار جذب کادمیم توسط نانو اکسید در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد که جذب کادمیم بر روی اکسیدهای تیتانیوم به شدت تابع pH محلول بود و جذب یون‌های کادمیم با افزایش pH افزایش یافت، به طوری که حداکثر مقدار جذب در pH ۷ مشاهده شد. با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن در محلول کاهش می‌یابد و پروتون از گروهای فعال سطحی مواد آلی و گروهای انولی موجود در سطح جاذب آزاد و در نتیجه غلظت یون‌های دارای بار منفی مثل یون‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد (Kannan و Veemaraj، ۲۰۱۰). اثر pH محلول بر جذب بر اساس بار سطح جاذب توصیف می‌شود در pH های پایین اکسیدهای آبدار (MOH) سطح به طور کامل توسط یون‌های هیدروژن پوشش داده می‌شوند ولی در pH های بالا یون‌های هیدروکسیل با اکسیدهای آبدار واکنش می‌دهند و اکسیدهای دپروتونه تولید می‌کنند (Inan و همکاران، ۲۰۱۰).



شکل۱- مقدار کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در سطح مختلف pH (۴، ۶، ۷)

اثر قدرت یونی و نوع الکترولیت بر مقدار جذب

نتایج حاصل از بررسی اثر نوع الکترولیت و قدرت یونی روی مقدار جذب کادمیم توسط نانو ذره تیتانیوم اکسید در دو الکترولیت نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) در دو قدرت یونی ۰/۰۳ و ۰/۱ مولار در شکل ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار میزان جذب کادمیم در هر دو الکترولیت $NaNO_3$ و $CaNO_3$ کاهش یافت. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برازش بهتری یافتند و حداکثر جذب تک‌لایه‌ای (q_{max}) در الکترولیت $NaNO_3$، از ۲۱۱۲۶ به ۱۹۴۲۱ میلی‌گرم در کیلوگرم و در الکترولیت $CaNO_3$، از ۱۴۶۲۵ به ۸۹۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت (جدول ۱). از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگ‌مویر، K_L است. مقادیر K_L بر روی نانو اکسید تیتانیوم در هر دو الکترولیت با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار کاهش پیدا کرد. ضرایب مدل فروندلیچ و تمکین نیز با افزایش قدرت یونی در هر دو الکترولیت کاهش پیدا کردند. Krishna و Anirudhan (۲۰۰۳) بیان کردند که در قدرت‌های یونی بالا یون سدیم با کادمیم بر سر مکان‌های جذبی رقابت کرده و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۲- مقدار کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید تیتانیوم در الکترولیت‌های $CaNO_3$ و $NaNO_3$ با قدرت یونی ۰/۰۳ و ۰/۱ مولار

جدول ۲- ثابت‌های ایزوترمی، ایزوترم لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب کادمیم توسط نانو اکسید تیتانیوم

معادلات جذب	پارامترای معادلات	IS=0.1 M		IS=0.03 M	
		$NaNO_3$	$CaNO_3$	$NaNO_3$	$CaNO_3$
لانگمویر	q_{max} (mg Kg^{-1})	۲۱۱۲۶	۱۴۶۲۵	۱۹۴۲۱	۸۹۳۵
	K_L (L mg^{-1})	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲
	R^2	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۷
فروندلیچ	1/n	۰/۶۲	۰/۵۷	۰/۷۳	۰/۵۴
	K_F ($mg_{1-1/n}$ kg^{-1} $L_{1/n}$)	۱۳۱۵	۷۵۲	۵۷۴	۵۴۰
	R^2	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۷
تمکین	A(mg Kg^{-1})	۱۲۷۰	۷۰۰	۵۶۲	۵۰۰
	K_T	۲۷۸۲	۱۵۹۶	۲۱۳۲	۱۰۴۵
	R^2	۰/۷۱	۰/۷۵	۰/۶۷	۰/۷۰

نتیجه‌گیری

نانوذرات اکسید تیتانیوم کارایی بالایی در جذب کادمیم از محلول‌های آبی داشت و جذب سطحی کادمیم تابع pH، قدرت یونی و الکترولیت بود و با افزایش غلظت اولیه کادمیم، pH و کاهش قدرت یونی ظرفیت جذب کادمیم از محلول افزایش یافت، لذا در تصفیه آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند کاهش قدرت یونی محلول و یا افزایش pH می‌تواند برکارایی تصفیه بیفزاید. ترتیب برازش داده ها با مدل‌های ایزوترمی بصورت لانگ‌مویر> فروندلیچ> تمکین بود و با افزایش pH و کاهش قدرت یونی پارامترهای جذب (q_{max}، 1/n و A) و شدت جذب (K_L، K_F و K_T) افزایش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که pH و قدرت یونی از پارامترهای مهم در فرایند جذب سطحی می‌باشند.

منابع

Alvarez, E., Garcia, A. and Li, M. 2007. Removal of cadmium from aqueous solution by polygorokite. Journal of Hazardous Material, 147, 594-600.

Asuquo, E.D. and Abia, A.A. 2006. Lead (II) and nickel (II) adsorption Kinetics from aqueous solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbent, African journal of biotechnology, 5, 1475- 1482.

Jiang, L., Xu, R. and Li, S. 2010. Effect of strength and mechanism of Cu adsorption by goethite and Al2O3. Journal of Soil Research, 55, 5547-5552.

Kaewsarn, Y.Q. 1999. A model for pH dependent equilibrium of heavy metal bio sorption. Journal of chemical and engineering, 16(6), 753-757.

Kannan, N. and Veemaraj, T. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption onto activated carbon from heave brasililiensis bark. Global NEST journal. 2(12), 197-205.

Krishna, K.A. and Anirudhan, T.S. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steamactived sulphureted carbon prepared from sugar-care bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. Water SA, 29, 147-156.

Liu, Q.Y., zhang, J., Xiang, R., Williams, L., Talley, J.W. and Neal, C.R. 2008. Influence of ionic strength, electrolyte type and NOM on As (V) adsorption onto TiO2. Journal of environmental science and Health, 43, 430-436.

Mataka, L.M., Sajidu, S.M.I., Masamba, W.R.L. and Mwatseteza, J.F. 2010. Cadmium sorption by Maringa stenopetala and Maringa oleifera seed powders: batch, time, temperature, pH and adsorption isotherm studies. International journal of water resources and environmental engineering, 2(3), 50-59.

Riley, J.M., Zachara, R.J. and Wobber, D.E. 1992. Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminated mixtures. Subsurface Science research, 4, 473-476.

Salam, N. and Adekola, F.A. 2005. The influence of the pH and adsorbent concentration on adsorption of Pb and Zn on natural goethite. African journal of science and technology (AJST) Science and engineering, 6(2), 55-66.

Sanchez, A.G. and Alvarez, F. 2007. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. Clay Minerals, 34, 469-477.

Volesky, B. and Schiewer, R. 1995. Bio sorption of heavy metals. Progress of biotechnology, 11, 235-250.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigating isothermal adsorption of Cadmium by nano titanium oxide

Sharifmand[1], M., Sepehr[*2], E., Ghasemi[3], M., Hamzenejad[4], R.

[1] Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[3] M. Sc. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[4] Ph.D. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran

Abstract

In order to study the equilibrium of cadmium (Cd) adsorption by nano titanium oxide from aqueous solutions, an experiment carried out with initial concentrations of Cd^{2+} (0-120 $mg.L^{-1}$) at three pH (4, 6 and 7) and two ionic strength (0.1 and 0.03 M) with sodium nitrate ($NaNO_3$) and calcium nitrate ($CaNO_3$) as a background solution. Ionic strength, pH and background solution significantly affected Cd adsorption and the highest adsorption capacity was obtained at pH 7 and ionic strengths of 0.03M $NaNO_3$. The adsorption data were well fitted with Langmuir and Freundlich models compared to Temkin model, and Langmuir maximum adsorption (q_{max}) were obtained 271155 $mg.kg^{-1}$ at 7 pH. Sorption capacity factors ($q_{max,}$ K_F and A) and sorption energy factors (K_L، 1/n and K_T) increased with increasing pH and decreasing the ionic strength. Finally, results of this study showed that titanium oxide nanoparticles can be used as effective and useful absorbent for Cd^{2+} removal from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption isotherm, ionic strength, initial concentration, pH

[*] Corresponding author, Email: e.sepeher@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

جذب رقابتی کادمیم و روی از محلول‌های آبی با استفاده از نانو اکسید آهن

ماهرخ شریف مند[۱]، ابراهیم سپهر[۲*]، مستانه قاسمی[۳]، مرضیه پیری[۴]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۴] دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

آلودگی اکوسیستم‌های آبی با فلزات سنگین از جمله کادمیم و روی یکی از خطرات زیست محیطی می‌باشد که سلامت انسان و آبزیان را تهدید می‌کند. در این پژوهش از نانو ذرات اکسید آهن برای حذف کادمیم و روی با غلظت اولیه صفر تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. آزمایش ناپیوسته جذب به منظور ارزیابی تأثیر pH (۴، ۶ و ۷)، قدرت یونی (۰/۱ و ۰/۰۳ مولار) و نوع الکترولیت (نیترات سدیم و نیترات کلسیم) بر مقدار جذب کادمیم و روی به وسیله نانو ذرات اکسید آهن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد جذب روی و کادمیم با افزایش pH، غلظت اولیه و با کاهش قدرت یونی افزایش یافت، جذب فلزات در حضور نیترات سدیم بیش از نیترات کلسیم بود. در یک سیستم دوتایی فلز، مطالعات رقابتی نشان داد حداکثر ظرفیت جذب کادمیم (q_{max}) در حضور روی از ۲۱۲۵۰ به ۱۶۰۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۲۲٪) کاهش یافت اما میزان جذب روی در حضور کادمیم ۱۱٪ کاهش یافت. به‌طور کلی، نانو اکسید آهن می‌تواند به عنوان یک جاذب برای حذف کادمیم و روی از سیستم آلودگی همزمان این دو عنصر مناسب باشد.

کلمات کلیدی: جذب رقابتی، قدرت یونی، غلظت اولیه، pH

مقدمه

روی در مقادیر کمتر به عنوان یکی از عنصر غذایی ضروری برای انسان و موجودات زنده می‌باشد ولی در غلظت‌های زیاد یک فلز سنگین است (Caliskan و همکاران، ۲۰۱۱). سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت قابل قبول روی در آب آشامیدنی را ۳ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده است (World Health Organization، ۲۰۱۱). این فلز در گیاه باعث کاهش رشد و عملکرد، اختلال در جذب فسفر، منگنز، منیزیم و آهن و تخریب کلروپلاست (ایجاد کلروز از طریق کاهش در سنتز کلروفیل) شده و اثرات مسمومیت آن در انسان تب، تهوع، استفراغ و اسهال، توقف در جذب مس و آهن و در نهایت کم خونی شدید و مرگ می‌شود (Veli و Alyuz، ۲۰۰۴).

در سال‌های اخیر کادمیم به عنوان سمی‌ترین فلز سنگین شناخته شده است. این فلز عنصری بالقوه خطرناک برای سلامت انسان است. این فلز در غلظت‌های بسیارکم نیز سمی بوده و موجب کم خونی، شکنندگی استخوان‌ها، درد کلیوی و دردهای عصبی و پراکنده در انسان به‌نام ایتای-ایتای می‌شود. سمیت کادمیم بیشتر به دلیل تمایل شدید آن به ایجاد پیوند با گروه تیول است که باعث تخریب پروتئین‌ها و کاهش جذب عناصر ضروری از طریق غشا می‌شود (Abia و Asuquo، ۲۰۰۶).

امروزه تکنولوژی‌های مختلفی از جمله اکسیداسیون شیمیایی، رسوب، تبادل یونی، اسمز معکوس، نانو فیلتر و جذب برای کنترل و حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. روش جذب، به ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، کارایی بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (Chiban و همکاران، ۲۰۱۱). اخیرا استفاده از نانو ذرات اکسیدهای فلزی مانند اکسید و هیدرواکسیدهای آهن، آلومینیوم، منگنز و تیتانیوم به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب‌ها و فاضلاب‌ها به دلیل سطح ویژ بالا و جذب بیشتر آلودگی، شکل کریستالی و واکنش پذیری بالا اهمیت ویژه‌ای یافته است. اکسیدهای آهن و آلومینیوم مانند گئوتیت، هماتیت و گیبسایت ترکیب‌های مهم خاک‌های اسیدی در مناطق حاره‌ای و نیمه حاره‌ای هستند که می‌توان از آن‌ها به عنوان جاذب فلزات سنگین استفاده نمود که در میان آن‌ها تشکیل کمپلکس‌های درون کره‌ای با تغییر قدرت یونی تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد در حالی که تشکیل کمپلکس‌های برون کره‌ای بطور اعظم از تغییر قدرت یونی به‌دلیل جذب رقابتی با یون-

* ایمیل نویسنده مسئول: e.sepeher@urmia.ac.ir

های مخالف متاثر است (Liu و همکاران، ۲۰۰۸). مهم‌ترین مزیت استفاده از نانو ذرات به عنوان ماده جاذب: ۱)تولید آسان با هزینه کم ۲)مقدار کم مورد استفاده ۳) سطح ویژه بالا و در نتیجه ظرفیت بالای جذب است (Liu و همکاران، ۲۰۰۸).

فرایند جذب سطحی با فاکتورهای مختلفی از جمله pH ، غلظت اولیه، قدرت یونی و ترکیب محلولی تحت تأثیر قرار می‌گیرد (Jiang و همکاران، ۲۰۱۰). در بررسی جذب کادمیم به وسیله کربن فعال به دست آمده از کائوچو مشاهده شد که با افزایش pH از ۲ به ۱۰ میزان جذب افزایش می‌یابد (Kannan و Veemaraj، ۲۰۱۰). شیرزاده و سپهر (۱۳۹۰)، در بررسی جذب کادمیم برروی نانو اکسید تیتانیوم و آلومینیم کاهش میزان جذب کادمیم با افزایش قدرت یونی را گزارش کردند. تفاوت عمده بین محلول تک و دو عنصری در سرعت حذف یون‌های فلزی وجود دارد که ناشی از وجود یون‌های رقیب در محلول ترکیبی است. نتایج پژوهشگران در بررسی جذب رقابتی فلزات آلاینده نشان داد ظرفیت جذب در سیستم دو عنصری نسبت به تک عنصری کاهش می‌یابد. هدف این پژوهش بررسی تأثیر pH، غلظت اولیه، نوع الکترولیت و قدرت یونی بر میزان جذب کادمیم و روی در محلول-های آبی توسط ذرات نانو اکسید آهن به عنوان یک جاذب و همچنین بررسی جذب رقابتی یون‌های کادمیم و روی به وسیله ذرات نانو اکسید آهن می-باشد.

مواد و روش‌ها

آزمایش جذب در سیستم بسته در غلظت‌های مختلف کادمیم و روی (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) و سه سطح pH (۴، ۶ و ۷) و در دو الکترولیت نیترات سدیم ($NaNO_3$) و نیترات کلسیم ($CaNO_3$) در دو قدرت یونی (۰،۱ و ۰،۰۳ مولار) روی ۰/۰۱گرم نانو ذرات اکسید آهن انجام گرفت. در واقع بر ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱ گرم جاذب اضافه گردید. در سیستم تک عنصری برای بررسی تأثیر pH، قدرت یونی و نوع الکترولیت نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد در ادامه از صافی عبور داده شدند و مقدار کادمیوم و روی باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AA-6300) اندازه‌گیری شد. در سیستم دوعنصری برای بررسی جذب رقابتی کادمیم و روی در محلول زمینه با غلظت‌های ۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هر یک از فلزات انجام شد.

مقدار روی و کادمیم جذب شده، از تفاوت غلظت فلز در محلول های اولیه و تعادلی محاسبه گردید. ویژگی‌های جذب با مدل‌های همدمای جذب لانگمویر (۱)، فروندلیچ (۲) و تمکین (۳) با استفاده از نرم افزار Sigmaplot-10 مورد بررسی قرار گرفت:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۱)$$

$$q_e = (K_L C_e q_{max})/(1+K_L C_e) \quad (۲)$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (۳)$$

Ce: غلظت تعادلی جذب شونده (میلی‌گرم بر لیتر)، qe وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، K_L ضریب لانگمویر و نشان دهنده قدرت اتصال جذب شونه به ماده جاذب، q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای (میلی‌گرم در کیلوگرم)، K_F و n ضرایب رابطه فروندلیچ (به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب)، K_T و A ضرایب رابطه تمکین (به ترتیب شیب و عرض از مبدا معادله) هستند.

نتایج و بحث

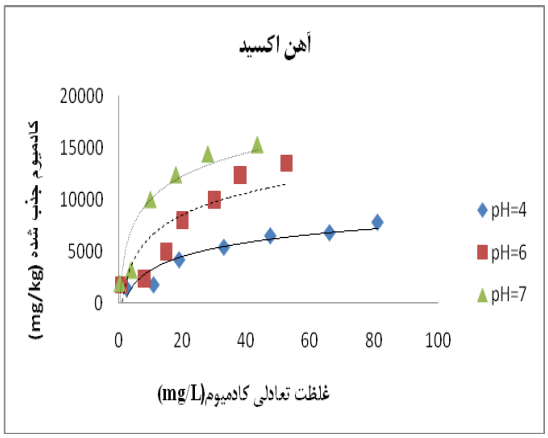
اثر غلظت اولیه و pH بر مقدار جذب

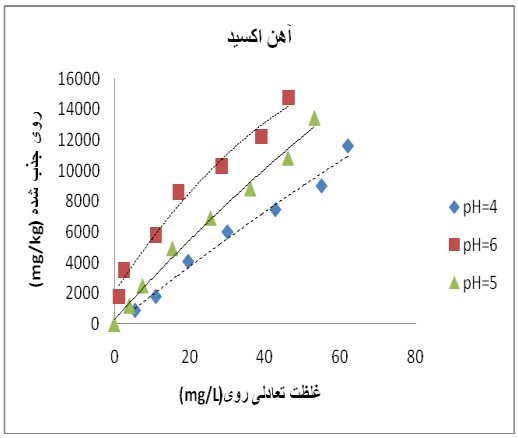
نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه کادمیم و روی از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر میزان جذب توسط نانو ذرات اکسید آهن افزایش یافت (جدول ۱). به‌طوری‌که میزان جذب کادمیم و روی در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۱۹۰۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۱۷۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد و در غلظت ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب کادمیم و روی به ترتیب ۱۹۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۱۴۷۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد (جدول ۱). Bahrami و همکاران (۲۰۱۲) با افزایش غلظت اولیه کادمیم افزایش در میزان جذب این فلز توسط اکسیدآهن را مشاهده کردند، افزایش جذب کادمیم با افزایش غلظت می‌تواند به دلیل افزایش تعداد مول‌های اولیه کادمیم نسبت به سطح ویژه قابل دسترس باشد.

جدول ۱- میزان جذب کادمیم و روی به وسیله نانواکسید آهن در pH ۷

غلظت اولیه کادمیم و روی ($mg\ L^{-1}$)	کادمیم		روی	
	غلظت باقی مانده در محلول ($mg\ L^{-1}$)	میزان جذب کادمیم($mg\ kg^{-1}$)	غلظت باقی مانده در محلول ($mg\ L^{-1}$)	میزان جذب کادمیم($mg\ kg^{-1}$)
۰	0	0	0	0
۱۰	0/4	1908	1/1	1700
۲۰	4	3200	2/5	3500
۴۰	10/5	6100	11	5800
۶۰	13	9400	17	8600
۸۰	18	12400	28/5	10300
۱۰۰	21	15800	39	12200
120	25	19000	46/2	14760

جذب کادمیم و روی به وسیله نانواکسید آهن به شدت تابع pH محلول است و میزان جذب جذب با افزایش pH افزایش می‌یابد (شکل ۱). به طوری که حداکثر مقدار جذب فلزات به وسیله نانوجاذب مورد مطالعه در pH ۷ مشاهده شد (شکل ۱). کاهش جذب در pH های پایین به علت غلظت و تحرک بالای یون‌های هیدروژن در محلول است که به طور عمده بیشتر از یون‌های فلزی موجود در سطح جاذب جذب شده‌اند. با افزایش pH غلظت یون‌های هیدروژن کاهش می یابد و یون‌های هیدروژن کمتری برای رقابت با یون‌های فلزی برای جذب در سایت‌های فعال جاذب وجود دارد (Perez و Marin و همکاران، ۲۰۰۷).





شکل۱. مقدار کادمیم و روی جذب شده توسط نانو اکسید آهن در سطوح مختلف pH (۴، ۶، ۷)

اثر قدرت یونی و نوع الکترولیت بر مقدار جذب

با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار میزان جذب کادمیوم و روی در هر دو الکترولیت $NaNO_3$ و $CaNO_3$ کاهش پیدا کرد. در الکترولیت $NaNO_3$ با افزایش قدرت یونی، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) کادمیم توسط نانو اکسیدآهن از ۱۶۰۱۵ به ۱۲۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم و حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) روی توسط نانو اکسیدآهن از ۱۱۱۸۹ به ۱۰۱۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت (جدول ۲). درحضور الکترولیت $CaNO_3$ با افزایش قدرت یونی، حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) یون‌های کادمیم توسط نانو اکسیدآهن از ۱۰۹۸۷ به ۷۱۶۳ میلی‌گرم در کیلوگرم و حداکثر ظرفیت

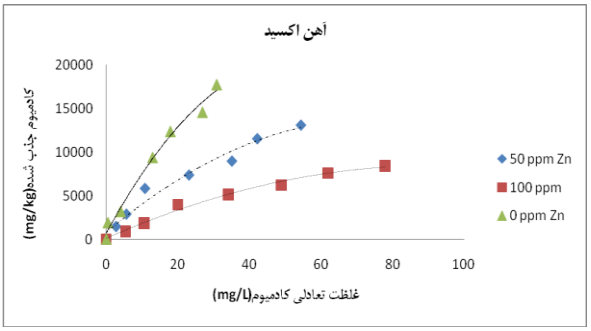
جذب (q_{max}) یون‌های روی توسط نانو اکسیدآهن از ۱۰۰۰۰ به ۹۶۰۵ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش پیدا کرد (جدول ۲). با توجه به نتایج میزان جذب کادمیوم و روی در حضور الکترولیت NaNO3 بیشتر است که نشان دهنده رقابت کمتر سدیم با کادمیم در مکان‌های جذب کننده نانو ذرات می‌باشد در حالی که به نظر می‌رسد کلسیم رقابت بیشتری با کادمیم و روی دارد. Krishna و همکاران (۲۰۰۳) نیز بیان کردند که در قدرت‌های یونی بالا یون‌های دیگر با کادمیوم بر سر مکان‌های جذبی رقابت کرده و در نتیجه مقدار جذب کاهش می‌یابد. مقدار انرژی جذب لانگمویر K_L هر دو یون کادمیم و روی بر روی نانو اکسید آهن در هر دو الکترولیت با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ مولار کاهش پیدا کرد. ضرایب مدل فروندلیچ و تمکین نیز با افزایش قدرت یونی در هر دو الکترولیت کاهش پیدا کردند. مدل لانگمویر با داشتن R^2 بالاتر برازش بهتری بر داده‌های جذب کادمیم و روی به وسیله نانو اکسید آهن نشان داد (جدول ۲).

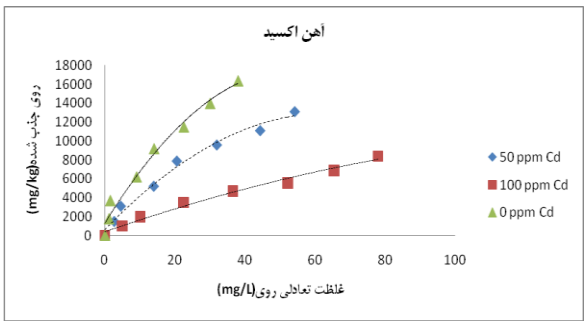
جدول ۲- تأثیر قدرت یونی و نوع الکترولیت بر پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

روی				کادمیم					
IS=0/1M		IS=0/03M		IS=0/1M		IS=0/03M		پارامترهای	معادلات
CaNO3	NaNO3	CaNO3	NaNO3	CaNO3	NaNO3	CaNO3	NaNO3	معادلات	جذب
9605	10150	10000	11189	7163	12000	10987	16015	q_{max} (mg kg^{-1})	
0/01	0/02	0/02	0/03	0/01	0/02	0/01	0/03	K_L (L mg^{-1})	لانگمویر
0/99	0/96	0/97	0/98	0/97	0/95	0/99	0/99	R^2	
0/67	0/49	0/64	0/49	0/59	0/7	0/59	0/54	1/n	
222	507	452	1030	285	431	483	1177	K_F ($mg^{1-1/n}$ kg^{-1} $L^{1/n}$)	فروندلیچ
0/99	0/55	0/98	0/99	0/98	0/98	0/98	0/97	R^2	
200	450	430	950	252	410	500	1100	A(mg kg^{-1})	
791	1302	1316	1512	720	1564	1154	2026	K_T	تمکین
0/60	0/72	0/61	0/83	0/65	0/57	0/67	0/76	R^2	

جذب رقابتی یون‌های کادمیوم و روی

نتایج حاصل از بررسی جذب رقابتی یون‌های کادمیم و روی در سیستم دو عنصری نشان داد افزایش غلظت ۰ تا ۱۰۰ هر یک از فلز مورد مطالعه باعث کاهش جذب دیگری می‌شود (شکل ۲). نتایج پژوهشگران نشان می‌دهد جذب در محلول‌های چند عنصری بسیار پیچیده است (Liu و همکاران، ۲۰۰۸). فعل و انفعالات میان محلول و سطح جاذب، در محلول‌های چند عنصری شدید بوده و به دلیل رقابت شدید بازده جذب کاهش می‌یابد (Mohan و Chander، ۲۰۰۶).





شکل ۲- مقدار روی و کادمیم جذب شده توسط نانو اکسید آهن در محلول زمینه کادمیم و روی (۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)

نتایج برازش داده های جذب رقابتی کادمیم و روی نشان داد با افزایش غلظت روی در محلول زمینه از ۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) یون‌های کادمیم توسط نانو اکسیدآهن از ۲۱۲۵۰ به ۱۶۰۷۶ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت، همچنین با افزایش کادمیم در محلول زمینه از ۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) یون‌های روی توسط نانو اکسید آهن از ۲۱۵۲۲ به ۱۹۰۲۱ میلی‌گرم در کیلوگرم کاهش یافت. مقادیر K_L از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگ مویر، روی نانو اکسید آهن برای جذب کادمیم و روی با افزایش غلظت محلول زمینه از ۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش پیدا کرد، به طوری که در نانو اکسید آهن برای جذب کادمیوم از ۰،۰۲ به ۰،۰۱ لیتر در میلی‌گرم و برای جذب روی از ۰،۰۲ به ۰،۰۱ لیتر بر میلی‌گرم کاهش پیدا کرد. ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n در مورد نانواکسید آهن با افزایش غلظت محلول زمینه از ۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم و روی کاهش یافت. به طوری که ضریب K_F در نانو اکسید آهن برای جذب کادمیوم از ۱۰۵۶ به ۴۴۳ میلی‌گرم در لیتر، و برای جذب روی از ۱۱۱۵ به ۹۵۰ کاهش یافت. ضرایب معادله تمکین K_T و A در نانو اکسید آهن برای جذب روی و کادمیوم با افزایش غلظت کادمیوم و روی در محلول زمینه کاهش یافت.

Inglezakis و همکاران (۲۰۰۵) بیان کردند که سری گزینش پذیری فلزات سنگین مختلف به عوامل فیزیکوشیمیایی و استریوشیمیایی (شیمی آرایش فضایی اتم‌ها) مانند شعاع آبپوشی، آنتالپی آبپوشی و فضای مورد نیاز آن‌ها در میکروپورهای سطحی که روی آن جذب صورت می‌گیرد بستگی دارد. شعاع آبپوشی Zn^{2+} برابر با ۴۳ نانومتر و برای Cd^{2+} برابر با ۴۲/۶ نانومتر است این نشان می‌دهد که توانایی پخشیدگی Cd^{2+} بر روی سطح نانو ذرات بیشتر است ولی همان طور که از نتایج این بررسی به دست آمد جذب Zn^{2+} بر روی نانو ذرات در جذب رقابتی بیشتر از Cd^{2+} است که احتمالا به دلیل این است که Zn^{2+} در محدوده pH کمتری با گروهای هیدروکسیل تشکیل رسوب می‌دهد. در بررسی جذب رقابتی نیکل و کروم بر روی نانواکسید آهن مشاهده شد که در سیستم های دوگانه عنصری میزان جذب هر یک از فلزات کاهش می یابد (Seco و همکاران، ۱۹۹۷).

نتیجه‌گیری

جذب هر دو عنصر کادمیم و روی توسط نانو اکسید آهن به غلظت اولیه، قدرت یونی و pH محلول بستگی داشت. pH محلول و غلظت اولیه کادمیم و روی بر میزان جذب اثر فزاینده گذاشت، به‌طوری که حداکثر مقدار جذب در pH ۷ و غلظت اولیه ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. درحالی‌که با افزایش قدرت یونی میزان جذب در هر دو الکترولیت به‌طور معنی‌داری کاهش پیدا کرد، که این بیانگر جذب برون کره‌ای روی و کادمیم توسط نانو ذرات اکسید آهن می‌باشد. در جذب رقابتی یون‌های کادمیم و روی، پارامترهای جذب (q_{max}، 1/n و A) و شدت جذب (K_L، K_F و K_T) روی بیشتر از کادمیم به دست آمد. حداکثر جذب کادمیم در حضور روی ۲۲٪ کاهش نشان داد اما میزان جذب روی در حضور کادمیم ۱۱٪ کاهش یافت، لذا در محدوده pH بررسی شده و شرایط رقابتی جذب یون‌های روی بر نانو ذرات آهن بیشتر از جذب کادمیم است.

منابع

شیرزاده، م.، سپهر، ا. ۱۳۹۰. بررسی رفتار جذب کادمیوم بر روی نانو اکسیدهای آلومینیم و تیتانیوم. پایان نامه کارشناسی ارشد، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه ارومیه، دانشکده کشاورزی.

Asuquo, E.D. and Abia, A.A. 2006. Lead (II) and nickel (II) adsorption Kinetics from aqueous solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbent, African journal of biotechnology, 5, 1475- 1482.

Bahrami, M., Boroomandnasab, S., Kashkuli, H.A., Farrokhian Firoozi, A. and Babaei, A.A. 2012. Removal of Cd (II) From Aqueous Solution Using Modified Fe_3O_4 Nanoparticles. Report and Opinion, 4(5), 31-40.

Caliskan, N., Kul, A.R., Alkan, S., Sougut, E.G. and Alacabey, I. 2011. Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 19, 27-36.

Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G. and Sinan. F. 2011. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 4(5), 91-102.

Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D. and Grigoropoulou, H.P. 2005. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals. Separation and Purification Technology, 46(3), 202 – 207.

Jiang, L., Xu, R. and Li, S. 2010. Effect of strength and mechanism of Cu adsorption by goethite and Al2O3. Journal of Soil Research, 55, 5547-5552.

Kannan, N. and Veemaraj, T. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption onto activated carbon from heave brasililiensis bark. Global NEST journal. 2(12), 197-205.

Krishna, K.A. and Anirudhan, T.S. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steamactived sulphureted carbon prepared from sugar-care bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. Water SA, 29, 147-156.

Liu, Q.Y., zhang, J., Xiang, R., Williams, L., Talley, J.W. and Neal, C.R. 2008. Influence of ionic strength, electrolyte type and NOM on As (V) adsorption onto TiO2. Journal of environmental science and Health, 43, 430-436.

Marín, A.B., Meseguer, V., Zapata, J.F., Ortuño, M., Aguilar, J., Sáez S. and Lloréns, M. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal of Hazardous Materials, 139, 122-131.

Mohan, D., and Chander, S. 2006. Single, bindary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. Journal of colloid and interface science, 299, 76-87.

Seco, A., Marzal, P. and Gabaldon, C. 1997. Adsorption of heavy metals from aqueous solution onto activated carbon in single Cu and Ni system and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. Chem. Technol. Bioethanol, 23-30.

Veli, S. and Alyuz, B. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazard Mater. 149, 226-233.

World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed.; WHO: Geneva, Switzerland, 2011. 155-202.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Competitive adsorption of Cd and Zn from aqueous solution using iron oxide nanoparticles

Sharifmand[1], M., Sepehr[*2], E., Ghasemi[3], M., Piri[4], M.

[1] Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[3] M. Sc. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran
[4] Ph.D. Graduated, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran

Abstract

Contamination of aquatic ecosystems with heavy metals such as cadmium (Cd) and zinc (Zn) is one of the environmental hazards that threaten human health and aquatic organisms. In this study, iron oxide nanoparticles were used to removal of Zn and Cd from aqueous solutions with initial concentration of metals in range of 0-120 mg/L. Batch experiments were conducted to evaluate the effects of pH (4, 6 and 7), ionic strength (0.1 and 0.03) and type of background electrolyte (NaNO3 and CaNO3) on Cd and Zn sorption by iron oxide nanoparticles. The results showed that sorption of Cd and Zn intensified by increasing initial concentration and pH but ionic strength had inverse effect. The sorption of heavy metals in the presence of $NaNO_3$ was higher than that in the presence of $CaNO_3$. Therefore, pH and ionic strength are important parameters in the adsorption process. In a binary metal system, competitive studies demonstrated that the presence of Zn decreased maximum sorption (q_{max}) of Cd from 21250 to 16076 mg kg^{-1} (22%), but the adsorption of Zn showed 11% change in the presence of Cd. Overall, iron oxide nanoparticles may be suitable as an adsorbent for removal of Cd and Zn from wastewater.

Keywords: Competitive adsorption, pH, initial concentration, ionic strength

[*] Corresponding author, Email: e.sepeher@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی خطر سرطان‌زایی سرب در سبزیجات رشد یافته در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب در شرایط گلخانه‌ایی

مریم تکیه‌گاه طهرانی نژاد[۱*]، امیر بستانی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

چکیده

با توجه به اهمیت سبزیجات سالم در رژیم غذایی و استفاده رایج از لجن فاضلاب شهری به‌عنوان بارور کننده خاک، کنترل غلظت عناصر سنگین در محصولات به جهت حفظ سلامتی مصرف‌کننده حائز اهمیت است. لذا این پژوهش با هدف ارزیابی خطر سرطان‌زایی سرب در سبزیجات رشد یافته در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب در شرایط گلخانه‌ایی انجام شد. طرح آزمایش به‌صورت کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام گردید. تیمارهای آزمایشی شامل پنج سطح لجن فاضلاب (صفر، ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ درصد وزنی) و سبزیجات مورد مطالعه شامل پیازچه، تربچه، شاهی، ریحان، خرفه و مرزه بودند. سپس شاخص‌سرطان‌زایی سرب برآورد گردید. بر اساس یافته‌ها؛ اثر تیمار لجن فاضلاب بر افزایش خطر سرطان‌زایی (CR) معنی‌دار بود ($p \leq$ ۰/۰۰۰۱). بیشترین شاخص سرطان‌زایی در گیاه شاهی با مقدار ۰/۰۱۱۵ و ۰/۰۰۳۷ به ترتیب در کودکان و بزرگ‌سالان مشاهده شد. نتایج نشان داد احتمال وقوع بیماری‌های سرطانی برای هر دو گروه سنی وجود داشت و کودکان بیش از دو برابر بزرگ‌سالان در معرض این خطر بودند.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، ارزیابی خطر سلامت، خطر سرطان‌زایی، لجن فاضلاب

مقدمه

با توجه به اهمیت سبزیجات سالم در رژیم غذایی و استفاده رایج از لجن فاضلاب شهری به‌عنوان بارور کننده خاک، کنترل غلظت عناصر سنگین در محصولات به جهت حفظ سلامت مصرف‌کننده حائز اهمیت است (حسینی خانمیری و همکاران, ۱۳۹۰). به دلیل خطر تهدید سلامت انسان در ارتباط با فلزات سنگین آگاهی از غلظت این عناصر به عنوان شاخصی مهم در پیش‌بینی خطرات بیماری‌های منتج شده از مصرف فلزات سنگین امری ضروری است (Ravankhah et al., 2016). خطرات بهداشتی ناشی از حضور فلزات سنگین بر اساس مدل منتشرشده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات‌متحده محاسبه می‌گردد (Hu et al., 2017). در بررسی‌های، Dolgen و همکاران (۲۰۰۷) نشان دادند که غلظت کادمیم، کروم، مس، سرب، نیکل و روی در گیاهانی مانند کلم، اسفناج، تربچه و سبزیجات برگی رشد یافته در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب بیش‌تر است. در پژوهشی خطر سرطان‌زایی سرب، نیکل و کادمیم در پیاز، گندم و برنج در اطراف شرکت فولادسازی بررسی شد, نتایج نشان داد ساکنین محلی که محصولات مورد مطالعه را مصرف می‌کنند، در معرض سمیت‌های سرب، نیکل و کادمیم قرار دارند (Moradi et al., 2013). در مطالعه‌ای، خطری که سلامت انسان را با مصرف برنج در نزدیکی سه منطقه‌ی معدن در چین مرکزی تهدید می‌کرد بررسی شد. نتایج نشان داد شاخص سرطان‌زایی (CR) برای پنج فلز سنگین، ۰/۱۷۷۳ است و احتمال وقوع بیماری سرطان برای ساکنین محلی وجود داشت (Fan et al., 2017). در پژوهشی در چین, شاخص سرطان‌زایی ناشی از حضور فلزات سنگین و آرسنیک در لجن فاضلاب بین بزرگ‌سالان و کودکان، از دو مسیر مصرف خوراکی و استنشاق بررسی شد. خطر سرطان‌زایی کادمیم و آرسنیک بیش از حد مجاز بود و هر دو گروه درخطر ابتلا به سرطان بودند (Duan et al., 2017).

مواد و روش‌ها

پژوهش با هدف ارزیابی اثر سطوح مختلف لجن فاضلاب بر شاخص سرطان‌زایی سرب در سبزیجات رشد یافته در خاک نسبتاً آلوده و تیمار شده با سطوح لجن فاضلاب در شرایط گلخانه انجام شد. آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با تیمار سطوح مختلف لجن فاضلاب

* ایمیل نویسنده مسئول: m.tekyegah@gmail.com

(شاهد، یک و نیم، سه، چهار و نیم و شش درصد وزنی لجن فاضلاب) و شش نوع گیاه (پیازچه, تربچه, شاهی, ریحان, خرفه و مرزه) در سه تکرار اجرا گردید. خاک مورد استفاده از خاک سطحی آلوده حاشیه نهر فیروزآباد واقع در منطقه جنوب تهران و لجن فاضلاب از تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب شهر تهران از مرحله هضم ثانویه و تصفیه بیولوژیکی تهیه گردید. پس از اعمال تیمارها رطوبت گلدان‌ها به ظرفیت مزرعه (FC) رسانیده شد و به مدت ۱۵ روز، رطوبت خاک با هدف به تعادل رسیدن خاک و لجن فاضلاب در این شرایط نگه‌داشته شد (Singh and Agrawal, 2010). بعد از آن نسبت به کاشت اقدام گردید و پس از پایان دوره رشد قسمت‌های خوراکی سبزیجات برداشت و به روش هضم تر عصاره گیری شد (Rechcigl and Payne, 1990). غلظت سرب در نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی مدل Analytic Jena Contra AA300 موردسنجش قرار گرفت.

ارزیابی شاخص سرطان‌زایی

به‌منظور برآورد خطرات ناشی از قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین از شاخص‌هایی که توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا ارائه و توسعه یافته استفاده شد. ابتدا متوسط مصرف خوراکی روزانه(ADD) فلزات سنگین از طریق مصرف سبزیجات محاسبه گردید و سپس احتمال ابتلا به سرطان یک فرد در طول عمر توسط شاخص سرطان‌زایی(CR) برآورد شد. جدول (۱) روابط متوسط مصرف خوراکی روزانه و شاخص سرطان‌زایی را نمایش داده است.

جدول۱. روابط متوسط مصرف خوراکی روزانه و شاخص سرطان‌زایی

نام شاخص		رابطه	منابع
متوسط مصرف خوراکی روزانه	(۱)	$ADD = \frac{C \times ED \times EF \times IR}{BW \times AT}$	(USEPA, 1998) (Chen et al., 2015)
شاخص سرطان‌زایی	(۲)	$CR = ADD \times SF$	(Fan et al., 2017)

در رابطه (۱) ADD متوسط مصرف خوراکی روزانه فلزات سنگین (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز)، C غلظت فلز سنگین در بخش خوراکی محصول (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، IR میزان مصرف سبزیجات در ایران (کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۲۳۲ و ۲۸۶ گرم در روز) (عبدی و همکاران، ۱۳۹۴)، ED تعداد سال‌های که سبزیجات مصرف شدند (کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۵/۵ و ۳۲/۵ سال) ، EF دفعات مصرف سبزیجات در سال (۲۴۸ روز) (Esteghamati et al., 2012)، BW وزن متوسط بدن (کودکان و بزرگسالان به ترتیب معادل ۱۶/۲ و ۶۱/۸ کیلوگرم) (داوطلب نظام و همکاران، ۱۳۹۵)، AT زمان متوسط در معرض قرار گرفتن (ED × ۳۶۵ بر حسب روز) (Chen et al., 2015). در رابطه (۲) CR شاخص سرطان‌زایی و SF عامل شیب سرطان‌زا[3]هر فلز (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز) که توسط اداره محیط‌زیست ایالات‌متحده (USEPA) ارائه گردیده است. مقدار این عامل برای عنصر سرب ۰/۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز تعریف شده است. اگر شاخص سرطان‌زایی کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۰۰۱ باشد حداکثر قابل‌قبول و نشان‌دهنده‌ی شرایط ایمن و اگر بزرگ‌تر از ۰/۰۰۰۱ باشد نشان‌دهنده خطر بالقوه سرطان‌زایی است (Fan et al., 2017).

نتایج و بحث

خاک مورد آزمایش دارای واکنش عصاره اشباع ۸/۲ , هدایت الکتریکی ۱۰/۵۱ دسی زیمنس بر متر و ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۲/۷ سانتی مول بر کیلوگرم بود. نتایج حاصل از آنالیز خاک قبل از اعمال تیمارها نشان داد, میزان سرب قابل دسترس و کل در خاک و میزان سرب موجود در لجن فاضلاب به ترتیب معادل ۲/۵۹, ۲۴/۶۱ و ۵۰/۵۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. با توجه به استاندارد کیفیت خاک ایران, از نظر غلظت سرب، این خاک در

[1] Average daily doses
[2] Carcinogenic Risk
[3] Corresponding slope factor

محدوده مجاز کشاورزی قرار دارد (جعفری و همکاران، ۱۳۸۸ و دفتر آب و خاک، ۱۳۹۲). نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد اثر سطوح لجن فاضلاب و نوع سبزیجات بر شاخص سرطان‌زایی سرب در هر دو گروه سنی معنی‌دار است ($p \leq$ ۰/۰۰۱). تأثیر سطوح مختلف لجن فاضلاب بر شاخص سرطان‌زایی سرب در دو گروه سنی در جدول (۱) ارائه شد. شاخص سرطان‌زایی سرب از سطح شاهد تا سطح تیمار سه درصد وزنی لجن فاضلاب، ۳۳ درصد افزایش یافت. در تمام سطوح لجن فاضلاب میزان شاخص سرطان‌زایی بیش از ۰/۰۰۰۱ بود و کودکان بیش از دو برابر از بزرگسالان در خطر ابتلا به بیماری‌های سرطانی با مصرف سبزیجات بودند. در پژوهشی در اصفهان غلظت فلزات سنگین در ۸۳ منطقه مورد بررسی قرار گرفت و خطر ابتلا به سرطان (CR) محاسبه شد در این مطالعه، خطر سلامت انسان به ویژه برای Pb و Cd به سطح هشداردهنده رسیده بود (Rastegari Mehr et al., 2017).

جدول۱. مقایسه میانگین اثر سطوح مختلف تیمار لجن بر شاخص سرطان‌زایی سرب در کودکان و بزرگسالان

	تیمار شاهد		تیمار ۱/۵ درصد		تیمار ۳ درصد		تیمار ۴/۵ درصد		تیمار ۶ درصد	
شاخص	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان
CR	۰/۰۰۵۶^{d}	۰/۰۰۱۸^{d}	۰/۰۰۶۶^{c}	۰/۰۰۲۱^{c}	۰/۰۰۷۴^{a}	۰/۰۰۲۴^{a}	۰/۰۰۷۳^{ab}	۰/۰۰۲۳^{ab}	۰/۰۰۷۰^{b}	۰/۰۰۲۲^{b}

میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند

جدول (۲) مقایسه میانگین اثر نوع سبزیجات بر شاخص سرطان‌زایی سرب در دو گروه سنی نمایش داده است. این شاخص در همه‌ی سبزیجات بیش از چندین برابر حدود ایمن بود و مصرف تمامی سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف لجن فاضلاب احتمال بروز بیماری‌های سرطانی در هر دو گروه سنی را در پی داشت. به عبارت دیگر استفاده طولانی مدت از سبزیجات رشد یافته در این شرایط می‌تواند منجر به اثرات منفی و خطرناک بیماری‌های سرطانی گردد. بیشترین مقدار این شاخص به ترتیب در گیاه شاهی, ریحان, تربچه, خرفه, پیازچه و مرزه مشاهده شد.

جدول ۲. مقایسه میانگین اثر سبزیجات مورد مطالعه بر شاخص سرطان‌زایی سرب در کودکان و بزرگسالان

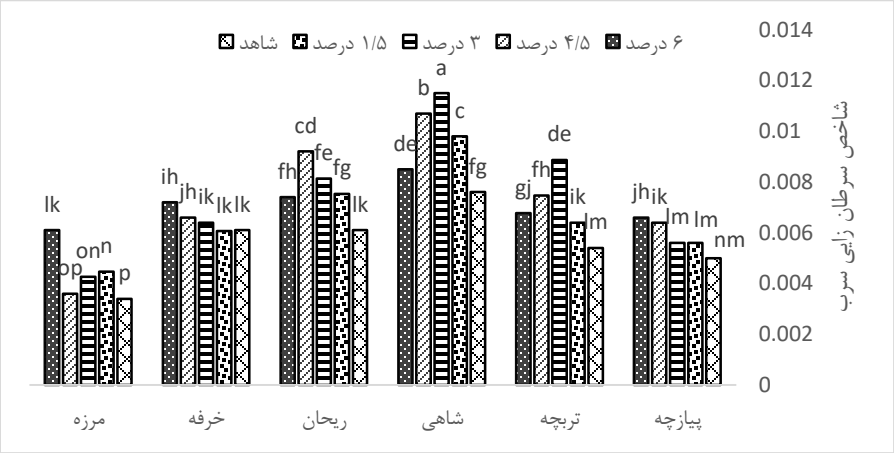
سبزیجات	کودکان	بزرگسالان
پیازچه	۰/۰۰۵۸^{e}	۰/۰۰۱۸^{e}
تربچه	۰/۰۰۶۹^{c}	۰/۰۰۲۲^{c}
شاهی	۰/۰۰۹۶^{a}	۰/۰۰۳^{a}
ریحان	۰/۰۰۷۶^{b}	۰/۰۰۲۴^{b}
خرفه	۰/۰۰۶۴^{d}	۰/۰۰۲^{d}
مرزه	۰/۰۰۴۳^{f}	۰/۰۰۱۴^{f}

میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند

شکل (۱) و (۲) نتایج حاصل اثر متقابل سطوح لجن فاضلاب و نوع سبزیجات بر شاخص سرطان‌زایی در کودکان و بزرگسالان را نمایش داده است. اختلاف معنی داری بین سطوح مختلف لجن فاضلاب بر میزان شاخص سرطان‌زایی در گیاهان مختلف وجود دارد. بیشترین شاخص سرطان‌زایی سرب در کودکان و بزرگسالان به ترتیب با مقدار ۰/۰۱۱۵ و ۰/۰۰۳۷ مربوط به گیاه شاهی در تیمار سه درصد وزنی لجن فاضلاب و کم‌ترین این شاخص با مقدار

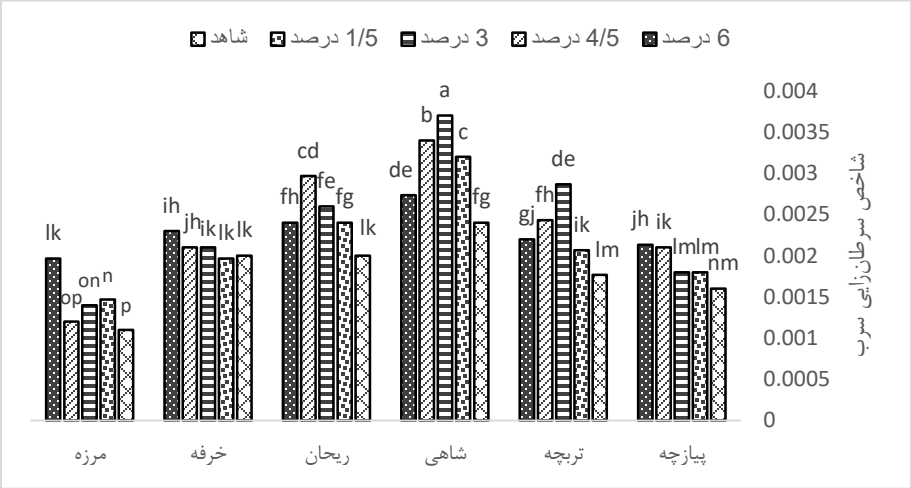
۰/۰۰۳۴ و ۰/۰۰۱۱ در گیاه مرزه در تیمار شاهد مشاهده شد. مقدار این شاخص در تمامی تیمارها نشان داد احتمال ابتلا به بیماری‌های سرطانی برای کودکان بسیار شدیدتر از بزرگ‌سالان است. به عبارت دیگر استفاده از سبزیجات رشد یافته در خاک‌های تیمار شده با لجن فاضلاب می‌تواند اثرات به‌مراتب خطرناک‌تری برای کودکان نسبت به بزرگ‌سالان در پی داشته باشد. در پژوهشی در استان جیانگ‌سو چین نتایج نشان داد شاخص کل سرطان‌زایی در خاک منطقه حدود ۱۰ برابر حد خطرپذیری قابل‌قبول بوده است (Jiang et al., 2016).

شکل ۱. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمارهای لجن فاضلاب و سبزیجات مختلف بر شاخص سرطان‌زایی در کودکان



میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند

شکل ۲. مقایسه میانگین اثر متقابل تیمارهای لجن فاضلاب و سبزیجات مختلف بر شاخص سرطان‌زایی در بزرگ‌سالان



میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند

نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که شاخص سرطان‌زایی(CR) سرب در سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف لجن فاضلاب بیش از چندین برابر حدود ایمن است و این امر نشان‌دهنده خطر بالقوه این فلز در ارتباط با مصرف این سبزیجات در رژیم غذایی و سلامت افراد است. بیشترین شاخص سرطان‌زایی

در گیاه شاهی با مقدار ۰/۰۰۹۶ برای کودکان ۰/۰۰۳ برای بزرگ‌سالان و کمترین در گیاه مرزه با مقدار ۰/۰۰۴۳ برای کودکان و مقدار ۰/۰۰۱۴ برای بزرگ‌سالان مشاهده شد. نتایج نشان داد که احتمال وقوع بیماری‌های سرطانی برای مصرف‌کنندگان سبزیجات کشت‌شده در حاشیه نهر فیروزآباد و سبزیجات رشد یافته در خاک تیمار شده با لجن فاضلاب وجود دارد، و نظارت منظم بر آلودگی این محصولات برای حفاظت از سلامت انسان و دام، ضروری است. ارزیابی شاخص سرطان‌زایی فلزات سنگین, از جمله سرب بازتاب این واقعیت است که فلزات سنگین موجود در خاک زمینه و یا کاربرد لجن فاضلاب در زمین‌های کشاورزی تهدید جدی برای سلامت کودکان و بزرگ‌سالان فراهم کرده است و کودکان به‌مراتب بیشتر از بزرگ‌سالان در معرض خطر بیمارهای سرطانی ناشی از مصرف فلزات سنگین موجود در سبزیجات هستند.

منابع

حسینی خانمیری, ن., .هاشمی مجد, ک., اصغری, ش., اوستان, ش. و کیوان بهجو, ف. ۱۳۹۰. اثر لجن بیولوژیک مجتمع پتروشیمی تبریز بر غلظت برخی فلزات سنگین درخاک و گیاه جو بهاره در شرایط گلخانه ای. مجله ی علوم و فنون کشت های گلخانه ای ,۲ ,۹۳-۸۳.

دفتر آب و خاک. ۱۳۹۲. استانداردهای کیفیت منابع خاک و راهنماهای آن. سازمان حفاظت محیط زیست

داوطلب نظام, س., شاکری, ع. و رضایی, م. ۱۳۹۵. تعیین منشاء و ارزیابی ریسک سلامت عناصر بالقوه سمناک در خاک پارک لاله، شهر تهران. هشتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست. انجمن مهندسی محیط زیست ایران.

عبدی, ف., عطاردی کاشانی, ز., میرمیران, پ. و استکی, ت. ۱۳۹۴. بررسی و مقایسه الگوی مصرف ذایی در ایران و جهان: یک مقاله مروری .مجله دانشگاه علوم پزشکی فسا, ۵, ۱۵۹-۱۶۷.

CHEN, H., TENG, Y., LU, S., WANG, Y. & WANG, J. 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. Science of The Total Environment, 512-513, 143-153.

DOLGEN, D., ALPASLAN, M. N. & DELEN, N. 2007. Agricultureral recycling of treatment- plant sludge: A case study for a vegetable processing factory. J. Environ. Manage, 274-281.

DUAN, B., ZHANG, W., ZHENG, H., WU, C., ZHANG, Q. & BU, Y. 2017. Comparison of Health Risk Assessments of Heavy Metals and As in Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plants (WWTPs) for Adults and Children in the Urban District of Taiyuan, China. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14, 1194.

ESTEGHAMATI, A., NOSHAD, S., NAZERI, A., KHALILZADEH, O., KHALILI, M. & NAKHJAVANI, M. 2012. Patterns of fruit and vegetable consumption among Iranian adults: a SuRFNCD-2007 study. Br J Nutr, 108, 177-81.

FAN, Y., ZHU, T., LI, M., HE, J. & HUANG, R. 2017. Heavy Metal Contamination in Soil and Brown Rice and Human Health Risk Assessment near Three Mining Areas in Central China. Journal of Healthcare Engineering, 2017, 4124302.

HU, B., JIA, X., HU, J., XU, D., XIA, F. & LI, Y. 2017. Assessment of Heavy Metal Pollution and Health Risks in the Soil-Plant-Human System in the Yangtze River Delta, China. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14, 1042.

JIANG, Y., CHAO, S., LIU, J., YANG, Y., YANJIAO, C., ZHANG, A. & CAO, H. 2016. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China.

MORADI, A., HONARJOO, N., FALLAHZADE, J. & NAJAFI, P. 2013. Assessment of Heavy Metal Pollution in Soils and Crops of Industrial Sites, Isfahan, Iran. 16, 97-100.

RASTEGARI MEHR, M., KESHAVARZI, B., MOORE, F., SHARIFI, R., LAHIJANZADEH, A. & KERMANI, M. 2017. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province, Iran. Journal of African Earth Sciences, 132, 16-26.

RAVANKHAH, N., MIRZAEI, R. & MASOUM, S. 2016. Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 26, 109-120.

RECHCIGL, J. E. & PAYNE, G. G. 1990. Comparison of a microwave digestion system to other digestion methods for plant tissue analysis. Communications in Soil Science and Plant Analysis

SINGH, R. P. & AGRAWAL, M. 2010b. Effect of different sewage sludge applications on growth and yield of Vigna radiata L. field crop: Metal uptake by plant. Ecological Engineering, 36, 969-972.

USEPA 1998. Risk assessment guidance for Superfund. Human health evaluation manual.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of the Carcinogenic risk of lead in vegetables grown in soil treated with sewage sludge

Tekyegah*[1], M., Bostani[2], A

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahed University, Iran
[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahed University, Iran

Abstract

Given the importance of healthy vegetables in the diet، And the common use of urban sewage sludge as a soil fertilizer، Control of the concentration of heavy elements in products is important for maintaining consumer health. Therefore, this study was to evaluate the Carcinogenic risk of lead in vegetables grown in soil treated with sewage sludge in greenhouse conditions. The experiment was performed completely randomly with three replications. The treatments consisted of five levels of sewage sludge (zero, 1.5, 3, 4.5 and 6 wt%), and the studied vegetables included Scallion, radish, Garden cress, basil, Pearl and Savory. Then the lead Carcinogenic risk index was estimated. According to the findings, the effect of sewage sludge treatment on the increase in Carcinogenic risk (CR) was significant ($p \leq 0.0001$). The highest carcinogenicity index was observed in children and adults in the royal plant with 0/0115 and 0/0037 respectively. results indicate that the probability of occurrence of cancer diseases is for both age groups and Children from adults are more than twice as likely to be at risk.

Keywords: Heavy metals, health risk assessment, carcinogenicity risk, sewage sludge.

* Corresponding author, Email: m.tekyegah@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ظرفیت و قدرت جذب سرب در خاک تیمارشده با بیوچار برگ گردو تهیه‌شده در دو دما در حضور روی

صادق رئیسی نافچی[۱*]، حمیدرضا متقیان[۲]، علیرضا حسین‌پور[۳]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

[۳] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

چکیده

بیوچار می‌تواند بر جذب سرب در خاک‌ها تأثیرگذار باشد. بنابراین در این تحقیق اثر بیوچار برگ گردو بر جذب سرب در یک خاک شنی آهکی بررسی شد. خاک مورد نظر در دو سیستم جذب منفرد و رقابتی (Pb^{2+}+Zn^{2+}) با یک درصد وزنی–وزنی بیوچار تولیدشده در دمای ۲۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تیمار و به‌مدت ۳۰ روز در دمای ۲±۲۲ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. نتایج نشان داد معادله لانگمویر جذب سرب را در هر دو سیستم جذب به خوبی توصیف کرد (R^2>۰/۹۹). حداکثر جذب سرب (q_m) در تیمارهای بیوچار نسبت به خاک شاهد بیشتر بود. همچنین خاک تیمارشده با بیوچار ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۵۹۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نسبت به خاک تیمارشده با بیوچار ۲۰۰ (۱۵۲۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و خاک شاهد (۱۴۹۸۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) سرب بیشتر جذب کرد. همچنین حداکثر جذب سرب در حضور روی (۸۸/۶۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) نسبت به شاهد کاهش یافت. انرژی پیوند (K_L) در تیمارهای بیوچار نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت. به‌علاوه این ضریب در تیمار بیوچار ۶۰۰ (۰/۲۱۳ لیتر بر میلی‌گرم) نسبت به بیوچار ۲۰۰ (۰/۱۵۷ لیتر بر میلی‌گرم) بیشتر بود. همچنین در حضور روی انرژی جذب سرب کاهش یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بیوچار برگ گردو در دمای بالا می‌تواند جاذب بهتری برای سرب در خاک‌ها است.

کلمات کلیدی: ذغال زیستی، همدمای جذب، جذب رقابتی

مقدمه

آلودگی فلزات سنگین و تجمع آن‌ها به‌واسطه حضور در زنجیره غذایی به‌عنوان پیامدی از فرآیند صنعتی‌شدن و افزایش رهاسازی مواد شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی یکی از اصلی‌ترین معضلات زیست‌محیطی و بهداشتی جوامع امروزی است (Adriano، ۲۰۰۱). معمولاً در خاک-های آلوده، فلزات سنگین همزمان وجود دارند و با یکدیگر برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند؛ در نتیجه جذب انتخابی و رقابتی فلزات سنگین توسط خاک‌ها از اهمیت بالایی در تعیین پتانسیل زیست‌فراهمی، سمیت برای گیاهان، توانایی آبشویی این فلزات در خاک و سرنوشت آن‌ها در محیط‌زیست دارد (Serrano و همکاران، ۲۰۰۵؛ Jalali و Moharrami، ۲۰۰۷). سرب (+Pb2)، یکی از فلزات سنگین است که نقش زیستی مشخصی ندارد و دارای پتانسیل ایجاد سمیت برای گیاهان و سایر موجودات زنده است. سرب علاوه بر حضور طبیعی در خاک که ناشی از مواد مادری است، می‌تواند از طریق فعالیت‌های بشری، فعالیت‌های صنعتی، کارخانجات و دفع مواد زائد (Adriano، ۲۰۰۱)، نیز وارد خاک شود. بنابراین با توجه به گسترش آلودگی خاک‌ها با فلزات سنگین، پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی و همچنین در حال توسعه می‌باشد. امروزه نیاز به توسعه روش‌های اصلاح خاک وجود دارد که این روش‌ها باید از لحاظ هزینه مقرون به صرفه باشند و آلودگی‌ها را بدون تأثیر بر حاصلخیزی خاک کاهش دهند (Sparks، ۲۰۰۳). یکی از تکنولوژی‌های حذف فلزات سنگین از آب و کاهش تحرک آن‌ها در خاک روش جذب می‌باشد (Fang و همکاران، ۲۰۰۸؛ Pan و همکاران، ۲۰۱۰). بیوچار از مهم‌ترین مواد جاذب و تثبیت‌کننده فلزات سنگین در خاک است. بیوچار ماده آلی حاصل از فرآیند گرماکافت ترکیبات آلی در شرایط بدون اکسیژن و یا با اکسیژن محدود می‌باشد که به‌دلیل ویژگی‌هایی از قبیل تخلخل و سطح ویژه زیاد، pH و بار سطحی، گروه‌های عامل و ترکیبات معدنی مختلف، قابلیت زیادی در جذب و نگه‌داشت برخی از عناصر را نسبت به سایر شکل‌های ماده آلی خاک دارا است (Hongbo و همکاران، ۲۰۱۷).

*ایمیل نویسنده مسئول: raesisadegh@gmail.com

پژوهشگران متعددی به بررسی اثر بیوچار بر جذب سرب پرداخته‌اند (Mohan و همکاران، ۲۰۰۷؛ Yu و همکاران، ۲۰۱۲؛ Xo و Zhao، ۲۰۱۳). Mohan و همکاران (۲۰۰۷) در بررسی جذب آرسنیک، کادمیم و سرب در حضور بیوچار تولیدشده از پوست درخت بلوط، پوست‌کاج، چوب‌بلوط و چوب‌کاج در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در یک خاک آهکی آلوده در آمریکا بیان کردند، حداکثر جذب این عناصر مربوط به بیوچار پوست بلوط تهیه شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بود. آن‌ها مهم‌ترین مکانیسم مؤثر در جذب فلزات توسط بیوچار پوست بلوط را تبادل کاتیونی ذکر کردند که بستگی زیادی به گروه‌های عامل سطحی، سطح بزرگ‌تر و منافذ بیشتر بیوچار پوست بلوط دانستند. Yu و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند، بیوچار تهیه‌شده از کاه برنج در خاک‌های آهکی چین جذب سرب را به‌طور قابل توجهی افزایش داد. همچنین نتایج طیف‌سنجی بیوچار نشان داد، جذب سرب عمدتاً از طریق مکانیسم جذب غیرالکتروستاتیک توسط گروه‌های عامل بیوچار صورت گرفت. Xo و Zhao (۲۰۱۳) بیان کردند بیوچارهای کاه و کلش کلزا و بادام زمینی موجب افزایش جذب مس، سرب و کادمیم توسط خاک‌ها شد. آن‌ها اظهار داشتند، بیوچار جذب فلزات سنگین را در خاک‌های مختلف از طریق مکانیسم‌های متفاوت (جذب اختصاصی و غیراختصاصی) افزایش می‌دهد، اما سهم نسبی جذب با توجه به نوع فلز سنگین و بیوچار متفاوت است. به طور کلی تبادل کاتیونی، تشکیل کمپلکس و رسوب سه مکانیسم اصلی جذب سرب توسط بیوچار هستند که تحت تأثیر ماده اولیه، دمای پیرولیز و pH بیوچار قرار می‌گیرند (Hongbo و همکاران، ۲۰۱۷). بنابراین با توجه به آلودگی روزافزون خاک‌های آهکی با فلزات سنگین از راه‌های مختلف، اهمیت جذب این فلزات به‌ویژه به‌صورت رقابتی در خاک و احتمال تأثیر بیوچار به‌عنوان ماده اصلاح‌کننده پایدار بر تحرک و کاهش فراهمی فلزات سنگین، این تحقیق با هدف استفاده مناسب از ضایعات باغبانی استان چهارمحال و بختیاری (برگ گردو) و فقدان مطالعات کافی در زمینه اثر بیوچار برگ گردو بر تحرک عناصر آلاینده در خاک‌های آهکی آلوده، انجام شد.

مواد و روش‌ها

۱) خصوصیات خاک مورد مطالعه

خاک مورد مطالعه از لایه سطحی (۳۰-۰ سانتی‌متر) خاک‌های آهکی استان چهارمحال و بختیاری (منطقه حاشیه رودخانه زاینده رود) با طول و عرض جغرافیایی ۴۷۴۰۶۴-۳۶۱۳۸۳۲ متر نمونه‌برداری شد. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه، هواخشک و پس از کوبیده‌شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس برخی از ویژگی‌های خاک (جدول ۱) از قبیل بافت به روش هیدرومتر، pH در سوسپانسیون با نسبت آب به خاک ۲ به ۱، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره صاف‌شده با نسبت آب به خاک ۲ به ۱، کربنات کلسیم معادل به‌روش تیتراسیون اسید باقی‌مانده، گنجایش تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از استات سدیم با pH=۷ و ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (Sparks، ۱۹۹۶)، مقدار سرب و روی کل با استفاده از اسید نیتریک ۴ مولار (Sposito و همکاران، ۱۹۸۲) تعیین شد.

۲) تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار، برگ خزان‌شده درختان گردو در پایان فصل رشد از باغ‌های استان چهارمحال و بختیاری جمع‌آوری شد. بیوچارها در سطوح دمایی ۲۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با قرار دادن در لوله‌های فلزی درپوش دار به قطر ۲/۵ و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر در کوره به‌مدت ۲ ساعت و در شرایط کمبود اکسیژن تهیه شد. همچنین بیوچارها قبل از تیمار خاک‌ها از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. سپس، ویژگی‌های بیوچارها (جدول ۲) از قبیل قابلیت هدایت الکتریکی، pH و گنجایش تبادل کاتیونی با استفاده از روش‌های بیان شده در بخش (۱)، همچنین سرب و روی آن با روش خاکسترسازی خشک (Campbell و Plank، ۱۹۹۸) تعیین شد.

۳۰۰ گرم از نمونه خاک مورد مطالعه در قوطی‌های پلاستیکی ریخته و ۳ گرم از هر اصلاح‌کننده به آن‌ها اضافه و به‌مدت ۳۰ روز در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند و در این مدت رطوبت آن‌ها در حد ظرفیت مزرعه به کمک آب مقطر نگهداری شد. پس از مدت زمان انکوباسیون از هر نمونه برای اندازه‌گیری جذب سرب در خاک نمونه‌های ۲ گرمی از هر خاک در سه تکرار درون لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۲۰ میلی‌لیتر از محلول سرب دارای غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ میلی‌مولار سرب (انفرادی) و سرب+روی با نسبت مولی ۱ به ۱ از نمک نیترات در محلول زمینه کلرید کلسیم (با غلظت ۱۰ میلی‌مولار) به لوله‌ها اضافه شد. نمونه‌ها به‌مدت ۲ ساعت تکان داده و سپس ۲۴ ساعت در دمای ۲±۲۵ درجه سانتی‌گراد در تعادل قرار گرفتند. پس از آن به‌مدت ۳ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه تکان داده و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد.

در نهایت، غلظت تعادلی سرب در محلول توسط دستگاه طیف سنج جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری گردید (Arias و همکاران، ۲۰۰۶؛ Huang و همکاران، ۲۰۱۴). در نهایت برای تعیین ویژگی‌های جذب انفرادی و رقابتی سرب از معادله خطی لانگمویر (معادله ۱) استفاده شد.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L\, qm} + \frac{1}{qm} C_e \qquad (۱)$$

در این معادله، q مقدار سرب جذب‌شده در واحد جرم خاک (mg/kg)، C_e غلظت سرب در محلول تعادلی (mg/l)، qm حداکثر جذب سرب در خاک (mg/kg) و K_L ثابت متناسب با انرژی پیوند (l/kg) هستند (Huang و همکاران، ۲۰۱۴). پس از برازش مدل‌ها بر داده‌های جذب بر اساس ضریب تبیین (R^2) بهترین مدل انتخاب شد.

فاکتور جداکننده (R_L)، (معادله ۲) کمیتی بی‌بعد بوده که ماهیت مطلوب جذب و خصوصیات ویژه همدمای لانگمویر (مناسب بودن یا نبودن جذب سطحی) را می‌توان به کمک آن تشریح نمود (Jiang و همکاران، ۲۰۰۹).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \qquad (۲)$$

در این معادله K_L ثابت ایزوترم لانگمویر (l/kg) و C_0 غلظت اولیه (mg/l) یون سرب می‌باشد. چنانچه مقادیر این پارامتر بین صفر و یک باشد، فرایند جذب مطلوب می‌باشد (Jiang و همکاران، ۲۰۰۹).

نتایج و بحث

۱) ویژگی‌های خاک و بیوچار مورد مطالعه

خاک مورد مطالعه دارای بافت لوم‌شنی و قلیایی طبقه‌بندی می‌شود. برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین در بیوچار تهیه‌شده از برگ گردو مقدار pH، EC و غلظت عناصر در بیوچار ۶۰۰ نسبت به بیوچار ۲۰۰ و برگ گردو افزایش یافت. Kumar و همکاران (۲۰۱۸) علت افزایش pH، EC و غلظت عناصر بیوچارها با افزایش دما را به آزادشدن عناصر در طی افزایش دمای فرایند گرماکافت نسبت دادند و بیان کردند بالا رفتن دمای تهیه بیوچار، باعث افزایش تبخیر مواد فرار و درنتیجه افزایش غلظت عناصر باقیمانده در خاکستر بیوچار می‌شود.

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

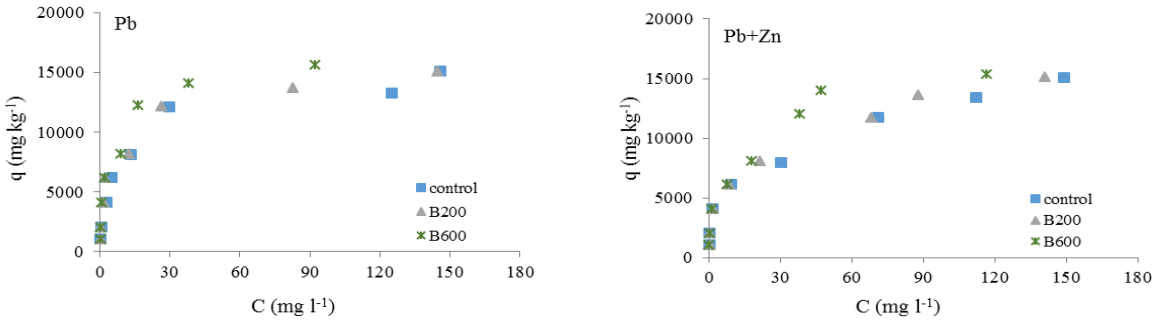
شن	رس	سیلت	کربنات کلسیم	ماده آلی	pH	EC	CEC	روی کل	سرب کل
٪						($dS\ m^{-1}$)	($cmol_+\ kg^{-1}$)	($mg\ kg^{-1}$)	($mg\ kg^{-1}$)
۳۰	۱۷	۵۳	۱۵	۱/۴۹	۷/۹	۰/۲۸	۱۷/۶۸	۴۱/۸۱	۱۲/۶۰

جدول ۲- برخی ویژگی‌های بیوچارها

ویژگی	بیوچار-۲۰۰	بیوچار-۶۰۰
pH	۵/۲	۱۰/۴
EC ($dS\ m^{-1}$)	۴/۴۲	۸/۰۶
CEC ($cmol_+\ kg^{-1}$)	۲۸/۵	۱۹/۹
روی کل ($mg\ kg^{-1}$)	۱۶/۶	۴۲/۸
سرب کل ($mg\ kg^{-1}$)	۴/۷	۱۱/۴

۲) ویژگی‌های جذب سرب

اثر بیوچار بر جذب سرب در مقابل غلظت تعادلی در محلول‌های الکترولیت (سیستم منفرد و رقابتی)، در شکل ۱ نشان داده شده است. همدماها L شکل می‌باشند که نشان‌دهنده تمایل نسبتاً زیاد بین جذب‌شونده و فاز جامد بوده و نشانه‌ای از جذب شیمیایی است. همچنین شکل‌ها نشان می‌دهند بیوچار در هر دو سیستم جذب باعث افزایش جذب سرب نسبت به تیمار شاهد شده است. به‌علاوه مقدار جذب سرب در خاک‌های تیمارشده با بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به خاک‌های شاهد و تیمارشده با بیوچار ۲۰۰ افزایش یافت. در پژوهش‌های مختلف گزارش شده است که کاربرد بیوچار در خاک‌های آلوده به دلیل بهبود ظرفیت جذب می‌تواند به‌طور چشمگیری قابلیت استفاده عناصر سنگین را از طریق تبادل کاتیونی و تشکیل رسوب کاهش دهد (Hongbo و همکاران، ۲۰۱۷؛ Kumar و همکاران، ۲۰۱۸).



شکل ۱- رابطه بین سرب جذب‌شده (q) در برابر سرب تعادلی (c) در دو سیستم منفرد (Pb) و رقابتی (Pb+Zn)

بر اساس ضریب تبیین (R^2) معادله لانگمویر نسبت به فروندلیچ توانایی بیشتری در توصیف جذب سرب در هر دو سیستم جذب (منفرد و رقابتی) داشت. دامنه ضریب تبیین برای معادله لانگمویر در سیستم منفرد (۰/۹۹۴-۰/۹۹۲) و در حضور روی (۰/۹۹۰-۰/۹۸۳) با میانگین ۰/۹۹۰ بود (جدول ۳). نتایج نشان داد که حداکثر جذب سرب (q_m) با افزایش دمای تولید بیوچار افزایش یافت، به‌طوری که خاک تیمارشده با بیوچار ۶۰۰ درجه سانتی-گراد نسبت به بیوچار ۲۰۰ (۷۸۴/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و خاک شاهد (۹۸۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) سرب بیشتر جذب کرد. Hongbo و همکاران (۲۰۱۷) بیان کردند به‌طور کلی، خواص بیوچار با دما و مواد خام اولیه متفاوت است. همچنین استفاده از دماهای بالاتر در تولید بیوچار، باعث ایجاد منافذ ریزتر و سطح ویژه بیشتر می‌شود که مکان‌های بیشتری برای جذب فلز را فراهم می‌کند. در حضور روی، ۸۸/۶۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب کمتر جذب شد (جدول ۳). محققان مختلف دلیل کاهش جذب سرب در سیستم رقابتی با روی را تفاوت در شعاع یونی بین این دو فلز می‌دانند. شعاع یونی فلزات روی و سرب به ترتیب ۰/۷۴ و ۱/۲۱ آنگستروم است، در نتیجه به‌دلیل توانایی بالای فلزات با شعاع یونی کمتر، در شرایط رقابتی عنصر روی توانایی بیشتری در نفوذ به جایگاه‌های تبادلی و منافذ ریز کربن فعال را دارا می‌باشد (Uzun و Guzel، ۲۰۰۰؛ Igwe و Abia، ۲۰۰۷). یکی دیگر از دلایل کاهش جذب سرب در حضور روی در شرایط رقابتی pK واکنش هیدرولیز فلزات است. Yang و همکاران (۲۰۰۶) بیان کردند pK واکنش هیدرولیز روی، مس و سرب به ترتیب ۹، ۸ و ۲/۰۶ می‌باشد که این مقادیر نشان می‌دهد امکان تشکیل کمپلکس $PbOH^-$ از $ZnOH^-$ بیشتر بوده و در شرایط رقابتی سبب کاهش جذب فلز سرب در سطوح تبادلی می‌گردد. بر اساس جدول ۳ ضریب K_L معادله لانگمویر که بیانگر قدرت پیوند بین سطح جذب‌کننده و فلز جذب‌شونده است و انرژی پیوند نیز نامیده می‌شود در هر دو سیستم جذب (منفرد و رقابتی) در تیمارهای بیوچار نسبت به تیمار شاهد افزایش یافت، به‌طوری که این ضریب در تیمار بیوچار ۶۰۰ نسبت به تیمار بیوچار ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌طور میانگین ۲۴٪ افزایش یافت. مقدار ضریب انرژی پیوند بزرگتر مربوط به جذب اختصاصی فلز در مکان‌های با انرژی زیاد و ثابت تفکیک کم است (Serrano و همکاران، ۲۰۰۵). همچنین مشابه نتایج Ghasemi-Fasaei و همکاران (۲۰۱۰) انرژی پیوند سرب در حضور روی (۰/۱۲۱ لیتر بر میلی‌گرم) نسبت به شرایط سرب منفرد (۰/۲۰۵ لیتر بر میلی‌گرم) کاهش یافت. بنابراین انتظار می‌رود بیوچار تهیه‌شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد سرب را با انرژی بیشتری جذب کند و کارایی بیشتری نسبت به بیوچار تهیه شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تثبیت و کاهش خطر آلایندگی آن در محیط‌زیست داشته باشد.

مقدار فاکتور جداسازی (R_L) در هر دو شرایط جذب منفرد و رقابتی در تیمارهای بیوچار نسبت به شاهد کاهش یافت (جدول ۳). کمترین مقدار فاکتور جداسازی در بیوچار ۶۰۰ (۰/۰۴۸) و بیشترین آن در تیمار شاهد (۰/۱۵۱) مشاهده شد. همچنین مقدار این ضریب در شرایط رقابتی نسبت به منفرد افزایش یافت. Svilovic و همکاران (۲۰۰۸) بیان کردند اگر فاکتور جداسازی بین صفر تا یک باشد، همدمای مناسب خواهد بود و هر چه مقدار R_L کمتر باشد، جذب به طور مطلوب‌تری انجام گرفته است. بنابراین با توجه به مقدارهای فاکتور جداسازی جذب سطحی سرب در بیوچار ۶۰۰ نسبت به بیوچار تهیه‌شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بهتر و مطلوب‌تر صورت گرفته است. به‌علاوه در سیستم رقابتی به دلیل رقابت فلز سرب با روی برای تصاحب جایگاه‌های تبادلی مقدار R_L افزایش یافت.

جدول ۳- پارامترهای همدماهای لانگمویر برای جذب سرب توسط بیوچارها

سیستم	تیمار	لانگمویر			
		q_m (mg kg^{-1})	k_L (l mg^{-1})	R_L	R^2
منفرد		Pb			
	شاهد	۱۴۹۹۷	۰/۱۴۰	۰/۰۶۴	۰/۹۹۲
	بیوچار ۲۰۰	۱۵۲۹۳	۰/۱۹۵	۰/۰۴۶	۰/۹۹۵
	بیوچار ۶۰۰	۱۶۰۳۳	۰/۲۸۱	۰/۰۳۳	۰/۹۹۴
رقابتی		Pb+Zn			
	شاهد	۱۴۹۷۵	۰/۱۰۲	۰/۰۸۷	۰/۹۸۳
	بیوچار ۲۰۰	۱۵۱۸۵	۰/۱۱۸	۰/۰۷۶	۰/۹۸۶
	بیوچار ۶۰۰	۱۵۹۰۶	۰/۱۴۴	۰/۰۶۳	۰/۹۹۰

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد معادله لانگمویر به‌خوبی توانست جذب سرب را در شرایط منفرد و رقابتی توصیف کند. همچنین بیوچار برگ گردو توانایی جذب سرب را دارد، به‌طوری که با افزایش دمای گرماکافت، ظرفیت و انرژی جذب بیوچار برای جذب فلز سرب افزایش می‌یابد. سرب در حضور روی برای تصاحب جایگاه‌های جذب رقابت دارد و بر اساس نتایج این پژوهش جذب سرب بر روی سطوح می‌تواند تحت تأثیر حضور روی قرار گیرد. به‌طور کلی بیوچار تهیه‌شده از برگ گردو در دماهای زیاد به دلیل بهبود ظرفیت جذب سرب و همچنین قدرت جذب زیاد یون‌ها یکی از روش‌های مناسب برای استفاده از فرآیندهای طبیعی جهت کاهش تحرک و زیست فراهمی فلزات سنگین (سرب) در خاک و در نتیجه کاهش آلایندگی سرب در محیط زیست است.

منابع

Adriano D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments; biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag. New York.

Arias M. Perez-Novo C. Lopez E. and Soto B. 2006. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. Geoderma 133:151-159.

Campbell C.R. and Plank C.O. 1998. Preparation of plant tissue for laboratory analysis. In: Kalra Y.P. (ed.) Handbook of Reference Methods for Plant Analysis. CRC Press. pp. 37-50.

Fang Y.Y. Zeng, G.M. Huang J.H. Liu J.X. X X.M. Xu K. and Qu Y.H. 2008. Micellarenhancedultrafiltration of cadmium ions with anionic–nonionic surfactants Journal of Membrane Science.320 (1–2), 514–519.

Ghasemi-Fasaei R. Gafari-Haghighi M. Mousavi S. M. and Dehghan M. 2012. Sorption characteristics of heavy metals onto natural zeolite of clinoptilolite type. International Research Journal of Applied and Basic Sciences, 3(10): 2079-2084.

Hongbo L.i. Xiaoling D. Evandro B. da Silva. Letuzia M. de Oliveira. Yanshan C. and Lena Q. Ma. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. Chemosphere: 178 (2017) 466-478.

Huang B. Li Z. Huang J. Guo L. Nie X. Wang Y. Zhang Y. and Zeng G. 2014. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. Journal of Hazardous Materials 264:176-183.

Igwe J. C and Abia A. A. 2007. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. Ecl. Quím. São Paulo. 32: 33-42.

Jalali M. and Moharrami S. 2007. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma 140:156-163.

Jiang M. Wang Q. Jin X. y. and Chen Z. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials, 170(1), 332-9.

Kumar A. Tsechansky L. Lew B. Raveh E. Frenkel O. and Graber E.R. 2018. Biochar alleviates phytotoxicity in Ficus elastica grown in Zn-contaminated soil. Science of The Total Environment 618:188-198.

Mohan D. Pittman Ch. U. Bricka M. Smith F. Yancey B. Mohammad J. Steele P.H. Alexandre-Franco M.F. and Gómez-Serrano V. 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. Journal of Colloid and Interface Science 310:57-73.

Pan B. Qiu, H. Pan B. Nie G. XiaoL. Lv L. ZhangW. Zhang Q. and Zheng S. 2010. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: behavior and XPS study. Water Research. 44 (3) 815–824.

Serrano S. Carrido F. Campbell C.G and Garcia-Gonzalez M.T. 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of central Spain. Geoderma 124:91-104.

Singh D. McLaren R.G. and Cemeron K.C. 2006. Zinc sorption-desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period. Geoderma 137:117-125.

Sparks D.L. 1996. Methods of Soil Analysis Part 3-Chemical Methods, SSSA Book Series 5.3, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.

Sparks D.L. 2003. Environmental Soil Chemistry. Academic Press. 352 p.

Sposito G. Lund L.J. and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal 46:260-265.

Svilovic S. Rusic D. and Zanetic R. 2008. Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from SolutionsUsing Synthetic Zeolite X. Chem. Chemical and Biochemical Engineering (3): 299–305.

Uzun I. and Guzel F. 2000. Adsorption of Some Heavy Metal Ions from AqueousSolution by Activated Carbon and Comparison of Percent Adsorption Results of Activated Carbon with those of Some Other Adsorbents. Turkish Journalof Chemistry. 24: 291-297.

Xu R.K and Zhao A.Z. 2013. Effect of biochars on adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by three variable charge soils from southern China. Environmental Science and Pollution Research 112:48-59.

Yang J. Y. Yang X. E. He Z. L. Li T. Q. Shentu J. L. and Stoffella P. J. 2006. Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils. Environmental Pollution. 143(1): 9-15.

Yu Jiang T. Jiang J. Xu R.K. and Li Z. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. Chemosphere 89 ,249–256.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Capacity and strength of Pb^{2+} sorption in soil treated with walnut leaves-derived biochar in two temperatures in the presence of Zn^{2+}

Raeisi*[1], S., Motaghian[2], H.R., Hosseinpur, A.R[3]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahrekord, Iran
[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahrekord, Iran
[3] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahrekord, Iran

Abstract

Biochar can influence on lead (Pb^{2+}) sorption onto soils. Therefore, in this research, the effect of walnut leaves-derived biochar on Pb^{2+} adsorption in a calcareous sandy soil was investigated. The soil was treated with 1% w/w of the produced biochar at 200 °C (B200) and 600 °C (B600) and incubated for 30 days at 22 ± 2 C° in individual and competitive (Pb^{2+}+Zn^{2+}) systems. The results showed that Langmuir equation well described sorption of Pb^{2+} in both individual and competitive systems (R^2>0.99). Maximum Pb^{2+} sorption (qm) was higher in biochar-treated than in the control soil. Also, the soil treated with B600 (15969 mg/kg) sorbed more Pb^{2+} than soil treated with B200 (15239 mg/kg) and control soil (14986 mg/kg). Further, the maximum Pb^{2+} sorption decreased in the presence of Zn^{2+}. Sorption strength index (K_L) increased in the biochar-amended soils compared to that of control. In addition, this coefficient was higher in the soil treated with B600 (0.213 l/mg) than that treated with B600 (0.157 l/mg). Pb sorption energy decreased in the presence of Zn. It can be concluded that walnut leaves-derived biochar at high temperatures can be a goodsorbent of Pb in soils.

Keywords: Biochar, Adsorption isotherms, Competitive adsorption

* Corresponding author, Email: raesisadegh@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی شاخص خطر غیرسرطان‌زایی نیکل در برخی سبزیجات آبیاری شده با پساب شهری در شرایط گلخانه‌ای

مهدیه شیخی[۱*]، امیر بستانی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

چکیده

این پژوهش با هدف ارزیابی شاخص خطر غیرسرطان‌زایی (سهم خطر) نیکل در سبزیجات رشد یافته در خاک‌های تیمار شده با سطوح مختلف پساب در شرایط گلخانه‌ای انجام شد. آزمایش در آرایش فاکتوریل، به صورت طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار با پنج سطح آب پساب شهری شامل تیمارهای (w_1) ۱۰۰درصد آب شرب، (w_2)) ۷۵ درصد آب شرب و ۲۵ درصد پساب، (w_3)) ۵۰ درصد آب شرب و ۵۰ درصد پساب، (w_4) ۲۵ درصد آب شرب و ۷۵ درصد پساب، (w_5) ۱۰۰ درصد پساب و با شش گیاه (تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه) انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش سطح پساب شاخص میانگین جذب روزانه نیکل و شاخص خطر غیرسرطان‌زایی در هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان افزایش یافت ($P \leq ۰/۰۰۱$). بالاترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل بین تمام سبزیجات ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز در کودکان به گیاه تربچه تعلق داشت. میانگین مصرف خوراکی روزانه و شاخص سهم خطر فلز نیکل در کودکان بیشتر از بزرگسالان بود. سهم خطر فلز نیکل در تمام سبزیجات به غیر از گشنیز در کودکان بالاتر از حد ایمن ($HQ>۱$) بوده و احتمال اثرات سو بیماری‌های غیرسرطانی در کودکان وجود داشت.

کلمات کلیدی: شاخص خطر، نیکل، پساب شهری

مقدمه

پساب منبع غنی از مواد آلی و سایر مواد مغذی بوده، اما غلظت فلزات سنگین مانند Fe، Mn، Cu، Zn، Pb، Cr، Ni، Cd و Co را در خاک افزایش می‌دهد. خطرات ناشی از آبیاری با پساب شامل قرار گرفتن کشاورزان و مصرف کنندگان در معرض بیماری‌های شناخته شده از جمله عفونت‌های سرمی و اثرات آلی و معدنی می‌باشد (Nabulo و همکاران، ۲۰۱۰). در سال‌های اخیر، ارزیابی خطرات سلامتی انسان مورد توجه قرار گرفته است اما مطالعات اندکی به ارزیابی خطرات سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی فلزات سنگین در خاک پرداخته‌اند (Ravankhah و همکاران، ۲۰۱۶). برخی محققین مقیاس‌هایی را برای تبدیل نتایج عددی به‌دست آمده به درجه‌هایی از شدت آلودگی پیشنهاد کرده‌اند (Hakanson، ۱۹۸۰). از جمله شاخص‌های مورد استفاده در ارزیابی خطرات سلامتی فلزات سنگین در گیاه شاخص میانگین مصرف روزانه و شاخص سهم خطر می‌باشد. به‌طور کلی، فرد از سه طریق اصلی خوردن، استنشاق و تماس پوستی در معرض فلزات سنگین قرار گرفته و مقدار متوسط دریافت روزانه فلزات با شاخص ADD[۱] محاسبه می‌شود. شاخص سهم خطر HQ[۲] نشان‌دهنده‌ی پتانسیل خطر غیرسرطان‌زا یک فلز سنگین می‌باشد (Hu و همکاران، ۲۰۱۷). در استان اصفهان شاخص سهم خطر (HQ) عنصر نیکل بالاتر از یک و نشان دهنده‌ی احتمال وجود بیماری‌های غیر سرطان‌زا بود (Mehr و همکاران، ۲۰۱۷). همچنین طی مطالعه‌ای که در شهر مبارکه و زرین شهر اصفهان انجام شد، مقادیر شاخص سهم خطر بدست آمده از مصرف پیاز و دانه‌های گندم و برنج، در مناطق صنعتی مورد مطالعه بیشتر از یک بود (Moradi و همکاران، ۲۰۱۶). در محصولات گندم و سیب‌زمینی استان همدان خطر ابتلا به بیماری‌های غیرسرطانی برای هر یک از عناصر کروم، مس و سیلسیم کمتر از یک به دست آمد و ساکنان مصرف‌کننده این محصولات، در محدوده امن از نظر تاثیرات سوء بیماری‌های غیرسرطانی بودند (Kheirabadi و همکاران، ۲۰۱۶). در تحقیقی که بر سبزیجات رشد کرده در مناطق صنعتی رومانیا صورت گرفت، شاخص سهم خطر برای فلز سرب بالاتر از یک و برای کادمیوم، نیکل و روی کمتر از یک بدست آمد (Harmanescu و همکاران، ۲۰۱۱). پژوهش دیگری که در اسپانیا بر روی سبزیجات رشد کرده در خاک آبیاری شده با آب‌های کاتولونیا صورت گرفت شاخص سهم خطر برای

* ایمیل نویسنده مسئول: mahdiye.sh72@gmail.com

[1] Average daily doses
[2] Hazard quotient

فلزات کادمیوم و نیکل کمتر از یک بود (Ferré-Huguet و همکاران، ۲۰۰۸). این پژوهش با هدف بررسی شاخص خطر غیر سرطان‌زایی نیکل در سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف پساب شهری در شرایط گلخانه ای انجام شد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در گلخانه دانشگاه شاهد واقع در قسمت جنوب شرقی استان تهران در سال ۱۳۹۷ انجام شد. خاک آلوده مورد استفاده در این آزمایش از عمق صفر تا ۲۰ سانتیمتر حاشیه نهر فیروزآبادی در نزدیکی زمان آباد تهران و در موقعیت ″۳۶/۲ ′۳۲ °۳۵ عرض شمالی و ″۰۸/۴ ′۳۰ °۵۱ طول شرقی و پساب مورد استفاده به صورت خام از تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب شهر تهران در نزدیکی شهرری تهیه شد. آزمایش در آرایش فاکتوریل، به صورت طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار با پنج سطح آب فاضلاب شهری شامل ۱۰۰ درصد آب شرب (w_1)، ۷۵ درصد آب شرب و ۲۵ درصد پساب (w_2)، ۵۰ درصد آب شرب و ۵۰ درصد پساب (w_3)، ۲۵درصد آب شرب و ۷۵ درصد پساب (w_4) و ۱۰۰ درصد پساب (w_5) و با شش گیاه (تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه) انجام شد. ابتدا خاک هر گلدان به رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) رسانده و حدود یک هفته با هدف رسیدن به تعادل در این شرایط نگهداری شد. سپس تعداد ۱۰ عدد بذر از هر گیاه در هر گلدان در عمق دو سانتیمتری خاک کاشته شد. آبیاری با پنج تیمار پساب روزانه و به صورت یکنواخت ۲۵۰ سی سی در هر گلدان اعمال شد. پس از سبز شدن و گذشت دو هفته، تعداد بوته‌ها به پنج عدد در هر گلدان تقلیل یافت. معادل نیم گرم کود اوره یک بار دو هفته پس از کشت به صورت سرک به خاک گلدان‌ها اضافه شد. پس از گذشت ۴۰ روز بخش هوایی بوته‌ها از یک سانتیمتری بالای سطح خاک قطع و عملیات برداشت انجام شد. عصاره‌گیری عنصر در گیاه به روش هضم تر (Rechcigl و همکاران، ۱۹۹۰) انجام و قرائت با دستگاه جذب اتمی (مدل Analytic Jena Contra AA300) صورت پذیرفت. در نهایت شاخص میانگین مصرف روزانه خوراکی (Chen و همکاران، ۲۰۱۵) و شاخص سهم خطر (Hu و همکاران، ۲۰۱۷) محاسبه شد. شاخص سهم خطر HQ < ۱ بیان کننده شرایط ایمن و عدم بروز بیماری، و HQ > ۱ احتمال قوی بروز بیماری غیرسرطانی است (Fan و همکاران، ۲۰۱۷). رسم نمودارها با نرم افزار Excel، تجزیه آماری با نرم افزار SAS-9.1 و مقایسهٔ میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام گردید.

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه آهکی، دارای بافت لومی شنی با ماده آلی کم (کمتر از یک درصد) و شوری زیاد (۱۰/۵۱ میلی زیمنس بر سانتی‌متر) بود. غلظت نیکل کل خاک اولیه قبل از اعمال تیمار ۱۴/۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود، که این مقدار کمتر از حد استاندارد مجاز نیکل کل ($<۱۱۰ mg\ kg^{-1}$ Ni)در خاک است. غلظت نیکل موجود در پساب مورد مطالعه (۰/۰۸ میلی‌گرم برلیتر) نیز کمتر از حد استاندارد فائو (۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر) بود. اگرچه غلظت برخی عناصر موجود در پساب کمتر از مقادیر استاندارد بود اما استفاده دراز مدت از این ترکیبات در خاک، با توجه به این موضوع که فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند، باعث بالا رفتن غلظت این عناصر در خاک شده و مقدمات آلودگی خاک، گیاه و در نتیجه آلودگی زنجیره غذایی را فراهم می‌آورد (Munir و همکاران، ۲۰۰۷).

ارزیابی شاخص خطر

نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد اثر نوع گیاه و سطوح پساب بر میانگین مصرف خوراکی روزانه و شاخص سهم خطر فلز نیکل در کودکان و بزرگسالان در سطح یک درصد معنی‌دار بود. جدول ۱ مقایسه میانگین اثر نوع گیاه بر مصرف خوراکی روزانه و شاخص سهم خطر نیکل را نشان می‌دهد. بیشترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز و شاخص سهم خطر ۲/۹۵، به گیاه تربچه و به کودکان تعلق داشت. که این می‌تواند به دلیل سوپر جاذب بودن تربچه باشد. میزان شاخص سهم خطر کودکان در تمامی سبزیجات به غیر از گشنیز بالاتر از حد ایمن (HQ>۱) و در بزرگسالان در حد ایمن (HQ<۱) قرار داشت. جدول ۲ مقایسه میانگین اثر سطوح پساب بر مصرف خوراکی روزانه و شاخص سهم خطر نیکل را نشان می‌دهد. بیشترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۰/۰۴۸ و ۰/۰۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز به سطح چهارم پساب تعلق داشت. با افزایش سطح پساب شاخص سهم خطر افزایش و در سطح چهارم پساب به بیشترین مقدار خود (۲/۴۸) رسید. سهم خطر تیمار ۷۵٪ پساب نسبت به تیمار شاهد در کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۴۹/۳۹ و ۵۱/۹۲ درصد افزایش یافت. اگرچه در هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان بالاترین و پایین‌ترین شاخص سهم خطر در تیمارهای یکسانی نتیجه‌گیری شد اما با توجه به حد استاندارد ارائه شده تمامی

تیمارها حتی شاهد در کودکان بالاتر از حد ایمن بوده اما در بزرگسالان پایین‌تر از حد ایمن قرار داشت. به نظر علت بالا بودن شاخص سهم خطر در تیمار شاهد، آلودگی خاک‌های حاشیه نهر فیروزآباد به سبب آبیاری دراز مدت خاک‌های اطراف با آب این نهر باشد.

جدول۱. مقایسه میانگین متوسط مصرف روزانه و سهم خطر نیکل در سبزیجات در کودکان و بزرگسالان

نام گیاه	کودکان(۱ تا ۱۱ سال)		بزرگسالان(۱۱ تا ۶۵ سال)	
	ADD	HQ	ADD	HQ
تربچه	۰/۰۶۰^{a}	۲/۹۵^{a}	۰/۰۲۰^{a}	۰/۹۴^{a}
شاهی	۰/۰۵۲^{b}	۲/۵۹^{b}	۰/۰۲۰^{a}	۰/۸۴^{b}
ریحان	۰/۰۴۶^{c}	۲/۳۴^{c}	۰/۰۱۶^{c}	۰/۷۵^{c}
خرفه	۰/۰۴۸۰^{c}	۲/۳۹^{c}	۰/۰۱۸^{b}	۰/۷۶^{c}
گشنیز	۰/۰۱۲^{e}	۰/۶۵^{e}	۰/۰۰۲^{e}	۰/۲^{e}
مرزه	۰/۰۳۴^{d}	۱/۷۱^{d}	۰/۰۱۲^{d}	۰/۵۴^{d}

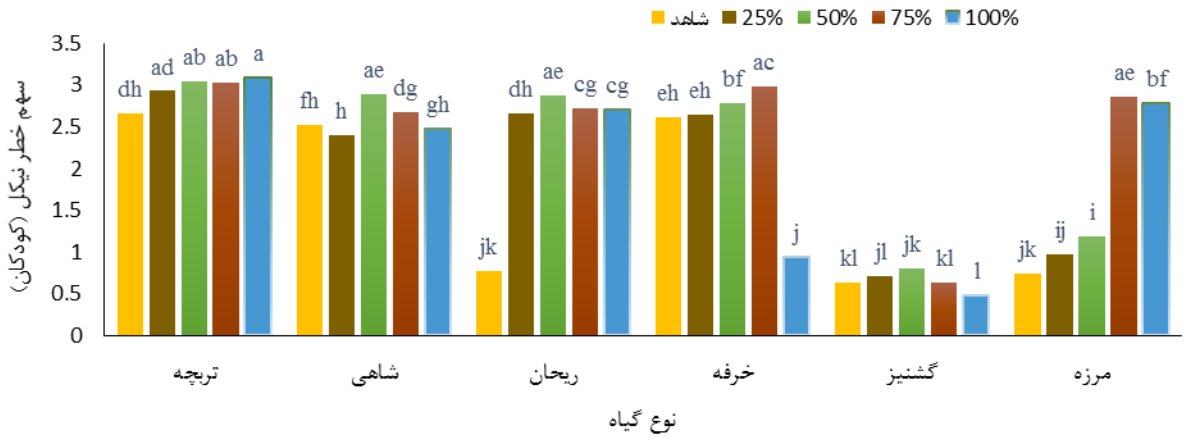
میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

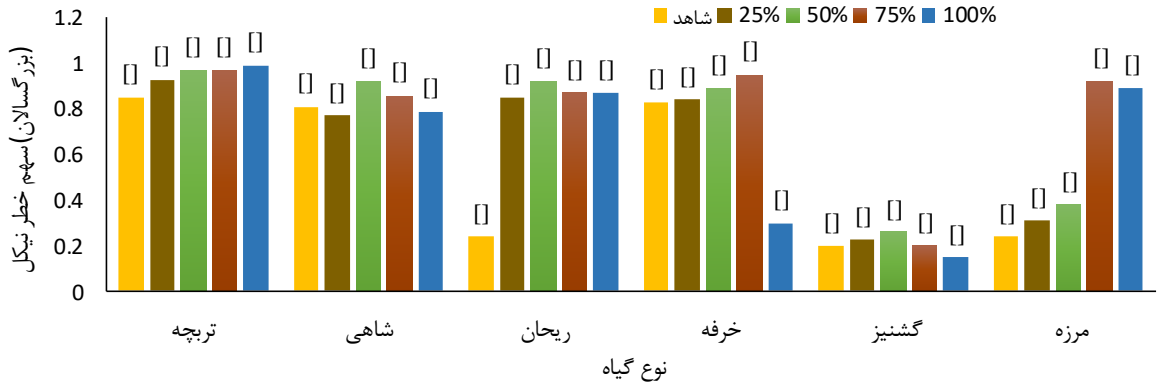
جدول۲. مقایسه میانگین متوسط مصرف روزانه و سهم خطر نیکل در سطوح مختلف پساب در کودکان و بزرگسالان

سطح پساب(٪)	کودکان(۱ تا ۱۱ سال)		بزرگسالان(۱۱ تا ۶۵ سال)	
	ADD	HQ	ADD	HQ
شاهد	۰/۰۳۲^{d}	۱/۶۶^{d}	۰/۰۱۰^{c}	۰/۵۲^{d}
۲۵	۰/۰۳۹^{c}	۲/۰۵^{c}	۰/۰۱۵^{b}	۰/۶۵^{c}
۵۰	۰/۰۴۷^{a}	۲/۲۶^{b}	۰/۰۱۶^{a}	۰/۷۲^{b}
۷۵	۰/۰۴۸^{a}	۲/۴۸^{a}	۰/۰۱۶^{a}	۰/۷۹^{a}
۱۰۰	۰/۰۴۲^{b}	۲/۰۸^{c}	۰/۰۱۵^{b}	۰/۶۶^{c}

میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

شکل۱ اثر متقابل گیاه و سطح پساب بر شاخص سهم خطر نیکل در کودکان و بزرگسالان را نشان می‌دهد. بیشترین شاخص سهم خطر فلز نیکل (۳/۰۹) در کودکان و بزرگسالان به سطح پنجم پساب و به گیاه تربچه تعلق داشت که بالاتر از حد ایمن (HQ>۱) بوده و احتمال بروز بیماری‌های غیر سرطان‌زا وجود دارد و کمترین آن (۰/۱۵) به گیاه گشنیز (در تیمار شاهد و سطوح مختلف استفاده از پساب) تعلق داشت که پایین‌تر از حد ایمن (۱ >HQ) بود.





شکل ۱- اثر متقابل گیاه و سطح پساب بر سهم خطر نیکل در کودکان و بزرگسالان

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد میانگین مصرف روزانه و شاخص سهم خطر نیکل در کودکان بین سبزیجات از بیشتر به کمتر به ترتیب تربچه، شاهی، خرفه، ریحان، مرزه و گشنیز بود. شاخص سهم خطر نیکل در کودکان بالاتر از حد ایمن بود. بیشترین میانگین مصرف روزانه نیکل و شاخص سهم خطر در کودکان به سطح چهارم و کمترین به سطح شاهد تعلق داشت. شاخص سهم خطر نیکل کودکان در سطح چهارم ۴۹/۳۹ درصد نسبت به سطح شاهد افزایش یافت که این افزایش در سطح ۵ درصد معنی‌دار بوده و این نتایج نشان دهنده‌ی این است که پساب شهری باعث بالا رفتن احتمال خطر بیماری‌های غیر سرطانی می‌شود. کودکان به مراتب بیشتر از بزرگسالان در معرض خطر بیماری‌های غیر سرطانی ناشی از مصرف فلزات سنگین موجود در سبزیجات قرار داشتند.

منابع

Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y. & Wang, J. 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment,* 512**,** 143-153.

Fan, Y., Zhu, T ,.Li, M., He, J. & Huang, R. 2017. Heavy metal contamination in soil and Brown Rice and human health risk assessment near three mining areas in Central China. *Journal of healthcare engineering,* 2017.

Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research,* 14**,** 975-1001.

Harmanescu, M., Alda, L. M., Bordean, D. M., Gogoasa, I. & Gergen, I. 2011. Heavy metals health risk assessment for population via consumption of vegetables grown in old mining area; a case study: Banat County, Romania. *Chemistry Central Journal,* 5**,** 64.

Hu ,B., Jia, X., Hu, J., Xu, D., Xia, F. & Li, Y. 2017. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River delta, China. *International journal of environmental research and public health,* 14**,** 1042.

Kheirabadi, H., Afyuni, M., Ayoubi, S. & Soffianian, A. 2016. Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Major Food Crops in the Province of Hamadan. *Journal of Water and Soil Science*.۳۸-۲۷ ,۱۹ ,

Mehr, M. R., Keshavarzi, B., Moore, F., Sharifi, R., Lahijanzadeh, A. & Kermani, M. 2017. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province ,Iran. *Journal of African earth sciences,* 132**,** 16-26.

Moradi, A., Honarjoo, N ,.Najafi, P. & Fallahzade, J. 2016. A human health risk assessment of soil and crops contaminated by heavy metals in industrial regions, central Iran. *Human and ecological risk assessment: An international journal,* 22**,** 153-167.

Munir, J., Rusan, M., Hinnawi , S. & Rousan, L. 2007. Long-term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Journal of Desalination,* 215**,** 143-152.

Nabulo, G ,.Young, S. & Black, C. 2010. Assessing risk to human health from tropical leafy vegetables grown on contaminated urban soils. *Science of the Total Environment,* 408**,** 5338-5351.

Ravankhah, N., Mirzaei, R. & Masoum, S. 2016. Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 26, 109-120

Rechcigl, J. E. & Payne, G. G. 1990. Comparison of a microwave digestion system to other digestion methods for plant tissue analysis. Communications in Soil Science and Plant Analysis.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of nickel non-carcinogenic risk indicators in some irrigated vegetables in urban wastewater under greenhouse conditions

Sheikhy*[1],M., Bostani[2], A.

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, shahed University, Iran

[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, shahed University, Iran

Abstract

The aim of this study was to evaluate the risk of non-carcinogenicity (risk share) of nickel in vegetables grown in soils treated with different levels of sewage in greenhouse conditions. . This experiment carried out as factorial arrangement based on completely randomized design with three replications, with five levels of urban sewage water treatment including W_1) 100% drinking water, W_2) 75% drinking water and 25% wastewater, W_3) 50% drinking water and 50% wastewater, W_4) 25% water drinking water and 75% wastewater, W_5) 100% wastewater and 6 plants (radish, Garden cress, Basil, Pearl, Coriander, and Savory). The results showed that with increasing sewage rate, the mean daily nickel index and non-carcinogenicity index increased in both children and adults age group ($P < 0.001$). The highest average daily intake of nickel metal from all vegetables was 0.06 mg kg^{-1} day^{-1} in children to radish. The average daily intake of food and the nickel risk share in children was higher than in adults. The contribution of nickel metal in all vegetables except coriander in children above the safe level (HQ> 1) and the probability of non-cancerous suicide in children.

Keywords: Risk index, Nickel, Urban wastewater

* Corresponding author, Email: mahdiye.sh72@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی شاخص سرطانزایی سرب در خاک‌های تیمار شده با پساب شهری در برخی سبزیجات در شرایط گلخانه‌ای

سمیه محمدبیگی[۱] *، امیر بستانی[۲]

[۱] دانشجوکارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد تهران

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد تهران

چکیده

با توجه به اهمیت سبزیجات سالم در رژیم غذایی و استفاده رایج ازپساب شهری به‌منظور آبیاری خاک، ارزیابی شاخص‌های سلامت در محصولات به جهت حفظ سلامتی مصرف‌کننده دارای اهمیت است. باهدف بررسی شاخص‌های سلامت فلز سرب در برخی سبزیجات رشد یافته در سطوح مختلف پساب شهری، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با سه تکرار صورت پذیرفت. تیمارها شامل پساب فاضلاب در پنج سطح (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵و۱۰۰درصد) و هشت نوع سبزی شامل اسفناج، پیازچه، تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه بودند. نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین نوع گیاه و سطح پساب بر شاخص میانگین مصرف روزانه و شاخص سرطانزایی وجود داشت ($p\leq0.01$). بیشترین و کمترین شاخص سرطانزایی سرب در دو گروه کودکان و بزرگسالان، به ترتیب در پیازچه و گشنیز مشاهده شد. خطر سرطانزایی سرب در پیازچه ۸/ ۱ برابر بیشتر از گشنیز شد. با افزایش سطح پساب شاخص سرطانزایی و میانگین مصرف روزانه سرب افزایش یافت($p\leq0.05$).

کلمات کلیدی: سرب ، خطر سرطان‌زایی، پساب شهری

مقدمه

بحران کمبود آب یکی از چالش‌هایی است که امروزه جهان با آن مواجه است. درواقع در اغلب کشورهایی که با کمبود آب مواجه هستند، پساب ضمن غنی بودن از نظر مواد غذایی، قابل‌دسترس‌ترین منبع تأمین آب جهت آبیاری است (ترابیان و هاشمی, ۱۳۷۸). پساب فاضلاب حاوی مقادیر زیادی عناصر کم‌مصرف و فلزات سنگین بوده که در زمان ورود به خاک جذب گیاه شده، در نهایت این جذب باعث آلودگی زنجیره غذایی انسان و دام می‌گردد (Chaney, 1989). اگرچه بدن انسان به عناصری از قبیل روی، مس و نیکل در مقادیر بسیار کم نیازمند است ولی مقادیر بسیار کم عناصری مانندکادمیوم و سرب برای سلامتی انسان خطرناک است (Haidar and Schaffer .,2009). به منظور بررسی فلزات سنگین جذب شده در گیاهان مختلف وتاثیر آن بر سلامت انسان ، از شاخص‌های سلامتی چون میانگین مصرف روزانه فلز و شاخص سرطانزایی استفاده می‌شود(Chen et al., 2015)، (Moradi et al., 2016). در پژوهشی که به‌منظور بررسی ریسک سلامت عناصر سمی در خاک پارک شهر و پارک لاله تهران از طریق استنشاق و تماس پوستی در کودکان و بزرگسالان انجام شد، شاخص سرطان‌زایی عناصر در محدودهٔ قابل قبول یا نزدیک به آن قرار داشت (Davtalabnezam et al., 2017). در مطالعه‌ای دیگر جهت ارزیابی وضعیت فلزات سنگین در دلتای رودخانه چین مشخص شد که شاخص کل سرطانزایی برآورد شده در کودکان بسیار بیشتر از بزرگسالان بود. همچنین خطرسرطانزایی بالاتر از حد ایمنی گزارش شد (Hu et al., 2017). فان و همکاران (۲۰۱۷) در اراضی زیر کشت برنج نشان دادند که شاخص کل سرطانزایی(TCR[1]) بیش از ۴۰۰ برابر حد مجاز بود، که نشان‌دهنده خطر بالقوه سرطان‌زایی برای ساکنان محلی از طریق مصرف برنج است. روانخواه و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی خاک‌های سطحی شهرستان آران و بیدگل نشان دادند که خطر سرطانزایی هر سه فلز (کادمیم، نیکل و سرب) در کودکان بیش از بزرگسالان بود. همچنین مشخص شد مهمترین مسیر قرار گیری در معرض فلزات سنگین برای هر دو گروه سنی مسیر بلع بود.

در طی مطالعه‌ای کوینگ و همکاران (۲۰۱۵) دریافتند خطر سرطانزایی سه فلز (کادمیم، نیکل و کروم) کمتر از حد مجاز (در سطح ایمن) بود. این پژوهش با هدف بررسی شاخص سرطانزایی سرب در سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف پساب شهری در شرایط گلخانه ای انجام شد.

* ایمیل نویسنده مسئول: m.somayeh1992@gmail.com

[1] Total cancer risk

مواد و روش‌ها

خاک آلوده مورد استفاده از حاشیه نهر فیروزآباد و پساب نیز از تصفیه‌خانه جنوب شهر تهران تهیه شد. به‌منظور بررسی سطوح مختلف پساب شهری بر شاخص‌های سلامت فلز سرب در سبزیجات مورد مطالعه، آزمایشی به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار اجرا شد. تیمارها شامل پساب فاضلاب در پنج سطح (۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵و۱۰۰درصد) و هشت نوع سبزی شامل اسفناج، پیازچه، تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه بودند. اندازه‌گیری غلظت سرب در گیاهان به روش هضم تر (Rechcigl and Payne., 1990) و قرائت با دستگاه جذب اتمی مدلAnalytic Jena Contra AA300 صورت پذیرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها با نرم‌افزارSAS و برای مقایسه میانگین از آزمون دانکن استفاده شد. در نهایت متوسط مصرف روزانه(ADD) و شاخص سرطانزایی(CR) برای سرب به صورت زیر محاسبه شد.

$$ADD = \frac{Cc \times ED \times Ef \times IRing \times 10^{6}}{BW \times AT}$$

ADD متوسط مصرف روزانه خوراکی فلزات (برحسب میلی‌گرم در روز)، Cc غلظت فلز سنگین در محصول (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، IR_{ing} میزان مصرف خوراکی (میلی‌گرم بر روز)، ED مدت‌زمان در معرض قرار گرفتن (ساعت بر روز)، EF فراروانی قرار گرفتن در معرض (روز بر سال)، BW وزن بدن (کیلوگرم)، AT متوسط در معرض قرار گرفتن (روز) و 10^{6} عامل تبدیل از کیلوگرم به میلی‌گرم است (Chen et al., 2015).

شاخص سرطان‌زایی نیز احتمال افزایش سرطان یک فرد در طول عمر برآورد می‌شود که از طریق معادله زیر محاسبه شد:

$$CR = ADD \times SF$$

ADD متوسط مصرف روزانه و SF شیب سرطان‌زایی فلز (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم برروز) که توسط اداره محیط‌زیست ایالات‌متحده ارائه گردیده است. شاخص سرطانزایی بر از هر فرد بیان می‌کند $CR \leq 10^{-6}$ در سطح ایمن و $CR \geq 10^{-6}$ در سطح بالقوه سرطانزایی قرار دارد (Moradi et al., 2016).

نتایج وبحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک قبل از اعمال پساب شهری نشان داد که خاک دارای pH =۸/۲ فقیر از نظر ماده آلی (۰/۵۵درصد)، هدایت الکتریکی عصاره اشباع بالا(۱۰/۵۱، dS.m-1) و دارای بافت لومی شنی است. همچنین مقدار سرب قابل دسترس خاک ۲/۵۹ (mg.kg-1) برآورد شد. نیز نتایج آنالیز برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پساب شهری نشان داد پساب دارای pH= ۴/۴۹ و هدایت الکتریکی عصاره اشباع ۱/۴۳(dS.m-1) بوده و مقدار سرب قابل دسترس معادل ۰/۴۶۶ (mg.kg-1) برآورد گردید که با توجه به استاندارد جهانی در سطح قابل قبولی بود، هر چند که استفاده از این پساب در دراز مدت می‌تواند باعث افزایش خطر سرطانزایی گردد. (Pettygrove and asano., 1984).

نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین نوع گیاه و سطوح مختلف پساب بر میانگین مصرف روزانه و شاخص سرطانزایی سرب وجود داشت ($p<0.01$). جدول (۱) مقایسه میانگین اثر نوع سبزی رشد یافته در خاک‌های آلوده به پساب شهری بر شاخص سرطانزایی سرب را نشان می‌دهد. بیشترین (۰/۰۰۸-۰/۰۲۲) و کمترین (۰/۰۰۳-۰/۰۰۸) مقدار این شاخص در هردو گروه سنی کودکان و بزرگسالان، به ترتیب در پیازچه و گشنیز مشاهده شد. میزان خطرسرطانزایی پیازچه ۱/۸برابر بیشتر از گشنیز محاسبه گردید. شاخص خطر سرطازایی سرب بخصوص برای گروه سنی کودکان در سطح خطرناکی قرار داشت. در مطالعه‌ای جهت ارزیابی وضعیت فلزات سنگین در دلتا رودخانه چین مشخص شد که شاخص کل سرطانزایی برآورد شده در کودکان بسیار بیشتر از بزرگسالان بود. همچنین خطرسرطانزایی بالاتر از حد ایمنی گزارش شد (Hu et al., 2017). در پژوهش دیگر، در پنج منطقه پاکستان، بیشترین میانگین مصرف روزانه در کودکان مشاهده شد (Rehman et al., 2017).

جدول ۱. مقایسه میانگین شاخص سرطانزایی (CR) سرب در سبزیجات رشد کرده در سطوح مختلف فاضلاب

نوع گیاه	تعداد نمونه	شاخص سرطانزایی سرب	
		کودکان	بزرگسالان
اسفناج	۱۵	۰/۰۱۴^{c}	۰/۰۰۵۲^{c}
پیازچه	۱۵	۰/۰۲۲^{a}	۰/۰۰۸^{a}
تربچه	۱۵	۰/۰۸۰^{c}	۰/۰۰۷^{b}
شاهی	۱۵	۰/۰۱۲^{de}	۰/۰۰۵۰^{c}
ریحان	۱۵	۰/۰۱۴^{bc}	۰/۰۰۵۲^{c}
خرفه	۱۵	۰/۰۲۰^{b}	۰/۰۰۴۶^{c}
گشنیز	۱۵	۰/۰۱۲^{e}	۰/۰۰۳۲^{d}
مرزه	۱۵	۰/۰۱۴^{c}	۰/۰۰۵۲^{c}

حروف مشترک نشان‌دهنده این است که تفاوت معنی‌داری بین آن‌ها از نظر آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطوح آماری ۵درصدوجود ندارد.

جدول (۲) مقایسه میانگین اثر سطوح پساب شهری بر شاخص سرطانزایی سرب رانشان می‌دهد، نتایج نشان داد که بیشترین مقدار شاخص خطر سرطانزایی برای هر دوگروه سنی متعلق به تیمار ۵۰ درصد پساب شهری و کمترین در شاهد بود. میزان خطر سرطانزایی در این تیمار برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۳۵/۶۳ و ۳۸/۸۹ درصد نسبت به تیمار شاهد افزایش داشت. در مجموع به طور متوسط شاخص خطر سرطانزایی سرب در کودکان نسبت به بزرگسالان ۸۳/۰۷ درصد بالاتر بود. فان و همکاران (۲۰۱۷) در اراضی زیر کشت برنج نشان دادند که شاخص کل سرطانزایی(TCR[2]) بیش از ۴۰۰ برابر حد مجاز بود، که نشان‌دهنده خطر بالقوه سرطان‌زایی برای ساکنان محلی از طریق مصرف برنج است.

جدول ۲. مقایسه میانگین شاخص سرطانزایی(CR) سرب در سطوح مختلف فاضلاب

سطوح پساب	تعداد نمونه	شاخص سرطانزایی سرب	
		کودکان	بزرگسالان
W1	۲۴	۱۵/۹۴^{b}	۵/۰۹^{b}
W2	۲۴	۱۸/۶۸۰^{a}	۵/۶۵^{b}
W3	۲۴	۱۹/۸۲^{a}	۷/۰۷^{a}
W4	۲۴	۱۷/۳۲^{a}	۶/۰۹۵^{a}
W5	۲۴	۱۸/۶۰^{a}	۶/۶۵۹^{a}

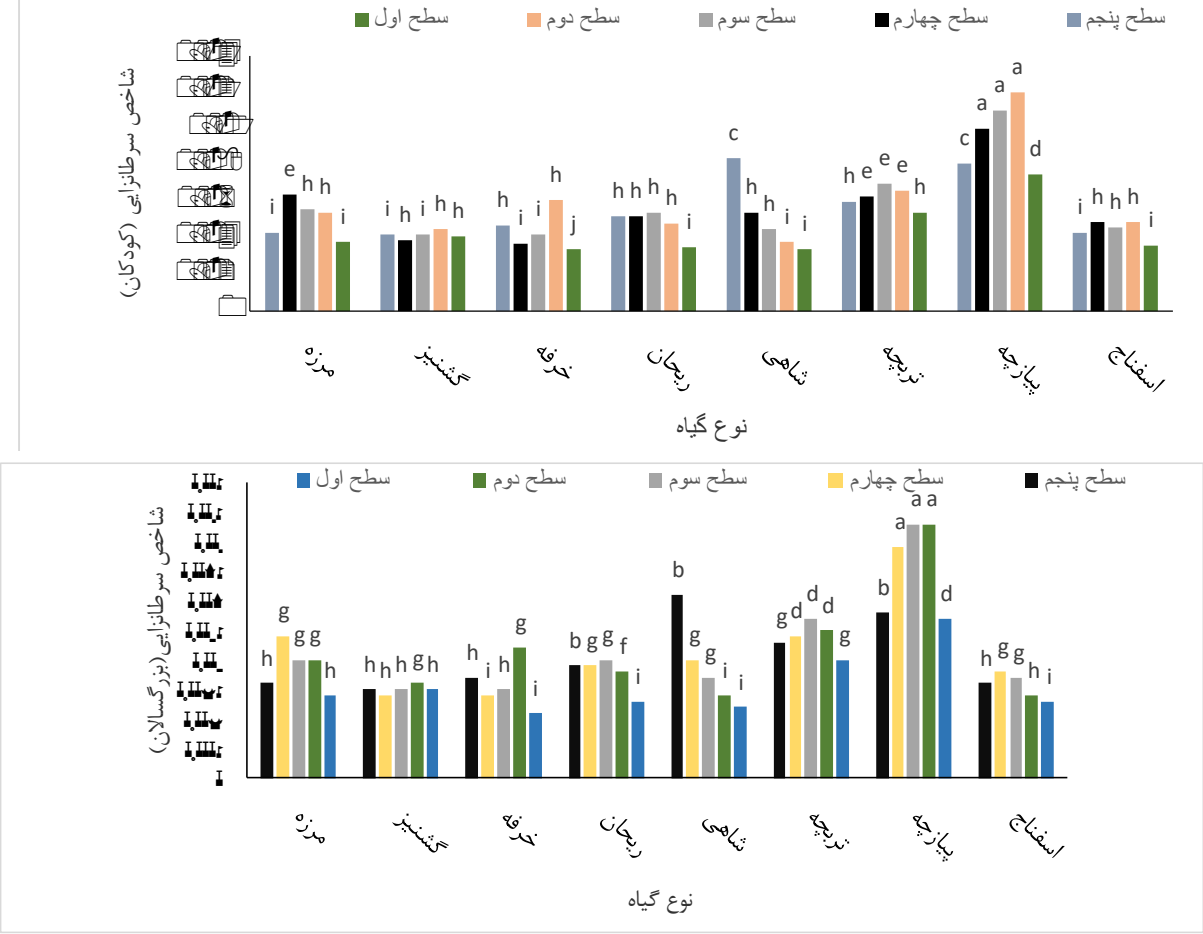
میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطوح آماری ۵ درصد اختلاف معنی‌داری ندارند.

(w5,w4,w3,w2,w1تیمارها به ترتیب شامل ۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ درصد پساب شهری است)

شکل (۱) نتایج حاصل از مقایسه میانگین اثر متقابل سطوح پساب شهری و سبزیجات مختلف بر میزان شاخص خطر سرطانزایی سرب را نشان می‌دهد. بیشترین میزان شاخص خطر سرطانزایی برای کودکان و بزرگسالان در گیاه پیازچه (سطوح پساب w2,w3,w4) و کمترین مقدار در تیمار شاهد برای

[2] Total cancer risk

سبزی گشنیز مشاهده شد. جیانگ و همکاران (۲۰۱۷) نشان دادند مقدار شاخص سرطانزایی آرسنیک و کروم برای دو رده سنی بزرگسالان و کودکان در محدوده خطر بود. در پژوهشی که توسط هیو و همکاران (۲۰۱۷) برای ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در دلتا رودخانه یانگ‌تسه چین انجام شد مقدار شاخص سرطان زایی (CR) بسیار بالاتر از حد ایمنی بود. در طی مطالعه‌ای کوینگ و همکاران (۲۰۱۵) دریافتند خطر سرطانزایی سه فلز (کادمیم، نیکل و کروم) کمتر از حد مجاز (در سطح ایمن) بود.



شکل ۱. نمودار اثر متقابل سطوح فاضلاب بر سبزیجات

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که شاخص سرطانزایی سرب در دو گروه سنی بیشتر از حد مجاز بود. بیشترین شاخص سرطانزایی سرب در گروه سنی کودکان و بزرگسالان در پیازچه (۰/۰۰۸-۰/۰۲۲) و کمترین آن در گشنیز (۰/۰۰۳-۰/۰۰۸) مشاهده شد . میزان خطرسرطانزایی پیازچه ۱/۸برابر بیشتر از گشنیز محاسبه گردید. شاخص خطر سرطانزایی سرب در کودکان در مقایسه با بزرگسالان ۸۳/۰۷ درصد بالاتر بود. در نتیجه استفاده از این سبزیجات برای هر دو گروه سنی بخصوص کودکان خطر ساز بوده و در اثر استفاده طولانی مدت باعث ایجاد بیماری‌های سرطانی می‌گردد. از این رو پیشنهاد می‌گردد که کشت سبزیجات در شرایط مورد مطالعه ممنوع شده و یا سبزیجاتی با پتانسیل جذب بالا مانند پیازچه کشت نگردد.

منابع

ترابیان ع. و هاشمی ف. ۱۳۷۸. آبیاری فضای سبز با پساب. تصفیه شده تصفیه‌خانه‌های تهران. آب و فاضلاب. ۲:۲۳۱-۳۶.

جعفری, م., طهمورث, م. و ملکیان, آ. ۱۳۸۸.مدیریت خاک, انتشارات دانشگاه تهران.

Chaney, R. L. 1989. Scientific analysis of proposed sludge rule. Biocycle 30: 80-85.

Chen, H., Teng, Y., LU, S., Yeyaowang & Wang, J. 2015. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. Science of the Total Environment, 143-153.

Davtalabnezam, S., Shakeri, A. & Rezaee, M. 2017. Contamination, Source Apportionment and Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Soil of Park-e-Shahr and Park-e-Laleh, Tehran City. Kharazmi Journal of Earth Sciences, 2, 209-226.

Fan, Y., Zhu, T., LI, M., Jieyihe, A., Huang, R. 2017. Heavy metal contamination in soil and brown rice and human health risk assessment near three mining areas in central china. Journal of Healthcare Engineering, 1-10.

Hu, B., Jia, X., Hu, J., Xu, D., Xia, F. & LI, A. Y. 2017. Assessment of Heavy Metal Pollution and Health Risks in the Soil-Plant-Human System in the Yangtze River Delta, China. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14, 1-18.

Haidar K., and Schaffer A. 2009.Soil Biochemistry.Science Publishers, Enfield, USA.

Jiang, Y., Chao, S., Nwei LIU, J., Yang,Y., Chen, Y., Zhang, A.H. C. 2017. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. Chemosphere, 168, 1658-1668.

Moradi, A., Honarjoo, N., Najafi, P. & Fallahzade, J. 2016. A human health risk assessment of soil and crops contaminated by heavy metals in industrial regions, central Iran. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal of China University of Geosciences, 22, 153-167.

Pettygrove, S., and Asano, T. 1984. Irrigation with reclaimed municipal wastewater. Acuidance manul report no, Sacramento, 1-84.

Qing, X, Yutong Z, Shenggao L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China.

Ravankhah, N., Mirzaei,R., Masoum, S. 2016. Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil. J Mazandaran Univ Med Sci, 26, 109-120.

Rechcigl, J. E. & Payne, G. G. 1990. Comparison of a microwave digestion system to other digestion methods for plan tissue analysis. Communications in soil scince and plant analysis, 21, 19-20.

Rehman, Z.U., Khan, S., Mark, L., Brusseau, M., Shah, T. 2017. Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan. Chemosphere, 168, 1589-1596.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of lead carcinogenic risk in treated soils with urban wastewater in some vegetables in greenhouse conditions

mohammadbeygi, S [*1], bostani A. [2]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahed, Tehran, Iran

[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahed, Tehran, Iran

Abstract

Regarding the importance of healthy vegetables in the diet and the prevalent use of urban wastwater soils for soil irrigation, evaluation of health indicators in products is important for consumer health. In order to study the health indexes of lead metal in some vegetables grown at different levels of urban wastewater, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design with three replications, the treatments consisted of sewage effluent at five levels (0, 25, 50, 75 and 100%) and eight types of vegetable including spinach, scallion, radish, garden cress, basil, pearl, coriander and savory. The results of analysis of variance showed that there was a significant difference between plant type and wastewater level, in particular on average daily consumption and carcinogenicity risk($p \leq 0.01$). The highest carcinogenicity of lead was observed in children (0.003-0.028) and adults (0-003.0.008) in scallion and lowest in coriander. The risk of carcinogenicity of lead in scallion was 1.8 times higher than coriander. With increasing wastewater, the index of carcinogenicity and the average daily consumption of lead increased ($p \leq 0.05$).

Keywords: lead, carcinogenic risk, urban wastewater

[*] Corresponding author, Email: m.somayeh1992@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در برخی سبزیجات آبیاری شده با پساب شهری در شرایط گلخانه‌ای

مهدیه شیخی[۱*]، امیر بستانی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شاهد

چکیده

این پژوهش با هدف بررسی شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف پساب شهری در شرایط گلخانه ای انجام شد. نیکل برای گیاهان در غلظت کم عنصر ضروری ولی در غلظت های بالا خطر ساز است. آزمایش در آرایش فاکتوریل، به صورت طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار با پنج سطح آب پساب شهری شامل تیمارهای تیمارهای (w_1) ۱۰۰ درصد آب شرب، (w_2) ۷۵ درصد آب شرب و ۲۵ درصد پساب، (w_3) ۵۰ درصد آب شرب و ۵۰ درصد پساب، (w_4) ۲۵ درصد آب شرب و ۷۵ درصد پساب، (w_5) ۱۰۰ درصد پساب و با شش گیاه (تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه) انجام شد. نمونه‌های خاک و گیاه جمع‌آوری و با استفاده از شاخص خطر مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش سطح پساب شاخص میانگین جذب روزانه نیکل و شاخص خطر سرطان‌زایی در هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان افزایش یافت ($P \leq ۰/۰۰۱$). بالاترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل بین تمام سبزیجات ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز در کودکان به گیاه تربچه تعلق داشت. بیشترین شاخص خطر سرطان‌زایی فلز نیکل (۰/۰۵۳۳) مربوط به سطح پنجم پساب به گیاه تربچه تعلق داشت که بالاتر از حد ایمن بوده و نشان‌دهنده‌ی خطر بالقوه بزرگ سرطان‌زایی است. میانگین مصرف خوراکی روزانه و شاخص خطر سرطان‌زایی فلز نیکل در کودکان بیشتر از بزرگسالان بود ($P \leq ۰/۰۰۱$) .

کلمات کلیدی: شاخص خطرسرطان‌زایی، نیکل، پساب شهری

مقدمه

پساب منبع غنی از مواد آلی و سایر مواد مغذی بوده، اما غلظت فلزات سنگین مانند Fe، Mn، Cu، Zn، Pb، Cr، Ni، Cd و Co را در خاک افزایش می‌دهد. خطرات ناشی از آبیاری با پساب شامل قرار گرفتن کشاورزان و مصرف کنندگان در معرض بیماری‌های شناخته شده از جمله عفونت‌های سرمی و اثرات آلی و معدنی می‌باشد (Nabulo و همکاران، ۲۰۱۰). در سال‌های اخیر، ارزیابی خطرات سلامتی انسان مورد توجه قرار گرفته است اما مطالعات اندکی به ارزیابی خطرات سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی فلزات سنگین در خاک پرداخته‌اند (Ravankhah و همکاران، ۲۰۱۶). برخی محققین مقیاس‌هایی را برای تبدیل نتایج عددی به‌دست آمده به درجه‌هایی از شدت آلودگی پیشنهاد کرده‌اند (Hakanson، ۱۹۸۰). از جمله شاخص‌های مورد استفاده در ارزیابی خطرات سلامتی فلزات سنگین در گیاه شاخص میانگین جذب روزانه و شاخص خطر سرطان‌زایی می‌باشد. به‌طور کلی، فرد از سه طریق اصلی خوردن، استنشاق و تماس پوستی، در معرض فلزات سنگین قرار می‌گیرد. مقدار متوسط دریافت روزانه فلزات با شاخص ADD[۱] محاسبه می‌شود. برای محاسبه احتمال ابتلا به سرطان در اثر مواد آلوده سرطان‌زا، برای هر فرد در طول عمر شاخص CR[۲] بیان می‌شود (Fan و همکاران، ۲۰۱۷). در مطالعه‌ای در استان اصفهان شاخص خطر سرطان‌زایی (CR) محاسبه شد و خطر سلامت انسان (به ویژه برای سرب وکادمیم) به میزان هشدار دهنده رسید در چین مرکزی غلظت پنج فلز سنگین در خاک و برنج مورد ارزیابی قرار گرفت. شاخص خطر ترکیبی برای پنج فلز سنگین ۲۲/۵۹۱ و کل خطر ابتلا به سرطان ۰/۱۷۷ بود. Cd بیشترین تاثیر خطر ابتلا به سرطان را دارا بود که تقریبا ۹۹/۷۷٪ از این خطر را تشکیل می‌داد. نتایج نشان داد که احتمال خطر غیر سرطان‌زا و سرطان‌زا برای ساکنین محلی وجود داشته و نظارت منظم بر آلودگی برای حفاظت از سلامت انسان ضروری است (Fan et al., 2017). این پژوهش با هدف بررسی شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در سبزیجات تیمار شده با سطوح مختلف پساب شهری در شرایط گلخانه ای انجام شد.

* ایمیل نویسنده مسئول: mahdiye.sh72@gmail.com

[1] Average daily doses
[2] Carcinogenic Risk

مواد و روش‌ها

این تحقیق در گلخانه دانشگاه شاهد واقع در قسمت جنوب شرقی استان تهران در سال ۱۳۹۷ انجام شد. خاک آلوده مورد استفاده در این آزمایش از عمق صفر تا ۲۰ سانتیمتر حاشیه نهر فیروزآبادی در نزدیکی زمان آباد تهران و در موقعیت ″۳۶/۲ ′۳۲ °۳۵ عرض شمالی و ″۰۸/۴ ′۳۰ °۵۱ طول شرقی و پساب مورد استفاده به صورت خام از تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب شهر تهران در نزدیکی شهرری تهیه شد. آزمایش در آرایش فاکتوریل، به صورت طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار با پنج سطح آب فاضلاب شهری شامل ۱۰۰ درصد آب شرب (w۱)، ۷۵ درصد آب شرب و ۲۵ درصد پساب (w۲)، ۵۰ درصد آب شرب و ۵۰ درصد پساب (w۳)، ۲۵درصد آب شرب و ۷۵ درصد پساب (w۴) و ۱۰۰ درصد پساب(w۵) و با شش گیاه (تربچه، شاهی، ریحان، خرفه، گشنیز و مرزه) انجام شد. ابتدا خاک هر گلدان به رطوبت ظرفیت مزرعه (FC) رسانده و حدود یک هفته با هدف رسیدن به تعادل در این شرایط نگهداری شد. سپس تعداد ۱۰ عدد بذر از هر گیاه در هر گلدان در عمق دو سانتیمتری خاک کاشته شد. آبیاری با پنج تیمار پساب روزانه و به صورت یکنواخت ۲۵۰ سی سی در هر گلدان اعمال شد. پس از سبز شدن و گذشت دو هفته، تعداد بوته‌ها به پنج عدد در هر گلدان تقلیل یافت. معادل نیم گرم کود اوره یک بار دو هفته پس از کشت به صورت سرک به خاک گلدان‌ها اضافه شد. پس از گذشت ۴۰ روز بخش هوایی بوته‌ها از یک سانتیمتری بالای سطح خاک قطع و عملیات برداشت انجام شد. عصاره‌گیری عنصر قابل دسترس و کل خاک به ترتیب با روش DTPA (Lindsay و همکاران، ۱۹۷۸) و هضم تر (Gupta، ۲۰۰۰) عصاره‌گیری عنصر در گیاه به روش هضم تر (Rechcigl و همکاران، ۱۹۹۰) انجام و قرائت با دستگاه جذب اتمی (مدل Analytic Jena Contra AA300) صورت پذیرفت. در نهایت شاخص میانگین مصرف روزانه خوراکی (Chen و همکاران، ۲۰۱۵) و شاخص خطر سرطان‌زایی (Hu و همکاران، ۲۰۱۷) محاسبه شد (۶-۱۰ ≤ CR حداکثر قابل‌قبول و نشان‌دهنده‌ی ایمنی، ۴-۱۰ ≤ CRنشان‌دهنده خطر بزرگ سرطان‌زایی است). رسم نمودارها با نرم افزار Excel، تجزیه آماری با نرم افزار SAS و مقایسهٔ میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام گردید.

نتایج و بحث

خاک مورد مطالعه آهکی، دارای بافت لومی شنی با ماده آلی کم (کمتر از یک درصد) و شوری زیاد (۱۰/۵۱ میلی زیمنس بر سانتی‌متر) بود. غلظت نیکل کل خاک اولیه قبل از اعمال تیمار ۱۴/۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود، که این مقدار کمتر از حد استاندارد مجاز نیکل کل (mg kg-۱Ni<۱۱۰) در خاک است. غلظت نیکل موجود در پساب مورد مطالعه (۰/۰۸ میلی‌گرم برلیتر) نیز کمتر از حد استاندارد فائو (۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر) بود. اگرچه غلظت برخی عناصر موجود در پساب کمتر از مقادیر استاندارد بود اما استفاده دراز مدت از این ترکیبات در خاک، با توجه به این موضوع که فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند، باعث بالا رفتن غلظت این عناصر در خاک شده و مقدمات آلودگی خاک، گیاه و در نتیجه آلودگی زنجیره غذایی را فراهم می‌آورد (Munir و همکاران، ۲۰۰۷).

ارزیابی شاخص خطر

نتایج حاصل از تجزیه واریانس نشان داد اثر نوع گیاه و سطوح پساب بر میانگین مصرف خوراکی روزانه و شاخص خطر سرطان‌زایی فلز نیکل در کودکان و بزرگسالان در سطح یک درصد معنی‌دار بود. جدول ۱ مقایسه میانگین اثر نوع گیاه بر مصرف خوراکی روزانه و شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل را نشان می‌دهد. بیشترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز و شاخص خطر سرطان‌زایی ۰/۰۵۱، به گیاه تربچه و به کودکان تعلق داشت. میزان شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در تمامی سبزیجات در کودکان و در بزرگسالان به غیر از گشنیز بالاتر از حد ایمن بوده (۴- ۱۰ ≤ CR) و نشان دهنده‌ی خطر بزرگ سرطان‌زایی است. جدول ۲ مقایسه میانگین اثر سطوح پساب بر مصرف خوراکی روزانه و شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل را نشان می‌دهد.

بیشترین میانگین مصرف خوراکی روزانه فلز نیکل کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۰/۰۴۸ و ۰/۰۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز به سطح چهارم پساب تعلق داشت. با افزایش سطح پساب شاخص خطر سرطان‌زایی افزایش و در سطح چهارم پساب به بیشترین مقدار خود رسید. خطر سرطان‌زایی نیکل در تیمار ۷۵٪ پساب نسبت به تیمار شاهد در کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶۸ و ۱۳۶/۳۶ درصد افزایش یافت.

اگرچه در هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان بالاترین و پایین‌ترین شاخص خطر سرطان‌زایی در تیمارهای یکسانی نتیجه‌گیری شد اما با توجه به حد استاندارد ارائه شده تمامی تیمارها حتی شاهد در کودکان و بزرگسالان به جز گشنیز بالاتر از حد ایمن بود. . به نظر علت بالا بودن شاخص سهم خطر در تیمار شاهد، آلودگی خاک‌های حاشیه نهر فیروزآباد به سبب آبیاری دراز مدت خاک‌های اطراف با آب این نهر باشد.

جدول۱. مقایسه میانگین متوسط مصرف روزانه و خطر سرطان‌زایی نیکل در سبزیجات در کودکان و بزرگسالان

	کودکان(۱ تا ۱۱ سال)		بزرگسالان(۱۱ تا ۶۵ سال)	
نام گیاه	ADD	CR	ADD	CR
تربچه	۰/۰۶۰^{a}	۰/۰۵۱^{a}	۰/۰۲۰^{a}	۰/۰۱۷^{a}
شاهی	۰/۰۵۲^{b}	۰/۰۴۲^{b}	۰/۰۲۰^{a}	۰/۰۱۲^{b}
ریحان	۰/۰۴۶^{c}	۰/۰۴۰^{c}	۰/۰۱۶^{c}	۰/۰۱۰^{c}
خرفه	۰/۰۴۸۰^{c}	۰/۰۴۰^{c}	۰/۰۱۸^{b}	۰/۰۱۲^{b}
گشنیز	۰/۰۱۲^{e}	۰/۰۱۰^{e}	۰/۰۰۲^{e}	۰^{d}
مرزه	۰/۰۳۴^{d}	۰/۰۳۰^{d}	۰/۰۱۲^{d}	۰/۰۱۰^{c}

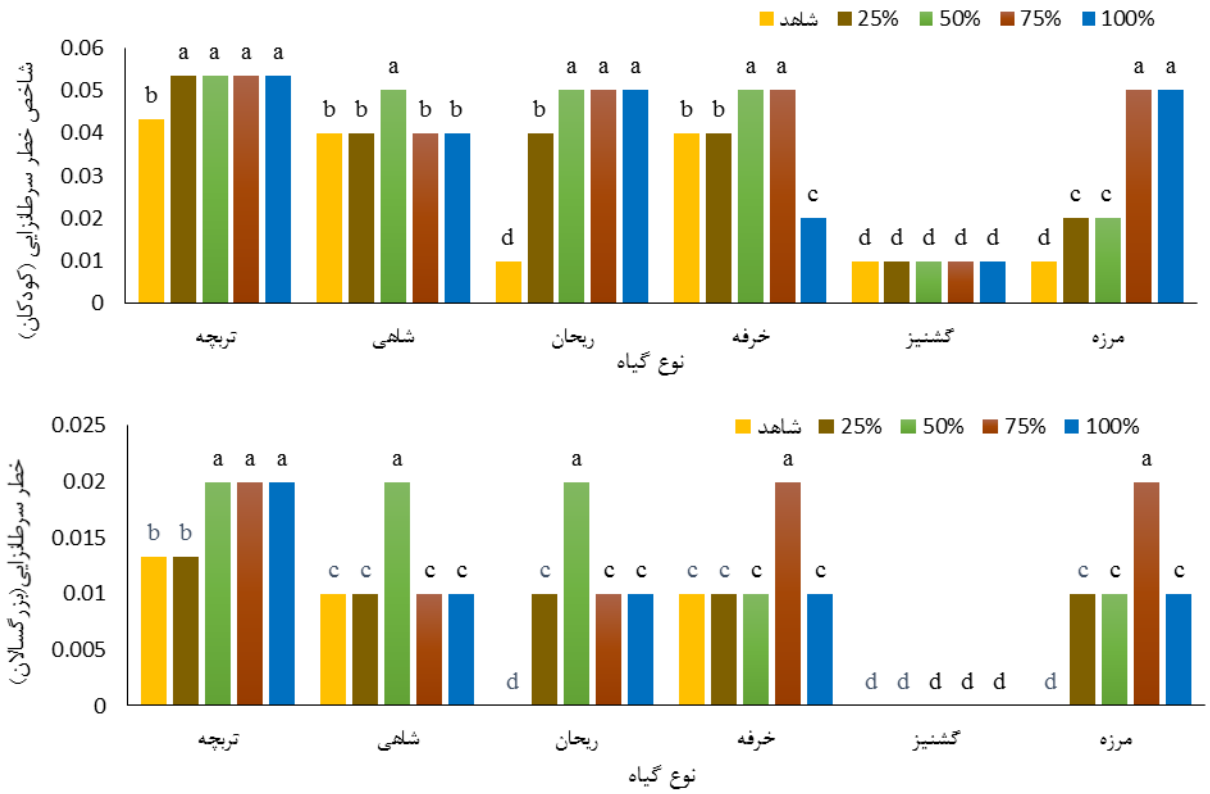
میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

جدول۲. مقایسه میانگین متوسط مصرف روزانه و خطر سرطان‌زایی نیکل در سطوح مختلف پساب در کودکان و بزرگسالان

	کودکان(۱ تا ۱۱ سال)		بزرگسالان(۱۱ تا ۶۵ سال)	
سطح پساب(٪)	ADD	CR	ADD	CR
شاهد	۰/۰۳۲^{d}	۰/۰۲۵^{e}	۰/۰۱۰^{c}	۰/۰۰۵۵^{d}
۲۵	۰/۰۳۹^{c}	۰/۰۳۳^{d}	۰/۰۱۵^{b}	۰/۰۰۸۸^{c}
۵۰	۰/۰۴۷^{a}	۰/۰۳۸^{b}	۰/۰۱۶^{a}	۰/۰۱۳^{a}
۷۵	۰/۰۴۸^{a}	۰/۰۴۲^{a}	۰/۰۱۶^{a}	۰/۰۱۳^{a}
۱۰۰	۰/۰۴۲^{b}	۰/۰۳۷^{c}	۰/۰۱۵^{b}	۰/۰۱۰^{b}

میانگین‌های دارای حروف مشترک در هر ستون مطابق آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

شکل ۱ مقایسه میانگین اثر متقابل نوع گیاه و سطح پساب بر شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در کودکان و بزرگسالان را نشان می‌دهد. بیشترین شاخص خطر سرطان‌زایی فلز نیکل (۰/۰۵۳۳) در کودکان به گیاه تربچه تعلق داشت. همانگونه که مشخص است اگرچه در گیاه تربچه بین سطوح یک و دو پساب تفاوت معنی‌دار بود ($P \leq$ ۰/۰۵)، اما بین سطوح دو، سه، چهار و پنج پساب تفاوت معنی‌دار مشاهده نشد. نیز نتایج نشان داد کمترین مقدار شاخص خطر سرطانزایی در هر دو گروه سنی مورد مطالعه به گیاه گشنیز تعلق داشت. همانگونه که مشخص است تفاوت معنی داری بین سطوح مختلف پساب بر شاخص سرطانزایی برای گیاه گشنیز در هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان مشاهده نگردید. شاخص خطر سرطان‌زایی نیکل در کودکان در همه گیاهان و سطوح پساب و در بزرگسالان به جز تیمارهای شاهد ریحان، مرزه و همه سطوح گیاه گشنیز، بالاتر از حد ایمن بوده و احتمال بروز خطر بالقوه سرطان‌زایی وجود داشت.



شکل ۱- اثر متقابل گیاه و سطح پساب بر شاخص خطر سرطانزایی نیکل در کودکان و بزرگسالان

نتیجه‌گیری

میانگین مصرف روزانه نیکل و شاخص خطر سرطانزایی در کودکان بین سبزیجات از بیشتر به کمتر به ترتیب تربچه، شاهی، خرفه، ریحان، مرزه و گشنیز بود. بیشترین میانگین مصرف روزانه نیکل ۰/۰۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز و شاخص خطر سرطانزایی ۰/۰۴۲ در کودکان و سطح چهارم پساب بدست آمد. میانگین مصرف روزانه نیکل و شاخص خطر سرطانزایی گیاه تربچه پنج برابر گیاه گشنیز در کودکان بود. شاخص خطر سرطانزایی نیکل در سطح چهارم پساب نسبت به سطح شاهد در کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶۸ و ۱۳۶/۳۶ درصد افزایش یافت ($P \leq$ ۰/۰۵). در بین تمام گیاهان مورد مطالعه تنها شاخص خطر سرطانزایی گشنیز (کل سطوح پساب)، گیاه مرزه و ریحان(سطح اول پساب) در بزرگسالان در حد ایمن قرار داشتند. نتایج نشان داد که پساب شهری باعث بالا رفتن احتمال خطر بیماری‌های سرطانی به خصوص در کودکان شد، از این رو پیشنهاد می‌شود کشت سبزیجات در شرایط مورد مطالعه ممنوع شده و یا سبزیجاتی با پتانسیل جذب بالا مانند تربچه کشت نگردد.

منابع

Chen, Y., Liu, T., Tian, X., Wang, X. and Li, M. 2015. Effects of plastic film combined with straw mulch on grain yield and water use efficiency of winter wheat in Loess Plateau. Filed Crops Research, 175, 53-58.

Fan, Y., Zhu, T ,.Li, M., He, J. & Huang, R. 2017. Heavy metal contamination in soil and Brown Rice and human health risk assessment near three mining areas in Central China. *Journal of healthcare engineering*, 2017.

Gupta, P. K., Ed. 2000. Soil, plant, Water and Fertilizer Analysis. New Delhi, India.

Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14, 975-1001.

Hu ,B., Jia, X., Hu, J., Xu, D., Xia, F. & Li, Y. 2017. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River delta, China. *International journal of environmental research and public health*, 14**,** 1042.

Lindsay, W. L. & Norvell, W. A. 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper 1. *Soil science society of America journal*, 42**,** 421-428.

Mehr, M. R., Keshavarzi, B., Moore, F., Sharifi, R., Lahijanzadeh, A. & Kermani, M. 2017. Distribution, source identification and health risk assessment of soil heavy metals in urban areas of Isfahan province ,Iran. *Journal of African earth sciences*, 132**,** 16-26.

Munir, J., Rusan, M., Hinnawi , S. & Rousan, L. 2007. Long-term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Journal of Desalination*, 215**,** 143-152.

Nabulo, G ,.Young, S. & Black, C. 2010. Assessing risk to human health from tropical leafy vegetables grown on contaminated urban soils. *Science of the Total Environment*, 408**,** 5338-5351.

Ravankhah, N., Mirzaei, R. & Masoum, S. 2016. Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 26, 109-120

Rechcigl, J. E. & Payne, G. G. 1990. Comparison of a microwave digestion system to other digestion methods for plant tissue analysis. Communications in Soil Science and Plant Analysis.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of the risk of carcinogenicity of nickel in some irrigated vegetables with urban wastewater in greenhouse conditions

Sheikhy*[1],M., Bostani[2], A.

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, shahed University, Iran

[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, shahed University, Iran

Abstract

The aim of this study was to investigate the risk of carcinogenicity of nickel (Ni) in vegetable treated with different levels of urban wastewater in greenhouse conditions. Nickel is dangerous for plants at low concentrations of essential but high concentrations. This experiment carried out as factorial arrangement based on completely randomized design with three replications, with five levels of urban sewage water treatment including W_1) 100% drinking water, W_2) 75% drinking water and 25% wastewater, W_3) 50% drinking water and 50% wastewater, W_4) 25% water drinking water and 75% wastewater, W_5) 100% wastewater and 6 plants (radish, Garden cress, Basil, Pearl, Coriander, and Savory). The results showed that with increasing sewage rate, the mean daily nickel index and carcinogenicity index increased in both children and adults age group ($P < 0.001$). For this purpose, soil and plant samples were collected and analyzed using health indicators. The highest average daily intake of nickel metal from all vegetables was 0.06 mg kg^{-1} day^{-1} in children to radish. The highest index of carcinogenicity of nickel metal (0.0533) belonged to the fifth level (w_5) of wastewater to the radish plant, which is higher than the safe level and shows a high potential for carcinogenicity. Average daily oral intake and the carcinogenicity index of nickel metal in children More than adults ($P < 0.001$).

Keywords: Carcinogenic risk index, Nickel, Urban wastewater

* Corresponding author, Email: mahdiye.sh72@gmail.com

شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

غیرمتحرک‌سازی سرب در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسیدهای آهن

سولماز بی‌دست[۱*]، احمد گلچین[۲]، احمد بایبوردی[۳]، عباسعلی زمانی[۴]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۳] استادیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان شرقی، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، خسروشهر، ایران

[۴]دانشیار گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

یافتن اصلاح‌کننده مناسب و اختصاصی برای کاهش تحرک فلزات سنگین در خاک، از جمله چالش‌هایی است که پژوهش‌گران محیط زیست امروزه با آن مواجه هستند. امروزه فناوری نانو بطور گسترده‌ای برای پاک‌سازی محیط زیست از فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد. لذا پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر نانوذرات اکسید آهن بر قابلیت دسترسی سرب خاک انجام گرفت. بدین منظور نانواکسیدهای هماتیت، گوتیت و مگنتیت در سه سطح صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی به نمونه‌های یک خاک دارای آلودگی متوسط به سرب اضافه گردیدند. نتایج نشان داد که کاربرد جاذب‌ها باعث کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در خاک گردید. همچنین نتایج نشان داد که تأثیر نوع و مقدار جاذب بر مقدار سرب قابل استخراج با DTPA معنی‌دار بود، به‌طوری که با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها، غلظت قابل دسترس سرب کاهش یافت و کمترین غلظت آن در خاک، از کاربرد ۰/۵ درصد جاذب‌ها به دست آمد. کاربرد نانوجاذب مگنتیت، غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در خاک را بیشتر از سایر جاذب‌ها کاهش داد و گوتیت و هماتیت به ترتیب در مراتب بعدی قرار گرفتند. میزان کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی مگنتیت، گوتیت و هماتیت بترتیب برابر با ۳۷/۸، ۲۶/۴ و ۱۸ درصد بدست آمد.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، غیر متحرک کردن فلزات سنگین، اکسیدهای آهن

مقدمه

در دهه‌های اخیر ورود بی‌رویه فلزات سنگین به محیط زیست، موجب آلودگی آب و خاک شده است. وجود فلزات سنگین در آب و خاک سبب جذب آن‌ها توسط گیاهان و ورود این عناصر به زنجیره غذایی انسان و حیوان شده و ایجاد بیماری‌های مزمن و حاد می‌کنند. از جمله فلزات سنگین که باعث آلودگی خاک‌های کشاورزی می‌شود و برای گیاه قابل جذب می‌باشد، می‌توان به سرب اشاره کرد (Lin et al., 2012). سرب یکی از عناصر سنگین است که توسط منابع مختلف به محیط زیست آزاد می‌شود، خوردن یا استنشاق آن برای انسان و حیوانات سمی است. بنابراین با توجه به اثرات مضر این فلز، پالایش محیط زیست از آن امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش غیرمتحرک کردن شیمیایی می‌تواند تحرک فلزات سنگین و قابلیت دسترسی آنها را با اتصال این فلزات به مواد دیگر یا تغییر شکل شیمیایی آنها کاهش دهد، و به طور گسترده برای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (Mahar et al., 2015). از جمله ترکیبات مهمی که در دهه‌های اخیر برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین به کار می‌رود، می‌توان به نانوذرات اکسیدهای فلزی اشاره نمود. نانوذرات اغلب دارای سطح ویژه بالا و خواص منحصر به فرد هستند که زمینه را برای استفاده از آن‌ها در غیرمتحرک کردن فلزات سنگین مهیا می‌کند (Dickinson and Scott, 2010). نانو اکسیدهای آهن از ظرفیت جذب بالایی برای فلزات سنگین برخوردارند، بنابراین کاربرد آن‌ها می‌تواند با کاهش فراهمی فلزات سنگین در خاک موجبات رشد بیشتر گیاه را فراهم آورد. گیمنز[1] و همکاران (۲۰۰۷) تأثیر هماتیت، گوتیت و مگنتیت طبیعی را بر جذب As(III) و As(V) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد، فرایند جذب توسط سه اکسید آهن در مدت کمتر از ۲ روز به تعادل رسید و سینتیک جذب برای گوتیت و مگنتیت سریع‌تر از هماتیت بود. حافظ و یوسف (۲۰۱۲)

* ایمیل نویسنده مسئول: solmazbidast@yahoo.com

[1] Giménez

نیز توسط آزمایش‌های پیمانه‌ای تأثیر نانوذرات هماتیت را بر جذب مس، روی، کبالت، نیکل و آنیون کروم سه‌ظرفیتی از محلول‌های آبی را بررسی کردند و مشاهده نمودند که این نانوذرات پس از ۱۵ دقیقه تماس با آنیون کروم ٪۹۵ آن را جذب نمود. صبوری و همکاران (۱۳۹۲) پژوهشی با هدف بررسی کارایی نانوذرات آهن در تثبیت سرب در یک خاک آهکی انجام دادند. نتایج آنان نشان داد کاربرد نانوذره آهن صفرظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار سرب قابل استخراج با EDTA شد، اما کاربرد نانوذره هماتیت تفاوت معنی‌داری در مقایسه با شاهد ایجاد نکرد. استفاده از اکسیدهای آهن در مقیاس نانو می‌تواند از جمله راه‌کارهای نوین در پالایش خاک‌های آلوده باشد، ولی تاکنون کارایی نانواکسیدهای مختلف آهن در غیرمتحرک کردن سرب در خاک مورد بررسی قرار نگرفته است. لذا پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی نانواکسیدهای مختلف آهن در کاهش تحرک سرب انجام شد.

مواد و روش‌ها

به منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از مزرعه‌ای به وسعت ۵ هکتار و از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری در منطقه انگوران شهرستان دندی در پاییز سال ۱۳۹۷تهیه شد. منطقه دندی، واقع در ۹۰ کیلومتری غرب استان زنجان از مناطق غنی و دارای پراکندگی فراوان معادن سرب و روی کشور است، که عملیات استخراج، تغلیظ و حمل و نقل مواد معدنی در آن به شدت انجام می‌گیرد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از گذرانده شدن از الک ۲ میلی متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل pH در عصاره گل اشباع، EC در عصاره اشباع، بافت به روش هیدرومتر با روش‌های معمول در موسسه‌ی تحقیقات خاک و آب (علی احیائی و بهبهانی‌زاده، ۱۳۷۲)، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (Page et al., 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، CEC (Bower, 1966) ، سرب قابل جذب با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت سرب کل با روش هضم توسط اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) تعیین گردیدند. نمونه‌های ۳ کیلوگرمی خاک آلوده به گلدان‌ها منتقل گردیدند. سپس نانوذرات گوتیت، هماتیت و مگنتیت در سه سطح صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی به خاک آلوده اضافه و همگن گردیدند. سپس نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات اکسیدهای آهن به مدت سه ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه در محیط گلخانه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. پس از گذشت سه ماه از خوابانیدن نمونه‌های تیمار شده و هوا خشک کردن آنها، غلظت سرب قابل دسترس توسط DTPA در نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. تحلیل های آماری داده‌های بدست آمده از آزمایش توسط نرم افزار SAS و بصورت یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. فاکتورهای آزمایشی شامل نوع (هماتیت، گوتیت و مگنتیت) و مقدار جاذب (صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی) بودند که در سه تکرار اعمال گردیدند. مقایسه میانگین‌های تیمارها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن درسطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول (۱) ارائه گردیده است. نتایج حاصل از تجزیه خاک نشان می-دهد که بافت خاک مورد مطالعه رسی لومی، مقدار کربن آلی آن ۰/۵ درصد و غلظت سرب قابل استخراج با DTPA و کل بترتیب برابر با۴۳/۲ و ۳۹۱/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

بافت خاک	pH	EC	CEC	کربن آلی	کربنات کلسیم معادل	نیتروژن	فسفر	غلظت سرب قابل استخراج با DTPA	غلظت سرب کل
		(dS/m)	Cmolc/Kg	درصد			میلی‌گرم بر کیلوگرم		
رسی لومی	۷/۳۶	۰/۹۷	۱۵	۰/۵	۱۲/۷۵	۰/۰۵	۱۸/۷۵	۴۳/۲	۳۹۱/۱۵

تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA:

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در سطح احتمال یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۲).

مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که کاربرد نانوذرات اکسیدآهن باعث کاهش معنی‌دار غلظت سرب قابل استخراج با DTPA شد (جدول ۳). با افزایش مقدار جاذب‌ها از سطح ۰/۲۵ به ۰/۵ درصد، میزان کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA، افزایش یافت. نانوذرات به دلیل دارا بودن سطح ویژه و مکان‌های تبادل یونی زیاد، واکنش‌پذیری زیاد، کارایی بالا در غیرمتحرک کردن سرب دارند (Dickinson and Scott, 2010; Shen et al., 2009). کارایی جاذب‌ها در کاهش سرب قابل استخراج با DTPA بدین ترتیب بود: مگنتیت>گوتیت>هماتیت.

بیشترین غلظت سرب قابل دسترس مربوط به تیمار شاهد (بدون جاذب) و کمترین غلظت آن مربوط به تیمار مگنتیت ۰/۵ درصد بود (شکل ۱).

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع و مقادیر مختلف جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
نوع جاذب	۲	۵۵/۲**
مقدار جاذب	۲	۳۹۸/۹**
نوع و مقدار جاذب	۴	۱۸/۱*
ضریب تغییرات	۱۸	۵/۲۹

** و *: به ترتیب معنی‌دار در سطح پنج درصد و سطح یک درصد.

با توجه به مطالعات گیرالدو[2] و همکاران (۲۰۱۳)، ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) می‌تواند به دلیل جاذبه‌های الکترواستاتیک بین یون‌های فلزات سنگین و مکان‌های جذب با بار منفی باشد. مگنتیت اغلب بصورت غیر استوکیومتری عمل می‌کند و هم کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی مانند Al، Pb، Cd، Co، Cr، Cu، Ni، Mn و Zn می‌توانند جایگزین آهن موجود در ساختار مگنتیت شوند (Sidhu et al., 1978, 1980; Sidhu, 1988; Cornell and Giovanoli, 1989; Schwertmann and Cornell, 1991; Cornell and Schwertmann, 1996; Gillot et al., 1999).

جدول ۳- مقایسه میانگین‌های اثر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

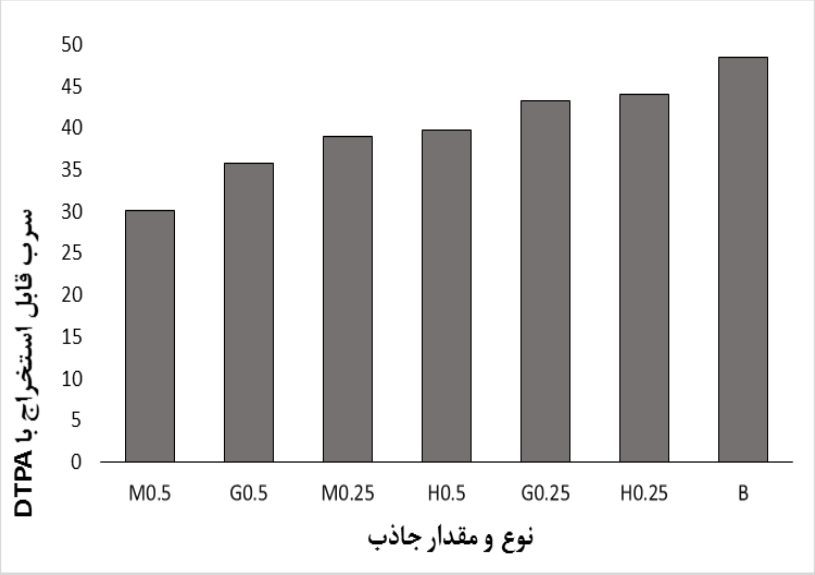
عامل	سطوح	غلظت سرب قابل استخراج با DTPA
	۰	۴۸/۵۱^{a}
هماتیت	۰/۲۵	۴۴^{b}
	۰/۵	۳۹/۷۶^{cd}
	۰	۴۸/۵۱^{a}
گوتیت	۰/۲۵	۴۳/۲۳^{bc}
	۰/۵	۳۵/۷۰^{d}
	۰	۴۸/۵۱^{a}
مگنتیت	۰/۲۵	۳۹/۰۵^{cd}
	۰/۵	۳۰/۱۳^{e}

میانگین‌های دارای حروف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

[2] Giraldo

میزان کاهش سرب قابل استخراج با DTPA، با کاربرد مقدار ۰/۲۵ درصد نانوذرات هماتیت، گوتیت و مگنتیت به‌ترتیب ۹/۳، ۱۰/۸ و ۱۹/۵ درصد، با کاربرد مقدار ۰/۵ درصد جاذب‌ها به‌ترتیب ۱۸، ۲۶/۴ و ۳۷/۸ درصد بود. با توجه به نتایج، نانوذرات هماتیت کارایی کمتری نسبت به مگنتیت و گوتیت در غیر متحرک کردن سرب داشت. شفاعی و همکاران (۱۳۹۰) بیان کردند دلیل عدم کارایی نانوذرات هماتیت در غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین، می‌تواند تغییرات موضعی pH خاک در اثر اسیدی بودن این نانوذره باشد که موجب حلالیت فلزات سنگین و در نتیجه افزایش فراهمی آنها در خاک می‌شود. صبوری و همکاران (۱۳۹۲) نیز طی پژوهشی که انجام دادند، نشان دادند نانوذرات هماتیت در تثبیت سرب خاک کارایی نداشتند.

تثبیت فلزات توسط گوتیت به‌طور عمده مربوط به نفوذ فلز به شبکه ساختاری گوتیت و تشکیل رسوبات فلزی روی سطح گوتیت می‌باشد (Salami and Adekola, 2002). گوتیت در سطح خود دارای گروه عاملی اکسیژن دار (S-OH) می‌باشد، بهمین دلیل در pHهای خنثی (۶/۹) دارای بار سطحی خنثی، در pHهای پایین دارای بار مثبت و در pHهای بالا دارای بار منفی هست. حضور مکان‌های پروتونه زیاد باعث افزایش رقابت بین یون‌های فلزی و یون‌های H^+ می‌شود. در نتیجه در pHهای پایین ممکن است جذب یون‌های فلزی کاهش یابد. اما با افزایش pH به دلیل کاهش یون‌های H^+، تعداد مکان‌های دارای بار مثبت روی گوتیت کاهش می‌یابد که این امر منجر به افزایش جذب یون‌های فلزی می‌گردد. چون خاک مورد مطالعه دارای pH ۷/۲ بود، بنابراین کاهش مکان‌های پروتونه و ایجاد بار منفی در سطح گوتیت در این pH امکان جذب کاتیون‌های فلزی و از جمله سرب را فراهم می‌آورد.



شکل ۱. تأثیر نوع و مقدار جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

B: شاهد، M: مگنتیت، H: هماتیت، G: گوتیت

نتیجه‌گیری

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که کابرد نانوجاذب‌های اکسیدآهن غلظت سرب قابل استخراج با DTPA خاک را کاهش داد و با افزایش مقدار جاذب، غلظت آن کاهش یافت. همچنین نتایج نشان داد که نانوذره مگنتیت کارایی بالاتری در غیر متحرک کردن سرب خاک داشت، به‌طوری که کاربرد نانوذره مگنتیت در سطح ۰/۵ درصد مقدار سرب قابل استخراج با DTPA را ۳۷ درصد کاهش داد. لذا از این نانوذره می‌توان برای اصلاح خاک‌های آلوده به سرب استفاده نمود.

منابع

علی احیائی، م. و بهبهانی‌زاده، ع.ا. ۱۳۷۲. شرح روش‌های تجزیه شیمیایی خاک، مؤسسه خاک و آب، جلد اول، نشریه شماره ۸۹۳.

صبوری، ف.، فتوت، ا.، آستارایی، ع. و خراسانی، ر.، ۱۳۹۲. اثر نانوذرات آهن بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهکی، نشریه پژوهش‌های حفاظت‌آب و خاک جلد بیست و یکم، شماره چهارم، ۱۱۸-۹۹.

شفاعی، ش.، فتوت، ا.، خراسانی، ر. ۱۳۹۰. مقایسه تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسیدهای آهن بر فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی، نشریه آب وخاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۶، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۳۹۱، ۵۹۶-۵۸۶.

Bower, C.A. and Hatcher, J.T.1966. Simultaneous determination surface area and cation exchange capacity. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30:527-527.

Cornell, R., Giovanoli, R. 1989. Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media Clays and Clay Minerals 37:65-70.

Cornell, R.M., Schwertmann, U. 1996. The Iron Oxides. VCH, Weinheim.

Dickinson, M., Scott, T.B. 2010. the application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent Journal of Hazardous Materials 178:171-179.

Giménez. J., Martinez. M., de Pablo, J., Rovira. M., Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite Journal of Hazardous Materials 141:575-580.

Gillot, B., Thiebaut, D., Laarj, M. 1999. Synthesis of stoichiometric cadmium substituted magnetites and formation by oxidation of solid solutions of cadmium ferrite and γ-iron oxide Thermochimica acta 342:167-174.

Giraldo, L., Erto, A., Moreno-Piraján, J.C. 2013. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization Adsorption 19:465-474.

Hafez, H., Yousef, H. 2012. A study on the use of nano/micro structured goethite and hematite as adsorbents for the removal of Cr (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), and Zn (II) metal ions from aqueous solutions.

Lin, L., Zhou, W., Dai, H., Cao, F., Zhang, G., Wu, F. 2012. Selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice Journal of Hazardous Materials 235:343-351.

Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper 1. Soil Science Societyof America Journal. 42(3), 421-428.

Mahar, A., Ping, W., Ronghua, L., Zhang, Z. 2015. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review Pedosphere 25:555-568.

Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.

Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc, Soil Science of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Salami, N., Adekola, F. 2002 A study of sorption of cadmium by goethite in aqueous solution Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia 16:1-7.

Schwertmann, U., Cornell, R.M. 1991. Iron Oxides in the Laboratory. VCH, Weinheim.

Shen, Y., Tang, J., Nie, Z., Wang, Y., Ren, Y., Zuo, L. 2009. Preparation and application of magnetic Fe3O4 nanoparticles for wastewater purification Separation and Purification Technology 68:312-319.

Sidhu, P. 1988. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite Clays and Clay Minerals 36:31-38.

Sidhu, P., Gilkes, R., Posner, A. 1978. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 40:429-435.

Sidhu, P., Gilkes, R., Posner, A. 1980. The Behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn, and Cr in Magnetite during Alteration to Maghemite and Hematite 1 Soil Science Society of America Journal 44:135-138.

Sposito, G., Lund, L., Chang, A., 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid Phases 1. Soil Science Society of America Journal 46(2), 260-264.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Immobilization of Pb in contaminated soils using iron oxide nanoparticles

Bidast[*1], S., Golchin[2], A., Baybordi, A. [3], Zamani A.[4]

[1] PhD Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

[2] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

[3] Assistant Prof., Soil and Water Research Department, East Azerbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Tabriz, Iran

[4] Associate prof. Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract

Finding an appropriate modifier to reduce the mobility of heavy metals in soil is one of the challenges faced by environmental researches. Today, nanotechnology is widely used to clean the environment from heavy metals. Thus, an experiment was conducted to assess the effects of iron oxide nanoparticles on the availability of lead in a contaminated soil. Nanoparticles of magnetite, hematite and goethite were applied to samples of a heavy metal contaminated soil at the levels of 0, 0.25 and 0.5% w/w and the samples were incubated in the greenhouse at a moisture of field capacity and temperature of 25 ^{0}C for three months. Then, the concentration of DTPA extractable Pb was measured in the treated samples. The results showed that application of nanoparticles of iron oxides reduced the concentration of DTPA extractable Pb. The results also showed that the type and application rate of iron oxide had significant effects on DTPA extractable Pb. The concentration of extractable Pb decreased as the application rate of iron oxides increased and the nanoparticles of magnetite were more effective in reducing the concentration extractable Pb than the nanoparticles of other iron oxides. Reduction in the concentration of extractable Pb due to the application of nanoparticles of magnetite, goethite and hematite at the rate of 0.5% were respectively 37.8, 26.4 and 18%.

Keywords: heavy metals, immobilization of heavy metals, iron oxides

[*] Corresponding author, Email: solmazbidast@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های شیمیایی روی در دو خاک آهکی آلوده

مرضیه پیری[۱*]، ابراهیم سپهر[۲]، عباس صمدی[۳]، خلیل فرهادی[۴]، محمد علیزاده خالد آباد[۵]، مهدی طاهری [۶]

[۱]دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲]دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳]استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

[۴]استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

[۵]استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

[۶]دانشیار مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی، زنجان

چکیده

توزیع فلزات بین اجزاء جامد و فاز محلول خاک تحرک و زیست فراهمی آن‌ها را مشخص می‌کند. تثبیت فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌ها در احیای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از روش‌های کم هزینه و سریع می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌ها، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد وزنی) و۴ زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در دو خاک آلوده از زنجان در ۳ تکرار انجام گرفت و توزیع روی در زمان‌های مذکور با روش عصاره‌گیری متوالی تسیر و شاخص تحرک (MF) روی نیز تعیین شد. نتایج نشان داد کاربرد دیاتومیت موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.01$) روی در بخش‌های تبادلی و کربناتی و افزایش معنی‌دار آن در بخش‌های پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شد که بیانگر کاهش بخش قابل دسترس روی با افزایش درصد دیاتومیت است. درنهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دیاتومیت به عنوان یک ماده معدنی ارزان می‌تواند در احیاء خاک‌های آلوده به روی موثر باشد.

کلمات کلیدی: دیاتومیت، روی، تسیر، عصاره‌گیری متوالی

مقدمه

فعالیت‌های صنعتی در دهه‌های اخیر و همچنین کشاورزی متمرکز در پاسخ به تقاضای جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید پساب و مصرف کودهای شیمیایی منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین از جمله کادمیم، سرب، روی و مس در خاک وآب‌ها شده است (Singh و همکاران، ۲۰۰۸). فلزات سنگین به دلیل تجزیه‌ناپذیربودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران در غلظت‌های کم، اهمّیت ویژه‌ای دارند. میزان سمیت فلزات به عواملی همچون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و دیگر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بستگی دارد (Alvarez-Ayuso و همکاران، ۲۰۰۳).

فلزات سنگین پس از ورود به خاک، به تدریج بین فاز محلول و فاز جامد خاک و همچنین بین ترکیبات مختلف فاز جامد توزیع می‌شوند. توزیع فلزات در خاک نقشی مهم در میزان تحرک و زیست فراهمی آن‌ها دارد. توزیع مجدد فلزات سنگین در خاک به گونه فلزی، ویژگی‌های خاک، میزان فلز ورودی به خاک و زمان بستگی دارد (Feng و همکاران، ۲۰۰۵). به دلیل پیامدهای منفی آلودگی عناصر سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر، زدودن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

جذب سطحی و یا تثبیت فلزات سنگین به وسیله جاذب های ارزان و قابل دسترس یک فناوری سازگار با محیط زیست است که در سالیان اخیر به عنوان عاملی موثر برای از کاهش آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و خاک بررسی شده است. برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک و قابلیت زیست فراهمی آن ها برای گیاه، از روش عصاره گیری متوالی استفاده می‌شود (Saffari و همکاران، ۲۰۰۹). در این روش از ترکیبات شیمیایی مختلف نظیر برخی نمک‌ها و اسیدها برای خارج کردن فلز از مکان‌های نگهدارنده استفاده می‌شود و قدرت این عصاره گیرها در

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

مراحل مختلف، مرحله به مرحله افزایش پیدا می‌کند. روش عصاره گیری متوالی (Tessier و همکاران، ۱۹۷۹) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت، در این روش برای هر فلز پنج شکل مختلف شامل اجزاء محلول و قابل تبادل، پیوندی با کربنات‌های خاک، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، وابسته به مواد آلی و باقیمانده در ساختمان شبکه‌ای کانی‌ها در نظر گرفته می‌شود (Tessier و همکاران، ۱۹۷۹).

دیاتومیت که به عنوان خاک دیاتومه یا (Kieselguhr) هم شناخته می‌شود یک رسوب نرم طبیعی با منشاء زیستی و متخلخل، سازگار با محیط زیست است که اساسا حاوی سیلیکای هیدراته و آمورف، مشابه اوپال یعنی به صورت ($SiO_2.nH_2O$) می‌باشد اما بخشی از آن حاوی آلومینا (آلومینیوم اکسید) است (Hossam، ۲۰۱۰). دیاتومیت معمولا از اسکلت موجودات آبزی به نام دیاتومه (جلبک تک‌سلولی دریایی) تشکیل می‌گردد، که دارای گروه‌های سیلانول زیادی در سطح می‌باشد، این گروه‌های فعال تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات قطبی و سایر گروه‌ها دارند (Bilgin و Tulun، ۲۰۱۵). بیشتر مطالعات مربوط به کاربرد دیاتومیت برای کاهش آلایندگی در محیط‌های آبی صورت گرفته است (Flores-Cano و همکاران، ۲۰۱۳، Caliskan و همکاران، ۲۰۱۱، Wang و همکاران، ۲۰۱۴). تحقیقات کمی در رابطه با بررسی پتانسیل دیاتومیت در حذف یا کاهش آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها و رسوبات انجام گرفته است. Ye و همکاران (۲۰۱۵) نامتحرک سازی سرب، مس و کادمیوم را در خاک‌های اسیدی با استفاده از دیاتومیت با منشاء معادن چین را بررسی کردند، نتایج نشان داد با افزودن ۵٪ دیاتومیت برای ۹۰ روز خوابانیدن میزان عصاره گیری سرب، مس و کادمیوم به ترتیب ۶۷/۷٪، ۴۹/۷٪ و ۲۳/۷ ٪ با استفاده از $CaCl_2$ ۰/۰۱ مولار (بخش مربوط به فلزات قابل دسترس برای ریزجانداران خاک) کاهش یافت. معادن دیاتومیت در بسیاری از مناطق جهان یافت شده و در مقادیر زیاد با کمترین هزینه در دسترس است. در ایران مهمترین نهشته‌های دیاتومیت در ناحیه آذربایجان مشاهده شده است در استان‌های خراسان جنوبی (مرکزیت بیرجند شهرستان سربیشه-بخش مود-روستای اسفزار) و زنجان نیز معادن دیاتومیت وجود دارد. با توجه به سهولت دسترسی و کارایی بالای دیاتومیت در حذف عناصر سنگین از آب‌های آلوده و مطالعات اندک در مورد تثبیت و غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین توسط دیاتومیت در خاک‌ها به ویژه در خاک‌های آهکی، لذا هدف این پژوهش بررسی تأثیر کاربرد دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در دو خاک آهکی می باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از خاک و دیاتومیت

نمونه برداری خاک از خاک‌های آلوده به روی از حوالی معدن انگوران در استان زنجان انجام گرفت. نمونه‌ها هوا- خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر بافت به روش هیدرومتری، pH و EC در سوسپانسیون ۵:۱ خاک و آب، کربن آلی به روش والکلی و بلک، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات آمونیوم یک نرمال، روی قابل دسترس به روش عصاره گیری با DTPA و میزان روی کل در خاک با روش هضم با اسید نیتریک و اسید کلریدریک اندازه‌گیری شد.

در این مطالعه دیاتومیت از شرکت زرین خاک قاین از معدن بیرجند تهیه شد. برخی خصوصیات جاذب از قبیل ساختار کریستالی و اجزای ترکیبی نمونه‌ها از روش پراش سنجی پرتو ایکس[1](Shimadzu 6000)، طیف نگاری فلوئورسانس پرتو ایکس[2](PANalytical CubiX, WD X-Ray fluorescence spectrometry) ساختار شناسی نمونه‌ها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی[3](SEM, AIS-2100, 5.0 kV, Korea) و ظرفیت تبادل کاتیونی از روش اشباع سازی با استات سدیم (Thomas، ۱۹۸۲) مورد بررسی قرار گرفت. مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش سریز[4](Al-Degs و همکاران، ۲۰۰۱) اندازه گیری شد.

آزمایش خوابانیدن

به منظور بررسی تأثیر دیاتومیت بر شکل‌های شیمیایی روی در خاک، مقادیر ۰، ۲ و ۵ درصد وزنی (W/W) دیاتومیت به مقدار مشخصی از نمونه خاک‌های هوا خشک شده اضافه شد و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با

[1] X-ray diffraction (XRD)
[2] X-ray fluorescence (XRF)
[3] Scanning electron microscopy (SEM)
[4] Sears

دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت خوابانیدن، درصد رطوبت نمونه ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از خوابانیدن، از هریک از تیمارها مقدار یک گرم از خاک برداشت شده و شکل‌های شیمیایی روی با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی (Tessier و همکاران، ۱۹۷۹) استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی Tessier و همکاران (۱۹۷۹) در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی برای جزءبندی روی (Tessier و همکاران، ۱۹۷۹)

	جزء	عصاره‌گیر	دما (سلسیوس)	زمان (ساعت)
F_1	تبادلی	۸ میلی‌لیتر منیزیم کلرید ۱ مولار (pH=۷)	۲۵	۱
F_2	پیوند شده با کربنات‌ها	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵	۵
F_3	پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز	۲۰ میلی‌لیتر $NH_2OH.HCl$ ۰/۰۴ مولار (در اسید استیک ۲۵٪ با pH=۲)	۹۵	۶-۵
F_4	پیوند شده با ماده آلی	۳ میلی‌لیتر HNO3 ۰/۰۲ مولار + ۵ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۰٪ با pH=۲، تغییرpH با اسید نیتریک)	۸۵	۳-۲
		۳ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۰٪ با pH=۲ ، تغییرpH با اسید نیتریک)	۸۵	۳
		۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)	۲۵	۰/۵
F_5	بخش باقیمانده	هضم با اسیدکلریدریک به اسید نیتریک (۳:۱)	۹۵	۰/۵

مقدار شاخص نسبی تحرک فلز یا MF به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک‌های مورد مطالعه از فرمول زیر محاسبه شد (Sipos, 2009)

$$MF = \frac{F_1+F_2}{F_1+F_2+F_3+F_4+F_5} \times 100$$

که در آن F_1، F_2، F_3، F_4 و F_5 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است (جدول ۱). مقدار شاخص تحرک بالا، بیانگر بی‌ثباتی نسبتا بالا و در دسترس بودن بیولوژیکی فلزات سنگین در خاک است.

آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ سطح دیاتومیت (۰، ۲ و ۵ درصد) و ۴ زمان خوابانیدن (۱، ۲، ۴ و ۸ هفته) در یک خاک آلوده و در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SAS و SPSS و مقایسه میانگین از طریق آزمون LSD در سطح احتمال ۰/۰۱ و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های جاذب و خاک‌ها

نتایج تجزیه شیمیایی دیاتومیت با استفاده از طیف‌نگار فلوئورسانس پرتوایکس(XRF) در جدول۲ نشان داده شده است. بیشترین ترکیب این جاذب از اکسید سیلیس (SiO_2) تشکیل شده است و شامل درصد کمی از اکسیدهای آلومینیوم، آهن، منیزیم، سدیم، پتاسیم و کلسیم می‌باشند. الگوی XRD و تصویر SEM دیاتومیت گزارش شده است (پیری و سپهر، ۱۳۹۶). مساحت سطح دیاتومیت با استفاده از روش Sears، میزان CEC و pH به ترتیب ۵۵ (متر مربع بر گرم)، ۸۰ (سانتی مول بر کیلوگرم) و ۷/۸ تعیین شد.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی دیاتومیت بر اساس نتایج XRF

اجزای‌ترکیب	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	LOI
مقدار(٪)	۷۳/۲	۱۰/۶	۱/۵	۱/۵	۱/۰	۰/۵	۱/۳	۱/۳

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاک‌ها در جدول ۳، خاک‌های مورد مطالعه دارای بافت لوم شنی، و لوم رسی، pH قلیایی و آلوده به کادمیم، سرب روی و مس هستند بطوریکه در هر دو خاک میزان روی بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA) (۲۰۱۲) (روی ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) می‌باشد. هر دو خاک آهکی در حالی که خاک ۲ دارای کربنات کلسیم معادل بالاتری در مقایسه با خاک۱ می‌باشد (جدول ۳).

جدول ۳- برخی ویژگی‌های خاک‌های مورد مطالعه

	رس	سیلت	شن	بافت خاک	pH	EC	Om	CEC	CCE
	٪	٪	٪			dS m^{-1}	٪	meq 100g^{-1}	٪
خاک ۱	۱۲	۲۵	۶۲	لومی شنی	۷/۰۳	۰/۱۵	۰/۵۸	۹/۵۹	۱۳
خاک ۲	۳۱	۴۲	۲۷	لومی رسی	۷/۱۲	۰/۰۳	۱/۶۲	۲۶	۲۲

	DTPA (mg kg^{-1})				(mg kg^{-1}) Total metal			
	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn
خاک ۱	۹۹	۸۷۹	۱۲	۲۰۴	۴۷۱	۷۲۶۷	۶۷	۱۶۱۲
خاک ۲	۹	۱۴۴	۸	۱۷۳	۳۲	۱۱۷۵	۲۶	۱۳۶۴

EC: هدایت الکتریکی؛ Om: ماده آلی ؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل؛ DTPA: کادمیم قابل دسترس.

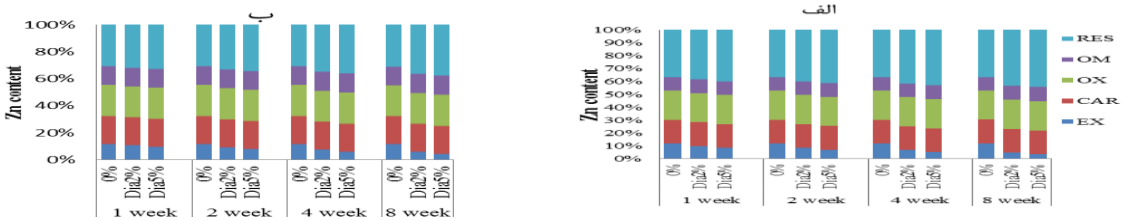
توزیع روی در بخش‌های مختلف تیمار شاهد خاک ۱ بصورت باقیمانده (۳۷٪) > اکسیدی (۲۲٪) > کربناتی (۱۸٪) > تبادلی (۱۲٪) > آلی (۱۰٪) و در خاک ۲ بصورت باقیمانده (۳۱٪) > اکسیدی (۲۳٪) > کربناتی (۲۱٪) > آلی (۱۴٪) > تبادلی (۹٪) بود. نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد اثرات اصلی نوع خاک، زمان انکوباسیون و درصد دیاتومیت، همچنین اثرات متقابل خاک، زمان انکوباسیون و درصد دیاتومیت بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک‌ها معنی‌دار بودند. با افزودن دیاتومیت مقدار روی به طور معنی‌داری ($P \leq$۰/۰۱) در بخش تبادلی و کربناتی کاهش و در بخش های اکسیدی، آلی و باقیمانده افزایش یافت (شکل ۱). با افزایش درصد ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش تبادلی از ۱۹۳ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۵۸ میلی‌گرم برکیلوگرم پس از ۸ هفته انکوباسیون کاهش یافت. با افزایش ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۲، میزان بخش تبادلی از ۱۶۰ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۶۲ میلی‌گرم برکیلوگرم پس از ۸ هفته انکوباسیون کاهش نشان داد.

جدول ۴- نتایج تجزیه واریانس توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک با نسبت‌های مختلف دیاتومیت

منابع تغییر	درجه آزادی	EX	CAR	OX	OM	RES	pH
تیمار	۲۳	۵۳۹۷**	۱۵۵**	۲۰۰۵**	۲۸۳**	۳۱۸۶۱**	۰/۰۰۸**
خاک	۱	۳۳۰۲**	۳۵۴۰**	۴۵۹۴۳**	۶۰۸۵**	۶۲۶۴۰۱**	۰/۰۴۳**
زمان انکوباسیون	۳	۸۳۱۸**	۳/۶۴**	۵/۸**	۱/۶۰^{ns}	۸۲۹**	۰/۰۰۶**
درصد	۲	۳۹۹۰۱**	۱۲**	۶۰/۹**	۱۷۱**	۳۴۱۷۳**	۰/۰۳۷**
خاک*زمان	۳	۵۰**	۰/۳۲۵**	۰/۱۳۱^{ns}	۱/۲۴^{ns}	۴۶**	۰/۰۰۲**
خاک* درصد	۲	۱۶۱۵**	۰/۳۹۰**	۸/۵۶**	۲/۲۵^{ns}	۱۴۱۸**	۰/۰۱۳**
زمان *درصد	۶	۲۰۹۹**	۱/۱**	۴/۴۳**	۱۱/۱۳**	۱۸۰۷**	۰/۰۰۱**
خاک*زمان*درصد	۶	۱۷**	۰/۲۵۹**	۰/۳۹۵**	۱/۲۱^{ns}	۲۷**	۰/۰۰۰**
خطا	۴۸	۰/۱۱۴	۰/۰۴۸	۰/۰۹۲	۰/۵۵۹	۰/۹۰۸	۴E-۰۰۵
کل	۷۲						

EX: بخش تبادلی؛ CAR: بخش کربناتی؛ OX: بخش پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز؛ OM: بخش پیوند خورده با ماده آلی؛ RES: بخش باقیمانده؛ *MF*: شاخص تحرک فلز؛ I_R: شاخص پایداری فلز.

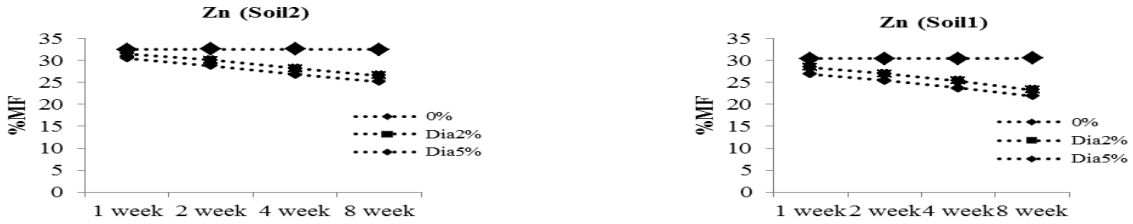
** و ns بترتیب در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار و بدون معنی می‌باشد.



شکل ۱- توزیع نسبی شکل‌های شیمیایی روی حاصل از عصاره‌گیری متوالی درخاک۱ (الف) و خاک ۲ (ب) با نسبت‌های دیاتومیت (Dia) در زمان‌های مختلف انکوباسیون (Week)

با افزایش ۵ درصد دیاتومیت در خاک ۱، میزان بخش کربناتی از ۲۹۷ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۲۹۴ میلی‌گرم برکیلوگرم و در خاک ۲ این بخش از ۲۸۲ میلی‌گرم برکیلوگرم به ۲۸۰ میلی‌گرم برکیلوگرم پس از ۸ هفته انکوباسیون کاهش یافت. میزان بخش باقیمانده بعد از ۸ هفته انکوباسیون از ۵۹۱ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۷۱۴ میلی گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد در خاک ۱ و از ۴۲۳ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۵۱۱ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد در خاک ۲ رسید. بخش اکسیدی بعد از ۸ هفته انکوباسیون خاک ۱ از ۳۶۱ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۳۶۷ میلی گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد دیاتومیت ، و در خاک ۲ از ۳۱۰ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۳۱۵ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد افزایش یافت. بخش آلی در خاک ۱ از ۳۶۱ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۳۶۷ میلی گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد و در خاک ۲ از ۳۱۰ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۳۱۵ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار ۵ درصد رسید. نتایج مربوط به تأثیر دیاتومیت بر روی pH خاک در مقاله گزارش شده است (Piri و Sepehr، ۲۰۱۷) که دیاتومیت موجب افزایش pH در خاک ها شده است، افزایش pH موجب افزایش جذب فلز بر روی اکسیدها می‌شود (Gusiatin و Kulikowska، ۲۰۱۵). به طور کلی اکسیدهای آهن و منگنز بی‌شکل تمایل بالایی به روی دارند و در pH های بالا در خاک، روی از بخش تبادلی و کربناتی به بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز توزیع می‌شود (Shuman، ۱۹۹۹).

تغییرات مقادیر شاخص تحرک (*MF*) بین نسبت‌های مختلف دیاتومیت و همچنین بین زمان‌های مختلف انکوباسیون در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین کاهش شاخص تحرک برای عناصر در خاک تیمار شده با ۵ درصد دیاتومیت و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده شد، روی در خاک ۱ به میزان ۲۸ درصد در مقابسه با تیمار شاهد کاهش نشان داد و در خاک ۲ نیز ۲۲ درصد کاهش یافت.



شکل ۲- شاخص تحرک روی در خاک‌ها (MF) برای نسبت‌های مختلف دیاتومیت

نتیجه‌گیری

بررسی توزیع شکل‌های مختلف شیمیایی روی نشان داد که شکل باقیمانده روی، شکل غالب در دو خاک آهکی مورد بررسی با سطح آلودگی متفاوت می‌باشد. کاربرد دیاتومیت موجب کاهش معنی‌دار روی در بخش‌های تبادلی و کربناتی و افزایش معنی‌دار آن در بخش‌های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز، اجزای آلی و باقیمانده نسبت به خاک شاهد شد که نشان دهنده کاهش بخش قابل دسترس روی با افزایش درصد دیاتومیت است بعلاوه میزان شاخص تحرک روی نیز در حضور دیاتومیت در هر دو خاک کاهش یافت. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن دیاتومیت به ویژه در سطح بالاتر (۵ درصد) در خاک‌های آلوده به روی منجر به کاهش زیست فراهمی و تحرک روی (بخش‌های محلول به عنوان بخش سهل الوصول) می‌گردد، بنابراین می‌توان از این ماده معدنی قابل دسترس و ارزان برای کاهش خطرات زیست محیطی خاک‌های آلوده به روی استفاده کرد.

منابع

Jordán, A., Zavala, L. M. and Gil, J. 2010. Effects of mulching on soil physical properties and runoff under semi-arid conditions in southern Spain, Catena, 81, 77–85.

Al-Degs, A., Kharasheh, M.A.M. and Tutunji, M.F. 2001. Sorption of lead ions on diatomite and manganes oxides modified diatomite. Water Research, 35, 3724-3728.

Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. and Querol, X. 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Research, 37, 4855–4862.

Bilgin, M. and Tulun, S. 2015. Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. Biotechnology and Biotechnological Equipment, 29(4), 696-704, DOI: 10.1080/13102818.2015.1039059.

Caliskan, N., Kul, A.R., Alkan, S., Sougut, E.G. and Alacabey. I. 2011. Adsorption of zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous Materials, 193, 27-36.

Environment Protection Authority of Australia. 2012. Classification and management of contaminated soil for disposal. Information Bulletin 105. Hobart, TAS 7001 Australia.

Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S. and Wen, B. 2005. Comparison of rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. Chemosphere, 59(7), 939–949.

Flores-Cano, J.V., Layva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E. and Mendoza-Barron, 2013. Adsorption of heavy metals on diatomite: Mechanism and effect of operating variabbles. Adsorption Science and Technology 213(31), 275-291.

Gusiatin, Z.M. and Kulikowska, D. 2015. Influence of compost maturation time on Cu and Zn mobility (*MF*) and redistribution (I_R) in highly contaminated soil. Environmental Earth Sciences, 74(7), 6233-6246.

Hossam, E G.M.M. 2010. Diatomite: Its characterization, modifications and application. Asia journal of materials science 2(3): 121-136.

Piri, M. and Sepehr, E. 2017. The feasibility of using of diatomite for removal of lead and cadmium from aqueous solutions by batch system. 10.22059/ijswr.2017.224958.667613, Iranian Journal of Soil and Water Research. (In farsi)

Saffari, M., Karimian, N., Ronaghi, A., Yasrebi, J. and Ghasemi-Fasaei, R. 2015. Immobilization of Cadmium in a Cd-Spiked Soil by Different Kinds of Amendments. Journal of Chemical Health Risks, 5(3).

Shuman L.M. Wang J. 1997. Effect of rice variety on zinc, cadmium, iron, and manganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fractions. Common Soil Science and Plant Analysis, 28, 23–36.

Singh, S., Barick, K. C. and Bahadur, D. 2008. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. Journal of hazardous materials, 192: 1539–1547.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. Analytical chemistry, 51, 844–851.

Thomas, G.W.1982. Exchangeable cations. pp 159-164. In: Page, A. L. et al. (Eds). Methods of Soil Analysis, ASA, SSSA, Madison, WI.Vassileva, P.S., Apostolova, M.S., Detcheva, A.K.

Wang, Y., Lu, Y.F. Chen, R.Z. Ma, L., Jiang, Y. and Wang, H. 2014. Lead ions sorption from waste solution using aluminum hydroxide modified diatomite. Journal of Environmental Protection, 5, 509-516.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Effect of diatomite on chemical fractions of zinc in two contaminated calcareous soils

M Piri[1*], E Sepehr[2], A Samadi[3], Kh Farhadi[4], M Alizadeh Khaledabad[5] M Taheri[6]
[1] Ph.D Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[2] Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[3] Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[4] Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia
[5] Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[6] Assist. Prof., Dept. of Soil and Water, Agricultural and Natural Resources Research Center of Zanjan province

Abstract

The mobility and bioavailability of heavy metals in soils is dependent upon redistribution processes between solid and solution phases. Stabilization of heavy metals by using absorbent in remediation of heavy-metal-contaminated soils is one of the low-cost and fastest methods. In order to study the effect of diatomite on chemical forms of zinc in calcareous soils, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design (CRD) with 4 levels of diatomite application in soil (0, 2 and 5 %), 4 levels of incubation time (1, 2, 4 and 8 weeks) and two contaminated soils in three replications. Chemical distribution of zinc in soils was determined using Tessier sequential extraction method and mobility factor (MF) of Zn was calculated during mentioned incubation times. Results showed that application of diatomite significantly ($p \leq 0.01$) decreased the exchangeable and carbonate fractions and increased iron and manganese oxide bound organic and residual fractions in comparison to the control treatment, demonstrating a decrease in the mobility of metal in soils. It is concluded that diatomite as a low-cost amendment can be used for remediation contaminated soils with zinc.

Keywords: Diatomite, Zinc, Tessier, Sequential extraction

[*] Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

مطالعه سینتیکی و تعادلی جذب سرب از محلول‌های آبی بوسیله لئوناردیت

مرضیه پیری[۱*]، ابراهیم سپهر[۲]، عباس صمدی[۳]، خلیل فرهادی[۴]، محمد علیزاده خالد آباد[۵]

[۱]دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲]دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳]استاد گروه علوم خاک؛ دانشگاه ارومیه

[۴]استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

[۵]استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

لئوناردیت یک ماده آلی طبیعی با مقدار زیاد مواد هومیکی است. جذب یکی از روشهای موثر در حذف سرب از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مطالعه، سینتیک جذب سرب از محلول های آبی با استفاده از لئوناردیت مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشی به صورت پیمانه‌ای با غلظت‌های اولیه سرب (۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) با محلول زمینه ۰/۰۳ مولار $NaNO_3$ انجام گرفت. جذب سرب در زمان‌های مختلف بر روی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و تابع توانی برازش داده شدند. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین برای برازش داده‌های جذب بکاربرده شدند. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس جذب سرب به وسیله لئوناردیت بیشتر شد، جذب سرب در زمان‌های مختلف با مدل شبه درجه دوم برازش بهتری نشان داد (R^2=۰/۹۹) و مدل فروندلیچ برازش بهتری با داده‌های جذب سرب به وسیله لئوناردیت دارد. حداکثر میزان جذب سرب به وسیله لئوناردیت ۴۴ میلی گرم بر گرم بدست آمد. بنابراین، لئوناردیت می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف سرب از منابع آب آلوده استفاده شود.

کلمات کلیدی: لئوناردیت، سرب، سینتیک، مدل‌های جذب

مقدمه

سرب عنصری فوق العاده سمی می‌باشد این عنصر به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت‌های بشری از جمله باطری‌سازی، صنایع سرامیک و کاشی، ساخت لاستیک‌ها و حشره کش‌ها و غیره می‌باشد. متابولیسم سرب از نظر ذخیره و انتقال در استخوان‌ها مشابه کلسیم می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد استخوان‌ها، کبد و کلیه‌ها دارای بیشترین مقدار سرب هستند (نیک آذر و همکاران، ۱۳۸۵). حداکثر غلظت مجاز سرب در حفاظت محیط زیست آمریکا[۱](EPA) ۰/۰۱۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (Cechinel و همکاران، ۲۰۱۴). در پساب‌های صنعتی غلظت سرب بین ۲۵۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

به دلیل پیامدهای منفی فلزات سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر زدودن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. مطالعات زیادی در رابطه با جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های مختلف صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به تأثیر کاربرد مواد آلی (Basta و همکاران، ۲۰۰۱)، اکسیدهای آهن و منگنز (Chlopecka و Adriano، ۱۹۹۷)، کانی‌های رسی (Alvarez-Ayuso و Garcia-Sanchez، ۲۰۰۳) و پلیمرها (Lindim و همکاران، ۲۰۰۱) اشاره نمود. یکی از جاذب‌های پرکاربرد در این زمینه کربن فعال می‌باشد اما هزینه بالای مراحل فعال‌سازی و کم بودن قابلیت احیاء کاربرد این ماده را در مقیاس‌های بزرگ محدود کرده است، به‌طوریکه صاحبان صنایع تمایل چندانی جهت تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند (Dae و Young ، ۲۰۰۵). در سالهای اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و فراوان برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی و خاک، به طور چشم گیری افزایش یافته است.

لئوناردیت گونه‌ای از لیگنیت هوادیده شده حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عامل (کربوکسیل، هیدروکسیل، فنلی و کربونیل) بوده که در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار موثر می‌باشد (Machovic و همکاران، ۲۰۰۰). لئوناردیت به عنوان زغال نارس توانایی بالایی در حذف موثر آلاینده‌های محیط زیست دارد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لئوناردیت موجب شده که به عنوان ماده موثر در حذف آلاینده‌های میکرو

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

[1] Environmental Protection Agency

آلی(Zeledom و همکاران، ۲۰۰۷) و فلزات سنگین (Sole و همکاران، ۲۰۰۵) از محلول‌های آبی بکار برده شود. لئوناردیت دارای فولویک و هومیک و گروه‌های عاملی زیادی شامل الکل، آلدهیداز، کربوکسیلیک اسید، کتون و هیدروکسید فنول است (Olivella و همکاران، ۲۰۱۱). این گروه‌های عاملی نقش موثری در تبادل یون و تشکیل کمپلکس در طول تثبیت یون‌های فلزی از محلول دارند. همچنین زیست تخریب پذیر و سازگاری آن با محیط زیست می‌تواند فاکتور مهم در انتخاب ماده برای حذف فلزات سنگین باشد. Leo-Luque و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که جذب کروم از محلول‌های آبی توسط لئوناردیت شدیداً به pH وابسته بوده و بیشترین حذف کروم در محدوده pH ۴-۵، ۷۵/۱۲ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. Sole و همکاران (۲۰۰۳) در بررسی زدودن روی از محلول‌های آبی گزارش کردند که بیشترین جذب روی در محدوده pH ۶-۵ بوده و حداکثر ظرفیت لئوناردیت برای جذب روی را ۲۷/۲ میلی گرم بر گرم بدست آوردند.

هدف این مطالعه بررسی سینتیک و ظرفیت جذب سرب بوسیله لئوناردیت از محلول‌های آبی با استفاده از مدلهای سینتیک جذب شامل شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و دوثابته و مدل‌های همدماهای جذب شامل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در سیستم ناپیوسته (Batch) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سینتیک جذب سرب بوسیله لئوناردیت

لئوناردیت به عنوان جاذب برای جذب سرب از محلول‌های آبی از شرکت بیوتار ترکیه تهیه شد. به منظور مطالعه سینتیک جذب سرب بوسیله لئوناردیت، مقدار ۰/۱ گرم لئوناردیت توزین و در لوله‌های آزمایش ریخته و ۲۵ میلی لیتر از محلول‌های فلزی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم[2](به منظور ثابت نگه داشتن قدرت یونی محلول) با pH برابر ۶ ریخته شد و در زمان‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ ثانیه، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه و ۲، ۴، ۶ ساعت) تکان داده شده و پس از جداسازی محلول رویی توسط دستگاه سانتریفیوژ، مقدار سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی[3] قرائت و مقدار جذب سرب (q_e) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$q_e = (C_i - C_e) \times (\frac{V}{m}) \qquad [1]$$

داده‌های جذب هر یک از عناصر بر روی معادلات شبه درجه اول ، شبه درجه دوم، ایلوویچ و تابع توانی برازش داده شد (جدول ۱).

جدول۱- مدل‌های سینتیک

مدل	معادله	پارامترها
شبه درجه اول	$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{K1t}{2.303}$	k_1: ثابت سرعت درجه اول (min^{-1})
شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = (\frac{1}{K2qe2}) + (\frac{t}{qe})$	k_2: ثابت سرعت درجه دوم (g $(mg^{-1}.min^{-1})$
ایلوویچ	$qt = \beta Ln(\alpha\beta) + \beta Lnt$	α: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g^{-} $(1.min^{-1})$ ، و β: ثابت سرعت جذب $(mg\ g^{-1})^{-1}$
تابع توانی	$Lnqt = Lna + bLnt$	a: ثابت سرعت جذب اولیه $(mg\ g^{-1}.min^{-1})$ b: ثابت سرعت جذب $(mg\ g^{-1})$

q_e و q_t به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل و در زمان t می‌باشد.

[2] $NaNO_3$

[3] Shimadzu 6300 AA

همدمای جذب سرب به وسیله لئوناردیت

آزمایش‌های جذب در محلول سرب با غلظت اولیه (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ در دمای مختلف ۲±۲۰ انجام شد. بطوریکه ۰/۱ گرم لئوناردیت در داخل ۱۲ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دماهای مورد مطالعه تکان داده شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی‌های جذب سرب در حضور لئوناردیت با استفاده از مدل‌های همدمای جذب غیر خطی لانگمویر(معادله ۲)، فروندلیچ (معادله ۳) و تمکین (معادله ۴) مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = q_{max}\frac{K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad [۲]$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [۳]$$

$$q_e = \frac{RT}{b}(\mathrm{Ln}\, K_T C_e) \quad [۴]$$

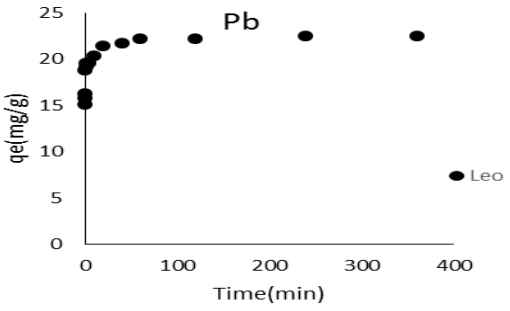
q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده ($mg\ g^{-1}$)؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر ($mg\ g^{-1}$). K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، RT/b=B و A ضرایب معادله تمکین می‌باشند.

داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

سینتیک جذب سرب

نتایج حاصل از جذب سرب به وسیله لئوناردیت در زمان‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب توسط لئوناردیت افزایش پیدا کرد. زمان لازم برای ایجاد تعادل میان فلز جذب شده روی سطح جامد و کسر باقی مانده در محلول برای سرب ۲۰ دقیقه بدست آمد. بعد از این زمان، مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب با افزایش زمان تغییر قابل توجهی پیدا نکرد.



شکل۱- تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب (q_e) سرب (Pb)

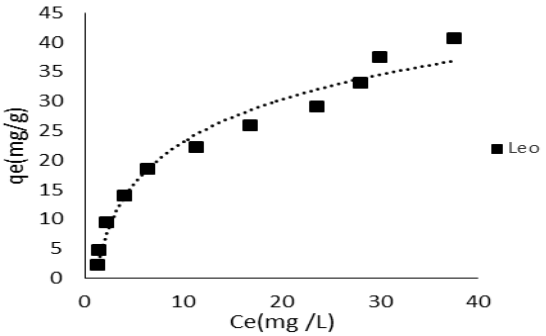
پارامترهای سنتیکی جذب سرب بوسیله لئوناردیت در جدول ۲ نوشته شده است. در مقایسه چهار مدل سینتیکی مورد مطالعه، معادله مرتبه دوم ظرفیت جذب سرب توسط جاذب مورد مطالعه را در مقایسه با مدل‌های سنتیکی مرتبه اول، ایلوویچ و دوثابته بهتر و نزدیک‌تر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تبیین (R^2=٪۹۹) بزرگی است (جدول۳). در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نمی‌دهد و مقدار q_e را کم‌برآورد می‌کند، در حالیکه مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌نماید (Reddad و همکاران، ۲۰۰۲).

جدول۳. پارامترهای معادلات سینتیک جذب سرب از محلول های آبی بوسیله لئوناردیت

	شبه درجه اول			شبه درجه دوم			ایلوویچ			دوتابته		
	k_1 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2	α	β	R^2	a	b	R^2
Pb	۱۹/۸۹	۹/۹۴	۰/۷۹	۰/۸۰	۲۰/۳۷	۰/۹۵	۴/۵E+۰۹	۱/۲۲	۰/۹۲	۱۷/۲۴	۰/۰۹	۰/۹۰

همدماهای جذب سرب بوسیله لئوناردیت

میزان جذب سرب بوسیله لئوناردیت در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش غلظت تعادلی میزان جذب افزایش یافته است. همدمای جذب سرب براساس منحنی Giles و همکاران (۱۹۷۴) از نوع L شکل می باشند، در این حالت با افزایش غلظت میزان جذب با شیب ثابت افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده بین فاز جامد و فاز محلول توزیع می‌شود (Giles و همکاران، ۱۹۷۴). برای بررسی بیشتر نتایج آزمایش جذب، ارزیابی تئوری دادهای جذب، قابل تفسیر کردن و نتیجه‌گیری از آنها از مدل‌های همدماهای جذب لانگمویر (R^2=۰/۹۵)، فروندلیچ (R^2=۰/۹۷) و تمکین (R^2=۰/۹۱) بهره گرفته شد (جدول۴).



شکل۲- جذب (q_e) سرب (Pb) بوسیله لئوناردیت (Leo)

جدول۴. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سرب توسط لئوناردیت

	لانگمویر			فروندلیچ			تمکین		
	K_L (L/ mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F ($mg^{(1-1/n)}L^{1/n}/kg$)	1/n	R^2	A	B	R^2
Pb	۰/۱۰	۴۴/۱۰	۰/۹۵	۵/۴۸	۰/۵۵	۰/۹۷	۰/۹۳	۱۰/۳۷	۰/۹۱

در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب در سایت‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می‌افتد و در واقع بطور موفقیت آمیزی برای توصیف جذب تک-لایه‌ای بکار می‌رود. ضریب q_{max} (mg/g) همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب سرب به وسیله لئوناردیت ۴۴ (mg/g) و مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر نیز (K_L) ۰/۱ (L/mg) بدست آمد(جدول ۴).

از سایر مدل‌ها می‌توان به مدل جذب چندلایه‌ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ برای تشریح سیستم‌های ناهمگون بیان گردید. ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل مادهٔ جاذب برای یون‌های فلزی هستند. مقادیر K_F برای جذب سرب ۵/۴۸ ($mg^{(1-1/n)}L^{1/n}/kg$) و ثابت (1/n) فروندلیچ ۰/۵۵ دست آمد. مقدار 1/n کمتر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰) نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است

(Naiya و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین پارامتر A و B در معادله تمکین به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب که مقدار این پارامترها به ترتیب ۰/۹۳ و ۱۰/۳۷ بدست آمد.

نتیجه‌گیری

یکی از فاکتورهای موثر در میزان جذب فلز به وسیله جاذب پارامتر زمان می‌باشد بطوریکه با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب به وسیله لئوناردیت بیشتر شد، در ارزیابی مدل‌های سینتیکی معادله مرتبه دوم در توصیف فرایند جذب تخمین بهتر و قابل قبول‌تری ارائه می‌دهد (R^2=۰/۹۹). با توجه به حداکثر ظرفیت جذب سرب برابر ۴۴(mg/g) می‌توان گفت لئوناردیت جاذب مناسبی برای حذف سرب از محلول‌های آبی می‌باشد.

منابع

نیک آذر، م. و نوربخش، ن. ۱۳۸۵. حذف فلزات سنگین کادمیوم، سرب، کروم از محلول های آبی توسط کربن اکتیو تهیه شده از ضایعات کشاورزی (سبوس، برنج، سبوس گندم، کاه)، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، جلد ۲۸، شماره ۳۵.

Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. Environmental Pollution, 125, 337-344.

Basta. N.T., Gradwohl. R., Snethen, K.L., Shroder, J.L. 2001. Chemical immobilization of zinc, lead and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. Journal of Environmental Quality, 30, 1222-1230.

Cechinel, M.A.P., Souza, S.M.A.G.U., Souza, A.A.U. 2014. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. Journal of Cleaner Production, 65, 342 - 349.

Chlopecka, A., Adriano, D.C. 1997. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. The Science of the Total Environment, 207, 195-206.

Dae, W.C., Young, H.K. 2005. Chromium (VI) removal in a semi continues process of hallow fiber membrane with organic extractants. Journal of Chemical Engineering, 22 (4), 894-898.

Giles, C.H., Smith, D. and Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755–765.

Lao-Luque C. Sole M. X.G., Valderrama, C.S. D., Dorado, A. 2014. Characterization of chromium (III) removal from aqueous solutions by an immature coal (leonardite) toward a better understanding of the phenomena involved. Clean Technologies and Environmental Policy, 16,127–136

Lindim, C., de Varennes, A.,Torres, M.O., Mota, A.M. 2001. Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 32, 1567-1574.

Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I., Borecka , L. 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals, Acta Mont, IRSM AS CR Ser. 10 (117), 15–26.

Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K. 2008. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. Journal of Colloid and Interface Science, 325, 48-56.

Olivella, M.A., Sole, M., Gorche, R., Lao, C. and De Las Heras F.X.C. 2011. Geochemical characterization of a Spanish leonardit coal. Archives of Mining Sciences, 56(4), 789-804.

Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and le Cloirec, P. 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. Environmental Science and Technology, 36(9), 2067–2073.

Sole, M., Casas, J.M. and Lao, C. 2003. Removal of Zn from aqueous solution by low-rank coal. Water, Air, and Soil Pollution, 144, 57-65.

Zeledom, Z., Lao, C., de Las Heras, F.X.C., Sole, M. 2007. Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). Chemosphere, 67, 505-512.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Kinetic and isothermal studies of Pb sorption from aqueous solutions using leonardite

M Piri[1*], E Sepehr[2], A Samadi[3], Kh Farhadi[4], M Alizadeh Khaledabad[5]
[1]Ph.D Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[2] Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[3] Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[4] Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia
[5] Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

Abstract

Leonardite is a natural raw material containing a high content of humic matter. Adsorption is one of the important techniques in Pb removal from aqueous solutions. In this study, the kinetic Pb sorption from aqueous solutions by leonardite was studied. Batch experiments were carried out with different initial concentration of the metals (0 to 200 mg L^{-1}) with 0.03 M $NaNO_3$ as a background solution. Kinetic sorption data were analyzed by pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and power functions equations. Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models have also been used to fit on adsorption data. The results showed that sorption of Pb intensified by increasing contact time. Kinetic data fitted well with the pseudo-second-order equation (R^2=0.99) and among adsorption models, Freundlich equations well fitted on sorption of Pb by leonardite. The monolayer maximum sorption (q_{max}) of Pb by leonardite was calculated as q_{max}=44 mg/g. Therefore, leonardite could be used as an efficient sorbent for the removal of Pb from wastewater.

Keywords: leonardite, Pb, kinetic, sorption models

* Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بهینه سازی جذب مس از محلول‌های آبی بوسیله دیاتومیت با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن

مرضیه پیری[۱*]، ابراهیم سپهر[۲]، عباس صمدی[۳]، خلیل فرهادی[۴]، محمد علیزاده خالد آباد[۵]

[۱] دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲] دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳] استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

[۴] استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

[۵] استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

روش سطح پاسخ می‌تواند در بهینه‌سازی عوامل موثر در فرایند جذب فلزات سنگین به وسیله جاذب‌ها استفاده شود. هدف این پژوهش بهینه سازی جذب مس بوسیله دیاتومیت با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن، آزمایشات ناپیوسته جذب برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل شامل pH، قدرت یونی و غلظت با استفاده از روش ذکر شده انجام گردید. آنالیز واریانس یک طرفه برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد. با توجه به مقادیر ضریب تعیین (R^2=۰/۹۹) وR^2 متعادل شده (R^2adj=۰/۹۹)، مدل بدست آمده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد. آنالیز واریانس یک طرفه ($p<$۰/۰۰۰۱) نشان داد مدل درجه دو بهترین مدل برای تعیین برهمکنش متغیرهای مطالعه می‌باشد. نتایج نشان داد میزان جذب مس با افزایش غلظت اولیه فلز و pH افزایش و با افزایش قدرت یونی کاهش یافت. شرایط بهینه برای جذب حداکثر مس به وسیله دیاتومیت از محلول‌های آبی به ترتیب در محدوده pH ۵/۹۹ ، غلظت ۱۹۹/۹ میلی گرم بر لیتر و قدرت یونی ۰/۰۳ مول بر لیتر بدست آمد. مقدار پیش‌بینی شده جذب برای شرایط بهینه ذکر شده برای جذب مس به ترتیب ۴۷/۸۸میلی گرم بر گرم شد.

کلمات کلیدی: روش سطح پاسخ، مس، دیاتومیت، جذب

مقدمه

مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است، اما مقدار زیاد آن با ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، باعث کم خونی و فقر آهن در بدن می‌شود (Xu و همکاران، ۲۰۰۶). اگر مس بیش از حد نیاز به بدن برسد بر باروری تاثیر منفی می‌نهد. سازمان بهداشت جهانی (۲۰۰۸) بیشینه غلظت مجاز مس در آب آشامیدنی را کمتر از ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر پیشنهاد کرده است (Meniai و Larous، ۲۰۱۲). غلظت بالای مس در انسان منجر به ایجاد مشکلاتی از قبیل آسیب گسترده مویرگی، آسیب کبد، مشکلات گوارشی، کم خونی، اختلالات کلیه، تحریک سیستم عصبی و به دنبال آن افسردگی می‌شود (Senthilkumar و همکاران، ۲۰۱۱). به دلیل پیامدهای منفی آلودگی فلزات سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر زدودن آن‌ها از منابع آبی آلوده مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی بکار رفته است که از آن جمله می‌توان به تبادل یون، جذب سطحی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، حذف زیستی، استخراج حلال، لخته شدن و فرآیند تفکیک پیوسته اشاره نمود. در حال حاضر برخی از این روش‌ها به دلایل اقتصادی و فنی در داخل و خارج از کشور پذیرفته نیستند. روش جذب سطحی به دلیل کارایی و کاربرد آسان در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تلاش‌های زیادی برای تولید و توسعه مواد ارزان قیمت برای حذف و کنترل آلودگی ناشی از فلزات سنگین از محلول‌های آبی و خاکی صورت گرفته است. طیف چنین موادی وسیع بوده از انواع مختلف مواد طبیعی معدنی و آلی و حتی گاهی اوقات میکروارگانیسم‌های زنده و غیر زنده برای این منظور استفاده شده است (Srinivasa و همکاران، ۲۰۱۰).

اخیرا تمایل به استفاده از مواد معدنی به عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم گیری افزایش یافته است. دیاتومیت دارای ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مناسبی نظیر فضاهای خالی (۹۰ تا ۸۰ درصد)، اندازه کوچک ذرات، مساحت سطح ویژه مناسب (۱۶ تا ۷۰ متر مربع بر گرم) و ظرفیت جذب خوب است و همچنین به فراوانی و با هزینه کم قابل دسترس می باشد. دیاتومیت به عنوان یک ماده معدنی سیلیکایی با منشاء آلی دارای گروه‌های فعال سیلانول که تمایل زیادی برای واکنش با ترکیبات قطبی و سایر گروه‌ها دارند (Bilgin و Tulun، ۲۰۱۵). معادن دیاتومیت در بسیاری از مناطق

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

جهان یافت شده و در مقادیر زیاد با کمترین هزینه در دسترس است. در ایران مهمترین نهشته های دیاتومیت در ناحیه آذربایجان مشاهده شده است ولی در استان های خراسان جنوبی (مرکزیت بیرجند شهرستان سربیشه-بخش مود-روستای اسفزار) و زنجان نیز معادن دیاتومیت وجود دارد.

در سال‌های اخیر روش‌های آماری و ریاضی زیادی برای طراحی فاکتورهای موثر در فرایندهای شیمیایی بکار رفته است. روش سطح پاسخ (Response surface method) یا (RSM) یکی از روش‌های آماری و ریاضی برای طراحی و بهینه سازی فرایندها است. این روش می‌تواند بررسی اثرات پارامترهای مستقل و اهمیت نسبی برهمکنش بین دو یا چند متغیر را بر روی فرایند نشان دهد. روش RSM بسیار کاراتر از روش‌های قدیمی بهینه‌سازی تک پارامتری است، زیرا از صرف زمان، فضا و مواد اضافی جلوگیری می‌کند. این روش آماری، توانایی تحلیل و آنالیز اثرات دوگانه یا چندگانه متغیرها را بطور همزمان دارد. روش سطح پاسخ تنها شرایط بهینه را مشخص نمی‌کند بلکه مدل رگرسیونی مناسب را نیز پیشنهاد می‌نماید. این روش را می‌توان به روش طرح مرکب مرکزی و یا باکس بنکن انجام داد. علاوه بر نوع جاذب و نوع فلز، میزان جذب وابسته به فاکتورهای مختلفی از جمله غلظت فلزات، مقدار pH محلول، غلظت و قدرت یونی محلول است (Sheshmani و همکاران، ۲۰۱۳؛ Nuhoglu و Oguz ، ۲۰۰۳)، لذا هدف این پژوهش بررسی جذب مس به وسیله دیاتومیت از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن و بعلاوه بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل موثر بر فرایند جذب شامل pH، غلظت و قدرت یونی در وضعیت ناپیوسته می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه دیاتومیت تهیه شده از شرکت زرین خاک قاین واقع در شهر بیرجند، به عنوان جاذب برای جذب مس استفاده شد. از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن جهت ارزیابی تأثیر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (جذب فلز سنگین مس) به وسیله دیاتومیت استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت اولیه فلز (A)، pH (B)، قدرت یونی (C) در دو سطح حداقل و حداکثر ۱- و ۱ بودند (جدول۱). تعداد آزمایشات مورد نیاز با استفاده از مدل باکس بنکن از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین می‌شود که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. پارامترهای pH در محدوده ۳ تا ۶، غلظت اولیه فلز در محدوده ۰ تا ۲۰۰ میلی گرم درلیتر و قدرت یونی ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ مولار قرار گرفتند (جدول ۲).

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده در نظر گرفته شده

متغیرهای مستقل		سطح کد داده شده	
		+۱	-۱
غلظت اولیه ($mg\ L^{-1}$)	A	۲۰۰	۰
pH	B	۶	۳
قدرت یونی ($mol\ L^{-1}$)	C	۰/۰۶	۰/۰۱

بعد از طراحی آزمایش‌ها، ۰/۱ گرم از دیاتومیت در داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر محلول فلزی با شرایط آزمایش‌های طراحی شده در محلول زمینه نیترات‌سدیم با قدرت یونی ارائه شده در جدول ۲ ریخته و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند. پس از سانتریفوژ کردن نمونه‌ها، غلظت عناصر باقی مانده در محلول رویی صاف شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (شیمادزو[1] مدل AA ۶۳۰۰) اندازه گیری شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال انجام گردید. میزان جذب (q_e) ($mg\ g^{-1}$) مس توسط دیاتومیت از طریق رابطه زیر محاسبه شد:

$$qe = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad [۱]$$

که در آن، C_i غلظت اولیه فلز($mg\ L^{-1}$)،C_e($mg\ L^{-1}$) غلظت تعادلی m، جرم جاذب (۰/۰۵ گرم) و V حجم محلول (۲۵میلی‌لیتر) می‌باشد. میزان جذب فلز در نرم افزار اکسل محاسبه و از نرم افزار Design-Expert 7.0 برای تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها و در نهایت آنالیز داده‌های به دست آمده پس از انجام فرایند مورد استفاده قرار گرفت.

[1] Shimadzu

نتایج و بحث

مدلسازی جذب مس به وسیله دیاتومیت

نتایج بررسی تأثیر فاکتورهای pH، قدرت یونی و غلظت اولیه بر میزان جذب مس به وسیله دیاتومیت به روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن در جدول ۲ آورده شده است. حداکثر میزان جذب مس۴۷ (mg/g) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار و غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. به منظور یافتن بهترین مدل، پس از آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم (Quadratic) توسط نرم افزار برای توصیف فرایند جذب مس به وسیله دیاتومیت پیشنهاد شد (جدول۲).

جدول۲- نتایج روش باکس بنکن جذب مس به وسیله دیاتومیت

Response(sorption mg g^{-1})	IS	pH	Ci	Run
Cu(II)	mol L^{-1}		mg L^{-1}	
۰	۰/۰۳	۳	۰	۱
۴۴/۲۰	۰/۰۳	۳	۲۰۰	۲
۰	۰/۰۳	۶	۰	۳
۴۷/۶۵	۰/۰۳	۶	۲۰۰	۴
۰	۰/۰۱	۴/۵	۰	۵
۴۶/۴۴	۰/۰۱	۴/۵	۲۰۰	۶
۰	۰/۰۶	۴/۵	۰	۷
۴۳/۰۶	۰/۰۶	۴/۵	۲۰۰	۸
۲۲/۹۱	۰/۰۱	۳	۱۰۰	۹
۲۴/۳۱	۰/۰۱	۶	۱۰۰	۱۰
۲۱/۱۸	۰/۰۶	۳	۱۰۰	۱۱
۲۱/۸۲	۰/۰۶	۶	۱۰۰	۱۲
۲۳/۳۸	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۳
۲۳/۳۲	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۴
۲۳/۳۵	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۵
۲۳/۵۰	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۶
۲۳/۵۴	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۷

مقدار F-value برابر ۳۹۴۰ و مقدار P-value کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی جذب مس از محلول‌های آبی توسط دیاتومیت دارای اهمیت است. مدل ارائه شده برای سیستم شامل سه ترم اثرات تک جزئی یا خطی (غلظت، pH، قدرت یونی)،دو اثر دو گانه یا برهمکنشی و یک اثر انحنا یا درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل تأثیر معنی دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دو برای جذب مس به وسیله دیاتومیت

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	P value
Model	۴۱۳۰/۹۵	۶	۶۸۸/۴۹	۳۹۴۰/۲۵	<۰/۰۰۰۱
A-Con	۴۱۱۱/۷۰	۱	۴۱۱۱/۷۰	۲۳۵۳۱/۳۵	<۰/۰۰۰۱
B-pH	۳/۷۸	۱	۳/۷۸	۲۱/۶۲	۰/۰۰۰۹
C-IS	۷/۲۳	۱	۷/۲۳	۴۱/۳۹	<۰/۰۰۰۱
AB	۲/۹۸	۱	۲/۹۸	۱۷/۰۶	۰/۰۰۲۰
AC	۲/۸۶	۱	۲/۸۶	۱۶/۳۶	۰/۰۰۲۳
C^2	۲/۳۹	۱	۲/۳۹	۱۳/۷۰	۰/۰۰۴۱
Residual	۱/۷۵	۱۰	۰/۱۷		
Lack of Fit	۱/۷۱	۶	۰/۲۸	۲۹/۵۲	۰/۰۰۲۸
Pure Error	۰/۰۳۹	۴	۰۰۳E-۹/۶۴		
Cor Total	۴۱۳۲/۶۹	۱۶			

مقدار ضریب تعیین (R^2)، پارامتر مجذور مربعات پیش بینی شده[2] ($Pre\text{-}R^2$) و مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده ($Adj\text{-}R^2$) برابر ۰/۹۹ به‌دست آمد است، نشان می‌دهد که مدل دارای صحت قابل قبولی است (جدول ۳). همچنین پارامتر دقت مناسب[3]نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است که این پارامتر ۱۸۷ می‌باشد که نشان دهنده مقدار مطلوب دقت مناسب است (جدول۳). پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی برای جذب مس به وسیله دیاتومیت به صورت معادله درجه دو توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه های زیر نشان داده شده است:

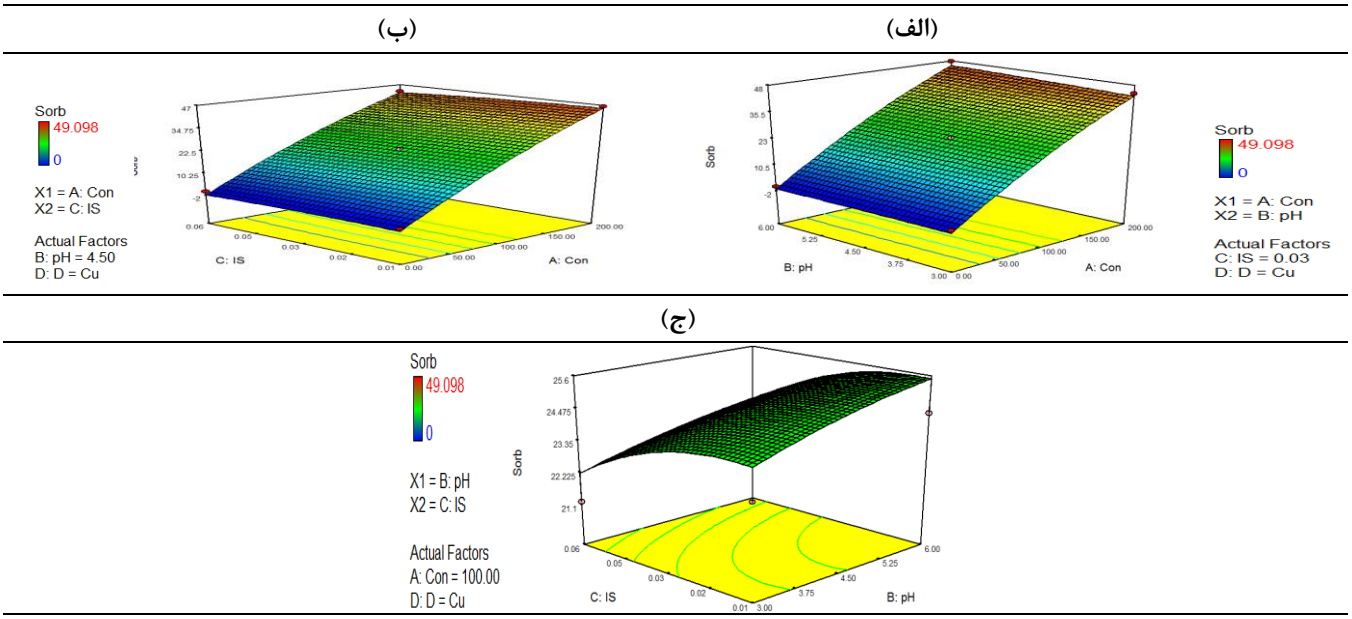
$$Y_{(Cu)} = +23.22+22.67*A+0.69*B-0.95*C+0.86*A*B-0.85*A*C-0.75*C^2$$

Y پاسخ پیش بینی شده برای جذب سرب به وسیله سپیولیت، پارامترهای A، B، C به ترتیب غلظت، pH و قدرت یونی می‌باشند.

بهینه سازی فاکتورهای pH، غلظت و قدرت یونی

شکل۱ نمودارهای مربوط جذب مس به وسیله دیاتومیت به صورت تابعی از pH، غلظت اولیه فلز و قدرت یونی را نشان می‌دهد. همان‌طور در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH و غلظت اولیه (con) فلز مس به عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر غلظت فلز نسبت به pH محلول بیشتر است و با تغییر غلظت فرایند جذب بیشتر دستخوش تغییرات قرار می‌گیرد و پارامتر pH تأثیرگذاری نسبی کمتری دارد. با افزایش pH و غلظت میزان جذب فلز مورد مطالعه به وسیله جاذب بیشتر شد. در شکل ۱-ب اثرات متقابل پارامترهای غلظت(con) و قدرت یونی(IS) در pH ثابت برابر ۴/۵ پارامترهای انتخابی هستند که در این شکل نیز تأثیر غلظت بیشتر از قدرت یونی است. افزایش قدرت یونی اثر معکوس بر میزان جذب دارد. اثرات متقابل pH و قدرت یونی(IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۱-ج نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش pH و کاهش قدرت یونی میزان جذب فلز افزایش می‌یابد.

[2] Predicted R-squared
[3] Adequate Precision



شکل۱- نمودار سه بعدی جذب مس به وسیله دیاتومیت الف: اثرات متقابل pH و غلظت (Con) در قدرت یونی ثابت ۰/۰۳، ب: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) و غلظت (Con) در pH برابر۴/۵ ج: اثرات متقابل pH و قدرت یونی(IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

با افزایش pH از ۳ به ۶ میزان جذب مس به وسیله دیاتومیت افزایش پیدا کرد. در pHهای کم ، افزایش یون پروتون موجب رقابت بیشتر H^+ با کاتیون‌های محلول شده و H^+ به جای یون‌های فلزی جذب جاذب می‌شود (Deng و Ting، ۲۰۰۵). در نتیجه جذب مس در pHهای اسیدی کاهش پیدا می‌کند. در pHهای بالاتر نیز به علت کاهش H^+ مقدار جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و باعث افزایش درصد حذف فلز می‌شود (Zhou و Kiff، ۱۹۹۱). کاتیون‌ها بسته به pH به شکل‌های یون، کمپلکس‌های هیدروکسیدی و رسوب یافت می‌شوند. افزایش بیش‌تر pH سبب افزایش مقادیر OH^-محلول شده و موجب ایجاد پیوندهای MOH (M: یک فلز) می‌شود که سبب کلاته شدن و ایجاد حالت پایدار در فلز مورد نظر موجود در محلول می‌گردد. این امر سبب کاهش احتمال انتقال و تماس فلز با جاذب و کاهش درصد حذف می‌شود (Chowdhury و Saha، ۲۰۱۰).

قدرت یونی نیز عاملی مهم و تأثیرگذار بر تعادل گونه‌های جذب شده و جاذب در فاز محلول است. به طور کلی با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (Sanchez و همکاران، ۱۹۹۹). Lui و Richard (۱۹۹۹) در بررسی جذب سه فلز کادمیوم، مس و سرب بر روی هومیک اسید مشاهده کردند که با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۲ به ۰/۸ مولار میزان جذب هر سه فلز کاهش پیدا می‌کند. شیرزاده و سپهر (۱۳۹۰)در بررسی جذب کادمیم برروی نانو اکسید تیتانیوم و آلومینیم کاهش میزان جذب کادمیم با افزایش قدرت یونی را گزارش کردند. ناصری و همکاران (۲۰۱۴) در بهینه سازی غیر متحرک سازی آرسنیک در خاک لوم شنی با استفاده از جاذب‌های آهن با استفاده از روش سطح پاسخ مشاهده کردند که در بیش ترین غلظت (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) حداکثر جذب بوسیله جاذب‌ها بدست آمد.

بهینه سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند جذب مس به وسیله دیاتومیت با نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ تعیین شد و همه پارامترها در رنج مربوط به طراحی و میزان جذب در حداکثر مقدار تنظیم شد. در این شرایط غلظت برابر ۱۹۹/۹۰(mg/L)، pH برابر ۵/۹۸ و قدرت یونی ۰/۰۳ مولار برای سرب پیش‌بینی شد. مقادیر پیش بینی شده جذب مس برای شرایط بهینه ذکر شده به ترتیب ۴۷/۸۸ (mg/g) شد.

نتیجه‌گیری

مدل‌سازی جذب مس با استفاده از دیاتومیت به روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، برای بررسی اثر پارامترهای مستقل pH، قدرت یونی و غلظت بر روی فرایند جذب با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. با توجه به مقدار بالای R^2 (۰/۹۹) و R^2 متعادل شده (۰/۹۹) می‌توان

گفت مدل بدست آمده برای تحلیل داده‌های جذب مس به وسیله دیاتومیت مناسب می‌باشد. مدل رگرسیونی بدست آمده نشان داد غلظت به عنوان مؤثرترین پارامتر بر افزایش عملکرد پاسخ (جذب) می‌باشد و قدرت یونی اثر معکوس در جذب مس توسط دیاتومیت دارد.

منابع

شیرزاده، م.، سپهر، ا. ۱۳۹۰. بررسی رفتار جذب کادمیوم بر روی نانو اکسیدهای آلومینیم و تیتانیوم. پایان نامه کارشناسی ارشد، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، دانشگاه ارومیه، دانشکده کشاورزی.

Bilgin, M. and Tulun, S. 2015. Use of diatomite for the removal of lead ions from water: thermodynamics and kinetics. Biotechnology and Biotechnological Equipment, 29(4), 696-704. DOI: 10.1080/13102818.2015.1039059.

Chowdhury, S. and Saha, P. 2010. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 164(1), 168-77.

Deng, S.B. and Ting, Y.P. 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II). Water Research, 39, 2167–2177.

Zhou, J.L. and Kiff, R.J. 1991.The uptake of copper from aqueous solution by immobilized. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 52, 317–330.

Larous, S. and Meniai, A.H. 2012. Removal of copper (II) from aqueous solution by agricultural by-products-sawdust. Energy Procedia, 18, 915-923.

Lui, A. and Richard G. 1999. Modeling adsorption of copper, cadmium and lead on purified humic acid. American Chemical Society, 16, 3902-3909.

Naseri, E., Reyhanitabar, A., Oustan, Sh., Heydari, A.A., Alidokht, L. 2014. Optimization arsenic immobilization in a sandy loam soil using iron-based amendments by response surface methodology. Geoderma, (232), 547–555.

Nuhoglu, Y. and Oguz, E. 2003. Removal of copper (II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of Thujaorientalis. Process Biochemical, 37, 1627–1631.

Sanchez, A.G., Ayuso, E.A. and De Blas, O.J. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. Clay Minerals, 34, 469-477.

SenthilKumar, P., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S.D., Sivanesan, S. 2011. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. Desalination, 266(1), 63-71.

Sheshmani, S.H., Arab, Fashapoyeh, M. and Amini, R. 2013. Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption. Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC), 6(4), 17-23. [Persian].

Srinivasa Rao, K., Roy Chaudhury, G., Mishra, B.K. 2010. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin. International Journal of Mineral Processing, 97, 68-73.

Xu, J., Yang, L., Wang, Z., Dong, G., Huang, J. and Wang, Y. 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. Chemosphere, (62), 602-607.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Optimizing sorption of Cu by diatomite from aqueous solutions using the response surface method by application of Box-Behnken design

M Piri[1*], E Sepehr[2], A Samadi[3], Kh Farhadi[4], M Alizadeh Khaledabad[5]

[1] PhD Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

[2] Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

[3] Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

[4] Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia

[5] Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

Abstract

Response surface method can be useful for optimization the effective factors in the sorption process of heavy metals by sorbents. The purpose of this study was to optimize sorption of Cu from aqueous solutions by diatomite using response surface method and Box–Behnken methods. The batch experiment was conducted to evaluate the effects of independent variables such as pH, metal concentration, and ionic strength on the metal sorption by mentioned methods. One-way analysis of variance (ANOVA) was applied for data analysis. High value for R^2 (0.99) and adjusted R^2 (0.99) showed that sorption of Cu can be described by response surface method. One-way ANOVA showed ($p < 0.001$) that quadratic model was the best model for determining the interaction variables. The results showed that sorption of Cu by diatomite intensified by increasing initial concentration and pH but ionic strength had inverse effect. The optimal conditions determined for Cu initial concentration, pH and ionic strength were 199.9, 5.99 and 0.03 M, respectively. The predicted adsorption at these settings for sorption of Cu by diatomite is 47.88 mg g^{-1}.

Keywords: Response surface method, Cu, diatomite, sorption

* Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

کارایی روش سطح پاسخ بر مبنای طرح باکس بنکن در بهینه‌سازی فرایند جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت

مرضیه پیری[1*]، ابراهیم سپهر[2]، عباس صمدی[3]، خلیل فرهادی[4]، محمد علیزاده خالد آباد[5]

[1]دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[2]دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[3]استاد گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[4]استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

[5]استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از مواد ارزان قیمت به عنوان جاذب فلزات سنگین از منابع آب آلوده گسترش یافته است. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر سپیولیت در جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن می‌باشد. آزمایشات ناپیوسته جذب به منظور ارزیابی اثر متغیرهای مستقل شامل pH، قدرت یونی و غلظت با استفاده از روش ذکر شده برای بررسی اثرات این متغیرها انجام گردید. آنالیز واریانس یک طرفه برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد، با توجه به مقادیر ضریب تعیین (R^2=۰/۹۹) و R^2 متعادل شده (R^2adj=۰/۹۹)، مدل بدست آمده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد. آنالیز واریانس یک طرفه ($p<$۰/۰۰۰۱) نشان داد مدل درجه دو بهترین مدل برای تعیین برهمکنش متغیرهای مطالعه بود. شرایط بهینه برای جذب حداکثر سرب از محلول‌های آبی به ترتیب در محدوده pH ۵/۹۰ ، غلظت ۱۹۹/۹۰ میلی‌گرم بر لیتر و قدرت یونی ۰/۰۳ مول بر لیتر بدست آمد. مقدار پیش‌بینی شده جذب سرب برای شرایط بهینه ذکر شده ۴۴/۶۲ میلی‌گرم بر گرم شد. بنابراین روش سطح پاسخ می‌تواند در بهینه سازی حذف سرب از محلول‌های آبی به وسیله سپیولیت مناسب باشد.

کلمات کلیدی: قدرت یونی، آزمایشات ناپیوسته، مدل باکس بنکن، سرب، سپیولیت

مقدمه

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست، وجود فلزات سنگین موجود در منابع آب‌های آلوده در پساب صنایع مختلف است، که در سال-های اخیر نگرانی در مورد آثار سمی دراز مدت آن‌ها بر روی سلامت انسان از طریق ورود به زنجیره غذایی افزایش یافته است. سرب یکی از فلزات سنگین بوده که اختلال یادگیری و رفتاری در کودکان، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه، قلب و اختلال در سیستم ایمنی از پیامدهای آلودگی آن است (Shi و همکاران، ۲۰۰۹).

از بین روش‌های حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی از جمله ترسیب شیمیایی[1] انعقاد و شناورسازی الکتریکی[2] تعویض یون[3] اسمز معکوس[4] جذب[5] روش جذب، به‌ویژه با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، کارایی بالا و سهولت اجرایی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است (Chiban *et al.*, 2011). در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از مواد معدنی به ویژه کانی‌های رسی به عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است. دلیل این امر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص رس‌ها و همچنین فراوانی، سهولت و مقرون به صرفه بودن و سازگاری رس‌ها با محیط زیست می‌باشد. از جمله کانی‌های فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه خشک دنیا می‌توان به سپیولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود (Singer و همکاران، ۱۹۹۸). سپیولیت در خاک‌های خشک و نیمه خشک و یک کانی از گروه رس‌های سیلیکاتی است که معمولاً به همراه کربنات‌ها یافت می‌شود (Khademi و همکاران، ۱۹۹۸). گسستگی و وارونگی صفحات سیلیکاتی در سپیولیت ساختاری تونلی و بلوکی را ایجاد می‌کند

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

[1] Chemical precipitation
[2] Electro-coagulation-flotation
[3] Ion exchange
[4] Reverse osmosis
[5] Sorption

که آن را از سایر سیلیکات‌های تری اکتاهدرال ۲:۱ متمایز می‌کند. فرمول ساختمانی این کانی که از جمله کانی‌های سیلیکاتی تری اکتاهدرال و آبدار است به صورت $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4.8H_2O$ می‌باشد. جایگزینی هم‌شکل سیلسیم در لایه‌های چهار وجهی این کانی به وسیله یون‌های آلومینیوم، با ایجاد بار منفی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به وجود می‌آورد. همچنین به دلیل ناپیوستگی صفحات سیلیکاتی بیرونی تعداد قابل توجهی گروه‌های عاملی سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی وجود دارند (Galan، ۱۹۹۶). این ویژگی‌های سپیولیت سبب جذب مواد آلی و معدنی به سطح کانی گردیده و سپیولیت را در زمره جاذب‌های مناسب قرار داده است (Lazarević و همکاران، ۲۰۰۷).

مقدار جذب فلزات سنگین علاوه بر نوع جاذب و نوع فلز، به فاکتورهای مختلفی از جمله غلظت، مقدار pH محلول، دما و قدرت یونی محلول وابسته است. روش سطح پاسخ[1](RSM) یکی از روش‌های آماری و ریاضی برای طراحی و بهینه سازی فرایندها است. این روش می‌تواند بررسی اثرات پارامترهای مستقل و اهمیت نسبی برهمکنش بین دو یا چند متغیر بر روی فرایند را نشان دهد. RSM تنها شرایط بهینه را مشخص نمی‌کند، بلکه مدل رگرسیونی مناسب را نیز پیشنهاد می‌نماید. این کار را می‌توان به روش طرح مرکب مرکزی[2] و یا باکس بنکن[3] انجام داد (Zolgharnein و همکاران، ۲۰۱۳). هدف از این مطالعه مدل‌سازی جذب سرب به وسیله سپیولیت از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن برای بررسی اثر متقابل متغیرهای مستقل موثر بر فرایند جذب شامل pH، غلظت و قدرت یونی در وضعیت ناپیوسته می‌باشد.

مواد و روش‌ها

از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن جهت ارزیابی تأثیر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (جذب فلز سنگین سرب) به‌وسیله کانی سپیولیت استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت اولیه فلز (A)، pH (B)، قدرت یونی (C) در دو سطح حداقل و حداکثر ۱- و ۱ بودند (جدول۱). تعداد آزمایشات مورد نیاز با استفاده از مدل باکس بنکن از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین می‌شود، که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد متغیرها و C تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. پارامترهای pH در محدوده ۳ تا ۶، غلظت اولیه فلز در محدوده ۰ تا ۲۰۰ میلی گرم درلیتر و قدرت یونی ۰/۰۱ تا ۰/۰۶ مولار قرار گرفتند (جدول ۲).

جدول ۱- پارامترهای مورد استفاده در طراحی به همراه مقادیر و محدوده در نظر گرفته شده

متغیرهای مستقل		سطح کد داده شده	
		+۱	-۱
غلظت اولیه ($mg\ L^{-1}$)	A	۲۰۰	۰
pH	B	۶	۳
قدرت یونی ($mol\ L^{-1}$)	C	۰/۰۶	۰/۰۱

پس از طراحی آزمایش‌ها، ۰/۱ گرم از سپیولیت در داخل لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر محلول فلزی با شرایط آزمایش‌های طراحی شده در محلول زمینه نیترات‌سدیم ریخته و به مدت ۳ ساعت تکان داده شدند. پس از سانتریفوژ کردن نمونه‌ها، غلظت سرب باقی مانده در محلول رویی صاف شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (شیمادزو[4] مدل AA ۶۳۰۰) اندازه‌گیری شد. تنظیم pH با استفاده از محلول‌های اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال انجام گردید. میزان جذب (q_e) ($mg\ g^{-1}$) سرب توسط سپیولیت به‌وسیله رابطه زیر محاسبه شد:

$$qe = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad [1]$$

که در آن، C_i غلظت اولیه سرب ($mg\ L^{-1}$)، C_e غلظت تعادلی ($mg\ L^{-1}$)، m جرم جاذب (۰/۰۵ گرم) و V حجم محلول (۲۵میلی‌لیتر) می‌باشد. مقدار جذب فلز در نرم افزار اکسل محاسبه و از نرم افزار Design-Expert 7.0 برای تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها و در نهایت آنالیز داده‌های به دست آمده پس از انجام فرایند مورد استفاده قرار گرفت.

[1] Response Surface Modeling (RSM)
[2] Central composite
[3] Box-Behnken
[4] Shimadzu

نتایج و بحث

مدل‌سازی و آنالیز آماری با استفاده از روش RSM

پس از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها، نتایج حاصل از آزمایش به دست آمد (جدول۲). براساس نتایج به دست آمده حداکثر مقدار جذب سرب ۴۴ ($mg\ g^{-1}$) شد. به منظور یافتن بهترین مدل، پس از آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم (Quadratic) توسط نرم افزار برای توصیف فرایند جذب سرب به وسیله سپیولیت پیشنهاد شد (جدول۲).

جدول۲- نتایج روش باکس بنکن جذب سرب به وسیله سپیولیت

Response (sorption $mg\ g^{-1}$)	IS	pH	Ci	Run
Pb(II)	$mol\ L^{-1}$		$mg\ L^{-1}$	
۰	۰/۰۳	۳	۰	۱
۴۲/۵۲	۰/۰۳	۳	۲۰۰	۲
۰	۰/۰۳	۶	۰	۳
۴۴/۵۹	۰/۰۳	۶	۲۰۰	۴
۰	۰/۰۱	۴/۵	۰	۵
۴۳/۶۱	۰/۰۱	۴/۵	۲۰۰	۶
۰	۰/۰۶	۴/۵	۰	۷
۴۱/۵۰	۰/۰۶	۴/۵	۲۰۰	۸
۲۲/۷۲	۰/۰۱	۳	۱۰۰	۹
۲۴/۳۵	۰/۰۱	۶	۱۰۰	۱۰
۲۱/۶۲	۰/۰۶	۳	۱۰۰	۱۱
۲۲/۰۶	۰/۰۶	۶	۱۰۰	۱۲
۲۳/۱۳	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۳
۲۳/۲۸	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۴
۲۳/۳۶	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۵
۲۳/۴۴	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۶
۲۳/۴۱	۰/۰۳	۴/۵	۱۰۰	۱۷

مقدار F-value برابر ۴۱۹۳ و مقدار P-value کوچکتر از ۰/۰۰۰۱ برای مدل نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی جذب سرب از محلول های آبی توسط سپیولیت دارای اهمیت است. مدل ارائه شده برای سیستم شامل سه ترم اثرات تک جزئی یا خطی (غلظت، pH، قدرت یونی)، دو اثر دو گانه یا برهمکنشی و دو اثر انحنا یا درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل تأثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف برخی از این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود.

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دو برای جذب سرب به وسیله سپیولیت

Source	Sum of squares	df	Mean square	F value	P value
Model	۳۷۲۷/۰۵	۷	۵۳۲/۴۴	۴۱۹۳/۸۸	۰/۰۰۰۱<
A-Con	۳۷۰۷/۸۳	۱	۳۷۰۷/۸۳	۲۹۲۰۵/۸۱	۰/۰۰۰۱<
B-pH	۲/۱۳	۱	۲/۱۳	۱۶/۷۹	۰/۰۰۲۷
C-IS	۳/۷۸	۱	۳/۷۸	۲۹/۷۴	۰/۰۰۰۴
AB	۱/۰۷	۱	۱/۰۷	۸/۴۲	۰/۰۱۷۶
AC	۱/۱۱	۱	۱/۱۱	۸/۷۳	۰/۰۱۶۱
A^2	۹/۳۲	۱	۹/۳۲	۷۳/۴۵	۰/۰۰۰۱<
C^2	۱/۳۷	۱	۱/۳۷	۱۰/۸۳	۰/۰۰۹۴
Residual	۱/۱۴	۹	۰/۱۳		
Lack of Fit	۱/۰۸	۵	۰/۲۲	۱۳/۹۱	۰/۰۱۲۲
Pure Error	۰/۰۶۲	۴	۰/۰۱۶		
Cor Total	۳۷۲۸/۱۹	۱۶			

مقدار ضریب تبیین (R^2)، پارامتر مجذور مربعات پیش بینی شده[1] ($Pre\text{-}R^2$) و مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده ($Adj\text{-}R^2$) برای برابر ۰/۹۹ است، نشان می‌دهد که مدل دارای صحت قابل قبولی است (جدول ۳). همچنین پارامتر دقت مناسب[2] نشان دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است، که این پارامتر ۱۸۳ می‌باشد که نشان دهنده مقدار مطلوب دقت مناسب است (جدول۳). پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی برای جذب سرب به صورت معادله درجه دو توسط نرم افزار ارائه شد که در رابطه های زیر نشان داده شده است:

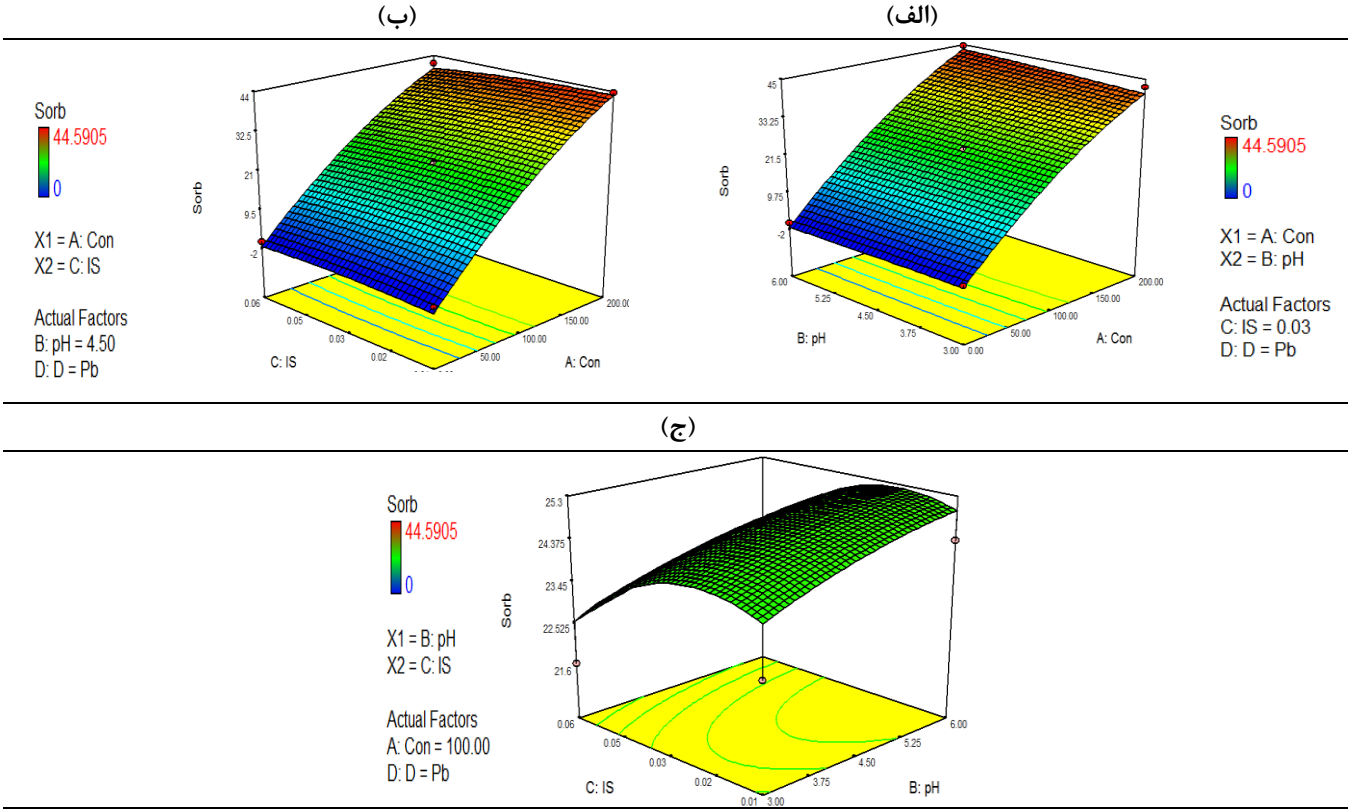
$$Sorb_{(Pb)} = +23.30+21.53*A+0.52*B-0.69*C+0.52*A*B-0.53*A*C-1.49*A^2-0.57*C^2 \quad (۲)$$

Y پاسخ پیش بینی شده برای جذب سرب به وسیله سپیولیت، پارامترهای A، B، C به ترتیب غلظت، pH و قدرت یونی می‌باشند.

نحوه اثر متغیرها در فرایند جذب و بهینه سازی مدل

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ ایجاد شده توسط مدل، نمودارها با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه شدند. نمودار سه بعدی پاسخ سطحی مربوط به عملکرد دو متغیر در سطح مرکز از سایر متغیرها نشان می‌دهد. شکل ۱ نمودارهای مربوط جذب سرب به صورت تابعی از pH، غلظت اولیه فلز و قدرت یونی را نشان می‌دهد. همان‌طوریکه در شکل ۱-الف نشان داده شده است، دو پارامتر pH و غلظت اولیه (con) فلز سرب به عنوان پارامترهای انتخابی بودند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تأثیر غلظت فلز نسبت به pH محلول بیشتر بود و با تغییر غلظت فرایند جذب بیشتر دستخوش تغییرات قرار گرفت و پارامتر pH تأثیرگذاری نسبی کمتری داشت. با افزایش pH و غلظت مقدار جذب فلز مورد مطالعه به وسیله جاذب بیشتر شد. در شکل ۱-ب اثرات متقابل پارامترهای غلظت (con) و قدرت یونی (IS) در pH ثابت برابر ۴/۵ پارامترهای انتخابی هستند، که در این شکل نیز تأثیر غلظت بیشتر از قدرت یونی داشت. افزایش قدرت یونی اثر معکوس بر میزان جذب داشت. اثرات متقابل pH و قدرت یونی (IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شکل ۱-ج نشان داده شده است. همانگونه که نشان داده شده است، با افزایش pH و کاهش قدرت یونی مقدار جذب فلز افزایش یافت.

[1] Predicted R-squared
[2] Adequate Precision



شکل۱- نمودار سه بعدی جذب سرب به وسیله سپیولیت الف: اثرات متقابل pH و غلظت (Con) در قدرت یونی ثابت ۰/۰۳، ب: اثرات متقابل قدرت یونی (IS) و غلظت (Con) در pH برابر۴/۵ ج: اثرات متقابل pH و قدرت یونی(IS) در غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر

با افزایش غلظت تعداد یون‌های فلزی در محلول‌های آبی، رقابت برای دسترسی به محل‌های اتصال افزایش و تمامی محل‌های اتصال در مواجهه با برخورد یون‌ها قرار گرفته و مقدار جذب افزایش می‌یابد، ولی با افزایش خیلی زیاد غلظت سطح جاذب سریع اشباع می‌شود و جذب یون‌های فلزی و درصد حذف کاهش می‌یابد. Katsou و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که با افزایش غلظت اولیه فلزات سنگین، ظرفیت جذب و راندمان حذف کاهش می‌یابد. pH محلول نقش بسیار مهمی در جذب یون‌های فلزی ایفا می‌کند. در pHهای کم (شرایط اسیدیته محلول)، افزایش یون هیدروژن موجب رقابت بیشتر H^+ با کاتیون‌های محلول شده و H^+ به جای یون‌های فلزی جذب جاذب می‌شود (Deng و Ting، ۲۰۰۵). در نتیجه جذب سرب در pHهای اسیدی کاهش پیدا می‌کند در pHهای بالاتر به‌علت کاهش H^+ مقدار جذب یون‌های فلزی افزایش یافته و سبب افزایش درصد حذف فلز می‌شود (Zhou و Kiff، ۱۹۹۱). قدرت یونی نیز عاملی تأثیرگذار بر تعادل گونه‌های جذب شده و جاذب در فاز محلول است، با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (Sanchez، ۱۹۹۹). El-sayed و همکاران (۲۰۱۰) در بررسی جذب کادمیوم و نیکل از محلول آبی مشاهده کردند که با افزایش ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر NaCl، جذب کادمیوم و نیکل کاهش یافت.

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند جذب سرب توسط سپیولیت با استفاده از نرم افزار انجام شد. به این منظور در نرم افزار شرایط بهینه‌سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ تعیین شد و همه پارامترها در محدوده مربوط به طراحی و میزان جذب در حداکثر مقدار تنظیم شدند. در این شرایط غلظت برابر ۱۹۹/۹۰ ($mg\ L^{-1}$)، pH برابر ۵/۹۰ و قدرت یونی ۰/۰۳ مولار برای سرب پیش‌بینی شد. مقدار پیش‌بینی شده جذب سرب برای شرایط بهینه ذکر شده ۴۴/۶۲ ($mg\ g^{-1}$) بود.

نتیجه‌گیری

براساس نتایج بدست آمده، مدل سازی جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از سپیولیت به روش رویه سطح پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن، برای بررسی اثر پارامترهای pH، قدرت یونی و غلظت بر روی فرایند جذب با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. مدل رگرسیونی بدست آمده نشان داد به ترتیب غلظت و pH مؤثرترین پارامترها در افزایش عملکرد پاسخ (جذب) می‌باشند و قدرت یونی اثر معکوس در مقدار جذب سرب از محلول‌های آبی توسط سپیولیت دارد. بنابراین سپیولیت به عنوان یک جاذب موثر در حذف یون‌های سرب از محاول‌های آبی عمل می‌کند و استفاده از این جاذب به‌علت فراوانی و هزینه کم آن می‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد.

منابع

Deng S.B. and Ting, Y.P. 2005. Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu (II), Pb(II) and Ni(II). Water Research, 39, 2167–2177.

El-Sayed G.O., Dessouki H.A. and Ibrahim S.S. 2010. Biosorption of Ni (II) And Cd (II) ions from aqueous solutions onto rice straw. Journal Chemical Sciences, 9, 1-11.

Galan, E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. Clay Minerals, 31, 443–453.

Katsou E., Malamis S., and Haralambous K.J. 2011. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. Chemosphere, 82(4), 557-64.

Khademi H. and Mermut A.R. 1998. Sub microscopy and stable isotope geochemistry of carbonates and associated palygorskite in selected Iranian Aridisols. European Journal of Soil Science, 50, 207-216.

Lazarević S., Janković-Častvan I., Jovanović D., Milonjić S., Janaćković D. and Petrović, R. 2007. Adsorption of Pb+2, Cd+2 and Sr+2 ions onto natural and acid-activated sepiolites. Applied Clay Science, 37, 47–57.

Sanchez A.G., Ayuso E.A. and De Blas O.J. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. Clay Minerals, 34, 469-477.

Shi W., Shao H., Li H., Shao M. and Du S. 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. Journal of Hazardous Materials, 170, 1-6.

Singer A., Stahr K. and Zarei M. 1998. Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia. Clay Minerals, 33, 349-362.

Zhou J.L. and Kiff R.J. 1991.The uptake of copper from aqueous solution by immobilized. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 52, 317–330.

Zolgharnein J., Shahmoradi A. and Ghasemi J.B. 2013. Comparative study of Box–Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb(II) adsorption onto Robinia tree leaves. Journal of Chemometrics, 27(1), 12-20.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Efficiency of response surface method by application of Box-Behnken design for optimizing Pb sorption from aqueous solutions by sepiolite

M. Piri[1*], E. Sepehr[2], A. Samadi[3], Kh. Farhadi[4], M. Alizadeh Khaledabad[5]

[1] Ph.D Graduate Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Iran

[2] Associate Prof., Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Iran

[3] Prof., Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Iran

[4] Prof., Department of Chemistry Science Faculty of Chemistry, University of Urmia, Iran

[5] Prof., Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture., University of Urmia, Iran

Abstract

Use of low-cost substances as adsorbent of heavy metals from polluted water has been developed over recent years. The purpose of this study was to optimize Pb removal from aqueous solutions by sepiolite using response surface method and Box–Behnken methods. The batch experiment was conducted to evaluate the effects of independent variables such as pH, metal concentration, and ionic strength on the metal sorption by above mentioned methods. One-way analysis of variance (ANOVA) was applied for data analysis. High value for R^2 (0.99) and adjusted R^2 (0.99) showed that removal of Pb can be described by response surface method. One-way ANOVA showed ($p < 0.001$) that quadratic model was the best model for determining the interaction variables. The optimal conditions for maximum sorption of Pb from aqueous solution were pH= 5.90, 199.9 mg L^{-1} for initial concentration and ionic strength= 0.03 M. The predicted adsorption at these settings for adsorption of Pb was 44.62 mg g^{-1}. Therefore, response surface method can be suitable for optimization the adsorption of Pb from aqueous solutions by sepiolite.

Keywords: Ionic strength, Batch experiment, Box-Behnken, Pb, Sepiolit

[*] Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی ترمودینامیک جذب کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله سپیولیت

مرضیه پیری[۱*]، ابراهیم سپهر[۲]، عباس صمدی[۳]، خلیل فرهادی[۴]، محمد علیزاده خالد آباد[۵]

[۱]دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲]دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳]استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

[۴]استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه

[۵]استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

در این مطالعه جذب یون‌های فلزی کادمیم در غلظت‌های (۰ تا ۲۰۰mg L^{-1}) در محلول زمینه ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم به وسیله سپیولیت به عنوان جاذب از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته (Bach) بررسی شد. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ برای برازش داده‌های جذب در دماهای (۲۸۳، ۲۹۳، ۳۰۳ و ۳۱۳ درجه کلوین) بکاربرده شدند. نتایج نشان داد با افزایش دما جذب کادمیم به وسیله سپیولیت کاهش می‌یابد. مدل‌های لانگمویر و دوبینین-رادوشکویچ برازش بهتری با داده‌های جذب کادمیم به وسیله سپیولیت دارند. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) نشان داد که فرایند جذب کادمیم بوسیله سپیولیت در محدوده دمایی ۲۸۳ تا ۳۱۳ درجه کلوین خودبخودی و گرمازا است. با استفاده از انرژی جذب مدل دوبینین-رادوشکویچ(E)، جذب کادمیم به وسیله سپیولیت احتمالا از مکانیسم فیزیکی کنترل می‌شود ($E<8kJ\ mol^{-1}$). بنابراین، سپیولیت می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و ارزان قیمت برای جذب کادمیم از منابع آب آلوده استفاده شود.

کلمات کلیدی: کادمیم، سپیولیت، ترمودینامیک، جذب

مقدمه

کادمیم از جمله آلاینده‌هایی است که سمیت آن به دلیل جذب کمتر و تحرک بیشتر در مقایسه با سایر فلزات سنگین، چشمگیر است. از مهمترین پیامدهای آن می‌توان به دردهای طاقت فرسا در استخوان‌ها، تخریب کلیه‌ها، آسیب‌های کبدی و افزایش فشارخون اشاره نمود (Manahan، ۲۰۰۳). سازمان بهداشت جهانی[۱](۲۰۰۸) بیشینه غلظت کادمیم در آب‌های آشامیدنی را ۰/۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است (World Health Organization، ۲۰۰۸).

به دلیل پیامدهای منفی فلزات سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر زدودن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. روش‌های گوناگون برای زدودن فلزات سنگین از پساب‌ها وجود دارد که شامل رسوب شیمیایی، انعقاد، تبادل یونی، اسمز معکوس، بی-تحرک کردن فلزات، فیلتر غشایی، روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌های بیولوژیکی و غیره است (Marder و همکاران، ۲۰۰۳). این روش‌ها یا بسیار هزینه‌بر بوده یا اینکه کاستی‌های فراوان از جمله تولید پساب‌ها یا مواد زائد دارند. از این رو لازم است که روش‌های نوین پالایش محیط زیست برای زدودن فلزات سنگین در مقادیر زیاد از آب‌های آلوده و خاک ابداع و بکار گرفته شوند.

از جمله روش‌های کارآمد در زدودن این فلزات، جذب سطحی آن‌ها توسط مواد جاذب می‌باشد. روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع گوناگون آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی ساده و جالب توجه است. افزون بر این، امکان کاربرد دوباره جاذب از دیگر برتری‌های این روش می‌باشد (Kumiwan و همکاران، ۲۰۰۶).

در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از مواد معدنی به ویژه کانی‌های رسی به عنوان جاذب، برای حذف آلاینده‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یافته است دلیل این امر خواص فیزیکی و شیمیایی خاص رس‌ها و همچنین فراوانی، سهولت و مقرون به صرفه بودن و سازگاری رس‌ها با محیط زیست می‌باشد. در واقع کانی‌های رسی با جذب بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی و تبدیل آن‌ها به فرم‌های غیر سمی و یا با سمیت کمتر و کاهش تحرک آلاینده‌ها

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

[1] World Health Organization

نقش مهمی در جلوگیری از جذب آن‌ها توسط گیاه و در نتیجه عدم ورود آن‌ها به چرخه غذایی ایفا می‌کند (Schulze، ۱۹۸۹). از جمله کانی‌های فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه خشک دنیا می‌توان به سپیولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود(Singer و همکاران، ۱۹۹۸).

سپیولیت یک کانی از گروه رس‌های سیلیکاتی است که معمولا در خاک‌های خشک و نیمه خشک، به همراه کربنات‌ها یافت می‌شود (Khademi و همکاران، ۱۹۹۸). اخیراً ذخایر قابل توجهی از آن در کشور شناسایی و گزارش شده است. این رس‌ها به لحاظ ساختمان سوزنی شکل بوده و منافذ میکروسکوپی ریزی که به صورت موازی در طول فیبرها قرار گرفته‌اند، منجر به تشکیل یک جسم جامد متخلخل با سطوح خارجی زیاد می‌گردد. گسستگی و وارونگی صفحات سیلیکاتی در سپیولیت ساختاری تونلی و بلوکی را ایجاد می‌کند که آن را از سایر سیلیکات‌های تری اکتاهدرال ۲:۱ متمایز می‌کند. فرمول ساختمانی این کانی که از جمله کانی‌های سیلیکاتی تری اکتاهدرال و آبدار است به صورت $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4.8H_2O$ می‌باشد. هر واحد ساختمانی در این کانی از دو صفحه تتراهدرال در اطراف و یک صفحه اکتاهدرال غنی از منیزیم در مرکز تشکیل شده است. جایگزینی همشکل سیلسیم در لایه‌های چهار وجهی این کانی به وسیله یون‌های آلومینیوم، با ایجاد بار منفی مکان‌های مناسبی را برای جذب کاتیون‌ها به وجود می‌آورد. همچنین به دلیل ناپیوستگی صفحات سیلیکاتی بیرونی تعداد قابل توجهی گروه‌های عامل سیلانول (Si-OH) در سطح این کانی دیده می‌شود (Galan، ۱۹۹۶). این ساختار خاص موجب نفوذ مواد آلی و معدنی به سطح کانی گردیده و سپیولیت را در زمره جاذب‌های مناسب قرار داده است (Lazarević و همکاران، ۲۰۰۷).

Lazarević و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که سپیولیت طبیعی صربستان از سپیولیت اسیدی برای حذف عناصر سرب، کادمیوم و استرانسیم از پساب‌های آلوده مناسب‌تر است. Kocaoba (۲۰۰۹) از سپیولیت طبیعی ترکیه برای حذف کادمیوم، کروم و منگنز از پساب‌های آلوده استفاده کرد نتایج این پژوهش نشان داد که کانی سپیولیت برای حذف این سه عنصر سنگین از محلول‌های آبی مناسب است. Sharifipour و همکاران (۲۰۱۴) قابلیت جذب عنصر سرب توسط سپیولیت طبیعی ایران را بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش زمان، دما و pH محلول میزان جذب سرب توسط سپیولیت بیشتر می‌شود. پژوهش بر روی ذخایر طبیعی ایرانی این کانی محدود بوده است. از آنجا که خواص این کانی با توجه به منشاء تغییر می‌کند، لازم است قابلیت کانی سپیولیت ایرانی در حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار بگیرد و این جاذب موثر، ارزان، دردسترس جایگاه خود را در منابع کشور برای حذف فلزات سنگین پیدا بکند. لذا هدف اصلی این پژوهش بررسی ترمودینامیک جذب کادمیم به وسیله سپیولیت و محاسبه مولفه‌های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

کانی سپیولیت مورد استفاده در این تحقیق از معدنی در پیرامون روستای الیاتو از توابع شهرستان فریمان تهیه شد. به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب و گرمازا و یا گرماگیر بودن فرایند جذب کادمیم بر روی سپیولیت، آزمایش‌های جذب در محلول کادمیم با غلظت اولیه (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) انجام شد. بطوریکه ۰/۱ گرم سپیولیت در داخل ۱۲ لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده در محلول زمینه نیترات سدیم افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در دماهای مورد مطالعه تکان داده شد. زمان تکان دادن با آزمایش های سینتیک مشخص شده است. پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها در دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه محلول رویی با کاغذ صافی جدا شده و غلظت فلز در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی‌های جذب کادمیم در حضور سپیولیت با استفاده از مدل‌های همدمای جذب غیر خطی لانگمویر(معادله ۲)، فروندلیچ (معادله ۳)، تمکین (معادله ۴) و دوبینین – رادشکویچ (معادله ۵) مورد بررسی قرار گرفت (Hamdaoui و Naffrechoux، ۲۰۰۷).

$$q_e = (C_i - C_e) \times (\frac{V}{m}) \quad [۱]$$

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad [۲]$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [۳]$$

$$q_e = \frac{RT}{b} (\mathrm{Ln}\, K_T C_e) \quad [۴]$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad [۵]$$

$$\varepsilon = RTLn(1+\frac{1}{Ce}) \quad [۶]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad [۷]$$

C_e غلظت تعادلی جذب شونده ($mg\ L^{-1}$) ؛ C_i غلظت اولیه جذب شونده ($mg\ L^{-1}$)؛ q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده ($mg\ g^{-1}$)؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر ($mg\ g^{-1}$). K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، RT/b=B و A ضرایب معادله تمکین می‌باشند. در معادله دوبینین – رادشکویچ q_e تعریف قبلی ($mol\ g^{-1}$)، ثابت β: ضریب مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب ($mol^2\ J^{-2}$)، q_m: حداکثر ظرفیت جذب، ε : پتانسیل پلانی ($J\ mol^{-1}$) که مقدار آن با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌شود. R: ثابت گازها (۸/۳۱۴ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) ، T: دما (K)، C_e: غلظت تعادلی ($mol\ L^{-1}$)، طبق این مدل تغییرات Lnq_e در مقابل ε^2 کشیده و براساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده‌ها ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه ۷ قابل تخمین است.

پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب کادمیم بر روی سپیولیت از رسم منحنی $\ln(qe/Ce)$ در مقابل ۱/T و از رابطه خطی وانت هوف[۲](رابطه۸) محاسبه می‌شود.

رابطه۸

$$Ln(\frac{q_e}{C_e}) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

R نشان دهنده ثابت جهانی گازها ($J\ mol^{-1}.K^{-1}$)،۸/۳۱۴ T نشان‌دهنده دمای مطلق برحسب کلوین، ΔH آنتالپی فرایند برحسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرایند جذب بر حسب ژول برکلوین‌مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامترΔSاست. همچنین انرژی آزاد گیبس(ΔG) با استفاده از رابطه ۹ بدست می‌آید.

رابطه۹

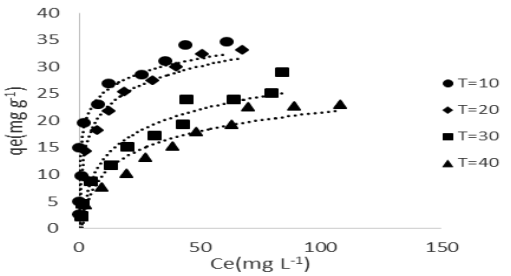
$$\Delta G = -RTLn(\frac{q_e}{C_e})$$

داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

تأثیر دما بر میزان جذب

نتایج نشان داد مقدار کادمیم جذب شده توسط سپیولیت با افزایش دما از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس افزایش یافت (شکل۱). دمای واکنش نقش تعیین کننده ای در فرایند جذب فلزات سنگین به وسیله جاذب‌های مختلف دارد.



شکل۲- تأثیر دما بر میزان جذب کادمیم (Cd) به وسیله سپیولیت

[2] Van't Hoff equation

Sharifipour و همکاران (۲۰۱۴) قابلیت جذب عنصر سرب توسط سپیولیت طبیعی ایران را بررسی کردند، نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش زمان تماس و pH محلول میزان جذب سرب توسط سپیولیت بیشتر شد ولی با افزایش دما میزان جذب سرب کاهش یافت. در بررسی های صورت گرفته توسط دیگر محققان بر روی کانی سپیولیت، نیز نتایج مشابهی ثبت شده است که از آن جمله می توان به مطالعات Doğan و همکاران (۲۰۰۸ و ۲۰۰۹) اشاره نمود. Allinor (۲۰۰۷) نیز طی مطالعه‌ای تأثیر درجه حرارت را بر میزان جذب سرب و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر فعال بررسی و نشان داد که میزان برداشت یون‌های فلزی با افزایش دما به دلیل افزایش متوسط سنتیک یون‌های فلزی کاهش یافته است.

مدل‌های همدماهای جذب

برای بررسی نتایج آزمایش از مدل‌های همدماهای جذب لانگمویر (R^2=۰/۹۶–۰/۹۸)، فروندلیچ (R^2=۰/۹۱–۰/۹۸)، تمکین (R^2=۰/۸۱–۰/۹۲) و دوبینین-رادشکویچ (R^2=۰/۹۱–۰/۹۹) بهره گرفته شد (جدول۳). نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R^2) و خطای استاندارد (SE) مدل‌های جذب نشان داد مدل لانگمویر و دوبینین-رادوشکویچ برازش بهتری بر داده‌های جذب دارد (جدول۱).

جدول ۱- مولفه های معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین-رادشکویچ در دماهای مورد مطالعه

مدل ایزوترمی	پارامتر مدل	سپیولیت			
		T=۱۰ ^{0}C	T=۲۰ ^{0}C	T=۳۰ ^{0}C	T=۴۰ ^{0}C
لانگمویر	q_{max}(mg g^{-1})	۳۴	۳۳/۷۳	۳۳/۴۳	۳۱/۳۱
	K_L (L mg^{-1})	۰/۴۵	۰/۱۹	۰/۰۴	۰/۰۳
	R^2	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۸
	SE	۱/۶۶	۱/۸۷	۱/۹۴	۱/۲۶
فروندلیچ	K_F ($mg^{-1-n}L^n g^{-1}$)	۱۳/۱۷	۹/۱۰	۳/۶۰	۲/۶۹
	1/n	۰/۲۴	۰/۳۲	۰/۴۶	۰/۴۷
	R^2	۰/۹۱	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۸
	SE	۳/۵۲	۱/۷۵	۱/۵۸	۱/۱۳
تمکین	B	۴/۵	۴/۴۰	۴/۳۲	۴/۲۳
	A	۳۰/۱۱	۱۳/۱۰	۲/۳۸	۱/۲۴
	R^2	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۸۱	۰/۸۸
	SE	۴/۵۸	۲/۸۴	۳/۲۲	۲/۳۹
دوبینین-رادوشکویچ	q_D (mmol g^{-1})	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۲۲
	β ($mol^2 J^{-2}$)	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۳
	E ($KJmol^{-1}$)	۷/۰۷	۷/۰۷	۴/۰۸	۴/۰۸
	R^2	۰/۹۱	۰/۹۹	۰/۹۵	۰/۹۶
	SE	۰/۰۳	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۰۸

ضریب q_{max} همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک‌لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب کادمیم با افزایش دما از ۲۸۳ کلوین به ۳۱۳ کلوین به ترتیب از ۳۴ به ۳۱ (میلی‌گرم برگرم) کاهش یافت. مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر (K_L) با افزایش دما از ۲۸۳ کلوین به ۳۱۳ کلوین از ۰/۴۵ به ۰/۰۳ (لیتر بر میلی‌گرم) کاهش یافت (جدول۱). سایر پارامترهای جذب در معادلات نیز با افزایش دما روند کاهش نشان دادند. با استفاده از مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ اطلاعاتی مربوط به نوع جذب بدست نمی‌آید برای یافتن نوع جذب، از همدمای دوبینین–رادوشکویچ استفاده می‌شود (Malik و همکاران، ۲۰۰۵). در مدل دوبینین–رادوشکویچ اگر مقدار انرژی جذب (E) بر حسب کیلوژول بر مول کمتر از ۸ باشد جذب از نوع فیزیکی و ناشی از نیروهای ضعیف واندروالسی و اگر در محدوده ۸ تا ۱۶ باشد طبق این مدل، جذب

یون فلزی توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد (Sengil و Özacar، ۲۰۰۹). نتایج بدست آمده بیانگر این است مکانیسم کنترل کننده جذب کادمیم به وسیله سپیولیت در دماهای مورد مطالعه احتمالا از نوع فیزیکی می‌باشد (E<۸) (جدول ۱).

ترمودینامیک جذب کادمیم

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG)، آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) می‌باشند که از مهمترین خصوصیات یک فرایند جذب برای کاربردهای عملی هستند. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۲ و منفی بودن تمامی ΔGها برای یون‌های فلزی کادمیم، فرایندهای جذب این فلز توسط سپیولیت خودبخودی هستند. بزرگی مطلق ΔG بین ۲۰- تا صفر نشانه جذب فیزیکی و بین ۴۰- تا ۴۰۰- (کیلوژول بر مول) به معنی جذب شیمیایی است (Jaycock وParfitt ، ۱۹۸۱). در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی آزاد گیبس در این تحقیق برای فلز کادمیم در همه دماهای مورد مطالعه کمتر از ۲۰- (کیلوژول بر مول) است، بنابراین احتمالا فرایند جذب کادمیم از نوع فیزیکی می‌باشد. مقادیر منفی آنتالپی (ΔH) نیز نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب فلزمورد مطالعه با این جاذب است، بعلاوه منفی بودن آنتروپی (ΔS) در جذب کادمیم بوسیله سپیولیت نشان دهنده کاهش بی‌نظمی در سطح جامد-محلول در طی عمل جذب می‌باشد.

جدول ۲- پارامترهای ترمودینامیکی جذب کادمیم به وسیله سپیولیت

فلز	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1}K^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})			
			۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
کادمیوم(Cd)	-۰/۷۵	-۰/۰۰۲	-۱۹	-۱۸	-۱۶	-۱۶

نتیجه‌گیری

با افزایش دما میزان جذب کادمیم به وسیله سپیولیت کاهش یافت و همچنین پارامترهای ظرفیت جذب (A، K_F، q_{max} و q_m) و شدت جذب (1/n، K_L، K_T و β) با افزایش دمای واکنش روند کاهشی نشان دادند. همدماهای جذب لانگمویر و دوبینین–رادشکویچ با داشتن ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم برازش بهتری با داده‌های جذب در دماهای مورد مطالعه نشان داند. با توجه به ثابت‌های ترمودینامیکی (ΔG، ΔS و -ΔH) مشخص شد که فرایند جذب کادمیم بوسیله سپیولیت فرایندی گرمازا است و افزایش دما سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. منفی بودن مقادیر عددی انرژی آزاد گیبس، نشان دهنده این است که طبیعت عمل جذب یون‌های فلزی کادمیم به وسیله سپیولیت عملی امکان پذیر و خود بخودی است. بنابراین، سپیولیت می‌تواند به عنوان یک جاذب معدنی قابل دسترس موثر در حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم از منابع آب آلوده و فاضلاب-های صنعتی باشد.

منابع

Allinor, I.J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. Fuel, 86: 853–857.

Doğan M. Türkyilmaz A. Alkan M. and Demrbaş Ö. 2009. Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. Desalination, 238, 257–270.

Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H., Turhan, P. and Demrbaş Ö. 2008. Functionalized sepolite for heavy metal ions adsorption. Desalination, 230, 248-268.

Jaycock, M.J. and Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces. Onichester Ellis Horwood Ltd.

Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal of Hazardous Materials, 147, 381–394.

Galan, E. 1996. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. Clay Minerals, 31, 443–453.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y., Lo, W.H. and Babel S. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366(2), 409-426.

Khademi, H. and Mermut, A.R. 1998. Sub microscopy and stable isotope geochemistry of carbonates and associated palygorskite in selected Iranian Aridisols. European Journal of Soil Science, 50, 207-216.

Kocaoba, S. 2009. Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. Desalination, 244, 24-30.

Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janaćković, D. and R. Petrović. 2007. Adsorption of Pb^{+2}, Cd^{+2} and Sr^{+2} ions onto natural and acid-activated sepiolites. Applied Clay Science, 37, 47–57.

Malik, U. R., Nasany, S. M. and Subhani, M. S. 2005. Sorption potential of sunflower stern for Cr (III) ions from aqueous solution and its kinetic and thermodynamic profile. Journal Talanta, 66, 166-173.

Marder, L., Sulzbach, G.O., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z. and Braz, J. 2003. Removal of Cadmium and Cyanide from aqueous solutions through Electrodialysis. Journal of the Brazilian Chemical Society, 14(4), 610-615.

Manahan S.E. 2003. Toxicological Chemistry and Biochemistry. CRC Press, Florida.

Sengil, I.A., and Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. Journal of Hazardous Materials, 166 (2-3), 1488-1494.

Schulze D.G. 1989. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J.B., and Weed ,S.B. (Eds.), Minerals in soil Environments. Soil Science Society of America, Madison. pp. 1-34.

Sharifipour, F., Hojati, S., Landi, A. and Faz Cano A. 2014. Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Iranian Natural Sepiolite: Effects of Contact Time, Temperature, pH, Dose and Heat-Pretreatments. Agricultural Journal, 38(1), 135-147.

Singer, A., Stahr, K. and Zarei, M. 1998. Characteristics and origin of sepiolite (Meerschaum) from Central Somalia. Clay Minerals, 33, 349-362.

World Health Organization. 2008. World malaria report 2008. World Health Organization.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Thermodynamic studies of Cd sorption using sepiolite from aqueous solutions

M Piri[1*], E Sepehr[2], A Samadi[3], Kh Farhadi[4], M Alizadeh Khaledabad[5]
[1] PhD Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[2] Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[3] Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia
[4] Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia
[5] Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

Abstract

In this study, sorption of Cd by sepiolite from aqueous solutions, a batch experiment was conducted with various metal concentrations (0 to 200 mg L^{-1}) and 0.03M $NaNO_3$ were applied as a background solution. Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models have also been used to fitted on adsorption data in different temperatures (283, 293, 303 and 313 K). The results showed that sorption of Cd by sepiolite decreased by increasing temperature. Among adsorption models, Langmuir and D-R equations well fitted on sorption data. The thermodynamic parameters (ΔG, ΔH and ΔS) indicated that the adsorption of Cd ions were feasible, spontaneous and exothermic at 283–313K. From the D–R model, adsorption energy for Cd was calculated as < 8 kJ mol^{-1} indicating that the sorption of Cd by sepiolite probably was physically process. Therefore, sepiolite could be used as an efficient and low-cost sorbent for the sorption of Cd from wastewater

Keywords: Cd, sepiolite, thermodynamic, sorption

* Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

مقایسه کارایی نانواکسیدهای آهن خالص و تثبیت‌شده با کربوکسی متیل سلولز در غیرمتحرک‌سازی سرب در یک خاک آلوده

سولماز بی‌دست[۱*]، احمد گلچین[۲]، احمد بایبوردی[۳]، عباسعلی زمانی[۴]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۳] استادیار بخش تحقیقات خاک و آب، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی آذربایجان شرقی، سازمان تحقیقات آموزش و ترویج کشاورزی، خسروشهر، ایران

[۴] دانشیار گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

جذب سطحی فلزات سنگین به‌وسیله نانوذرات اکسیدهای فلزی یک تکنولوژی سازگار با محیط زیست است که در سال‌های اخیر به‌عنوان یک روش مؤثر برای کاهش اثرات سوء فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد. ولی این نانوذرات در خاک تجمع نموده و از سطح تماس آنها با خاک کاسته شده و کارایی آنها پایین می‌آید. برای جلوگیری از تجمع نانوذرات و بهبود قابلیت تماس آنها با خاک، تکنیک‌های تثبیت ذرات در دهه گذشته توسعه یافته است. لذا پژوهش حاضر با هدف مقایسه تأثیر نانوذرات اکسیدهای آهن خالص و تثبیت‌شده با کربوکسی متیل سلولز (CMC) بر غیرمتحرک کردن سرب در یک خاک آلوده انجام گرفته است. بدین منظور نانوذرات گوتیت، هماتیت و مگنتیت بصورت خالص و تثبیت‌شده با CMC در سطح ۰/۲۵ درصد وزنی بر مبنای اکسیدآهن به یک نمونه خاک آلوده به سرب اضافه گردیدند و یک تیمار شاهد نیز لحاظ گردید. نتایج حاکی از آن بود که کاربرد جاذب‌ها در خاک باعث کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA (DTPA-Pb) گردید، به‌طوری که نانواکسیدهای آهن تثبیت‌شده با CMC کارایی بالاتری در غیرمتحرک کردن سرب نسبت به نانواکسیدهای آهن خالص داشتند. کاربرد نانوذرات مگنتیت تثبیت‌شده با CMC غلظت DTPA-Pb را بیشتر از سایر جاذب‌ها کاهش داد. میزان کاهش DTPA-Pb با کاربرد ۰/۲۵ درصد وزنی جاذب‌های مگنتیت، گوتیت و هماتیت تثبیت شده و مگنتیت، گوتیت و هماتیت خالص بترتیب برابر با ۳۴/۴، ۲۶/۲، ۱۶/۳، ۱۹/۵، ۱۰/۸ و ۹/۲ درصد بود. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که تثبیت نانواکسیدهای آهن با CMC باعث افزایش کارایی آنها در غیرمتحرک کردن سرب در خاک می‌شود.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، کربوکسی متیل سلولز، اکسیدهای آهن

مقدمه

خاک‌های کشاورزی معمولاً توسط فلزات سنگینی مانند سرب (Pb)، کادمیوم (Cd)، روی (Zn) و مس (Cu) آلوده می‌شوند که برای گیاهان قابل جذب هستند (Lin et al., 2012). تجمع بیش از حد فلزات سنگین در خاک می‌تواند اثرات مخربی بر حاصلخیزی آن، کیفیت محصولات کشاورزی و سلامت انسان و حیوان داشته باشد. فلزات سنگین توسط موجودات خاک مورد تجزیه قرار نمی‌گیرند و می‌توانند برای مدت‌های طولانی در خاک باقی بمانند. بهمین دلیل توجه بیشتری به کاهش قابلیت تحرک و زیست فراهمی آن‌ها برای حفظ امنیت غذایی و سلامت انسان معطوف شده است (Bolan et al., 2014). محققان زیادی از نانوذرات اکسیدهای فلزی برای کاهش دسترسی زیستی و تثبیت فلزات سنگین در خاک و آب استفاده نموده‌اند. در بین نانوذرات اکسیدهای فلزی، نانوذرات اکسیدهای آهن به دلیل فراوانی، غیر سمی بودن، واکنش‌پذیری بالا و توانایی زیاد در جذب آلاینده‌ها و همچنین غیرمتحرک کردن فلزات سنگین بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند (Kanel et al., 2005). شفاعی و همکاران (۱۳۹۰) تأثیر نانوذرات و میکروذرات آهن صفر ظرفیتی و هماتیت را بر فراهمی فلزات نیکل، روی، کادمیوم و سرب در یک خاک آهکی مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA در خاک تیمار شده با آهن صفر ظرفیتی نسبت به خاک شاهد به‌طور معنی‌داری کمتر بود.

نانوذرات خالص تمایل دارند به سرعت به‌صورت خوشه‌های با اندازه میکرونی یا میلی‌متری تجمع کنند، بنابراین واکنش‌پذیری و تماس آنها با خاک کاهش می‌یابد (He et al., 2005; Tratnyek et al., 2011). ولی نانوذراتی که به طور مناسب تثبیت می‌شوند می‌توانند به طور مستقیم به مکان‌های آلوده، جایی که غیر قابل دسترس برای فناوری‌های معمولی است منتقل شوند (He et al., 2010). تثبیت‌کننده‌ها می‌توانند اندازه،

* ایمیل نویسنده مسئول: solmazbidast@yahoo.com

واکنش‌پذیری و انتقال نانوذرات را کنترل کنند. پلی ساکاریدهایی مانند سلولز و کیتوسان و مشتقات آنها بعنوان تثبیت‌کننده نانوذرات اکسیدهای فلزی به کار می‌روند و این تثبیت‌کننده‌ها برای کاربرد درجا مناسب هستند(He and Zhao, 2005; He et al., 2007; Xu He and Zhao, 2007; Jiang et al., 2009; An et al., 2010; He et al., 2010; An et al., 2011; An and Zhao, 2012; Han et and Zhao, 2007; al., 2015). پژوهشگران زیادی از نـانوذرات تثبیت‌شده با CMC بـرای غیرمتحرک کردن و کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین در آب در مقیاس آزمایشگاهی و مزرعه‌ای استفاده نموده‌اند. لیانگ[1] و همکاران (۲۰۱۲) اثرات ذرات مگنتیت تثبیت‌شده و تثبیت‌نشده با نشاسته و CMC را بـرای حـذف As(V) از آب مقایسه کردند. آنها مشاهده کردند ظرفیت جذب As(V) در محدوده pH ۳ تا ۱۱ بصورت زیر بود: مگنتیت تثبیت شده با نشاسـته>> مگنتیت تثبیت شده با CMC> مگنتیت خالص. ژو و ژائو (۲۰۰۷) برای غیرمتحرک کـردن کـروم از نـانوذرات آهـن صـفر تثبیـت شـده بـا سـدیم کربوکسی متیل سلولز استفاده نمودند. نتـایج آن‌ها نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی تثبیت‌شده با سدیم کربوکسی متیل سـلولز در مقایسـه بـا نانوذرات آهن صفر ظرفیتی خالص واکنش‌پذیری بیشتری برای غیر متحرک کردن کروم از خود نشان دادند. اگرچه مطالعات زیادی در خصوص کـاربرد نانوذرات اکسیدهای فلزی برای غیرمتحرک کردن فلزات سنگین در خاک صورت گرفته است (Xu and Zhao, 2007; Zhang et al., 2010) ولی کارایی نانوذرات اکسیدهای آهن خالص و تثبیت‌شده با CMC در غیرمتحرک کردن سرب در خاک مورد مقایسه قرار نگرفته است. لذا پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی نانواکسیدهای آهن خالص و تثبیت‌شده با CMC در کاهش تحرک سرب انجام شد.

مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این پژوهش، یک نمونه خاک مرکب از مزرعه‌ای به وسعت ۵ هکتار و از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری در منطقه انگوران شهرستان دندی در پاییز سال ۱۳۹۷تهیه شد. منطقه دندی، واقع در ۹۰ کیلومتری غرب استان زنجان از مناطق غنی و دارای پراکندگی فراوان معادن سرب و روی کشور است، که عملیات استخراج، تغلیظ و حمل و نقل مواد معدنی در آن به شدت انجام می‌گیرد. نمونه خاک در هوای آزاد خشک و پس از گذرانده شدن از الک ۲ میلی متری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن از قبیل pH در عصاره گل اشباع، EC در عصاره اشباع، بافت به روش هیدرومتر با روش‌های معمول در مؤسسه‌ی تحقیقات خاک و آب (علی احیائی و بهبهانی‌زاده، ۱۳۷۲)، درصد کربن آلی خاک به روش والکلی و بلک (Page et al., 1982)، درصد کربنات کلسیم معادل با روش کلسیمتری (Nelson, 1982)، CEC (Bower, 1966)، سرب قابل جذب با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت سرب کل با روش هضم توسط اسیدنیتریک ۴ مولار (Sposito et al., 1982) تعیین گردیدند. نمونه‌های ۳ کیلوگرمی خاک آلوده به گلدان‌ها منتقل گردیدند. سپس نانوذرات گوتیت، هماتیت و مگنتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC در سطح ۰/۲۵ درصد وزنی بر مبنای اکسیدآهن به خاک آلوده اضافه و همگن گردیدند و یک تیمار شاهد (بدون جاذب) لحاظ گردید. برای تهیه نانواکسیدهای آهن تثبیت‌شده با CMC این نانواکسیدها با نسبت‌های ۴۲/۸۵، ۴۱/۵ و ۴۷/۶۷ درصد با CMC مخلوط و پس از التراسوند کردن آنها، نمونه‌ها در آون خشک گردیدند. سپس نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات اکسیدهای آهن به مدت سه ماه در رطوبت ظرفیت مزرعه در محیط گلخانه و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. پس از گذشت سه ماه از خوابانیدن نمونه‌های تیمار شده و هوا خشک کردن آنها، غلظت سرب قابل استخراج با DTPA در نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. تحلیل های آماری داده‌های بدست آمده از آزمایش توسط نرم افزار SAS و بصورت یک آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. تیمارهای آزمایشی شامل نوع جاذب (هماتیت، گوتیت و مگنتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC) بودند که به مقدار ۰/۲۵ درصد وزنی و در سه تکرار اعمال گردیدند. مقایسه میانگین‌های تیمارها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن درسطح احتمال یک درصد صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

نتایج مربوط به برخی از ویژگی‌های خاک مورد استفاده در آزمایش در جدول (۱) ارائه گردیده اسـت. نتـایج حاصـل از تجزیـه خـاک نشـان می‌دهد که بافت خاک مورد مطالعه رسی لومی، مقدار کربن آلی آن ۰/۵ درصد و غلظت DTPA-Pb و کل بترتیب برابر با۴۳/۲ و ۳۹۱/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. حد استاندارد سرب بر اساس گزارش Environmental protection agency (EPA) ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم اعلام شده است که با توجه به غلظت کل سرب، این خاک آلوده در نظر گرفته می‌شود.

[1] Liang

جدول ۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

بافت خاک	pH	EC	CEC	کربن آلی	کربنات کلسیم معادل	نیتروژن	فسفر	غلظت سرب قابل استخراج با DTPA	غلظت سرب کل
		(dS/m)	Cmolc/Kg	درصد				میلی‌گرم بر کیلوگرم	
رسی لومی	۷/۳۶	۰/۹۷	۱۵	۰/۵	۱۲/۷۵	۰/۰۵	۱۸/۷۵	۴۳/۲	۳۹۱/۱۵

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان می‌دهد که اثر نوع جاذب بر غلظت DTPA-Pb در سطح احتمال پنج درصد معنی‌دار بود (جدول ۲). مقایسه میانگین داده‌ها نشان می‌دهد که به‌طور کلی بین تیمارهای مختلف نانواکسیدآهن و شاهد از لحاظ مقدار DTPA-Pb اختلاف معنی‌دار وجود داشت (جدول ۳). هم‌چنین نتایج مقایسه میانگین‌ها نشان داد که بین تیمارهای مختلف نانواکسیدآهن خالص و تثبیت‌شده نیز از لحاظ مقدار DTPA-Pb اختلاف معنی‌دار وجود داشت.

جدول ۲. نتایج تجزیه واریانس اثر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

منابع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات
نوع جاذب	۶	۹۱/۸۸**
ضریب تغییرات	۱۴	۴/۶۹

**: معنی‌دار در سطح پنج درصد

بیشترین غلظت سرب قابل دسترس مربوط به تیمار شاهد (بدون جاذب) و کمترین غلظت آن مربوط به تیمار مگنتیت تثبیت‌شده با CMC بود (شکل ۱). با توجه به نتایج، نانوذرات مگنتیت خالص نسبت به گوتیت و هماتیت خالص و همچنین مگنتیت تثبیت‌شده نسبت به گوتیت و هماتیت تثبیت‌شده کارایی بیشتری در غیر متحرک کردن سرب داشتند. مقادیر DTPA-Pb در تیمارهای مگنتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC بترتیب ۳۹/۰۵ و ۳۱/۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بودند که نسبت به تیمار شاهد (۴۸/۵۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بطور معنی‌داری کمتر بودند.

میزان کاهش غلظت DTPA-Pb با کاربرد ۰/۲۵ درصد وزنی مگنتیت خالص و تثبیت‌شده نسبت به تیمار شاهد بترتیب برابر با ۱۹/۵ و ۳۴/۴ درصد بود که نشان‌دهنده کارایی بیشتر مگنتیت تثبیت‌شده با CMC در کاهش غلظت سرب خاک می‌باشد. تفاوت این دو تیمار در کاهش غلظت سرب خاک حدود ۱۴/۹ درصد بود. میزان کاهش غلظت DTPA-Pb با کاربرد ۰/۲۵ درصد وزنی جاذب‌های مگنتیت، گوتیت و هماتیت تثبیت‌شده و مگنتیت، گوتیت و هماتیت خالص بترتیب برابر با ۳۴/۴، ۲۶/۲، ۱۶/۳، ۱۹/۵، ۱۰/۸ و ۹/۲ درصد بود. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که بطور کلی نانوذرات مگنتیت در کاهش غلظت DTPA-Pb مؤثرتر از گوتیت و هماتیت بوده و نانوذرات تثبیت‌شده با CMC مؤثرتر از نوع خالص مشابه می‌باشند.

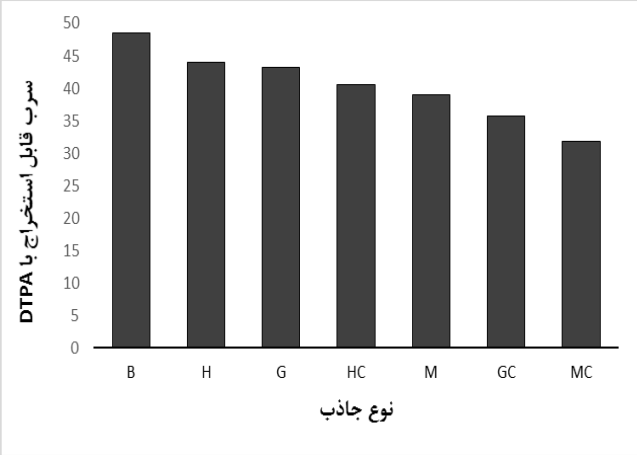
جدول ۳. مقایسه میانگین‌های اثر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

عامل	غلظت سرب قابل استخراج با DTPA
B	۴۸/۵۱^{a}
H	۴۴^{b}
G	۴۳/۲۳^{bc}
M	۳۹/۰۵^{de}
HC	۴۰/۵۶^{cd}
GC	۳۵/۷۷^{e}
MC	۳۱/۸۱^{f}

میانگین‌های دارای حروف لاتین مشترک با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنادار ندارند.

B: شاهد، M: مگنتیت، H: هماتیت، G: گوتیت، HC: هماتیت تثبیت شده با CMC، GC: گوتیت تثبیت‌شده با CMC، MC: مگنتیت تثبیت‌شده با CMC

پوشش‌دار کردن سطح نانواکسیدهای آهن با CMC احتمالاً باعث جلوگیری از هماوری این ذرات در خاک می‌شود که این امر باعث بهبود انتقال و توزیع آنها در خاک می‌گردد و باعث می‌شود که نانوذرات سطح بیشتری را در معرض جذب سرب قرار بدهند. پان[2] و همکاران (۲۰۱۰) نیز اذعان داشتند که مگنتیت تثبیت‌شده با CMC بصورت ذرات جدا از هم و کاملاً پراکنده در خاک وجود داشت. لیانگ[3] و همکاران (۲۰۱۲) نیز بیان کردند که کاربرد CMC بهمراه مگنتیت باعث ایجاد یک کامپوزیت با اندازه کوچک و با سطوح دارای بار منفی زیاد شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که CMC با افزایش بار منفی سطح نانواکسیدهای آهن باعث افزایش جذب Pb می‌گردد. لیو و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند که تثبیت‌کننده‌هایی مانند نشاسته و CMC، سازگار با محیط زیست هستند و نسبت به تجزیه بیولوژیکی و هیدرولیز مستعد می‌باشند و می‌توانند در طول چند هفته تجزیه شده و جدا شدن آنها از نانوذرات باعث غیرمتحرک شدن نانوذرات و فلزات سنگین جذب شده بر روی سطح آنها می‌شود.



شکل ۱. تأثیر نوع جاذب بر غلظت سرب قابل استخراج با DTPA

B: شاهد، M: مگنتیت، H: هماتیت، G: گوتیت، HC: هماتیت تثبیت شده با CMC، GC: گوتیت تثبیت‌شده با CMC، MC: مگنتیت تثبیت‌شده با CMC

نتیجه‌گیری

نتایج این بررسی نشان می‌دهد که کابرد نانواکسیدهای آهن خالص و تثبیت‌شده با CMC می‌تواند غلظت سرب قابل استخراج با DTPA را در خاک کاهش دهد و بکارگیری CMC برای تثبیت کردن نانواکسیدهای آهن کارایی آنها را در کاهش غلظت سرب قابل استخراج با DTPA افزایش می‌دهد. همچنین نانوذرات مگنتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC نسبت به نانوذرات هماتیت و گوتیت خالص و تثبیت‌شده با CMC در کاهش غلظت سرب خاک برتری داشتند.

منابع

شفاعی ش، فتوت ا و خراسانی ر، ۱۳۹۰. مقایسه تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسیدهای آهن بر فراهمی فلزات سنگین در یک خاک آهکی، نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی) ۲۶ (۳): ۵۹۶-۵۸۶.

An, B., Fu, Z., Xiong, Z., Zhao, D., SenGupta, A.K. 2010. Synthesis and characterization of a new class of polymeric ligand exchangers for selective removal of arsenate from drinking water Reactive and Functional Polymers 70:497-507.

An, B., Liang, Q., Zhao, D. 2011. Removal of arsenic (V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles Water Research 45:1961-1972

An, B., Zhao, D. 2012. Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe–Mn oxide nanoparticles Journal of Hazardous Materials 211:332-341.

[2] Pan
[3] Liang

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K. 2014. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils–to mobilize or to immobilize? Journal of Hazardous Materials 266:141-166.

Bower, C.A. and Hatcher, J.T.1966. Simultaneous determination surface area and cation exchange capacity. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30:527-527.

Han, B., Zhang, M., Zhao, D., Feng, Y. 2015. Degradation of aqueous and soil-sorbed estradiol using a new class of stabilized manganese oxide nanoparticles Water Research 70:288-299.

He, F., Zhao, D. 2005. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water Environmental science & technology 39:3314-3320.

He, F., Zhao, D., Paul, C. 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones Water Research 44:2360-2370.

Jiang, W., Mashayekhi, H., Xing, B. 2009. Bacterial toxicity comparison between nano-and micro-scaled oxide particles Environmental pollution 157:1619-1625.

Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. 2005. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron Environmental science & technology 39:1291-1298.

Liang, Q., Zhao, D., Qian, T., Freeland, K., Feng, Y. 2012. Effects of stabilizers and water chemistry on arsenate sorption by polysaccharide-stabilized magnetite nanoparticles Industrial & Engineering Chemistry Research 51:2407-2418.

Lin, L., Zhou, W., Dai, H., Cao, F., Zhang, G., Wu, F. 2012. Selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice Journal of Hazardous Materials 235:343-351.

Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper 1. Soil Science Societyof America Journal. 42(3), 421-428.

Liu, W., Tian, SH., Zhao, X., Xie, W., Gong, Y., Zhao, D., 2015. Application of Stabilized Nanoparticles for In Situ Remediation of Metal-Contaminated Soil and Groundwater: a Critical Review. Current Pollution Reports. 1:280-291.

Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum, P 181-196. In: Page, A.L. (Ed.). Methods of Soil Analysis. Part 2. 2nd ed. Chemical and microbiological properties. Agron. Monogr. 9. SSSA and ASA, Madison, WI.

Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical microbiological properties. American Society of Agronomy, Inc, Soil Science of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA.

Pan, G., Li, L., Zhao, D., Chen, H. 2010. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils Environmental Pollution 158:35-40.

Sposito, G., Lund, L., Chang, A., 1982. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid Phases 1. Soil Science Society of America Journal 46(2), 260-264.

Tratnyek, P.G., Salter-Blanc, A.J., Nurmi, J.T., Amonette, J.E., Liu, J., Wang, C., Dohnalkova, A., Baer, D.R. 2011. Reactivity of zerovalent metals in aquatic media: Effects of organic surface coatings. In: Aquatic Redox Chemistry. ACS Publications, pp 381-406.

Xu, Y., Zhao, D. 2007. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles Water Research 41:2101-2108.

Zhang, M-K., Liu, Z-Y., Wang, H. 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice Communications in soil science and plant analysis 41:820-831.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Comparison of the efficiency of non-stabilized and carboxymethylcellulose stabilized iron oxide nanoparticles in immobilization of Pb in a contaminated soil

Bidast[*1], S., Golchin[2], A., Baybordi, A. [3] Zamani A.[4]

[1] PhD Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran
[2] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran
[3] Assistant Prof., Soil and Water Research Department, East Azerbaijan Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREEO, Tabriz, Iran
[4] Associate prof. Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Iran

Abstract

Adsorption of heavy metals by nanoparticles of metal oxides is an environmentally friendly technology that has been used in recent years as an effective way to reduce the adverse effects of heavy metals. However, aggregation of nanoparticles in soil reduces the surface area of nanoparticles that will be in contact with soil, decreasing the effectiveness of nanoparticles. To prevent the aggregation of nanoparticles in soil and to improve their contact with soil, particle stabilization techniques have been developed over the past decade. Therefore, the present study aimed to compare the effects of non-stabilized iron oxide nanoparticles and iron oxide nanoparticles stabilized with carboxymethylcellulose (CMC) on immobilization of Pb in a contaminated soil. For this purpose, non-stabilized and CMC stabilized nanoparticles of geothite, hematite and magnetite were added to a Pb-contaminated soil at a rate of 0.25% w/w (based on iron oxide) and a control treatment was also included. The results indicated that the application of non-stabilized and CMC stabilized nanoparticles of iron oxides reduced the concentration of DTPA-Pb, and CMC-stabilized nanoparticles of iron oxides had higher efficiencies in immobilization of DTPA-Pb than the non-stabilized nanoparticles of iron oxides. Application of CMC-stabilized magnetite nanoparticles reduced the concentration of DTPA-Pb more than the other adsorbents. The amount of reduction in the concentration of DTPA-Pb by the application of 0.25% w/w of CMC-stabilized and non-stabilized magnetite, geothite and hematite were 34.4, 26.2, 16.3, 19.5, 10.0 and 9.2% respectively. The results of this study indicate that stabilization of iron oxide nanoparticles with CMC improves the efficiency of these particles in immobilization of DTPA-Pb in soil.

Keywords: nanocomposite, carboxymethylcellulose, iron oxides

[*] Corresponding author, Email: solmazbidast@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

اثر روش‌های مختلف آبیاری بر جمعیت *Aspergillus flavus* در خاک باغ‌های پسته

ناصر صداقتی*[1]، امیر حسین محمدی، اکبر محمدی محمدآبادی، سیدجواد حسینی‌فرد، معصومه حقدل

پژوهشکده پسته، موسسه تحقیقات علوم باغبانی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، رفسنجان، ایران

چکیده

جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* در خاک و آلودگی میوه پسته به آفلاتوکسین همواره تحت تاثیر عوامل محیطی مختلف از جمله آبیاری و عملیات خاک‌ورزی می‌باشد. در این تحقیق تاثیر چهار سیستم آبیاری غرقابی، بابلر، قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در رفسنجان و سیرجان بر جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* در خاک، در قالب طرح بلوک کامل تصادفی با ۵ تکرار طی چهار سال مورد بررسی قرار گرفت. در زمان برداشت محصول، از سه ناحیه ابتدایی، میانی و انتهایی بلوک‌های آزمایشی، نمونه‌های خاک از عمق ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متری تهیه شده که پس از تهیه سری رقت ها، از محیط کشت ساکاروز– پپتون– دایکلران آگار (SPDA) برای جداسازی و تعیین جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* استفاده گردید. نتایج نشان داد که در رفسنجان، سیستم‌های آبیاری غرقابی و قطره‌ای به ترتیب با ۲۷۹۰ و ۱۶۲۰ پروپاگول در هر گرم خاک، بیشترین و کم‌ترین جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* را دارا می‌باشند. سیستم آبیاری بابلر نیز با ۲۴۷۰ پروپاگول قارچ در هر گرم خاک حد واسط دو سیستم آبیاری فوق قرار گرفت. در سیرجان جمعیت قارچی در دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در طول اجرای آزمایش اختلاف معنی‌داری نداشت، اما این دو سیستم دارای اختلاف معنی‌دار در سطح ۱ درصد با آبیاری غرقابی بودند. در مجموع استفاده از سیستم‌های آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در مقایسه با آبیاری غرقابی می‌تواند جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* را در خاک و آلودگی میوه های پسته به آفلاتوکسین را کاهش دهد.

کلمات کلیدی: روش های آبیاری، پسته، قارچ های خاکزاد

مقدمه

پسته یکی از مهم‌ترین محصولات باغبانی ایران بوده و سهم مهمی در صادرات غیرنفتی کشور دارد. آلودگی میوه پسته به گونه‌های مختلف قارچ آسپرژیلوس و تولید آفلاتوکسین ناشی ازآنها یکی از مهم‌ترین معضلات در تولید و صادرات این محصول می باشد (Doster و Michailides، ۱۹۹۹ و Mojtahedi ;۱۹۹۴a و همکاران ۱۹۷۹). عوامل متعددی از جمله ترک خوردگی پوست سبز میوه پسته، عوامل محیطی مانند ترکیب گازهای جوی، رطوبت محیط و میوه، عملیات باغبانی، بقایای گیاهی، مواد آلی و کودهای دامی در باغ‌ها، خسارت آفات و پرندگان، دور، زمان و سیستم آبیاری و زمان برداشت می‌توانند روی آلودگی میوه‌های پسته به قارچ‌های آسپرژیلوس به خصوص *Aspergillus flavus* و زهرابه آفلاتوکسین تاثیرگذار باشند (مرادی و همکاران، ۱۳۹۳).

بر اساس گزارش مرادی و همکاران (۱۳۸۳) هرگونه تغییر در خاک از جمله آبیاری می‌تواند روی جمعیت قارچ‌های آسپرژیلوس موثر باشد که به تبع آن تراکم اسپور این قارچ‌ها در فضای باغ‌های پسته نیز تحت تاثیر قرار می‌گیرد (مرادی و همکاران، ۱۳۸۳). مطالعات مختلف نشان داده که آبیاری در باغ‌های پسته از جمله فاکتورهای مهمی است که می‌تواند با تاثیر بر زودخندانی و ترک‌خوردگی پوست سبز پسته آلودگی به آسپرژیلوس و آفلاتوکسین را افزایش دهد (صداقتی و همکاران، ۱۳۸۷; Doster و همکاران ۱۹۹۵; Doster و Michailides، ۲۰۰۱).

بر اساس منابع موجود گونه‌های مختلفی از قارچ‌های جنس آسپرژیلوس در خاک، روی میوه و در انبارهای پسته وجود دارد که گونه‌های توکسین‌زا همواره از اهمیت زیادی برخوردار بوده‌اند. با نمونه‌برداری از مناطق مختلف کشت پسته در کرمان، رفسنجان و اصفهان، ۱۱ گونه آسپرژیلوس، و با بررسی جمعیت قارچ آسپرژیلوس موجود در خاک محصولات مختلف در استان‌های کرمان و فارس ۱۳ گونه را جداسازی وشناسایی نمودند. در کلیه این مطالعات قارچ‌های شاخه *Aspergillus flavus* با پتانسیل تولید آفلاتوکسین از میوه، خاک و یا فضای باغ‌های پسته گزارش شده‌اند (محمدی و همکاران، ۲۰۰۹).

روش‌های مختلفی در آبیاری درختان پسته مورد استفاده قرار می‌گیرد که مهم‌ترین آنها عبارتند از: آبیاری سطحی (غرقابی)، آبیاری بابلر، آبیاری قطره‌ای سطحی و آبیاری قطره‌ای زیرسطحی. اما در مجموع بیش از ۹۰ درصد باغ‌های پسته استان کرمان، تحت پوشش سیستم آبیاری سطحی (غرقابی) قرار دارند و سیستم‌های آبیاری قطره‌ای سطحی، قطره‌ای زیرسطحی (غالبا در شهرستان سیرجان) و بابلر، به ترتیب در رده‌های بعدی قرار می‌گیرند. با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی در زمینه تاثیر سیستم‌های مختلف آبیاری بر جمعیت قارچ‌های آسپرژیلوس

[1] *Corresponding author, Email:nsedaghati2010@gmail.com

به خصوص گونه‌های با توانایی تولید آفلاتوکسین صورت نگرفته، در تحقیق حاضر سعی شده تا تاثیر انواع سیستم‌های آبیاری رایج در باغ‌های پسته استان کرمان بر جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک مورد ارزیابی قرار گیرد.

بر اساس گزارش Doster و Michailides، ۱۹۹۴a، در خاک باغ‌های پسته کالیفرنیا جمعیت قارچ‌های آسپرژیلوس بخش Flavi در محدوده ۱۲ تا ۱۵۶ پروپاگول در هر گرم خاک متغیر می‌باشد. در مقایسه با قارچ‌های آسپرژیلوس بخش Flavi، جمعیت قارچ‌های بخش Nigri در خاک باغ‌های پسته کالیفرنیا در سال های ۱۹۹۰ و ۱۹۹۱ بیش از ۴۵ و ۱۵۶ برابر بیشتر گزارش شده است (Doster و Michailides ۱۹۹۴a). بر اساس مطالعات انجام شده در باغ‌های پسته استان کرمان در ماه‌های فروردین تا شهریور تراکم گونه‌های آسپرژیلوس در باغ‌های پسته افزایش یافته و پس از آن به تدریج کاهش می‌یابد. همچنین تراکم گونه‌های آسپرژیلوس به ترتیب در نخاله های حاصل از فراوری، برگ ها و پسته‌های ریخته شده روی زمین، پسته‌های خشک‌شده روی درخت و کودهای حیوانی کاهش می‌یابد (مرادی و همکاران، ۱۳۷۹). مرادی و همکاران (۱۳۸۳) زائده‌های حاصل از فراوری پسته، پوست سبز و برگ، خاک و کودهای گوسفندی، گاوی و مرغی را از جمله منابع اصلی آلودگی به قارچ‌های آسپرژیلوس بخش Flavi و Nigri گزارش نمودند. هر گونه عملیات باغبانی و بهم زدن خاک و دور آبیاری نیز می‌تواند در نوسانات جمعیت این قارچ‌ها در خاک و افزایش تعداد اسپور آنها در هوا و در نهایت افزایش آلودگی میوه‌های پسته به قارچ‌های آسپرژیلوس موثر باشد.

نوع سیستم و زمان آبیاری از جمله فاکتورهایی می‌باشد که می‌تواند روی آلودگی میوه‌های پسته به قارچ‌های آسپرژیلوس و آفلاتوکسین تاثیر گذار باشد (صداقتی و همکاران، ۱۳۸۷؛ مرادی و همکاران، ۱۳۸۳؛ محمدی محمدآبادی، ۱۳۸۳؛ Doster و Michailides، ۲۰۰۱؛ Doster و همکاران ۱۹۹۵). Goldhamer و همکاران (۱۹۹۷) با مطالعه دو سیستم آبیاری قطره‌ای زیرسطحی و غرقابی در کنترل بیماری لکه‌برگی آلترناریایی درختان پسته، کاهش معنی‌دار شیوع و شدت بیماری را در باغ‌های پسته گزارش نمودند به طوری که در باغ‌های با سیستم آبیاری زیرسطحی، میزان آلودگی میوه‌ها به آلترناریا به نصف میزان آلودگی برگ‌ها رسید. در مجموع سیستم آبیاری قطره‌ای زیرسطحی به دلیل پایین آوردن رطوبت نسبی محیط و افزایش حرارت میزان آلودگی را بطور معنی‌داری کاهش داد (Goldhamer و همکاران ۱۹۹۷). مطالعه Bell و همکاران (۱۹۹۸) نشان داد که استفاده از سیستم آبیاری زیرسطحی در مقایسه با آبیاری جوی پشته‌ای، موجب کاهش قابل‌توجه پوسیدگی اسکلروتینیایی کاهو در اثر Sclerotinia minor می‌شود (Bell و همکاران ۱۹۹۸). مطالعات تکمیلی نشان داد که تغییرات کمی و کیفی میکروفلور خاک و تغییرات دما و رطوبت خاک در دو نوع سیستم آبیاری ازجمله مکانیزم‌های کاهش بیماری می‌باشد. بالاتر بودن دمای خاک در اعماق ۵ تا ۱۵ سانتی‌متری خاک آبیاری زیرسطحی و کاهش جوانه‌زنی اسکلروت‌ها و رشد ریسه‌ها نقش بسیار مهمی در کاهش بیماری نشان دادند (Imolehin و همکاران ۱۹۸۰؛ Adams، ۱۹۸۷).

مواد و روش‌ها

این پروژه طی سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۵ در دو شهرستان رفسنجان و سیرجان اجرا گردید. در رفسنجان سه باغ دارای سیستم آبیاری غرقابی، بابلر و قطره‌ای سطحی و در سیرجان نیز سه باغ با سیستم‌های آبیاری غرقابی، قطره‌ای سطحی و زیرسطحی برای اجرای آزمایش انتخاب گردیدند. باغ‌ها دارای درختان رقم اوحدی با محدوده سنی ۳۰-۲۰ سال بودند. در هر باغ ۵ بلوک تا حد امکان یکنواخت انتخاب و آزمایش به صورت طرح بلوک کامل تصادفی با ۵ تکرار اجرا گردید. همچنین تلاش شد تا در طول چهار سال اجرای آزمایش کلیه عملیات باغبانی، تغذیه و مبارزه با آفات در بلوک‌های انتخابی تا حد امکان یکسان باشد. در رفسنجان بلوک‌های دو سیستم آبیاری غرقابی و بابلر در زمستان سال ۹۲ و سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی در زمستان سال ۹۳ به میزان ۴۰ تن در هکتار با کود دامی تغذیه شدند. در سیرجان بلوک‌های دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در زمستان سال ۹۲ و غرقابی در زمستان سال ۹۳ به میزان ۳۵ تن در هکتار با کود دامی تغذیه شدند. تغذیه در کلیه بلوک‌ها به صورت چالکود بود.

یک هفته قبل از برداشت محصول درختان، نمونه‌هایی از خاک بلوک های آزمایشی در باغها جمع‌آوری شده و تراکم جمعیت قارچ Aspergillus flavus با استفاده از محیط کشت ساکاروز– پپتون– دایکلران آگار (Sucrose-Peptone-dichloran-Agar=SPDA) و روش تهیه سوسپانسیون و سری های رقت اندازه‌گیری گردید (Dhingra و Sinclair، ۱۹۸۶). برای تهیه نمونه‌های خاک، در هریک از قسمت های ابتدایی، میانی و انتهایی بلوک‌ها، دو تا سه نمونه از نواحی مختلف و از سطح خاک تا عمق ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متری تهیه شده و پس از مخلوط نمودن نمونه‌های مربوط به هر قسمت با یکدیگر، در نهایت سه نمونه مرکب برای هر بلوک تهیه گردید. از هر نمونه مرکب مقدار ۵۰ گرم خاک در ۴۵۰ سی سی آب-آگار ۰/۱ درصد استریل ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر قرار داده شد. برای تهیه سری‌های رقت، یک میلی لیتر از سوسپانسیون خاک تهیه شده به ۹ میلی‌لیتر آب-آگار ۰/۱ درصد اضافه شد تا رقت 10^{-2} تهیه گردد. به همین روش رقت 10^{-3} نیز تهیه شد. برای هر یک از رقت‌ها ۵ تکرار ۵۰۰ میکرولیتری از سوسپانسیون تهیه شده در سطح پتری دیش حاوی محیط فوق الذکر ریخته شده و سپس با استفاده از یک میله شیشه‌ای استریل در سطح پتری دیش به صورت

یکنواخت پخش گردید. پتری دیش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و تاریکی نگهداری شده و دو تا سه روز بعد، با شمارش کلنی های قارچی سبزرنگ، جمعیت قارچ Aspergillus flavus مورد بررسی قرار گرفته و داده ها بر اساس پروپاگول در گرم خاک خشک ارائه گردیده است. تفکیک و شناسایی اولیه تعدادی جدایه‌های انتخابی بر اساس رنگ کلنی روی محیط کشت‌های CYA[1] در دو دمای ۲۵ و ۳۷ درجه سانتی‌گراد، CYA20S[2]، MEA[3] و CZ[4] در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دیواره کنیدیوم‌ها (خاردار بودن) (Klich، ۲۰۰۰) و شناسایی مولکولی ۱۰ جدایه نیز با استفاده از پرایمرهای اختصاصی FlaQ1/FlaQ2 (Sardinas و همکاران، ۲۰۱۱) صورت گرفت. تجزیه و تحلیل داده ها بر اساس طرح بلوک های کاملا تصادفی و با استفاده از نرم افزار SPSS صورت گرفت. مقایسه میانگین ها با آزمون دانکن در سطح ۱ درصد انجام شد.

نتایج و بحث

جمعیت قارچ Aspergillus flavus در هرگرم خاک سیستم‌های مختلف آبیاری در طی سال های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۵ در شهرستان رفسنجان در جدول ۱ نشان داده شده است. در شهریورماه سال ۹۲ بیشترین (۲۰۰۰ پروپاگول در هر گرم خاک) و کم‌ترین (۱۲۸۰ پروپاگول در هر گرم خاک) جمعیت قارچ Aspergillus flavus به ترتیب در آبیاری غرقابی و قطره‌ای سطحی مشاهده گردید که دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۱ درصد با یکدیگر بودند.

جدول ۱- جمعیت قارچ Aspergillus flavus در هر گرم خاک باغ‌های پسته رفسنجان در سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۵ در سیستم های آبیاری مختلف

تیمارها (سیستم آبیاری)	پروپاگول در هر گرم خاک				تجزیه مرکب چهار سال
	سال				
	۱۳۹۲	۱۳۹۳	۱۳۹۴	۱۳۹۵	
غرقابی	۲۰۰۰ f	۳۷۶۰ a	۳۰۸۰ c	۲۳۲۰ e	۲۷۹۰ A
بابلر	۱۶۸۰ g	۳۴۴۰ b	۲۷۶۰ d	۲۰۰۰ f	۲۴۷۰ B
قطره‌ای سطحی	۱۲۸۰ h	۱۴۰۰ h	۲۱۲۰ ef	۱۶۸۰ g	۱۶۲۰ C

در ستون های مربوط به سال و تجزیه مرکب اعدادی که دارای حروف مشترک هستند طبق آزمون دانکن در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

جمعیت قارچ در آبیاری بابلر با ۱۶۸۰ پروپاگول در هر گرم خاک حدواسط دو سیستم دیگر قرار گرفت. در شهریورماه سال ۹۳ جمعیت قارچی در دو سیستم آبیاری غرقابی و بابلر به ترتیب به ۳۷۶۰ و ۳۴۴۰ پروپاگول در هر گرم خاک رسید که به طور معنی‌داری در مقایسه با سال ۹۲ افزایش نشان داد که دلیل اصلی این افزایش، استفاده از کود دامی در زمستان سال ۹۲ در این دو سیستم می باشد. اما جمعیت قارچ Aspergillus flavus در سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی تفاوت معنی‌داری را با سال ۹۲ نشان نداد. در سال ۹۳ نیز میان هرسه سیستم از نظر جمعیت قارچی تفاوت معنی‌دار مشاهده گردید که همانند سال ۹۲، در سیستم آبیاری غرقابی بیشترین و در سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی کمترین جمعیت قارچ مشاهده گردید. در شهریورماه سال ۹۴ جمعیت قارچ Aspergillus flavus در دو سیستم آبیاری غرقابی و بابلر در مقایسه با سال ۹۳ کاهش معنی‌دار نشان داده و در عین حال دارای تفاوت معنی‌دار با یکدیگر نیز بودند.

از آنجایی که در زمستان سال ۹۳ عملیات کوددهی در بلوک‌های آبیاری قطره‌ای انجام گرفت در سال ۹۴، جمعیت قارچی در این سیستم به ۲۱۲۰ پروپاگول در هر گرم خاک رسید که در مقایسه با جمعیت قارچی در سال های ۱۳۹۲ و ۱۳۹۳ دارای تفاوت معنی دار در سطح ۱ درصد بود. در سال ۹۵ نیز هرسه تیمار آبیاری از نظر جمعیت قارچی با یکدیگر تفاوت معنی‌دار داشتند. جمعیت قارچ Aspergillus flavus در این سال در مقایسه با سال ۹۳ (در سیستم‌های آبیاری غرقابی و بابلر) و سال ۹۴ (آبیاری قطره‌ای سطحی) کاهش نشان داد. تجزیه مرکب نتایج نیز حاکی از وجود تفاوت معنی‌دار میان سه سیستم آبیاری بود به طوری که آبیاری غرقابی بیشترین و آبیاری قطره‌ای سطحی کمترین میزان جمعیت قارچ Aspergillus flavus را در مدت اجرای آزمایش نشان داده و آبیاری بابلر با اختلاف معنی‌دار با دو سیستم دیگر حدواسط آنها قرار گرفت.

[1] Czapek Yeast Extract Agar
[2] Czapek Yeast Extract Agar+20% Sucrose
[3] Malt Extract Agar
[4] Czapek solution agar

بر اساس نتایج جدول ۲، میزان جمعیت قارچ Aspergillus flavus در دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در سیرجان در هر ۴ سال اجرای آزمایش بدون تفاوت معنی‌دار با یکدیگر بود. در این شهرستان بیشترین جمعیت قارچی در سیستم آبیاری غرقابی و کمترین نیز در دو سیستم آبیاری قطره‌ای مشاهده گردید. در سیرجان نیز استفاده از کود دامی در هر سه سیستم آبیاری موجب افزایش جمعیت قارچ Aspergillus flavus گردید که در سال دوم پس از کوددهی جمعیت قارچی به طور معنی‌داری کاهش یافت. کوددهی در بلوک‌های سیستم آبیاری غرقابی در زمستان سال ۹۳ انجام شد که اندازه گیری جمعیت قارچ Aspergillus flavus در شهریور سال ۹۴ افزایش معنی‌دار جمعیت این قارچها در هر گرم خاک را نشان داد اما در سال ۱۳۹۵ جمعیت قارچ به طور معنی‌داری کاهش یافت.
در بلوک‌های دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی، عملیات کوددهی در زمستان سال ۹۲ انجام شد که موجب افزایش معنی‌دار جمعیت قارچی در سال ۹۳ گردید اما در طی سال های ۹۴ و ۹۵ جمعیت قارچ Aspergillus flavus در این دو تیمار نسبت به سال ۱۳۹۳ کاهش یافته و در حد جمعیت قارچی در سال ۹۲ قرار گرفت. تجزیه مرکب نتایج چهارسال نیز نشان داد که جمعیت قارچ Aspergillus flavus در دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیرسطحی در مقایسه با سیستم آبیاری غرقابی به طور معنی‌داری کمتر می باشد.

جدول ۴- جمعیت قارچ Aspergillus flavus در هر گرم خاک باغ‌های پسته سیرجان در سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۵ در سیستم های آبیاری مختلف

تیمارها (سیستم آبیاری)	پروپاگول در هر گرم خاک				تجزیه مرکب چهار سال
	سال				
	۱۳۹۲	۱۳۹۳	۱۳۹۴	۱۳۹۵	
غرقابی	۲۳۲۰ c	۲۱۲۰ c	۴۴۰۰ a	۳۶۴۰ b	۳۱۲۰ A
قطره‌ای سطحی	۱۰۰۰ ef	۱۷۲۰ d	۱۱۶۰ e	۱۰۸۰ ef	۱۲۴۰ B
قطره‌ای زیرسطحی	۸۰۰ f	۱۴۸۰ d	۹۲۰ ef	۸۴۰ f	۱۰۱۰ B

در ستون های مربوط به سال و تجزیه مرکب اعدادی که دارای حروف مشترک هستند طبق آزمون دانکن در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

بر اساس نتایج تحقیق حاضر در رفسنجان، بیشترین جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک در سیستم آبیاری غرقابی و کمترین جمعیت قارچ نیز در آبیاری قطره‌ای سطحی مشاهده گردید. بنابراین می توان گفت گسترش استفاده از سیستم‌های آبیاری قطره‌ای سطحی می‌تواند در طولانی مدت منجر به کاهش قابل توجه جمعیت قارچ‌های آسپرژیلوس در خاک و به دنبال آن کاهش آلودگی میوه‌های پسته به این قارچها شود. در سیرجان نیز دو سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی و زیر سطحی در مقایسه با آبیاری غرقابی به طور معنی‌داری دارای جمعیت پایین‌تری از قارچ Aspergillus flavus در خاک بودند. هرچند که جمعیت این قارچها در آبیاری قطره‌ای زیرسطحی از نظر عددی کمتر از آبیاری قطره‌ای سطحی بود اما به هرحال تفاوتی میان دو سیستم قطره‌ای مشاهده نگردید. این نتایج با نتایج Goldhamer و همکاران ۱۹۹۷ در رابطه با تاثیر دو سیستم آبیاری قطره‌ای زیرسطحی و غرقابی بر کاهش بیماری لکه‌برگی آلترناریایی درختان پسته و مطالعه Bell و همکاران ۱۹۹۸ در رابطه با کاهش قابل توجه پوسیدگی اسکلروتینیایی کاهو در اثر Sclerotinia minor در سیستم آبیاری زیرسطحی در مقایسه با آبیاری جوی پشته‌ای مطابقت دارد. به نظر می‌رسد که تغییرات کمی و کیفی میکروفلور خاک، تغییرات دما و رطوبت خاک و همچنین تغییرات رطوبت نسبی و حرارت محیط در کاهش جمعیت قارچهای Aspergillus flavus در سیستم‌های آبیاری قطره‌ای موثر باشد (Goldhamer و همکاران ۱۹۹۷، Bell و همکاران ۱۹۹۸، Imolehin و همکاران ۱۹۸۰ و Adams، ۱۹۸۷). یکی از مهم‌ترین فاکتورها در افزایش جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک، رطوبت خاک است (Russel و همکاران ۱۹۷۶) که در سیستم آبیاری غرقابی محدوده وسیع‌تری از سطح خاک مرطوب باقی مانده و به این ترتیب می‌تواند رطوبت لازم برای فعالیت Aspergillus flavus در خاک فراهم نماید. مرادی و همکاران (۱۳۸۳) نیز گزارش کرده‌اند که آبیاری می‌تواند رطوبت مورد نیاز برای کلنیزاسیون بقایای گیاهی موجود در باغ‌های پسته را فراهم نموده و موجب افزایش جمعیت قارچ آسپرژیلوس در پسته‌های ریخته شده روی زمین و یا در تماس با زمین گردد. همچنین در تحقیق حاضر نشان داده شده که استفاده از کود دامی می‌تواند موجب افزایش قابل توجه جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک شود که با گذشت زمان جمعیت قارچی دوباره کاهش یافته و حتی می‌تواند به اندازه جمعیت قارچی قبل از استفاده از کود دامی نیز برسد. مرادی و همکاران (۱۳۸۳) با بررسی جمعیت قارچهای آسپرژیلوس موجود در کودهای گاوی، گوسفندی و مرغی نشان دادند که هریک از این نوع کودها حاوی مقادیر فراوان و متنوعی از قارچهای آسپرژیلوس می‌باشد و از آنجایی که این کودها می‌توانند در ترکیب با خاک باعث افزایش میزان ماده آلی شوند، نقش مهمی در افزایش جمعیت قارچهای آسپرژیلوس به خصوص Aspergillus flavus دارند. علاوه بر کودهای حیوانی، بقایا و زوائد پسته نظیر میوه‌های پسته ریخته شده روی زمین، گل آذین‌های نر و

زائده های حاصل از فراوری پسته نیز می‌توانند به وسیله قارچهای آسپرژیلوس کلنیزه شده و جمعیت این قارچها را در باغهای پسته افزایش دهند (مرادی و همکاران، ۱۳۸۳؛ Doster و Michailides، ۱۹۹۴b). به نظر می‌رسد که نقش علف‌های هرز در افزایش جمعیت قارچهای آسپرژیلوس چندان مهم نباشد چراکه معمولاً کنترل علف‌های هرز در باغهای پسته با روش‌های شیمیایی و یا مکانیکی انجام می‌شود (Doster و Michailides، ۱۹۹۴b) که در تحقیق حاضر نیز کنترل علف‌های هرز به روش مکانیکی در هر چهار سال صورت گرفت.

نتیجه‌گیری

در مجموع نتایج تحقیق حاضر نشان داد که جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک سیستم های آبیاری قطره ای (سطحی و زیر سطحی) در مقایسه با آبیاری غرقابی کمتر می‌باشد که انتظار می رود با گسترش سیستم های آبیاری قطره ای، جمعیت این قارچها در خاک و در فضای باغهای پسته با گذشت زمان کاهش یابد.

منابع

صداقتی، ن.، محمدی محمدآبادی، ا. و حسینی‌فرد، س. ج. ۱۳۸۷. بررسی اثر رژیم های مختلف آبیاری بر روی زودخندانی پسته رقم اوحدی. پژوهش و سازندگی (زراعت و باغبانی) ۸۷، ۱۴۹-۱۵۸.

محمدی محمدآبادی، ا. ۱۳۸۳. مطالعه اثر تنش‌های ناشی از تغییر سیستم آبیاری از روش سطحی به زیرسطحی برروی میزان زودشکافی در درختان بارور پسته. گزارش نهایی مؤسسه تحقیقات پسته کشور ، ۱۵ صفحه.

مرادی، م.، ارشاد، ج.، اعلایی، ح.، امینایی، م. م. و معصومی، ح. ۱۳۷۹. تعیین تراکم گونه‌های Aspergillus در ماه‌های مختلف سال در شرایط باغ‌های پسته استان کرمان. خلاصه مقالات چهاردهمین کنگره گیاهپزشکی ایران، صفحه ۱۲۸.

مرادی، م.، ارشاد، ج.، میرابوالفتحی، م. و پناهی، ب. ۱۳۸۳. نقش بقایای گیاهی، خاک و کودهای حیوانی روی تراکم جمعیت قارچهای گروه Aspergillus flavus و Aspergillus niger در باغهای پسته استان کرمان. مجله بیماری های گیاهی ۴۰، ۲۲۱-۲۳۴.

مرادی، م.، حکم‌آبادی، ح. و فانی، س. ر. ۱۳۹۳. بررسی عوامل موثر بر رشد قارچی و تولید آفلاتوکسین در انبارهای پسته استان کرمان. مجله علوم غذایی و تغذیه ۲، ۸۳-۹۲.

Adams, P.B. 1987. Effects of soil temperature, moisture and depth on survival and activity of Sclerotinia minor, Sclerotium cepivorum and Sporidesmium sclerotivorum. Plant Disease 71, 170-174.

Bell, A.A., Liu, L., Reidy, B., Davis, R.M. and Subbarao, K.V. 1998. Mechanisms of subsurface drip irrigation-mediated suppression of lettuce drop caused by Sclerotinia minor. Phytopathology 88: 252-259.

Dhingra, O. D. and Sinclair, J. B. 1986. Basic plant pathology methods. CRC Press, 355 p.

Doster, M. A. and Michailides, T. J. 1994a. Aspergillus molds and aflatoxins in pistachio nuts in California. Phytopathology 84(6), 583-590.

Doster, M. A. and Michailides, T. J. 1994b. Development of Aspergillus molds in litter from pistachio trees. Plant disease 78(4), 393-397.

Doster, M. A. and Michailides, T. J. 1995. The relationship between date of hull splitting and decay of pistachio nuts by Aspergillus species. Plant Disease 79, 766-769.

Doster, M. A. and Michailides, T. J. 1999. Relationship between shell discoloration of pistachio nuts and incidence of fungal decay and insect infestation. Plant Disease 83(3), 259-264.

Doster, M. A. and Michailides, T. J., Goldhamer, D. A. and Morgan, D. P. 2001. Insufficient spring irrigation increases abnormal splitting of pistachio nuts. California Agriculture 55(3), 27-30.

Goldhamer, D.A., Michailides, T. J. and Morgan, D. P. 1997. Buried drip irrigation reduces Alternaria late blight in pistachio. Acta Horticulturae 449.

Imolehin, E. D., Grogan, R.G. and Duniway, J. M. 1980. Effect of temperature and moisture tension on growth, sclerotial production, germination and infection by Sclerotinia minor. Phytopathology 70, 1153-1157.

Mohammadi, A.H., Banihashemi, Z. and Haghdel, M. 2009. Identification and prevalence of Aspergillus species in soils of Fars and Kerman Provinces of Iran and evaluation of their aflatoxin production. Rostaniha, 10(1), 8-30.

Sardiñas, N., C. Vázquez, J. Gil-Serna, M.T. González-Jaén and B. Patiño. 2011. Specific detection and quantification of Aspergillus flavus and Aspergillus parasiticus in wheat flour by SYBR(R) Green quantitative PCR. International Journal of Food Microbiology, 145(1):121-125.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Effect of different irrigation methods on population of Aspergillus flavus in soil of pistachio orchards

Sedaghati*[1], N., Mohammadi, A.H., Mohammadi Mohammad Abadi, A., Hosseinifard, S.J and Haghdel, M.
Pistachio Research Center, Horticultural Science Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Rafsanjan, Iran

Abstract

The population of Aspergillus flavus clade in soil and contamination of pistachio nuts is always affected by various factors such as irrigation. In this research, the effect of surface, bubbler, surface and subsurface drip irrigation system in Rafsanjan and Sirjan was investigated on the population of Aspergillus flavus clade in soil during 2013 to 2016 in a randomized complete block design with 5 replications. At the time of harvesting, from the three primary, middle and end of the experimental blocks, soil samples were prepared from 10 to 15 cm depths. After preparation 10^{-2} and 10^{-3} dilutions of orchards soils in water agar 0.1%, Sucrose-peptone-dichloran-Agar (SPDA) medium was used to isolate and enumeration of the Aspergillus flavus. The results showed that during experiment in Rafsanjan, soil of surface and drip irrigation systems with 2790 and 1620 propagules/g of soil have the highest and lowest populations of Aspergillus flavus clade, respectively. Bubbler irrigation system with 2470 propagules/g of soil was intermediate and had a significant difference with them. In Sirjan, the fungal population had no significant difference in drip and sub-surface drip irrigation systems during the experiment, but the two systems had a significant difference at 1% level with surface irrigation. Also, in both regions, manure application significantly increased the fungal population in all irrigation systems. In general, results of the present study showed that drip and sub-surface irrigation systems compared with surface irrigation can reduce the population of Aspergillus flavus clade in soil and contamination of pistachio fruits to aflatoxin.

Key words: Irrigation methods, Pistachio, Soil-borne fungi

*Corresponding author, Email:nsedaghati2010@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی ترمودینامیک جذب روی توسط بقایای هرس درخت سیب و انگور

رقیه حمزه‌نژاد[1*]، ابراهیم سپهر[2]

[1] دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[2] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی ترمودینامیک جذب روی توسط بقایای هرس انگور و سیب از محلول‌های آبی، آزمایشی به صورت بچ با غلظت‌های اولیه روی (۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) در چهار دما (۱۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس) با محلول زمینه نیترات‌سدیم انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دما ظرفیت جذب روی افزایش یافت که نشان‌دهنده گرماگیربودن واکنش جذب است. در بین معادلات جذب ، مدل لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری به داده‌های جذب در مقایسه با معادلات تمکین و دوبینین-رادوشکویچ داشتند و میزان پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max}, A, K_F, q_D) و شدت جذب (K_T, K_L,1/n) در بقایای هرس انگور در مقایسه با بقایای هرس سیب بیشتر بدست آمد. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دوبینین-رادوشکویچ و پارامتر انرژی آزاد گیبس (ΔG) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی روی بر روی جاذب‌ها و خودبخودی واکنش جذب است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت بقایای هرس انگور و سیب به عنوان جاذب ارزان قیمت، کارایی بالایی در جذب روی از محلول آبی دارند.

کلمات کلیدی: بیوجاذب، ظرفیت جذب، دمای جذب.

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین در نتیجه‌ی توسعه سریع صنایع و تکنولوژی و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره غذایی تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان شده است. روی یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است، اما اگر غلظت روی در انسان از حد معمول آن که ۲ میلی‌گرم در روز است، فزونی یابد در کوتاه مدت پیامدهایی مانند دل‌پیچه، تهوع و اسهال دارد و در طولانی مدت به بیماری‌های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده، کاهش کلسترول خوب خون، آسم و سرطان پوست منجر می‌شود. استاندارد ثانویه روی برای آب آشامیدنی ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر است که بیش از این مقدار باعث ایجاد رنگ گچی و مزه‌ی بد در آب می‌شود (Rahmani و همکاران، ۲۰۱۰). یکی از روش‌های مورد توجه برای حذف فلزات سنگین در چند سال نزدیک، جذب سطحی به وسیله‌ی جاذب‌های ارزان قیمت طبیعی است که به عنوان یک روش اقتصادی استفاده می‌شود تصفیه پساب با استفاده از جاذب‌های غیرمتداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان ، پوست وسبوس برنج، خاک اره، پوست ومیوه کاج، کربن فعال شده و غیره نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین بدلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است (Ahmad, 2004). حذف سرب از محلول آبی با کربن فعال به دست آمده از الیاف نیشکر و خاک اره، در سال ۲۰۰۶ توسط Giraldo و همکارانش انجام شد که میزان جذب سرب در pH بهینه ۵ به ترتیب معادل ۶ و ۳/۶ میلی گرم سرب بر گرم جاذب در غلظت ۱۲۰ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه بدست آمد.Daifullah و همکاران (۲۰۰۳) طی مطالعه‌ای نشان دادند که مواد جاذب تهیه شده از پوست برنج توانایی حذف تقریبا ۱۰۰ درصد فلزات سرب، کادمیوم، مس، روی، منگنز و آهن را از فاضلاب‌ها دارند. فرایند جذب سطحی تحت تأثیر شرایط محلول، از جمله pH، قدرت یونی، دمای محلول و غیره دارد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی جذب روی توسط بیوجاذب‌های بقایای هرس درخت سیب و انگور در دماهای مختلف از محلول‌های آبی و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی است.

مواد و روش‌ها

در این آزمایش بقایای هرس سیب و انگور جمع آوری و پس از هواخشک نمودن به قطعات یک سانتی متری خرد و توسط آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد رطوبت آنها گرفته شد. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین موثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند.

* ایمیل نویسنده مسئول: r.hamzenejad@urmia.ac.ir

به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب بر روی ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های روی با غلظت اولیه ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) ریخته شده و به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. برای جداسازی محلول روئی، نمونه‌ها را به مدت ده دقیقه با دور ۷۰۰۰ دور در دقیقه در سانتریفیوژ کرده و مقدار فلز در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده ازدستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) اندازه‌گیری گردید. سپس برازش غیر خطی داده‌های جذب با معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ایلویچ و دوبینین-رادیشکویچ با برنامه Excel-SOLVER انجام گرفت:

$$q_e = q_{max}\frac{K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad (۱)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۲)$$

$$\boldsymbol{q_e = A + K_T Ln C_e} \quad (۳)$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta\varepsilon^2), \quad \varepsilon = RTLn(1+\frac{1}{C_e}) \quad (۴)$$

q_e: مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل ($mg\ g^{-1}$)، q_{max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب ($mg\ g^{-1}$)، Ce: غلظت تعادلی محلول ($mg\ L^{-1}$)، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر ($L\ mg^{-1}$)، K_F : ثابت معادله فروندلیچ ($L\ mg^{-1}$)، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A و K_T به ترتیب برابر است با عرض از مبدا و شیب معادله تمکین، β ثابت دوبینین-رادیشکویچ مربوط به انرژی جذب ($mol^2\ kJ^{-2}$) و ε پتانسیل (پولانی) polanyi، R ثابت گازها (۸/۳۱۴ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)، T دما (۲۹۸ K).

متوسط انرژی آزاد فرآیند جذب (E) بر حسب ($kJ\ \ mol^{-1}$) از طریق رابطه زیر تعیین شد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (۵)$$

پارامترهای ترمودینامیکی فرایند از رسم منحنی ln(qe/Ce) در مقابل ۱/T محاسبه شد.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۶)$$

که در آن ΔH آنتالپی فرآیند برحسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرآیند جذب بر حسب ژول برکلوین‌مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است.

ظرفیت جذب روی (q_e) به ترتیب با استفاده از روابطه زیر بدست آمد:

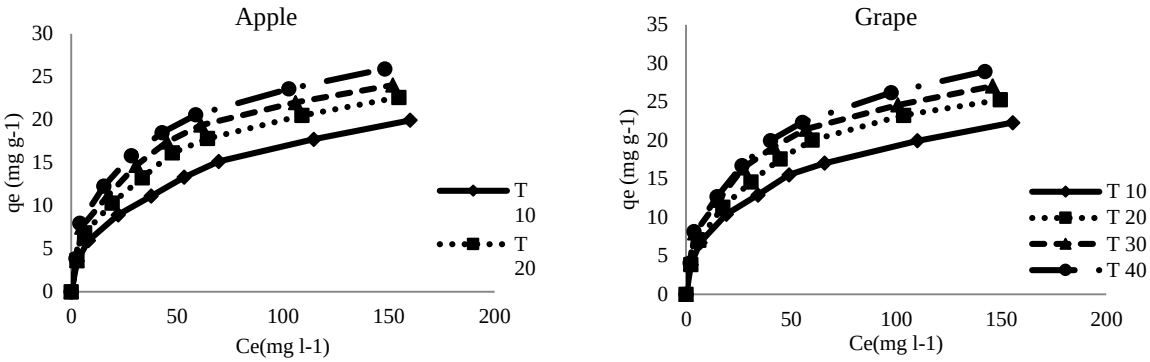
$$q_e = (C_i - C_e) \times (\frac{V}{m}) \quad (۷)$$

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی روی (میلی‌گرم در لیتر)، q مقدار یون جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)، m جرم جاذب (گرم) و v حجم محلول (لیتر) است.

نتایج و بحث

تاثیر دما بر میزان جذب روی

با افزایش دما، میزان جذب روی افزایش یافت، بطوریکه با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، میزان جذب روی توسط بقایای هرس انگور ز ۲۲ به ۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و بقایای هرس سیب از ۲۰ به ۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم افزایش یافت (شکل ۱). بیشترین جذب عناصر در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به ترتیب بقایای هرس انگور> بقایای هرس سیب صورت گرفت.



شکل ۱. مقدار روی جذب شده توسط بقایای هرس انگور (Grape) و بقایای هرس سیب (Apple) در دماهای مختلف

برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی جذب روی توسط بیوجاذب‌ها با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ با استفاده از برنامه SOLVER انجام گرفت. در جدول ۱ نیز ضریب تبیین و پارامترهای مدل‌های مذکور آورده شده است. نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R^2) مدل‌های جذب نشان داد که معادلات لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب روی داشت (جدول ۱) ضرایب معادلات لانگمویر (K_L و q_{max}) و فروندلیچ (K_F و n) با افزایش دما در هر دو جاذب آلی افزایش یافت که این ضرایب در بقایای هرس انگور بیشتر از بقایای هرس سیب بود. بیشترین مقدار q_{max} در در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به میزان ۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای بقایای هرس انگور و به میزان ۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای بقایای هرس سیب بدست آمد. همچنین پارامتر K_T و B در معادله تمکین که به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، با افزایش دمای محلول افزایش یافت و برای بقایای هرس انگور بیشتر از سیب بدست آمد.

متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک ضریب β معادله دوبینین-رادوشکویچ بدست می‌آید که مقدار E برای جذب روی توسط بیوجاذب‌ها کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول بدست آمد. حال در صورتیکه در یک فرآیند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتیکه مقدار E کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta, 2001). بنابراین جذب روی توسط بقایای هرس سیب و انگور در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام گرفت.

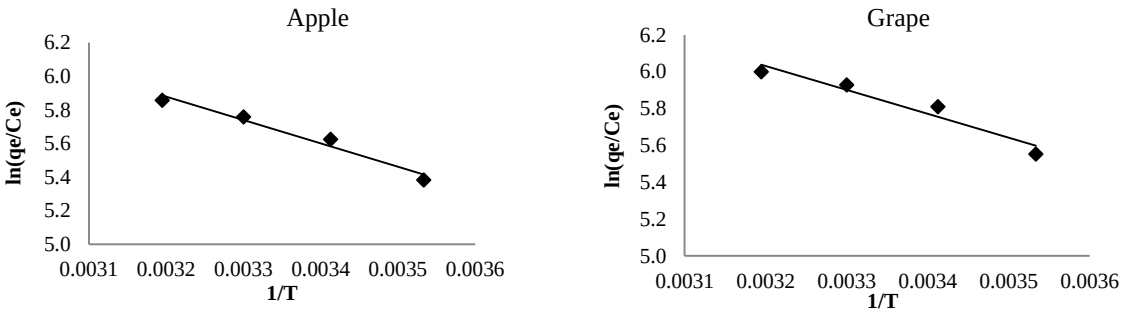
جدول ۱. پارامترهای مدل‌های ایزوترمی جذب روی توسط بقایای هرس انگور (Grape) سیب (Apple) در دماهای مختلف

مدل ایزوترمی	ظرایب ثابت مدل	Grape				Apple			
		T=۱۰ ^{0}C	T=۲۰ ^{0}C	T=۳۰ ^{0}C	T=۴۰ ^{0}C	T=۱۰ ^{0}C	T=۲۰ ^{0}C	T=۳۰ ^{0}C	T=۴۰ ^{0}C
لانگمویر	q_{max}(mg g^{-1})	۲۵	۲۸	۲۹	۳۱	۲۳	۲۵	۲۶	۲۸
	K_L (L mg^{-1})	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۶
	R^2	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸
فروندلیچ	K_F ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1})	۲/۸	۳/۵	۴/۰	۴/۲	۲/۴	۲/۹	۳/۳	۳/۸
	1/n	۰/۴۲	۰/۴۱	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۴۱	۰/۴۰
	R^2	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۱/۰۰	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸
تمکین	B	۴/۴	۵/۳	۵/۳	۵/۶	۴/۱۷	۴/۷	۴/۹	۵/۱
	K_T (L mg^{-1})	۰/۷۴	۰/۶۸	۰/۹۴	۰/۹۶	۰/۵۸	۰/۶۴	۰/۷۳	۰/۹۴
	R^2	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۷
دوبینین-رادوشکویچ	q_D (mmol g^{-1})	۰/۲۰	۰/۲۲	۰/۲۶	۰/۳۰	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۲۴	۰/۲۸
	β (mol^2 J^{-2})	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۳
	E (KJmol^{-1})	۳/۶	۳/۴	۴/۰	۳/۹	۳/۲	۳/۵	۳/۸	۴/۱
	R^2	۰/۹۲	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۳	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۹۴

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب عناصر

شکل ۲ نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی را نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به ترتیب شیب خط و عرض از مبدا منحنی هستند. داده‌های ترمودینامیکی جذب روی توسط جاذب‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است، در حالیکه مقدار منفی ΔH بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی توسط جاذب است. مقادیر مثبت ΔH برای بقایای هرس انگور (۰/۱۶) و بقایای هرس سیب (۰/۱۷) نشان‌دهنده گرماگیربودن فرآیند جذب روی توسط جاذب‌ها می‌باشد. همچنین مقدار مثبت ΔS نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است.

مقادیر منفی ΔG ماهیت خود به خودی بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد (Gautam و همکاران، ۲۰۱۴). تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب روی توسط هر دو جاذب‌های آلی به صورت خودبخودی است و با افزایش دما انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است. در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار ΔG بین ۰ و ۲۰- کیلو ژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند فیزیکی پیروی می‌کند و در صورتیکه مقدار ΔG بین ۸۰- و ۴۰۰- کیلو ژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود. مقادیر انرژی آزاد گیبس مابین صفر و ۲۰- کیلوژول بر مول بود که بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی جاذب‌های آلی است (Sun و همکاران، ۲۰۱۴). نتایج مشابهی توسط Sun و همکاران (۲۰۱۴) برای جذب روی توسط بیوچار ساقه گیاهان مختلف بدست آمد.



شکل ۲. نمودار Ln K در مقابل دما در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب روی توسط بیوجاذب‌ها

جاذب	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J mol^{-1}K^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})			
			۱۰^{0}C	۲۰^{0}C	۳۰^{0}C	۴۰^{0}C
بقایای هرس انگور	۰/۱۶	۰/۰۰۱	-۱۳	-۱۴	-۱۵	-۱۶
بقایای هرس سیب	۰/۱۷	۰/۰۰۱	-۱۳	-۱۴	-۱۵	-۱۵

نتیجه‌گیری

به طور کلی جاذب‌های بقایای هرس انگور و سیب کارایی نسبتاً بالایی در جذب و حذف روی از محلول های آبی را داشتند و کارایی حذف روی توسط بقایای هرس انگور بیشتر از بقایای هری سیب بدست آمد که می‌توان به سطح ویژه بالای بیوچار بقایای هرس انگور نسبت داد ولی اظهار نظر دقیق‌تر، به مطالعات بیشتر و شناسایی گروه‌های عاملی با FTIR یا NMR نیاز دارد.. با افزایش دما، راندمان جذب افزایش یافت و بیشترین جذب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمد. بنابراین، در تصفیهٔ آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند افزایش دما می تواند بر کارایی تصفیه بیفزاید. همچنین در بین معادلات جذب، معادلات لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری با داده‌های آزمایش یافتند. نتایج حاصل از این آزمایش بیانگر آن است که استفاده از این جاذب‌ها برای حذف روی از محلول های آبی مناسب و کارآمد است.

منابع

Ahmad, R. 2004. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. Water, Air and Soil Polluttion, 83, 163-169.

Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S. and Gad., H. M. H. 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plants .Materials Letters, 57, 1723-1731.

Gautam, R. K. Mudhoo, A. Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M. C. 2014. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 239-259.

Giraldo, L. and Moreno, J. C. 2008. Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust, Analytical and Applied Paralysis, 81, 278–284.

Gupta, V. K. Gupta, M. and Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red “Mud- An Aluminium Industry Waste”. Journal Water Research, 35(5), 1125-1134.

Rahmani, A. Zavvar Mousavi, H. and Fazli, M. 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. Desalination, 253, 94–100.

Sun, J. Lian, F. Liu, Z. Zhu, L. and Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology* and *Environmental* Safety, 106, 226–231.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Study of zinc adsorption thermodynamics by grape and apple pruning residue

Hamzenejad[1], R., Sepehr[2], E.

[1] PhD Graduated, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

[2] Associate Prof., Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

Abstract

In order to study the thermodynamic of zinc (Zn) adsorption by grape and apple pruning residues, batch experiments carried out with different initial concentration of Cd (0 to 200 mg/L) at four temperature (10, 20, 30, 40 ^{0}C) with 0.03 M $NaNO_3$ as a background solution. The results showed that the adsorption capacity of adsorbents increased with increasing temperature, indicating the endothermic nature of the Zn adsorption process. Among adsorption models, Langmuir and Freundlich models were better fitted for experimental data compared to Temkin and Dubinin-Radushkevich models and the sorption capacity factors (q_{max}, K_F, K_T, q_D) and sorption energy factors (n, K_L, B) of gape pruning residue was more than apple pruning residue. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm and Gibbs free energy change (ΔG) indicated that the Cd adsorption processes were physical and spontaneous. This study demonstrated the feasibility of the grape and apple pruning residues to be as a potential low-cost adsorbent for Zn removal from aquatic systems.

Keywords: Bioadsorbent, adsorption capacity, adsorption temperature.

* Corresponding author, Email: r.hamzenejad@urmia.ac.ir

شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

تاثیر نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آهکی آلوده

رقیه حمزه‌نژاد[۱*]، ابراهیم سپهر[۲] ، مهدی طاهری[۳]، محمدحسین داوودی

[۱] دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

[۳] استادیار مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان

[۴]استادیار موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج

چکیده

به‌منظور بررسی تاثیر نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بر شکل‌های شیمیایی روی در یک خاک آلوده، آزمایشی بصورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۴ سطح نانوذره (۰، ۱، ۲ و ۴ درصد) در ۳ تکرار انجام گرفت و توزیع عناصر مذکور در زمان‌های انکوباسیون ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته به‌روش عصاره‌گیری متوالی تعیین و شاخص توزیع‌کاهش یافته (I_R) محاسبه گردید. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار ($P \leq 0.05$) روی در بخش‌های تبادلی و کربناتی و افزایش معنی‌دار روی پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، نسبت به خاک شاهد گردید. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R افزایش یافت که بیانگر توزیع فلز در بخش‌های پایدار خاک است. درنهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک، منجر به کاهش تحرک روی در خاک‌های آهکی آلوده می‌شود.

کلمات کلیدی: شاخص توزیع کاهش یافته (I_R)، عصاره‌گیری متوالی، روی.

مقدمه

گسترش سریع صنعت در دهه‌های اخیر و همچنین کشاورزی متمرکز در پاسخ به تقاضای جمعیت در حال رشد، استخراج معادن، تولید و دفع بیشتر زباله و فاضلاب و پساب و مصرف مواد شیموکشاورزی منجر به ورود و انباشت فلزات سنگین در خاک وآب‌ها شده است (Singh و همکاران، ۲۰۰۸). روی یکی از فراوانترین عناصر پوسته زمین است که در مقادیر کم برای بدن ضروری است. روی در طول فعالیت‌های صنعتی مانند استخراج معدن، ضایعات زغال‌سنگ، احتراق و آبشویی محل‌های دفن زباله‌ها، ساختن فولاد، تولید باتری و کودهای شیمیایی به آب‌های سطحی و زیرزمینی راه می‌یابد. بسیاری از مواد غذایی حاوی غلظت خاصی از روی هستند. آب آشامیدنی نیز حاوی مقدار معینی روی است که ممکن است هنگامیکه در مخازن فلزی نگهداری می‌شود، بالاتر رود. پساب کارخانه‌های صنعتی با توجه به داشتن مقادیر زیاد روی، آلوده به روی هستند (Mohammadi and Eslami, 2007). اخیراً در مطالعات پرشماری به تیمار درجای خاک‌های آلوده از طریق افزودن بهسازهای خاک، پرداخته شده است (Xu و همکاران، ۲۰۱۴). جذب سطحی و یا تثبیت فلزات سنگین توسط نانو ذرات یک فناوری سازگار با محیط زیست است، که در سال‌های اخیر به عنوان عاملی موثر برای کاهش آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و خاک بررسی گردیده است (Zhang و همکاران، ۲۰۱۰). ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و خصوصیات احیاکنندگی بالای آن‌ها منجر به استفاده از آنها در زدودن سریع آلاینده‌های محیط زیست شده است. ویژگی‌های مغناطیسی نانو ذرات آهن نیز باعث تسهیل جداسازی سریع نانو ذرات آهن از آب و خاک می‌شود Shafaei و همکاران (۲۰۱۱) از نانوذره آهن صفر ظرفیتی برای حذف کادمیم، سرب، روی و نیکل با نسبت ۰ و ۲ درصد نانوذره و خاک استفاده نمودند و نشان دادند که غلظت فلزات سنگین قابل استخراج با DTPA در خاک تحت تیمار نانوذره آهن صفر ظرفیتی نسبت به خاک شاهد کاهش معنی‌داری داشت. با توجه به اینکه پتانسیل اکسایش و کاهش کادمیم بسیار منفی‌تر از آهن صفر ظرفیتی است، بنابراین فرایند احیا، نقشی در کاهش کادمیم از خاک نداشته و احتمالاً جذب کادمیم توسط سطوح اکسیدشده آهن صفر ظرفیتی و تشکیل کمپلکس منجر به تثبیت آن در خاک می‌شود (Li and Zhang, 2007). Kumpiene (۲۰۰۵) نشان داد با افزودن ذرات آهن صفر ظرفیتی با اندازه ۱۰۰ میکرومتر به خاک آلوده به فلزات سنگین، مقدار آبشویی روی پس از دو هفته، ۹۹ درصد کاهش یافت، که بیانگر تثبیت روی در خاک است. با توجه به کارایی بالای نانوذره آهن صفرظرفیتی در حذف عناصر سنگین از آب‌های آلوده و مطالعات اندک در مورد تثبیت و غیرمتحرک‌سازی فلزات سنگین توسط نانوذره آهن صفرظرفیتی در خاک آهکی، هدف از این پژوهش کاربرد این نانو ذره بر توزیع شکل‌های شیمیایی روی در خاک آلوده آهکی بود.

* ایمیل نویسنده مسئول: r.hamzenejad@urmia.ac.ir

مواد و روش‌ها

گزینش خاک و آزمایشات فیزیکوشیمیایی

خاک آلوده به عناصر سنگین از حوالی معدن انگوران در استان زنجان نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها هوا- خشک شده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ازجمله بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، pH و EC در سوسپانسیون ۱:۵ خاک و آب، کربن آلی به‌روش والکلی و بلک (Nelson and Sommers, 1982)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Rayment and Higginson, 1992)، کربنات کلسیم فعال به‌روش اگزالات آمونیوم (Drouineau, 1942)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به‌روش استات آمونیوم یک نرمال (Chapman, 1965)، غلظت عناصر سنگین قابل دسترس در خاک به‌روش DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) و غلظت عناصر سنگین کل در خاک به‌روش هضم با اسید (Soon and Abboud, 1993) اندازه‌گیری شد.

تهیه نانوذره آهن صفر ظرفیتی

برای سنتز نانوذره آهن از روش Rashmi و همکاران (۲۰۱۳) استفاده شد، بدین ترتیب که ابتدا مقدار ۰/۵۴۰۶ گرم $FeCl_3.6H_2O$ در محلولی حاوی ۲۴ میلی‌لیتر اتانول و ۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس مقدار ۰/۳۷۸۳ گرم سدیم بروهیدرید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل گردید و قطره قطره به محلول اولی افزوده و پیوسته هم زده شد (هر قطره در عرض ۲ ثانیه). پس از مشاهده ذرات سیاه، هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت. ذرات آهن سیاه رنگ تولید شده توسط فیلتر جدا شده و ۳ بار با استفاده از ۲۵ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شد و در نهایت نمونه به مدت یک شب در آون (بدون نیاز به شرایط خلأ) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (Rashmi و همکاران، ۲۰۱۳). برای تعیین اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (SEM, AIS-2100, 5.0 kV, Korea) استفاده شد.

آزمایش انکوباسیون

به مقدار مشخصی از نمونه خاک‌های هوا-خشک شده، مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۴ درصد از نانوذره آهن صفر ظرفیتی اضافه گردید و پس از مخلوط شدن، نمونه‌ها در ظروف پلاستیکی ریخته شده و رطوبت نمونه‌ها در رطوبت ۶۰٪ ظرفیت نگهداری خاک تنظیم شدند. نمونه‌ها به مدت ۲ ماه در انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در طول مدت انکوباسیون، درصد رطوبت نمونه (۶۰٪ ظرفیت نگهداری خاک) ثابت نگه داشته شد. سپس در زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۸ هفته بعد از انکوباسیون، از هریک از تیمارها مقدار مشخصی از خاک برداشت شده و شکل‌های شیمیایی عناصر سنگین با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی تسییر استخراج شد. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی Tessier و همکاران (۱۹۷۹) در جدول ۱ نشان داده شده است.

تعیین شاخص توزیع کاهش‌یافته*در خاک

برای کمی‌سازی شدت پیوند فلزافزوده شده به خاک از شاخص توزیع کاهش‌یافته (I_R) استفاده شد:

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^{k}(F_i \times (i)^n)}{k^n} \qquad (۱)$$

که در آن i شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (۱: بخش تبادلی، ۲: بخش پیوندشده با کربنات‌ها، ۳: بخش پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: بخش پیوندشده با ماده آلی و ۵: بخش باقیمانده)، Fi سهم نسبی بخش i از کل غلظت فلز در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموما بین ۱ تا ۲) است. انتخاب مقدار n اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو (n=2)، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش i در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار n برابر با ۲ و مقدار k نیز برابر با ۵ (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، لذا مقدار IR از ۰/۰۴ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد (Han و همکاران، ۲۰۰۳). آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم افزارهای SAS و مقایسه میانگین از طریق آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد و ترسیم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel صورت گرفت.

* Reduced partition index

جدول ۱. خلاصه روش عصاره‌گیری متوالی Tessier و همکاران (۱۹۷۹) برای جزءبندی عناصر سنگین برای یک گرم خاک

	جزء	عصاره‌گیر	دما (سلسیوس)	زمان (ساعت)
F_1	تبادلی	۱۰ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ مولار (pH=۸/۵)	۲۵	۱
F_2	پیوند شده با کربنات‌ها	۱۰ میلی‌لیتر استات سدیم ۱ مولار (pH=۵)	۲۵	۵
F_3	پیوندشده با اکسیدهای آهن و منگنز	۲۰ میلی‌لیتر $NH_2OH.HCl$ ۰/۰۴ مولار (در اسید استیک ۲۰٪ با pH=۲)	۹۵	۶-۵
F_4	پیوند شده با ماده آلی	۳ میلی‌لیتر HNO3 ۰/۰۲ مولار + ۵ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۳-۲
		۳ میلی‌لیتر H_2O_2 (۳۰٪ با pH=۲)	۸۵	۳
		۵ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار (در اسید نیتریک ۲۰٪)	۲۵	۰/۵
F_5	بخش باقیمانده	هضم با اسیدکلریدریک به اسید نیتریک (۳/۱)	۹۵	۰/۵

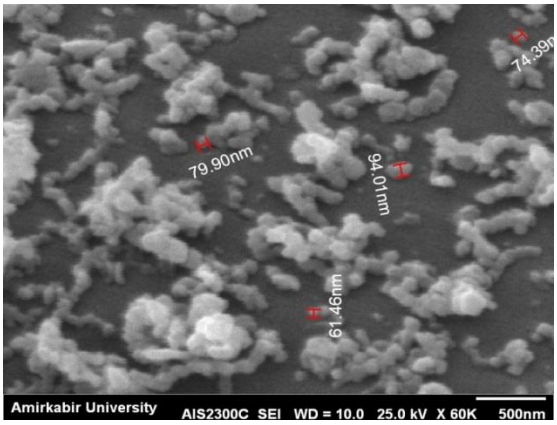
بحث و نتایج

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک ارائه شده در جدول ۲، خاک مورد مطالعه دارای بافت لومی شنی، آهکی با pH قلیایی و آلوده به فلز روی به میزان بیشتر از حداکثر غلظت مجاز آن‌ها در خاک بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (WHO, 1984). در شکل ۱ تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داده شده است. با توجه به تصویر SEM، نانوذره آهن صفر ظرفیتی دارای ذرات کروی و مجزا با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود.

جدول ۲. برخی ویژگی‌های خاک مورد مطالعه

رس	سیلت	شن	بافت خاک	pH	EC	CEC	OM	CCE	روی کل	روی قابل جذب
٪					$dS\ m^{-1}$	$meq\ 100g^{-1}$	٪		$mg\ kg^{-1}$	
۱۰	۲۵	۶۵	لومی شنی	۷/۶۱	۰/۲۷	۲۲/۱	۱/۴۸	۷/۵	۱۶۷۴	۴۶۵

EC: هدایت الکتریکی؛ CEC: ظرفیت تبادل کاتیونی؛ OM: ماده آلی؛ CCE: کربنات کلسیم معادل.

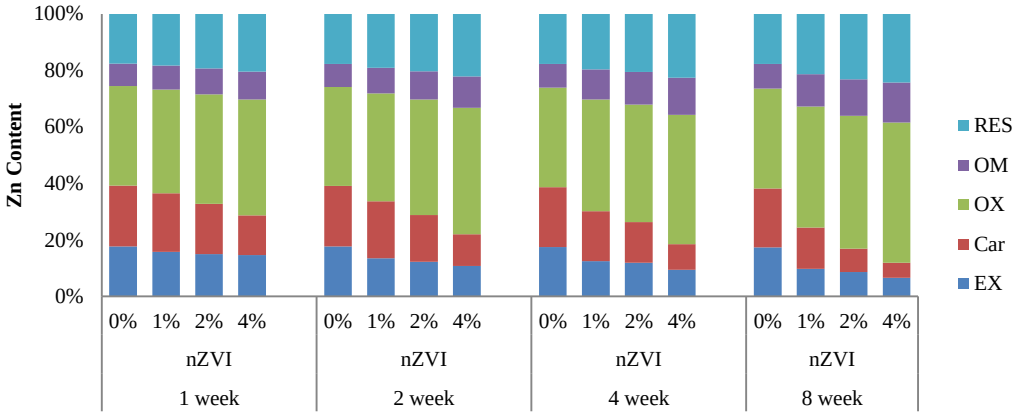


شکل ۱. تصویر نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI) با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تاثیر نانوذره بر شکل‌های مختلف روی در خاک

توزیع روی در بخش‌های مختلف تیمار شاهد بصورت اکسیدی (۳۵٪) > کربناتی (۲۲٪) > باقیمانده (۱۸٪) ~ تبادلی (۱۸٪) > آلی (۸٪) بود (شکل ۲). بخش اکسیدی بیشترین بخش روی در خاک را تشکیل داد. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی به طور معنی‌داری ($P \leq 0.05$) اجزای تبادلی و کربناتی را در مقایسه با تیمار شاهد کاهش داد، به‌طوریکه با افزایش درصد نانوذره، غلظت بخش تبادلی از ۲۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تیمار شاهد به ۷۹ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار ۴٪ و غلظت بخش کربناتی از ۳۵۳ میلی‌گرم

برکیلوگرم در تیمار شاهد به ۶۳ میلی‌گرم برکیلوگرم در تیمار ۴٪ پس از ۸ هفته انکوباسیون کاهش یافت، که بخش تبادلی ۷۲ درصد و بخش کربناتی ۸۲ درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش نشان داد. کاهش جزء تبادلی در خاک تیمار شده با نانوذره آهن صفر ظرفیتی به دلیل تشکیل اکسید آهن و در نتیجه افزایش جذب و یا رسوب روی در خاک‌ها می‌باشد. همچنین هیدرولیز آهن صفر منجر به کاهش شدید pH در مجاورت نانوذره و درنتیجه موجب انحلال بخشی از شکل کربناته می‌شود.



شکل ۲. شکل‌های شیمیایی روی درخاک با نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفرظرفیتی در زمان‌های مختلف انکوباسیون

بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز با افزایش درصد نانوذره و زمان انکوباسیون، افزایش معنی‌داری ($P \leq 0.05$) یافت. با افزایش درصد نانوذره از ۱٪ به ۴٪، میزان بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز از ۵۸۳ به ۵۹۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در افزایش یافت. افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک سبب تشکیل اکسیدهای آهن آمورف توسط فرایند اکسید شدن می‌شود. اکسیدهای فلزی مانند اکسیدهای آهن و منگنز، فلز را در سطح گروه‌های عامل OH از طریق تبادل پروتونی فلز یا در مکان‌های سطحی با بار منفی جذب می‌کنند (Naidu و همکاران، ۱۹۹۴). افزودن نانوذره به خاک تاثیر معنی‌داری بر روی اجزای آلی و باقیمانده نداشت.

بررسی مقادیر مختلف نانوذره بر شاخص توزیع کاهش‌یافته (I_R) در خاک

پارامتر I_R برای بیان کمی شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. به‌طوری که مقادیر پایین I_R (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیشتر فلز در اجزای محلول و تبادلی جای گرفته‌اند، در حالی‌که مقادیر بالای I_R یعنی (مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقیمانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. شاخص I_R از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تاثیر می‌پذیرد (Han و همکاران، ۲۰۰۳).

جدول ۳ تغییرات مقادیر I_R روی در اثر اعمال نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفر ظرفیتی در زمان‌های مختلف انکوباسیون را نشان می‌دهد. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R به طور معنی‌داری ($P \leq 0.05$) افزایش یافت که بیانگر افزایش غلظت روی موجود در جزءهای پایدار با افزایش درصد نانوذره است. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقادیر I_R از ۰/۴۰ تا ۰/۵۲ افزایش یافت. بالاترین مقدار I_R در سطح ۴ درصد نسبت نانوذره به خاک و در زمان ۸ هفته پس از انکوباسیون مشاهده گردیدکه نسبت به تیمار شاهد ۱/۳۲ برابر افزایش داشت (جدول ۳).

جدول ۳. مقادیر شاخص توزیع کاهش یافته (I_R) برای نسبت‌های مختلف نانوذره آهن صفرظرفیتی در زمان‌های مختلف انکوباسیون

	هفته ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۸
شاهد	۰/۴۰ b	۰/۴۰ d	۰/۴۰ d	۰/۴۰ d
۱ ٪	۰/۴۱ b	۰/۴۲ c	۰/۴۴ c	۰/۴۷ c
۲ ٪	۰/۴۳ a	۰/۴۵ b	۰/۴۶ b	۰/۵۰ b
۴ ٪	۰/۴۴ a	۰/۴۸ a	۰/۴۹ a	۰/۵۲ a

در هر ستون، اعداد با حروف کوچک نامشابه تفاوتی معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد دارند.

نتیجه‌گیری

مطالعه شکل‌های مختلف شیمیایی روی در خاک مورد بررسی نشان داد که شکل اکسیدی، شکل غالب خاک بود. کاربرد نانوذره آهن صفر ظرفیتی موجب کاهش معنی‌دار روی در بخش‌های تبادلی و کربناتی و افزایش معنی‌دار روی در بخش‌های پیوند خورده با اکسیدهای آهن و منگنز نسبت به خاک شاهد گردید، در حالی که تاثیر معنی‌داری بر روی بخش‌های آلی و باقیمانده نداشت. با افزایش درصد نانوذره افزوده شده به خاک و زمان انکوباسیون، مقدار I_R افزایش یافت که بیانگر توزیع فلز در بخش‌های پایدار خاک است. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوذره آهن صفر ظرفیتی به خاک، منجر به کاهش تحرّک روی در خاک‌های آلوده می‌شود.

منابع

Chapman, H. D. 1965. Cation-exchange capacity. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, (methodsofsoilanb), Pp. 891-901.

Drouineau, G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles données sur la separation et la nature des fractions calcaires. Annals of Agronomy, 12, 441-50.

Gee, G. W. and Bauder, J. W. 1986. Particle-size analysis. Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods, (methodsofsoilan1), Pp. 383-411.

Han, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X. and Zheng, S. J. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. Advances in Environmental Research, 8(1), 113-120.

Kumpiene, J. 2005. Assessment of Trace Element Stabilization in Soil. PhD thesis, Division of Waste Science and Technology, Luleå University of Technology, Sweden.

Li, X.Q. and Zhang, W.X. 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). The Journal of Physical Chemistry, 111(19), 6939-6946.

Lindsay, W. L. and Norvell, W. A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of America Journal, 42, 421–428.

Mohammadi, H. and Eslami, A. 2007. Quantity and quality of special wastes in Zanjan province. Research report, Zanjan Department of the Environment, (1), 51-56.

Naidu, R., Bolan, N. S., Kookana, R. S. and Tiller, K. G. 1994. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. European Journal of Soil Science, 45(4), 419-429.

Nelson, D. W. and Sommers, L. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. (methodsofsoilan2), Pp. 539-579.

Rashmi, S. H., Madhub, G. M., Kittura, A. A. and Sureshc, R. 2013. Synthesis, characterization and application of zero valent iron nanoparticles for the removal of toxic metal hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solution. International Journal of Current Engineering and Technology, 2013 (1), 37-42.

Rayment, G. E. and Higginson, F. R. 1992. Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods. Inkata Press, Melbourne.

Shafaei, Sh., Fotovat, A. and Khorassani, R. 2011. Evaluation of the efficiency of nanoscale zero-valent iron (nZVI) to stabilize heavy metals in a calcareous soil. In: Proceedings of 11th international conference on the biogeochemistry at trace elemants. Florence, Italy-Guly.

Singh, S., Barick, K. C. and Bahadur, D. 2008. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. Journal of Hazardous Materials, 192, 1539–1547.

Soon, Y. K. and Abboud, S. 1993. Cadmium, chromium, lead and nickel. Soil sampling and method of analysis. Lewis puplishers, Pp. 103 – 107.

Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals. Analytical Chemistry, 51,844–851.

World Health Organization, WHO. 1984. The role of food safety in health and development.

Zhang Z., Li M., Chen W., Zhu S., Liu N. and Zhu L., 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. Environmental Pollution, 158(2), 514-519.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Effect of nano zero valent iron (nZVI) on distribution of chemical fractions of zinc in a calcareous contaminated soil

Hamzenejad[1*], R., Sepehr[2], E., Taheri[3], M. Davoudi[4], M.H

[1] PhD Graduated, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

[2] Associate Prof., Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

[3] Assistant Prof., Research Center for Agriculture and Natural Resources, Zanjan

[4] Assistant Prof., Soil & Water Research Institute, Agricultural and Natural Resources Research Center, Karaj

Abstract

In order to study the effect of nano zero valent iron (nZVI) on chemical fraction of zinc (Zn) in soil, a factorial experiment was conducted as a completely randomized design in three replications with 4 levels of nZVI (0, 1, 2 and 4 %). Chemical distribution of Zn in the soil was determined using Tessier sequential extraction method during 1, 2, 4 and 8 weeks' incubation time and the reduced partition index (I_R) of Zn were calculated. Application of nZVI significantly ($p\leq0.05$) decreased the exchangeable and carbonate fractions of Zn and increased iron and manganese oxide bounded fraction in comparison to the control treatment. The I_R values increased with increasing in nZVI level and incubation time, demonstrating Zn redistribution in more stable fractions of soil. It was concluded that addition of nZVI in soil lead to decrease the mobility of Zn in calcareous contaminated soil.

Keywords: Reduced partition index (I_R), Sequential extraction, Zinc.

* Corresponding author, Email: r.hamzenejad@urmia.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

اثر زمان آخرین آبیاری قبل از برداشت بر نوسانات جمعیت Aspergillus flavus در خاک و میوه پسته

امیر حسین محمدی[1]، ناصر صداقتی، معصومه حقدل، سیدجواد حسینی فرد

پژوهشکده پسته، موسسه تحقیقات علوم باغبانی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، رفسنجان، ایران

چکیده

آلودگی به Aspergillus flavus و آفلاتوکسین یکی از معضلات مهم در صادرات پسته می‌باشد. در این تحقیق تاثیر ۶ تیمار آخرین آبیاری قبل از برداشت (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ روز) بر جمعیت A. flavus در خاک و میوه‌های سالم و ترک‌خورده پسته رقم اوحدی مطالعه گردید. آزمایش در قالب طرح بلوک کامل تصادفی با سه تکرار طی سه سال اجرا گردید. نتایج نشان داد که تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز و تیمارهای ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت به ترتیب دارای کم‌ترین و بیشترین میزان جمعیت A. flavus در خاک، میوه‌های سالم و ترک‌خورده بودند. میزان جمعیت این قارچها در خاک طی سال‌های ۹۲، ۹۳ و ۹۴ در تیمار آخرین آبیاری ۵ روز قبل از برداشت به ترتیب ۲/۷، ۴/۹ و ۴/۵ برابر جمعیت قارچی در تیمار آخرین آبیاری ۳۰ روز قبل از برداشت بود. در میوه‌های ترک‌خورده، جمعیت قارچی در تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت و در طی سال‌های ۹۲ و ۹۳، ۱/۳ برابر و در سال ۹۴، ۱/۲ برابر میوه‌های سالم بود. استفاده از کود دامی موجب افزایش جمعیت A. flavus در دو تیمار آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت گردید که میزان افزایش جمعیت قارچی در خاک حداقل ۵۰ درصد، میوه‌های سالم ۴۵ تا ۴۸ درصد و در میوه‌های ترک‌خورده ۳۹ تا ۴۶ درصد بود. نتایج نشان داد که آخرین آبیاری ۳۰ تا ۲۵ روز قبل از برداشت پسته می‌تواند موجب کاهش معنی‌دار جمعیت A. flavus در خاک، میوه‌های سالم و ترک‌خورده گردد.

کلمات کلیدی: آسپرژیلوس، قارچهای خاکزاد، زودخندانی، کود دامی

مقدمه

آلودگی میوه پسته به گونه‌های مختلف قارچ آسپرژیلوس و تولید آفلاتوکسین ناشی از آن‌ها یکی از مهم‌ترین معضلات در تولید و صادرات این محصول می‌باشد (مرادی و همکاران، ۱۳۹۳؛Doster and Michailides, 1999). تاکنون گونه‌های مختلفی از قارچهای جنس آسپرژیلوس با فراوانی و جمعیت‌های مختلف از خاک، میوه و انبارهای پسته جداشده‌اند که در این میان گونه‌های با توانایی تولید آفلاتوکسین همواره به عنوان گونه‌های مهم شناسایی و ارزیابی شده‌اند (Denizel و همکاران، ۱۹۷۶؛ Mojtahedi و همکاران، ۱۹۷۹؛ رحیمی و همکاران، ۱۳۸۶؛ Mohammadi و همکاران، ۲۰۰۹؛ Doster and Michailides, 1994a). با توجه به اینکه تراکم اسپور گونه های مختلف آسپرژیلوس در فضای باغ‌های پسته تحت تاثیر جمعیت آن درخاک و شرایط خاکی می باشد، بنابراین هرگونه اعمال مدیریت در خاک از جمله آبیاری می تواند جمعیت این قارچها را روی میوه درختان پسته تحت تاثیر قرار دهد (مرادی و همکاران، ۱۳۸۳). نوع سیستم و زمان آبیاری در باغ‌های پسته از جمله فاکتورهایی هستند که می‌توانند با تاثیر بر زودخندانی و ترک‌خوردگی پوست سبز پسته، احتمال آلودگی به آسپرژیلوس و آفلاتوکسین را افزایش دهند (صداقتی و همکاران، ۱۳۸۷؛ مرادی و همکاران، ۱۳۸۳؛ Doster and Michailides, 2001). همچنین نشان داده شده است که در سیستم‌های آبیاری خردآب‌پاش، غرقابی و بارانی میزان زودخندانی پسته رقم کرمان درکالیفرنیا به ترتیب ۲/۸٪، ۲/۶٪ و ۲/۱٪ بوده که با توجه به این نتایج می توان اثر نوع سیستم آبیاری بر زودخندانی را ناچیز ارزیابی نمود (Doster and Michailides, 2001) .

صداقتی و همکاران (۱۳۸۷) نشان دادند که دورهای آبیاری طولانی تر (۴۵ روزه) و قطع آبیاری از اواسط اردیبهشت تا اواسط خردادماه باعث افزایش قابل‌توجه پسته‌های زودخندان در مقایسه با تیمار شاهد آبیاری گردید. میزان آفلاتوکسین B1 و B2 تولید شده در پسته‌های زودخندان ۲۲۳/۴ و ۲۵/۴۷ پی‌پی‌بی و در پسته‌های ترک‌خورده نامنظم ۱۱۱/۰۶ و ۹/۷۱ پی‌پی‌بی تعیین گردید، این در حالی بود که در پسته‌های سالم هیچ‌گونه آلودگی به آفلاتوکسین مشاهده نگردید (صداقتی و همکاران، ۱۳۸۷). Russel و همکاران (۱۹۷۶) نشان دادند که غوزه‌های پنبه در تیمارهای قطع آبیاری در اواسط جولای (نیمه اول تیرماه) و اواخر جولای تا اوایل آگوست (نیمه اول مردادماه) به طور معنی‌داری آلودگی کمتری به آفلاتوکسین دارند در حالی‌که در تیمارهای قطع آبیاری در اواسط تا اواخر آگوست (نیمه دوم مرداد ماه)، اوایل تا اواسط سپتامبر (نیمه شهریورماه) میزان آلودگی غوزه‌های پنبه به آفلاتوکسین بسیار بالاتر بود. با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی در زمینه تاثیر آخرین آبیاری بر جمعیت قارچهای آسپرژیلوس به خصوص گونه‌های با

*ایمیل نویسنده مسئول: ah-mohammadi@pri.ir

توانایی تولید آفلاتوکسین صورت نگرفته، در تحقیق حاضر سعی شده تا تاثیر ۶ زمان آخرین آبیاری ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت محصول پسته بر جمعیت قارچهای شاخه A. flavus در خاک، میوه‌های سالم و ترک‌خورده پسته مورد ارزیابی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

این پروژه در طی سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۴ در قطعه لایسیمتر ایستگاه تحقیقاتی شماره ۲ پژوهشکده پسته در رفسنجان اجرا گردید. این قطعه دارای درختان رقم اوحدی ۲۰ ساله با فاصله کاشت ۶×۱ متر، بافت خاک شنی لومی و دور آبیاری ۳۰ تا ۳۳ روزه بود. برنامه آبیاری به نحوی تنظیم گردید که آخرین آبیاری در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ روز قبل از برداشت محصول اجرا گردد. کلیه عملیات باغبانی، تغذیه و مبارزه با آفات در بلوک‌های تعیین‌شده در قطعه مورد آزمایش در طول سه سال اجرای آزمایش یکسان بوده و در دی‌ماه سال ۱۳۹۲ علاوه بر کودهای شیمیایی، کود حیوانی گاوی نیز به صورت چالکود (در عمق حدود ۲۰ سانتی‌متری خاک) به میزان ۲۰ تن در هکتار به تیمارهای این تحقیق داده شد. این آزمایش در قالب طرح بلوک کامل تصادفی با ۶ تیمار آخرین آبیاری قبل از برداشت و سه تکرار اجرا گردید.

در زمان برداشت محصول پسته، نمونه‌هایی از خاک و میوه درختان جمع آوری شده و تراکم جمعیت Aspergillus flavus با استفاده از محیط کشت ساکاروز– پپتون– دایکلران آگار (Sucrose-Peptone-dichloran-Agar=SPDA) و روش تهیه سوسپانسیون و سری‌های رقت اندازه‌گیری گردید (Dhingra and Sinclair, 1986). برای تهیه نمونه‌های خاک، در هر بلوک تعداد ۵ نمونه از قسمت‌های ابتدایی، میانی و انتهایی و از سطح خاک تا عمق ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متری به صورت مجزا برداشته شده و پس از مخلوط نمودن نمونه‌ها در آزمایشگاه، در نهایت ۳ نمونه مرکب برای هر بلوک تهیه گردید. از هر نمونه مرکب مقدار ۵۰ گرم خاک در ۴۵۰ سی سی آب-آگار ۰/۱ درصد استریل ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر قرار داده شده و سپس رقت‌های ۲-۱۰ و ۳-۱۰ تهیه گردید. از هر رقت ۵۰۰ میکرولیتر سوسپانسیون تهیه شده در سطح ۵ عدد پتری دیش حاوی محیط فوق‌الذکر ریخته شده و سپس با استفاده از یک میله شیشه‌ای استریل در سطح پتری دیش به صورت یکنواخت پخش گردید. پتری دیش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و تاریکی نگهداری شده و دو تا سه روز بعد از نظر رشد کلنی A. flavus مورد بررسی قرار گرفتند. در هر بلوک آزمایشی تعدادی درخت که وضعیت یکنواخت‌تری داشتند انتخاب شده و بطور تصادفی ۵ عدد خوشه از هر درخت برداشت شده و پسته‌های با پوست سبز سالم و ترک‌خورده (پسته‌های زودخندان و ترک‌خورده نامنظم) جداگردیدند. از هر دو نوع پسته، تعداد ۱۰۰ عدد میوه در ۵۰۰ سی‌سی آب-آگار ۰/۱ درصد استریل ریخته شده و پس از قرار دادن روی شیکر به مدت یک ساعت، همانند خاک، رقت‌های ۲-۱۰، ۳-۱۰ و ۴-۱۰ تهیه گردید. در این مرحله نیز سه سری جداگانه از رقت‌های فوق تهیه شده و از هر رقت ۵۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون تهیه شده در پتری‌های حاوی محیط کشت ساکاروز– پپتون– دایکلران آگار ریخته شده و با استفاده از یک میله شیشه‌ای استریل، سوسپانسیون در سطح پتری دیش به صورت یکنواخت پخش گردید. پتری دیش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و تاریکی نگهداری شده و دو تا سه روز بعد از نظر رشد کلنی A. flavus مورد بررسی قرار گرفتند. تفکیک و شناسایی اولیه تعدادی جدایه‌های انتخابی بر اساس رنگ کلنی روی محیط کشت‌های اختصاصی در دو دمای ۲۵ و ۳۷ درجه سانتیگراد و دیواره کنیدیوم‌ها (خاردار بودن) انجام گرفت (Klich, 2000).

نتایج و بحث

در سال ۹۲ کم‌ترین میزان جمعیت A. flavus در هر گرم خاک در تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰، ۲۵ و ۲۰ روز قبل از برداشت مشاهده گردید در حالیکه در سال‌های ۹۳ و ۹۴ تنها تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روزه کم‌ترین میزان جمعیت قارچ در خاک را نشان دادند. در هر سه سال تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت بیشترین میزان A. flavus را در مقایسه با سایر تیمارها نشان دادند.

افزودن کود دامی در دیماه سال ۱۳۹۲ در قطعه لایسیمتر اثر افزایشی خود را بر جمعیت A. flavus در سال‌های ۹۳ و ۹۴ نشان داد. این افزایش جمعیت قارچ در تیمار آخرین آبیاری ۳۰ روز قبل از برداشت اختلاف معنی‌داری را در سطح ۱ درصد میان سال‌های مختلف نشان نداد. تنها در تیمارهای آخرین آبیاری ۱۵، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت اختلاف معنی‌دار میان جمعیت A. flavus در طی سه سال مشاهده گردید که بیشترین میزان جمعیت قارچ به ترتیب در سال‌های ۹۳، ۹۴ و ۹۲ مشاهده گردید (جدول ۱).

جدول ۱- جمعیت Aspergillus flavus در هر گرم خاک در سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۴

تیمارها (آخرین آبیاری قبل از برداشت)	پروپاگول در هر گرم خاک			
	سال ۱۳۹۲	سال ۱۳۹۳	سال ۱۳۹۴	تجزیه مرکب سه سال
۳۰ روز	۶۶۶/۷ h	۱۰۰۰ gh	۸۶۶/۷ gh	۸۴۴/۴ d
۲۵ روز	۷۳۳/۳ h	۱۲۶۷ fg	۱۰۰۰ gh	۱۰۰۰ d
۲۰ روز	۹۳۳/۳ gh	۱۸۰۰ de	۱۴۶۷ ef	۱۴۰۰ c
۱۵ روز	۱۲۶۷ fg	۲۸۰۰ c	۲۰۰۰ d	۲۰۲۲ b
۱۰ روز	۱۸۰۰ de	۴۷۳۳ a	۳۸۰۰ b	۳۴۴۴ a
۵ روز	۲۰۶۷ d	۴۸۶۷ a	۳۸۶۷ b	۳۶۰۰ a

در ستون‌های مربوط به سال‌های مختلف، اعدادی که دارای حروف مشترک هستند طبق آزمون دانکن در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

در نتایج تجریه مرکب نیز نشان داده شد تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت بیشترین و تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت، کم‌ترین جمعیت A. flavus را داشته و اختلاف معنی‌دار با یکدیگر در سطح ۱ درصد را نشان دادند.

نتایج فوق نشان می‌دهد که مرطوب‌تر بودن خاک عامل مهمی در افزایش جمعیت A. flavus در خاک می‌باشد که این موضوع با نتایج تحقیق Russel و همکاران (۱۹۷۶) نیز مطابقت دارد. مرادی و همکاران (۱۳۸۳) نیز ذکر کرده‌اند که آبیاری می‌تواند رطوبت مورد نیاز برای کلنیزاسیون بقایای گیاهی موجود در باغ‌های پسته را فراهم نموده و موجب افزایش جمعیت آسپرژیلوس در پسته‌های ریخته‌شده روی زمین و یا در تماس با زمین گردد. همچنین استفاده از کود دامی در دیماه ۱۳۹۲ اثر معنی‌داری بر افزایش جمعیت A. flavus در خاک در طی سال‌های ۱۳۹۳ و ۱۳۹۴ گذاشت. در تیمارهایی که رطوبت خاک در آنها بیشتر بود (تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و۵ روز قبل از برداشت) استفاده از کود دامی موجب افزایش ۵۰ درصدی یا حتی بیشتر جمعیت A. flavus در خاک قطعه مورد آزمایش گردید. مرادی و همکاران (۱۳۸۳) نشان دادند که کودهای گاوی، گوسفندی و مرغی حاوی مقادیر فراوان و متنوعی از قارچ‌های آسپرژیلوس می‌باشد و از آنجایی که این کودها می‌توانند در ترکیب با خاک باعث افزایش میزان ماده آلی شوند، نقش مهمی در افزایش جمعیت قارچ‌های آسپرژیلوس به خصوص A. flavus دارند. بر اساس نتایج، کم‌ترین میزان جمعیت A. flavus در میوه‌های سالم در تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰، ۲۵ و ۲۰ روز قبل از برداشت و در سال ۹۲ مشاهده گردید (جدول ۲). در مقابل تیمارهای آخرین آبیاری ۱۵، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت در سال ۹۳ و ۵ روز قبل از برداشت در سال ۹۴ بیشترین میزان جمعیت A. flavus را در هر میوه سالم نشان دادند که دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۱ درصد با سایر تیمارها بود.

در سال ۹۲، تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل برداشت دارای بیشترین و تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت دارای کم‌ترین میزان جمعیت A. flavus بودند اما در سال‌های ۹۳ و ۹۴، سه تیمار آخرین آبیاری ۱۵، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت بیشترین جمعیت قارچ آسپرژیلوس را نشان دادند که دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۱ درصد با تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت بود (جدول ۲). مقایسه سال‌های ۹۲ تا ۹۴ نیز نشان داد که در میوه‌های سالم بیشترین میزان جمعیت قارچ مربوط به سال ۹۳ می‌باشد که در کلیه تیمارها دارای تفاوت معنی‌دار با سال ۹۲ در سطح ۱ درصد بود اما زمانی‌که جمعیت قارچ در میوه‌های سالم سال‌های ۹۳ و ۹۴ مقایسه گردید برخی از تیمارها مانند تیمار آخرین آبیاری ۳۰، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت اختلاف معنی‌داری را در سطح ۱ درصد نشان ندادند. در تجریه مرکب سه سال نیز مشاهده گردید که بیشترین جمعیت A. flavus در تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت و کم‌ترین جمعیت نیز در تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل برداشت وجود دارد.

جدول ۲- جمعیت Aspergillus flavus در میوه‌های سالم در سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۴

تیمارها	پروپاگول در میوه سالم			
(آخرین آبیاری قبل از برداشت)	سال ۱۳۹۲	سال ۱۳۹۳	سال ۱۳۹۴	تجزیه مرکب سه سال
۳۰ روز	۱۴۶۷ k	۲۲۰۰ hi	۱۸۶۷ ij	۱۸۴۴ d
۲۵ روز	۱۶۶۷ jk	۲۴۰۰ gh	۱۹۳۳ ij	۲۰۰۰ d
۲۰ روز	۱۸۰۰ jk	۳۲۶۷ d	۲۶۶۷ fg	۲۵۷۸ c
۱۵ روز	۲۸۰۰ ef	۶۰۶۷ ab	۵۶۶۷ c	۴۸۴۴ b
۱۰ روز	۳۱۳۳ de	۶۰۰۰ abc	۵۷۳۳ bc	۴۹۵۶ ab
۵ روز	۳۲۰۰ d	۶۲۰۰ a	۵۸۶۷ abc	۵۰۸۹ a

در ستون‌های مربوط به سال‌های مختلف، اعدادی که دارای حروف مشترک هستند طبق آزمون دانکن در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

در میوه‌های ترک‌خورده کم‌ترین میزان جمعیت A. flavus در هر میوه در تیمار آخرین آبیاری ۳۰ روز قبل از برداشت سال‌های ۹۲ و ۹۴ و همچنین تیمار آخرین آبیاری ۲۵ روز قبل از برداشت سال ۹۲ مشاهده گردید، در مقابل تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل برداشت در سال ۹۳ و تیمار آخرین آبیاری ۵ روز قبل از برداشت سال ۹۴ بیشترین میزان جمعیت آسپرژیلوس را نشان دادند (جدول ۵). همچنین در هر سه سال ۹۲، ۹۳ و ۹۴ تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت کمترین و تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت بیشترین میزان جمعیت A. flavus را نشان دادند که دارای تفاوت معنی‌دار در سطح ۱ درصد بودند (جدول ۳).

جدول ۳- جمعیت Aspergillus flavus در میوه‌های ترک‌خورده در سال‌های ۱۳۹۲ تا ۱۳۹۴

تیمارها	پروپاگول در میوه ترک‌خورده			
(آخرین آبیاری قبل از برداشت)	سال ۱۳۹۲	سال ۱۳۹۳	سال ۱۳۹۴	تجزیه مرکب سه سال
۳۰ روز	۲۲۰۰ l	۳۰۰۰ ij	۲۶۰۰ jkl	۲۶۰۰ d
۲۵ روز	۲۴۶۷ kl	۳۲۰۰ hi	۲۸۶۷ ijk	۲۸۴۴ d
۲۰ روز	۲۸۰۰ijk	۴۱۳۳ ef	۳۶۰۰ gh	۳۵۱۱ c
۱۵ روز	۳۸۰۰ fg	۶۸۶۷ c	۶۳۳۳ d	۵۶۶۷ b
۱۰ روز	۴۲۰۰ ef	۷۶۰۰ ab	۶۹۳۳ c	۶۲۴۴ a
۵ روز	۴۴۰۰ e	۷۷۳۳ a	۷۲۰۰ bc	۶۴۴۴ a

در ستون‌های مربوط به سال‌های مختلف، اعدادی که دارای حروف مشترک هستند طبق آزمون دانکن در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

با مقایسه سال‌های ۹۲ تا ۹۴، بیشترین جمعیت A. flavus در میوه‌های ترک‌خورده سال ۱۳۹۳ مشاهده گردید که در مقایسه با سال ۹۲ در کلیه تیمارها اختلاف معنی‌دار در سطح ۱ درصد نشان داد اما در مقایسه با سال ۹۴، اختلاف معنی‌دار تنها در تیمارهای آخرین آبیاری ۲۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت مشاهده گردید. در مورد میوه‌های ترک‌خورده نیز تجزیه مرکب داده ها نشان داد که کم‌ترین و بیشترین میزان جمعیت A. flavus به ترتیب در تیمارهای آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز و ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت وجود دارد.

در میوه‌های سالم و ترک‌خورده نیز مرطوب‌تر شدن خاک (تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت) موجب افزایش حداقل دو برابری جمعیت A. flavus در مقایسه با تیمارهای با رطوبت کمتر (آخرین آبیاری ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت) گردید که دلیل عمده این موضوع مرطوب‌تر بودن خاک می‌باشد. Russel و همکاران (۱۹۷۶) نیز نشان دادند که تیمارهای آخرین آبیاری در نیمه اول تیرماه و نیمه اول مرداد در مقایسه با تیمارهای آخرین آبیاری در نیمه دوم مرداد و اواسط شهریورماه در پنبه موجب آلودگی کمتر غوزه‌های پنبه به آفلاتوکسین می‌گردد.

همچنین نتایج تحقیق حاضر بالاتربودن جمعیت A. flavus در میوه‌های ترک‌خورده را در مقایسه با میوه‌های سالم در طی سه سال آزمایش نشان می‌دهد به خصوص در تیمارهایی که آخرین آبیاری در آنها به زمان برداشت نزدیک‌تر بود. در تیمارهای با خاک مرطوب‌تر (تیمارهای آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت) جمعیت A. flavus در میوه‌های ترک‌خورده در سال‌های ۹۲ و ۹۳، ۱/۳ برابر و در سال ۹۴، ۱/۲ برابر بیشتر از میوه‌های سالم

بود. مرادی و همکاران (۲۰۱۰) نیز روند افزایشی جمعیت قارچهای A. flavus و A. niger از بهار تا شهریورماه را در باغهای پسته گزارش و نشان دادند که حداکثر تراکم جمعیتی این قارچها همزمان با بلوغ میوه و زودخندانی و ترک‌خوردگی پوست سبز می‌باشد. به نظر می‌رسد که افزایش جمعیت خاکی A. flavus در تیمارهای با رطوبت بیشتر خاک (آخرین آبیاری ۱۰ و ۵ روز قبل از برداشت) تاثیر مستقیمی در افزایش تراکم اسپور این قارچها در فضای باغهای پسته و روی میوه‌های سالم و ترک‌خورده داشته باشد.

نتیجه‌گیری

در مجموع نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در تیمارهایی که آخرین آبیاری در آنها ۳۰ و ۲۵ روز قبل از برداشت بوده کم‌ترین میزان جمعیت A. flavus در خاک، میوه‌های سالم و ترک‌خورده وجود دارد بنابراین به منظور کاهش آلودگی میوه‌های پسته به A. flavus و آفلاتوکسین باید به گونه‌ای عمل نمود که آخرین آبیاری حداقل ۳۰ تا ۲۵ روز تا برداشت محصول پسته فاصله داشته باشد.

منابع

صداقتی، ن.؛ محمدی محمدآبادی، ا. و حسینی فرد، س.ج. ۱۳۸۷. بررسی اثر رژیم‌های مختلف آبیاری بر روی زودخندانی پسته رقم اوحدی. پژوهش و سازندگی (زراعت و باغبانی) ۸۷، ۱۴۹-۱۵۸.

مرادی، م.؛ ارشاد، ج.؛ میرابوالفتحی، م. و پناهی، ب. ۱۳۸۳. نقش بقایای گیاهی، خاک و کودهای حیوانی روی تراکم جمعیت قارچهای گروه *Aspergillus flavus* و *Aspergillus niger* در باغهای پسته استان کرمان. مجله بیماری های گیاهی ۴۰، ۲۲۱-۲۳۴.

مرادی، م.؛ حکم آبادی، ح. و فانی، س.ر. ۱۳۹۳. بررسی عوامل موثر بر رشد قارچی و تولید آفلاتوکسین در انبارهای پسته استان کرمان. مجله علوم غذایی و تغذیه ۲، ۸۳-۹۲.

Denizel, T., Jarvis, B. and Rolfe, E.J. 1976. A field survey of pistachio (*Pistacia vera*) nut production and storage in Turkey with particular reference to aflatoxin contamination. Journal of the Science of Food and Agriculture 27(11), 1021-1026.

Dhingra, O.D and Sinclair, J.B. 1986. *Basic plant pathology methods*. CRC Press, 355 p.

Doster, M.A. and Michailides, T.J. 1994a. *Aspergillus* molds and aflatoxins in pistachio nuts in California. Phytopathology 84(6), 583-590.

Doster, M.A. and Michailides, T.J. 1999. Relationship between shell discoloration of pistachio nuts and incidence of fungal decay and insect infestation. Plant Disease 83(3), 259-264.

Doster, M.A., Michailides, T.J., Goldhamer, D.A. and Morgan, D.P. 2001. Insufficient spring irrigation increases abnormal splitting of pistachio nuts. California Agriculture 55(3), 27-30.

Klich, M.A. 2002. Identification of common Aspergillus species. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht.

Mohammadi, A.H., Banihashemi, Z. and Haghdel, M. 2009. Identification and prevalence of *Aspergillus* species in soils of Fars and Kerman Provinces of Iran and evaluation of their aflatoxin production. Rostaniha 10(1), 8-30.

Mojthahedi, H., Rabie, C.J., Lubben, A., Steyn, M. and Danesh, D. 1979. Toxic *Aspergillus* from pistachio nuts. Mycopathologia 67, 123-127.

Moradi, M., Hokmabadi, H. and Mirabolfathi, M. 2010. Density fluctuations of two major *Aspergillus* species airborne spores in pistachio growing regions of Iran. International Journal of Nuts and Related Sciences 1,54-64.

Rahimi, P., Sharifnabi, B. and Bahar, M. 2007. *Aspergillus* species isolated from pistachio and determination of their aflatoxin production. Rostaniha 8, 30-42 (In Persian).

Russell, T.E., Watson, T.F. and Ryan, G.F. 1976. Field accumulation of aflatoxin in cottonseed as influenced by irrigation termination dates and pink bollworm infestation. Applied and Environmental Microbiology 31(5), 711-713.

Topic for submission: Water Deficit Stress and Methods of Water Conservation

Effect of last irrigation time before harvesting on fluctuation of population of *Aspergillus flavus* in soil and pistachio fruit

Mohammadi, A.H.*, Sedaghati, N., Haghdel, M., Hoseinifard, S.J.

Pistachio Research Center, Horticultural Sciences Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Rafsanjan, Iran

Abstract

The contamination of pistachio to fungi belonging to *Aspergillus flavus* and aflatoxin is one of the most important issues in the production and export of this valuable product. In the present research, the effect of six treatments of last irrigation before harvest (5, 10, 15, 20, 25 and 30 days) were studied on the populations of *Aspergillus flavus* in soil, healthy and cracked fruits of Ohadi cultivar. The experiment was conducted as a randomized complete block design with three replications during 1392 to 1394. The results showed that the last irrigation treatments of 30 and 25 days and treatments 10 and 5 days before harvest had the lowest and highest population of *Aspergillus flavus* in soil, healthy and cracked fruits, respectively. The population of the fungi in treatment 5 days before harvest during 1392-1394 was 2.7, 4.9 and 4.5 fold of treatment 30 days before harvest, respectively. In treatments 10 and 5 days before harvest, the population fungi in cracked fruits were 1.2 to 1.3 times more than of healthy fruits in 1392 to 1394. The use of manure increased the population of *Aspergillus flavus* in the last irrigation treatments 10 and 5 days before harvesting so the increase rate was at least 50 percent, 45-48% and 39-46% in soil, healthy and cracked fruits, respectively. In general, the results of the present study showed that last irrigation 30- to 25-day before pistachio harvest can significantly reduce *A. flavus* population in the soil, healthy and cracked fruits.

Keywords: Aspergillus, Soil-borne fungi, Early splitting, Manure

* Corresponding author, Email: ah-mohammadi@pri.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب سلامت محصولات کشاورزی

اثرات سموم و کود های شیمیایی بر روی خاک و سلامت زیست مندان

سید محمد مهدی برزگر[۱*]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه عمران – محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب

چکیده

خاک یکی از اصلی‌ترین اجزاء حیات و بستر اصلی رشد و نمو گیاهان و حرکت آب است. آلودگی خاک با مواد سمی به طور مستقیم به روی زنجیره غذایی انسانی تاثیر گذار است. پژوهش حاضر با هدف شناسایی اثرات سموم و کود های شیمیایی بر روی خاک و تاثیر آن بر چرخه غذایی و زندگی انسان است. در این پژوهش انواع سموم و کود های شیمیایی شناسایی شده و تاثیر مصرف بیش از اندازه آنها بر روی سلامت انسان و دیگر زیستمندان بیان گردیده است. ضمن این که گذری به تاریخچه سموم و پیدایش آن ها و همچنین تاریخچه‌ی استفاده از سموم اشاره شده است. نتیجه نهایی تحقیق سموم علاوه بر آلوده کردن خاک آب را نیز آلوده می‌کنندو ورود آنها به زنجیر غذایی علاوه بر مسمومیت غذایی باعث مرگ زیستمندان میشود. در پایان حدود شش راهکار برای عدم استفاده از کود ها و سموم و همچنین اصلاح خاک‌های آلوده به کود و سم اشاره شده است.

کلمات کلیدی: سموم شیمیایی، کود شیمیایی، خاک

مقدمه

خاک اساس هستی، تولید انبار مواد خام است و نقش بسیار مهمی در زندگی انسان ایفا می کند. هرگونه تغییر در ویژگی های اجزای تشکیل دهنده خاک به نحوی که استفاده از آن ناممکن گردد آلودگی خاک نامیده می شود . از آنجا که ، خاک منبع اصلی در آمد و تولید محصولات کشاورزی است لذا حفظ خاک همانند حفظ آب و هوا ضروری است. بنابر این در سال های اخیر ، اقدامات گوناگونی در جهت افزایش تولید در صنعت، استفاده از کود های شیمیایی ، سموم دفع آفات نباتی علف کش ها ، فاضلاب های شهری (آبیاری) شده است (تنابنده ۱۳۹۴). که منجر به آلودگی خاک و در نتیجه از بین رفتن موجودات زنده و کاهش توان تولید آن می‌شود. هدف اصلی از این پژوهش برسی آلودگی هایی که سموم و کودهای شیمیایی وارد محیط و خاک می‌کنند و در اثر ورود آن ها به خاک و زنجیره غذایی زیست مندان ، چگونه سلامت زیستمندان به خطر می افتد.

ارتباط آلودگی خاک باسلامتی زیست مندان

آلودگی خاک با سلامت انسان و حیوانات و موجو دات زنده به شکل مستقیم و غیر مستقیم ارتباط دارند و سلامت موجودات زنده را تهدید می‌کند. خاک آلوده به طور مستقیم بر سلامت انسان از طریق تماس مستقیم با خاک و یا از طریق استنشاق آلاینده های خاک که تبخیر شده است، تاثیر می‌گذارد. (تنابنده ۱۳۹۴) تهدید بالقوه بیشتر از طریق نفوذ آلودگی خاک به آبخوان‌های زیرزمینی مورد استفاده برای مصرف انسان است. عواقب بهداشتی از قرار گرفتن در معرض آلودگی خاک به میزان زیادی بستگی به نوع آلاینده، مسیر آلودگی و آسیب پذیری جمعیت دارد. قرار گرفتن در معرض کروم، سرب و سایر فلزات، نفت، حلال ها و بسیاری از فرمولاسیون های آفت کش و علف کش می‌تواند سرطان زا باشد، می‌تواند باعث اختلالات مادرزادی شود، یا می تواند باعث ایجاد شرایط بد مزمن برای سلامتی شود. در معرض بنزن قرار گرفتن بصورت مزمن در مقدار زیاد، با بروز سرطان خون ارتباط دارد. جیوه می تواند باعث آسیب کلیوی و برخی از بیماری های برگشت پذیر شود.

تعریف کود و سموم شیمیایی

به هر ماده‌ای معدنی یا آلی یا بیولوژیکی که دارای عناصر مواد غذایی باشد و باعث بالا بردن حاصل خیزی خاک و همچنیین افزایش عملکرد کمی و کیفی محصول باشد کود اطلاق می شود (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳) (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴).

سموم کشاورزی موادی به صورت مایع، جامد و یا گاز هستند که به منظور نابودی آفت‌ها به کار می‌روند. بعضی از این آفتها که مورد علاقه انسانها نیستند، حشرات، علف‌های هرز و میکروب‌هایی هستند که گیاهان را از بین می‌برند. هر کدام از سموم کشاورزی تولید شده دارای اثرات بیولوژیک خاص هستند که ممکن است روی آفات، بیماری ها و علف های هرز مؤثر باشند. (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴).

* ایمیل نویسنده مسئول: barzegar8567@gamil.com

مفهوم مبارزه شیمیایی با آفت

مفهوم حفاظت از گیاهان در برابر آفات عبارت است از کاهش دادن جمعیت آفات در هر مرحله از رشد که تاثیر مستقیم در ایجاد خسارت در محصول دارند. (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴)

انواع کودهای شیمیایی بر اساس عناصر (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴)

انواع کودها شیمیایی بر اساس عناصر تشکیل دهنده	مواد تشکیل دهنده	میانگین میزان بحرانی درخاک و آب
ماکرو المنت(عناصر پر مصرف)	ازت –فسفر – کلسیم- منیزیم- پتاس	غلظت بالای ۲/۳۸ ppm
میکرو المنت(عناصرکم مصرف)	آهن – روی – منگنز – مس – بر	غلظت بالای ۱۱۹ ppm

میانگین میزان غلظت مجاز برای این عناصر (مقدار بالاتر از این غلظت موجب آلودگی شود.)

انواع کودهای شیمیایی (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴)

انواع کودهای شیمیایی	حد مجاز غظت قابل قبول در آب و خاک
کود فسفات (سیاه اسم عام)	۲/۳۸
کود اوره (سفیداسم عام)	۰/۰۰۴ تا ۰./۰۰۵
کود ازت	۲ تا ۱/۵
کود فسفر	۰/۱ تا ۰/۱۵
کود پتاسیم	۰/۷ تا ۲/۵
کود گوگرد	۰/۱۵ تا ۰/۲۵
کود کلسیم منیزیم	۰/۴ تا ۰/۸
کود منگنزو فسفات	۲۵ تا ۷۵

غظت مجاز کودهای شیمیایی (غلظت بالاتر از این حد موجب آلودگی می‌شود.)

انواع سم‌ها (احسان رخشانی زابلی ۱۳۸۴)

علف کش ها

قارچ کش ها

حشره کش ها

کنه کش ها

ادجوانت ها

تاریخچه سموم مختلف در کشاورزی

با توجه به رشد روز افزون جمعیت نیاز به تولیدات کشاورزی و مواد غذایی در جهان روز به روز بیشتر می شود. و این در حالی است که هر سال مقادیر زیادی از گیاهان زراعی و حاصل دسترنج کشاورزان زحمت کش در مزرعه و یا انبار مورد هجوم حشرات زیان آور عوامل بیماری زا و علف های هرز قرار می گیرند از این رو حفاظت گیاهان مورد کشت از گزند عوامل مخرب روز به روز اهمیت ویژه ای پیدا می کند (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳).

قدمت مبارزه شیمیایی

دوره اول : تا پیش ازکشف حشره کش ددت بود نسل اول آفت‌کش‌ها

- دوره دوم : از سال ۱۹۶۷ – ۱۹۹۳ نسل دوم آف کش‌ها
- دوره سوم از سال ۱۹۶۷ تا کنون نسل سوم آفت‌کش‌ها
- دوره چهارم :نسل چهارم آفت‌کش‌ها

طبقه بندی سموم (* اهمیت طبقه بندی بالاتر)

براساس نحوه ورود به بدن	بر اساس نحوه حرکت درگیاه	براساس طبقه بندی ساز مان بهداشت جهانی*
سموم گوارشی	سیستمیک	ارگانو کلره
تماسی	نیمه سیستمیک	ارگانو فسفره
تدخینی	-	کاربامات‌ها
-	-	پایروتروئیدها

آشنایی با سموم مصارف بهداشت

نام سم	توضیحات
ارگانو کلره	این دسته سموم بیشتر در بهداشت مصرف داشته ولی امروزه به دلیل خاصیت ابقایی بیش از حد در طبیعت و نیز قابلیت تجمعی در بافت‌های چربی جانوران کمتر از آن‌ها استفاده می‌شود. سردسته این سموم سم ددت بوده که به جرات می توان گفت نقش آن در زندگی بشر به اندازه پنی سیلین بوده و با استفاده از آن توانستند ناقلین بیماری مانند : طاعون، تیفوس، تب زرد، مالاریا، بیماری خواب و ... را کنترل کنند.
ارگانو فسفره	این سموم بیشتر در کشاورزی کاربرد داشته ولی امروزه با تغییر در فرمولاسیون برخی از این سموم مانند دیازینون و دورسبان و تبدیل آنها به سموم میکروکپسولی به نام دیاکاپ و امپایر ۲۰ تحولی در استفاده از این سموم در بهداشت ایجاد نموده اند.از این دسته از سموم می توان اکتیلیک ، دورسبان، مالاتیون، دیازینون و .. را نام برد که اصولا دارای سمیت بالا برای پستانداران بوده و بیشتر با غلظت ۱۰ برابر معمول در کشاورزی در بهداشت مصرف می شوند. به عبارت دیگر غلظت پیشنهادی در بهداشت ۱۰ برابر دوز پیشنهادی کارخانه جهت کنترل حشرات کشاورزی است. این سموم بیشتر با غلظت ۲/۵٪ یعنی ۲۵۰ سی سی در ۱۰ لیتر آب در بهداشت مصرف می شوند. از این دسته سموم بهتر است در مواقعیکه حشرات به سایر سموم مصرفی در بهداشت جواب نمی دهند استفاده نمود.
کاربامات‌ها	این دسته سموم نیز بیشتر در بهداشت مورد استفاده داشته ولی مهمترین ایرادی که برخی از این سموم دارند دیر اثر بودن تاثیر آنهاست از جمله این سموم می توان به کاربارل یا سوین و پروپوکسور یا بایگون اشاره کرد. از سم بایگون (مایع) بیشتر به صورت ۲/۵٪ برای مصارف بهداشتی استفاده شده و کارایی آن برای اکثر حشرات بسیار مناسب است. از سم سوین (پودری) بیشتر به صورت پودری و یا محلول در آب برای مبارزه با حشرات و سایر بندپایان خزندن و رونده مانند : رتیل ، عقرب ، مورچه ، ملخ و ... استفاده می‌شود .
پایروتروئیدها	امروزه بیشترین سموم مصرفی در بهداشت به دلیل کم خطر بودن آن برای انسان و سایر پستانداران از دسته سموم پایروتیروئیدی می‌باشد. از این دسته سموم می توان به سمومی مانند کوپکس، آیکون، پرمترین، سیپرمترین، دلتامترین که بیشترین مورد مصرف را در کشور ما دارند، نام برد. در حال حاضر از آیکون یا لمبهادوسیهالوترین و دلتامترین ۵٪ بیشتر در مبارزه با پشه ها بویژه ناقلین مالاریا و آغشته کردن پشه بندها و مبارزه با پشه خاکی ها استفاده می‌شود.

آلودگی خاک ناشی از کودهای معدنی

آلودگی خاک ناشی از به کار گیری کودها از طریق تغییر در خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و بالاخره بیولوژیکی خاک به وجود می‌آید. کودهای معدنی از سه طریق خصوصیات شیمیایی خاک را تحت تاثیر قرار داده و آلودگی آن را باعث می شوند و همان طور که می‌دانیم خاک بستری است برای حرکت آب درنیه آلودگی خاک آب هم آلوده می‌شود (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳).

۱) تغییر غلظت املاح

۲) تغییر pH

۳) ایجاد مسمومیت و کاهش در عناصر جزء می باشد.

۴) افزایش غلظت میزان فلزات سنگین در آب و خاک (ظفر زاده و پور مقدس ۱۳۹۵)

تحقیقات انجام شده نشان می دهد که استفاده از کود های شیمیایی در مزارع کشاورزی اباعث افزایش غلظت فلزات سنگین در مزارع کشاورزی و ایضا خاک آنها می شود. که این اثر منفی از نظر کاشناسی همان آلودگی خاک است . در تحقیق انجام شده توسط کریمیان و ملکوتیان در یک منطقه در ایران و پور مقدس و ظفر زاده در شهر اصفهان که روی بخشی از مزارع کشاورزی انجام شد نشان میدهد که استفاده از کود های شیمیایی ازته و فسفاته مصرفی در مزارع موجب افزایش سرب ، روی ، کادمیوم می شود. همان طور که می دانیم افزایش فلزات سنگین در خاک برای تمامی زیستمندان خطر دارد . موجب ازبین رفتن پوشش گیاهی منطقه و همچنین خطراتی برای انسان‌ها و حیوانات دارد (ملکوتی و همایی ۱۳۸۳).

۵) سفت شدن خاک می‌شود نام برد.

۶) تغییر زیاد در کیفت خاک که این تغییرات اکثرا منفی را آلودگی می‌گویند.

۷) جذب عناصر نچندان ضروری گیاه می‌شود.

۸) آلودگی آب‌های سطحی و آبهای مورد استفاده در کشاورزی

استفاده نامعقول و بیرویه از مواد شیمیایی از مهمترین علل آلودگی های منابع آب و آلودگیهای زیست محیطی است که سبب بروز مشکلات مانند انواع آلودگی زیستی، فرسایش خاک، مقاومت آفات به سموم، و گسترش کودهای شیمیایی گردیده است (هدایتی راد, علیرضا، ۱۳۹۶).

یکی از منابع عمده آلودگی آب‌های کشاورزی استفاده روزافزون از نهاده های کشاورزی از جمله کودهای شیمیایی و سموم دفع آفات است. براساس تحقیقت انجام شده توسط عبداله قوامی و همکاران درمنطقه دهگلا (شهرستان قروه استان کردستان) در محدوده مطالعاتی که بزرگترین دشت‌های حاصلخیز استان کردستان بوده و به لحاظ دارا بودن سفره آب زیرزمینی همواره مطرح و در طول چند دهه اخیر مهمترین منبع تامین آب کشاورزی، صنعتی و آشامیدنی شهری و روستایی بوده است. سموم کشاورزی (۴۵ تن مصرف شده در منطقه مورد مطالعه در سال) و (کودهای شیمیایی 20491 تن) با نفوذ در منابع آبهای زیرزمینی، زمینه آلودگی منابع آبی را فراهم نموده اند (قوامی عبداله و همکاران ۱۳۸۸).

خطرات افزایش غظت فلزات سنگین برای سلامت زیستمندان

غلظت سرب در خاک به صورت عادی در زمین کمتر از ۲۰ میلی گرم در هر کیلو گرم است. در صورت افزایش سرب از این مقدار باعث مسمومیت منجر به مرگ انسان ها و حیوانات و همچنین باعث کاهش میزان کلسیم در بدن که موجب آسیب های مغزی و استخوانی می‌شود.

غلظت کادمیم به طور عادی در خاک ۱ میلی گرم بر کیلو گرم است .در سال ۱۹۷۰ غلظت کادمیم در مزارع ژاپن به ۵۰ میلی گرم رسیده است. هرچه غلظت کادمیم بالاتر از ۱میلی گرم باشد باعث آلودگی خاک می شود. کادمیم جزء مواد سرطان زا است و وجود آن در خاک موجب سرطان زایی می‌شود.

غلظت روی روی فراوان ترین عنصر روی زمین است.به طور تقریبی مقدار ۰،۰۴ میلی گرم به ازای هر کیلو گرم و جود دارد. افزایش مقدار بیش از این موجب آلودگی خاک می شود. عواض استفاده بیش از حد روی سرفه های پی در پی –کم خونی- توهم- از کف دادن تناسب عضلانی و سرطان پروستات و را می توان نام برد (ظفر زاده و پور مقدس ۱۳۹۵).

آلودگی خاک ناشی از آفت کش‌ها و علف کش‌ها

مطالعه روی اثرات سوء نباتی نشان داده است که بعضی از آفت کش ها چون حشره کش های آلی کلره به دلیل پایداریشان در خاک نه تنها ممکن است محیط را برای نباتاتی که در تناوب زراعی وارد می شود نامطلوب سازند، بلکه ممکن است از طریق نقل و انتقال جذب در انسان چربی و بالاخره ورود به زنجیره غذایی موجبات آلودگی بخش های مختلف بیوسفر را فراهم سازند و حیات انسان و دیگر جاندارن را به مخاطره اندازد .پس مانده آفت کش های جستجو شده در خاک یا مربوط به ترکیبات شیمیایی معدنی پایدار چون آرسنیک، مس یا سرب بوده که تا قبل از جنگ جهانی دوم از آنها به عنوان حشره کش یا قارچ کش استفاده به عمل می آمده و یا مربوط هیدرو کربنهای کلره پایدار است که بعد از جنگ کشف و مورد استفاده قرار گرفته اند.

آفت کش‌ها از راه‌های مختلفی وارد خاک می‌شوند که عبارتند از:

۱- از طریق کاربرد مستقیم آن‌ها در خاک

۲- از طریق سمپاشی و برگشت مستقیم ذرات سموم معلق در هوا به زمین

۳- سموم جذب شده در سطح ذرات خاک معلقدر هوا و نشست آنها بر زمین

۴– بقایای نباتی که به خاک اضافه می‌شوند و سموم جذب شده به وسیله موجودات زنده خاک (غیر ذره بینی) می‌باشد. محققین بررسی مسائل آلودگی محیط بر این عقیده اند که پسمانده های حشره کش ها در آب باران و گردد و غبار موجود در هوا حاصل سمپاشی هوائی نباتات بوده ، که مقداری از آنها به خاک منتقل شده و بعد از طریق تبخیر و فرار از سطح خاک به صورت ترکیبات گازی وارد هوا می شود و نتیجتاً آب بارانی که به زمین می رسد حاوی مقادیری از این مواد خواهد بود.

عوامل موثر در پایداری حشره کش ها در خاک عبارتند از:

۱) طبیعت شیمیایی حشره کش‌ها

۲) نوع خاک ، حشره کش ها بسته به کیفیت ساختمانی خود به وسیله بخش های مختلف خاک جذب می شوند.به عنوان مثال، هپتاکلر و د.د.ت DDT به وسیله بخش رس ، دیازینون و ژارتیون به وسیله بخش شن وسیلت ع دی کلوفنتیون به وسیله هر دو بخش جذب و غیر فعال می‌گردند. این حشره کش ها تا حدودی به وسیله ماده آلی غیر فعال می‌شوند.

۳) میزان مواد آلی : هر چه مواد آلی خاک بیشتر باشد، پایداری حشره کش نیز افزایش خواهد یافت.

۴) میزان رس:میزان مواد کلوئیدی موجود در خاک می تواند روی پایداری حشره کش موثر باشد.

۵) اسیدیته خاک : غلظت یون هیدروژن می تواند تجزیه حشره کش ها را در خاک تحت تاثیر قرار دهد.

۶) یون‌های معدنی: اثر نوع و میزان کانی های خاک بر زمان پایداری حشره کش ها از طریق تاثیر در ساختمان و نوع خاک اعمال می‌گردد.

۷) درجه حرارت : حشره کش ها از طریق تجزیه شیمیایی و باکتریایی و به صورت گاز یا بخار از خاک خارج می شوندواین فرآیند تحت تاثیر درجه حرارت محیط قرار دارند.

۸) رطوبت خاک : رطوبت هوای خاک که مستقیماً در ارتباط با رطوبت خاک می باشد می تواند پایداری حشره کش ها را از سه طریق : الف) تاثیر در میزان جذب ، ب) تاثیر در میزان انتشار، ج) تاثیر در قابلیت حصول ، تحت تاثیر قرار دهد.

۹) پوشش نباتی : خاک های فاقد پوشش نباتی یا در حال آیش در مقایسه با خاک های زیر کشت بیشتر در معرض تابش خورشید ، ورزش باد و بالاخره ضربات مستقیم قطرات باران هستند.با توجه به نقش درجه حرارت ، رطوبت و دیگر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در میزان پایداری حشره کش ها به نظر می رسد که اثر سایه افکنی نباتات ممکن است تا حدود زیادی در درجه پایداری حشره کش ها تاثیر گذارد.

۱۰) شخم: حشره کش ها با عمل شخم به داخل خاک منتقل می شوند ولی آنهای که از طریق سمپاشی نبات و شستشوی برگی حاصل از بارندگی به خاک منتقل می شوند ممکن است برای مدتی طولانی در خاک باقی بمانند و هیچ‌گونه تغییری در آن‌ها به وجود نیایید. پایداری حشره کش‌ها در خاک تابع کیفیت شخم بوده و با آن تغییر می کند (حمید رضا رحمانی ۱۳۹۵) (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳).

در تیر ماه سال ۱۳۸۳ آزمایشاتی که در مرکز تحقیقات کشاورزی اسماعیل آباد قزوین انجام شده است ، نشان می‌دهد که باقیمانده دو سم دیازینون و پاراکوات و درغلظت های ۲/۸۷ و ۲/۱۳ میکروگرم بر لیتر در مزرعه تحت کشت ذرت پیداشده ولی خوشبختانه اثری از این سموم در آب‌های زیرزمینی منطقه مورد مطالعه یافت نگردیده است. دوام این سم در خاک و همچنین جذب آن توسط گیاه و تجمع در بافت های گیاه ، عوارض جبران ناپذیری را زیست محیط و همچنین سلامت مصرف کنندگان محصولات خارجی وارد خواهد نمود (شیرافروس، لیاقت، خان‌محمدی و بشیلده، ۱۳۸۵).

بر اساس مطالعه موردی انجام شده توسط حمید برقی و هکاران در سال ۱۳۹۶ برروستاهای شهرستان زرین دشت نتایج تحقیق نشان داد که بین اثرگذاری سموم شیمیایی و آلودگی‌های محیط زیست، براساس ضریب همبستگی پیرسون در سطح اطمینان ۹۹ درصد رابطهٔ مستقیم و معناداری وجود دارد. همچنین برپایهٔ نتایج معادلات ساختاری، سموم شیمیایی سبب آلودگی‌های زیست‌محیطی شده است. در این زمینه متغیر ترویج، بر استفادهٔ صحیح از سموم اثرگذار است و متخصصان کشاورزی تأثیر معناداری بر ریسک‌گریزی کشاورزان در استفاده از سموم شیمیایی دارند (برقی و همکاران، ۱۳۹۶).

راه‌های خروج پس مانده آفت کش‌ها از خاک

۱) فرار از خاک (بخار شدن)

۲) آبشوی و آبدویدگی

۳) تجزیه میکروبی

۴) گیاه پالایی و زیست پالایی از جدید ترین روش ها است (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳).

تاثیر حشره‌کش‌ها و سموم بر سلامت انسان

تماس مستقیم با سموم شیمیایی و حشره‌کش‌ها، موجب عوارض حاد و مزمن شده و در درازمدت فرد را به بیماری‌هایی مانند نارسایی کبد و کلیه، بیماری‌های قلبی و عروقی و مشکلات تنفسی مبتلا می‌کند .در صورت تماس مکرر با سموم و حشره‌کش‌ها، مواد مضر به تدریج در بدن تجمع یافته و عوارض جبران‌ناپذیر آن به مرور زمان ظاهر می‌شود. (دکتر حمید رضا رحمانی ۱۳۹۵) (بازار بزرگ کشاورزی ایران ۸۹/۱/۲۳).



تصویر۱

اسهال و استفراغ، افزایش ترشحات بینی و چشم، تعریق زیاد، افزایش ترشحات مجاری تنفسی و دل‌درد از جمله علایم ابتلا به مسمومیت‌های ناشی از تماس مستقیم با حشره‌کش است .زنان باردار، کودکان و افراد مسن بیشتر در معرض مسمومیت ناشی از تماس با حشره‌کش‌های شیمیایی قرار دارند و به این افراد توصیه می‌شود موقع استفاده از حشره‌کش محل را ترک کنند .همچنین حشره‌کش‌ها به سرعت در چربی روی سطح بدن حل و جذب می گردند و موجب ابتلا به بیماری‌های ی در فرد می‌شوند. استفاده از سموم و آفت کش ها بر روی زنان باردار و جنین تاثیرات جبران نا پذیری را دارد.

بحث

کشاورزی در حال امروزه یکی از اصلی ترین مولفه های برهم زدن تعادل زیست بوم ها و کاهنده توان زیست پالایی است و در بهترین حالت کشت و صنعت از صد درصد سموم مورد استفاده در کشاورزی ۲۵ درصد آن صرف کشتن آفات و علف های هرز می شود و بقیه آن ار طرق مختلف وارد محیط

زیست شده و باعث آلودگی می شود. هر ساله ۳میلیون نفر در جهان در با سموم مختلف ، مسموم می شوند که ۲۰۰ هزار نفر آنها جان خود را از دست می دهند.

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالب گفته شده استفاده بی رویه از کود ها و سموم شیمیایی نه تنها باعث آلوده شدن آب و خاک بلکه باعث آلوده شدن یک اکوسیستم می گردد. زیرا تمام اکوسیستم مانند یک زنجیره به هم متصل است درنتیجه آلوده شدن یک جزء از این زنجیره می توانند تمام این زنجیره را آلوده کنند. همان طور که گفته شد خاک بستری است برای آب در نتیجه هر چیزی که خاک را آلوده کند موجب آلوده شدن آب هم می شود. نفوذ کود ها و سموم شیمیایی چه در آب های زیر زمینی چه در سطحی باعث سمی بودن آب می شود به طوری که استفاده از این آب آلود برای تمامی موجودات خطر ناک و آنها را به مرگ تهدید می کند. استفاده بی رویه از سموم و کود های شیمیایی ضمن از بین بردن خاک یک منطقه سلامت غذایی راهم به خطر می اندازند.

پیشنهادات

1- استفاده از کودهای زیستی یا ورمی کمپوست به ای استفاده از کودهای شیمیایی.

2- تشویق کشاورزان برای انجام کشاورزی اورگانیک و در اختیار قرار دادن وام‌ها تشویقی و کم بهره از سوی دولت برای کشاورزان اورگانیک کار.

3- آموزش و آگاه‌سازی عمومی مردم و کشاورزان از مضرات استفاده از سموم و کودهای شیمیایی و فواید کودهای زیستی و کشاورزی اورگانیک.

4- برگذاری نمایشگاه های محصولات اورگانیک در شهر ها و استان‌ها به‌صورت هر ساله وتشویق کشاورزان برتر در این کار برای ترغیب دیگر کشاورزان.

5- ایجاد قوانین سفت و سخت از سوی مسئولان ذی ربط برای کنترل استفاده از سموم شیمیایی و حذف تدریجی آن‌ها.

6- استفاده از فرایند ها نوین زیست پالایی و اصلاح خاک های آلوده به این طرق.

7- استفاده از روش اسپکتومتری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) که می تواد طیف وسیعی از آفت کش‌ها را تجزیه کند.

8- توجیه کشاورزان برای ایجاد تنوع زراعی در مزرعه و انجام آیش در مزارع زیر کشت.

منابع

تابنده، ل.ی. ۱۳۹۴. معرفی روش های اصلاح خاک های آلوده . انتشارات وزارت جهاد و کشاورزی ، نشریه فنی شماره ۱۶.

پورمقدس، ح،س،،ع،ل، ظفر زاده. زمستان ۱۳۹۵. تاریخ پذیرش ۹۵/۱۲/۱۸، مجله مهندسی بهداشت محیط سال چهارم شماره۲.

ملکوتی، م. ج. و . م. همایی. ۱۳۸۳ . حاصل خیزی خاک های مناطق خشک و نیمه خشک مشکلات و راه حل ها . چاپ دوم . انتشارات دانشگاه تربیت مدرس تهران.

رحمانی . ح .ر. ۱۳۹۵ . دست نوشته سموم و محیط زیست. عضو هیئت علمی مرکزتحقیقات آب و خاک کشور

مجله. بازار بزرگ کشاورزی ایران .تاریخ انتشار ۱۳۸۹/۱/۲۳.

Copyright © 2009-2016 - All rights reserved. Iranians great agricultural market

رخشانی زابلی .احسان . ۱۳۸۴/۶/۱۷. اصول سم شناسی کشاورزی (آفت کش ها) . انتشارات فرهنگ جامع

شیر افروس. علی؛عبدالمجید لیاقت ; محمدرضاخانمحمدی و حمید بشلیده ، ۱۳۸۵ بررسی آلوده شدن خاک و آب در اثر مصرف آفت کشهای شیمیایی کشاورزی با دستگاه FTIR (مطالع موردی منطقه اسماعیل آباد در غرب دشت قزوین)، اولین همایش ملی مدیریت شبکه های آبیاری زهکشی، اهوا دانشگاه چمران.

هدایتی راد، علیرضا، ۱۳۹۴، اثرات سموم و کودهای شیمیایی بر محیط زیست و آلوده شدن آب ها، اولین کنگره علمی پژوهشی توسعه و ترویج علوم کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست ایران، تهران، انجمن توسعه و ترویج علوم و فنون بنیادین

قوامی عبداله ، رضایی رضا،عاملی آریان ، محمدی راد ناصر. ۱۳۸۸ . بررسی آلودگی ناشی از مصرف سموم و کودهای شیمیایی در آبهای زیرزمینی دشت های قروه و دهگلان کردستان در سال ۱۳۸۷،همایش ملی انسان، محیط زیست و توسعه پایدار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان.

برقی حمید، آسیه حسینی نژاد ، محسن شایان ، ارزیابی آثار سموم شیمیایی کشاورزی بر محیط زیست روستا(مطالعه موردی: روستا ها شهرستان زرین شت)، پژوهشی کاربردی، پاییز ۱۳۹۶ نشریه مخاطرات محیطی (دانش مخاطرات سابق) دانشگاه تهران ، دوره۴ – شماره۳ – صفحه ۲۶۲ تا ۲۴۷.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Piece Toxinx and Chemical fertilizers on The Soil and The Health of the Biologists

Barzegar ,SMM.*[1]

[1] Student Master of Science (MSc). in Civil and Environmental Sciences. Islamic Azad University. Tehran West Branch

Abstract

Soil is one of the main components of life and the main bedding of plants and the movement of water. Soil contamination with toxic substances directly affects the human food chain. The purpose of this study was to identify the effects of chemical pesticides and impurities on the soil and its impact on the food cycle and human life. In this research, various types of pesticides and chemical fertilizers have been identified and their impact on the health of humans and other biologists has been identified. While passing to the history of toxins and their emergence as well as the history of the use of poisons is mentioned. The end result of the toxin research also contaminates the soil, and entering them into the food chain, in addition to food poisoning, causes the death of the biologists. In the end, there are about six strategies for not using fertilizers and pesticides, as well as for soil contaminated with fertilizers and poisons.

Keywords: Chemical Toxinx - Fertilizer -so

* Corresponding author, Email: barzegar8567@gamil.com

محور مقاله: شیمی خاک

حذف سولفات از آب با استفاده از نانو ذره ZnO

فاطمه میرزائی پیهانی[۱*]، شهریار مهدوی[۲]، امیر حسین سیاح زاده[۳]، هدا کریمی[۴]

[۱*]دانشجوی کارشناسی ارشد منابع آب، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۲]دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۳]استادیار گروه عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر

[۴]هدا کریمی، دانشجوی دکترای محیط زیست- آلودگی، گروه علوم محیطی، پژوهشکده انگور و کشمش، دانشگاه ملایر

چکیده

مشکلات ناشی از سولفات در منابع آب آشامیدنی شامل تشکیل رسوب سخت سولفات کلسیم در لوله ها و دهیدراتاسیون بخصوص در کودکان است. باتوجه به محدودیت منابع آبی استفاده بهینه از این منابع و جلوگیری از آلودگی آن، اهمیت ویژه ای دارد. در این تحقیق برای حذف سولفات از محلول های آبی از نانو ذرهZnO استفاده شد. اثرات pH ، غلظت، زمان و دما بر روی حذف سولفات از آب مورد بررسی قرار گرفت و سپس ایزوترم های جذب را که بر اساس موارد بهینه به دست آمده بود بررسی شد. بیشترین میزان حذف سولفات (با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتر) در نانو ذره ZnO در pH=2، در غلظت ۴میلی گرم در لیتر ZnO، دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و در زمان تعادل ۱۰ دقیقه به ترتیب برابر با ۲۸/۲۴،۰/۷ ، ۲۹/۷ و ۲۵/۰ درصد بدست آمد. داده ها به معادله ایزوترمی فروندلیچ (R2=۰/۸۵۹) برای اکسید روی برازش بهتری پیدا کرد. هدف کلی این پژوهش بررسی نقش نانو ذره ZnO برحذف سولفات از آب است.

کلمات کلیدی: محلول‌های آبی، آلودگی منابع آبی، اثرات غلظت و دما

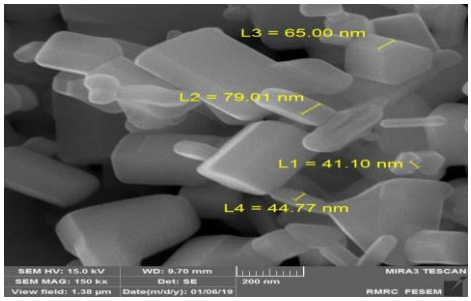
مقدمه

این باور که نانو تکنولوژی عصر دیگری از علوم می‌باشد و تلفیقی از مهندسی، زیست شناسی و شیمی است را عموم دانشمندان پذیرفته‌اند (Josowicz and Hatchett، 2008). با توجه به طرح ملی فناوری نانوی ایالت متحده، یک ماده می تواند به عنوان یک نانو مواد یا نانو ذرات قرار گیرد اگر اندازه آن در دو یا چند بعد در دامنه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. انواعی از مواد را می توان به نام نانو ذره شناخت مانند: نانو رس، زئولیت های نانو بلوری، اکسیدها، نانو و ذرات تک آنزیمی. افزایش میزان یون ها و فلزات سنگین در منابع آب باعث بروز مشکلات جدی بر سلامت انسان و اکوسیستم های طبیعی شده است زیرا این ترکیبات بسیار پایدار بوده و قابلیت تجمع در بدن موجودات زنده را دارند. بالا بودن میزان سولفات باعث بیماری هایی چون اختلالات گوارشی از قبیل حالت تهوع، استفراغ و اسیدوز متابولیک می شود. سولفات از آلاینده های شاخص مناطق با اتمسفر های آلوده هستند که در اثر ترکیب شدن با یون های هیدروژن، محلول های اسید سولفوریک را تشکیل می دهند. این محلول ها از عوامل مهم در انحلال و زوال پذیری سنگ های ساختمان هستند. حداکثر مطلوب مقدار سولفات تعیین شده در آب آشامیدنی توسط اداره استاندارد بر حسب So4، ۰/۲۵میلی گرم بر لیترتعیین شده است(Salman, 2009). امروزه روی سیستم‌های جدید تصفیه آب از قبیل واحدهای تصفیه در نقطه مصرف تأکید است. سولفات به دلیل حلالیت زیاد و پایداری نسبی در آب به آسانی قابل حذف نمی باشد. فنآوری های تصفیه آب آشامیدنی آلوده به سولفات شامل روش های تبادل یونی، غشایی (اسمز معکوس به عنوان بهترین روش)، ترسیب شیمیایی، جذب سطحی، زدایش، روش های بیولوژیکی با استفاده از باکتری های احیا کننده سولفات، الکترودیالیز و تقطیر می‌باشد (Ilhan، 2008). بنابراین این مطالعه با هدف روش مناسب جهت کنترل و حذف سولفات از آب با تاکید بر نانو تکنولوژی طراحی شد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه برای ساختن محلول سولفات از نمک سولفات پتاسیم (شرکت مرک آلمان) استفاده شد. آنالیز سولفات به روش رسوب سنجی و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۸۰ نانومتر انجام گرفت (sayfijamadi، 2012) نانو اکسید روی از شرکت اسپانیایی تکنان (Tecnan) تهیه شد. آزمایشات بهینه سازی که شامل چهار بخش (اثر غلظت، اثر دما، اثر pH واثر زمان) است انجام شدو نمونه ها با سه تکرار در آزمایشگاه مورد آنالیز قرار گرفت. در این پژوهش از نرم افزار SAS و جدول تجزیه واریانس داده هاو مقایسه میانگین با استفاده از دانکن استفاده گردید.شکل (۱) نانو ذره ZnO را نشان می دهد.

*fatememirzaei1234@gmail.com



شکل۱) نانو ذره ZnO خالص

۱- بررسی اثر غلظت نانوذره بر میزان جذب:

مقادیر مشخصی از نانو ذره شامل ۱تا ۵ گرم بر لیتر وزن شد و از محلول ۲۰ میلی گرم در لیتر سولفات با پهاش اصلی محلول به آب اضافه شد و بعد از ۱۸۰ دقیقه در تعادل بودن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد شیک، و بعد از زمان طی شده سه دقیقه سانترفیوژ، و با فیلتر۰/۴۵ میکرومتر صاف و برای قرائت با دستگاه آماده گردید. و سپس غلظت سولفات موجود در آن اندازه گیری و مقدار بهینه جاذب مشخص شد.

۲- بررسی اثر pH بر میزان جذب:

به منظور بررسی اثر pH در حذف سولفات در مقادیر ۷،۶،۵،۴،۳،۲و ۸ توسط NaOH (۰/۲۵ نرمال) و HCL (یک نرمال) تنظیم شد. محلول نهایی به اندازه ۱۲/۵ سی سی به ۲ گرم بر لیتر (معادل ۰/۰۲۵ گرم) جاذب اضافه گردید و مانند مراحل قبلی شیک، سانترفیوژ، صاف شد.

۳- بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب:

برای بررسی اثر زمان بر حذف سولفات بازه زمانی ۱۰،۲۰،۳۰،۴۰،۵۰،۶۰،۹۰،۱۲۰،۱۸۰و ۱۴۴۰ دقیقه انجام شد و ۱۲/۵ سی سی از محلول سولفات پتاسیم ۲۰ میلی گرم بر لیتر را بر روی ۲ گرم بر لیتر (معادل ۰/۰۲۵ گرم) جاذب ریخته شد و در بازه‌های زمانی بالا شیک و سپس عصاره گیری شد.

۴- بررسی اثر دما برمیزان جذب:

مقدار ۰/۰۲۵ گرم از نانو ذره وزن شد ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول ۲۰ میلی گرم درلیتر سولفات با pH اصلی محلول به آن اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دماهای ۱۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد (۱۵،۴۰،۳۵،۳۰،۲۵،۲۰) در تعادل قرار گرفت و غلظت سولفات تعادلی اندازه گیری شد.

۵- بررسی ایزوترم جذب سولفات:

بعد از انجام آزمایش های بهینه سازی جذب بر اساس غلظت جاذب بهینه، pH بهینه، دما و زمان بهینه، مقدار ۰/۰۲۵ گرم در لیتر اکسید روی وزن شد و در pH ۵ و در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و زمان تعادل ۱۰ دقیقه در غلظتهای۰، ۵، ۰۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر انجام شد. در غلظت محلول تعادلی سولفات باقیمانده اندازه گیری شد و مقدار جذب محاسبه گردید.

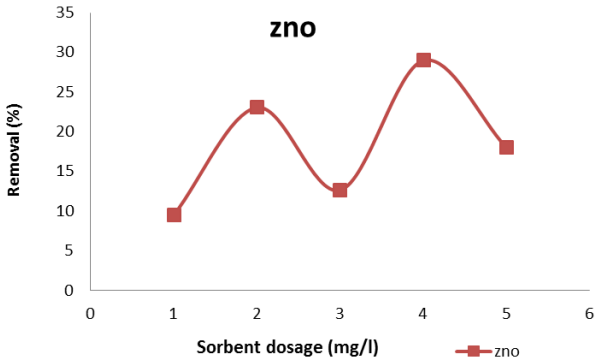
نتایج و بحث

اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات

شکل ۲ اثر غلظت جاذب بر حذف سولفات از آب نمایش داده شده است. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در غلظت ۴ میلی گرم در لیتر برابر با ۲۸ درصد بود. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در بازه ۱ تا ۵ میلی گرم بر لیتر جاذب با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر سولفات نشان میدهد نانو ذره ZnO روند منظمی نداشته و در غلظت ۳ میلی گرم در لیتر افت درصد جذب داشته است. نتایج اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب سولفات به وسیله نانو ذره آهن، اکسید گرافن و نانو کمپوزیت آهن و کربن فعال نشان داد که در مقدار یکسان از هر دو کامپوزیت، ظرفیت جذب سولفات توسط کامپوزیت بر پایه گرافن بیشتر از کامپوزیت بر پایه کربن فعال است. پس میتوان نتیجه گرفت که کامپوزیت نانو ذرات آهن بر پایه گرافن از نظر سرعت جذب و نیز میزان جذب عملکرد بهتری نسبت به کربن فعال دارد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

نتایج اثر میزان جاذب بر حذف نیترات در جرم های مختلف نانوذرات نی اصلاح شده از ۰/۱ تا ۱ گرم نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم راندمان حذف از ۵۴ به ۶۸ درصد افزایش پیدا کرد که به علت افزایش سطح ویژه و مکان های جذب می باشد. اما با افزایش میزان جاذب از ۰/۳ گرم تا ۱ گرم به دلیل چسبیدن نانو ذرات به یکدیگر افزایش جرم جاذب تأثیری عکس بر حذف داشته در نتیجه راندمان جذب

کاهش یافته است (Tehraniو همکاران، ۲۰۱۱؛ Farasati و همکاران، ۱۳۹۰). نتایج مقایسه میانگین نشان داد که بیشترین جذب سولفات در غلظت ۱ گرم بر لیتر و کمترین جذب در غلظت ۴ گرم بر لیتر بود.

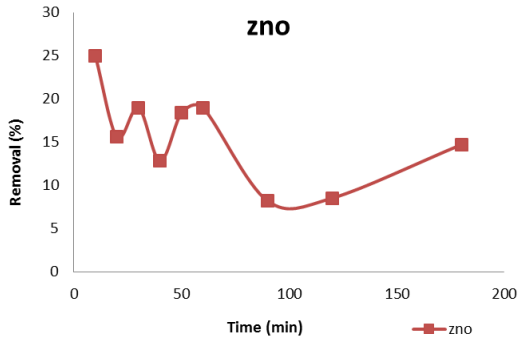


شکل ۲) اثر غلظت جاذب بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

اثر زمان بر حذف سولفات و پارامترهای سینتیک

شکل ۳ اثر زمان را بر حذف سولفات از آب نشان داده است. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در بازه‌ی زمانی ۱۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه اندازه گیری شد. همچنین با افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون ها با سطح جاذب، مقدار جذب افزایش یافت، بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در زمان ۱۰ دقیقه برابر با ۲۵ درصد بود و بعد از آن شدت جذب به تدریج کاهش یافت.

نتایج حاصل از آزمایش جذب سولفات بر روی نانو ذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال، سرعت جذب سولفات بر روی کامپوزیت ساخته شده بر پایه اکسید گرافن بیشتر است. اما برای هردوجاذب در زمان های ابتدایی که سایت های خالی بیشتری در جاذب وجود دارد، سرعت جذب بالاتر است. اما با گذشت زمان از سرعت جذب کاسته شده و در زمان های انتهایی فرایند جذب و دفه با هم برابر شده و سیستم به تعادل می رسد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).



شکل ۳) اثر زمان بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

با توجه به جدول ۱ ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم R^2=۰/۸۱۳ برای نانو ذره اکسید روی بدست آمد. نتایج این تحقیق با مطالعه پژوهشی که پیرامون جذب سولفات بر روی نانو ذره آهن و اکسید گرافن انجام شده است مطابقت دارد (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

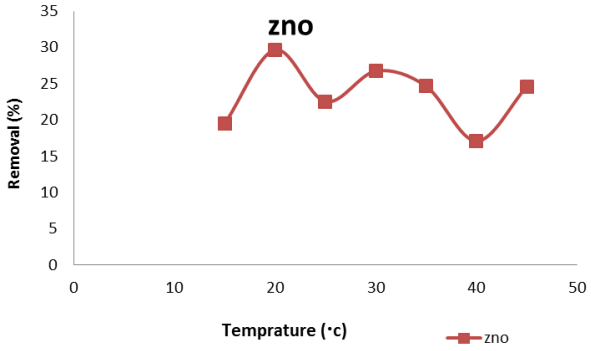
جدول ۱ضرایب معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم

جاذب	qe (mg/g)	K_2 (g.ml-1.min-1)	R2
اکسید روی	۱/۱۴	-۰/۲۲۶	۰/۸۱۳

در بررسی حذف سولفات از محلول آبی با استفاده از نانو ذره آهن و کربن فعال و تعیین شرایط بهینه نشان دادند که داده های زمان بر معادله سینتیکی درجه دوم برازش بهتری دارند R^2= 0/96 (بیرونی و همکاران، ۱۳۹۴).

اثر دما بر حذف سولفات و محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جذب

شکل ۴ اثر دما را بر حذف سولفات از آب نشان می دهد. جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی در محدوده دما ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد برابر با ۲۹/۶۷ درصد بود.



شکل ۴ اثر دما بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذره اکسید روی

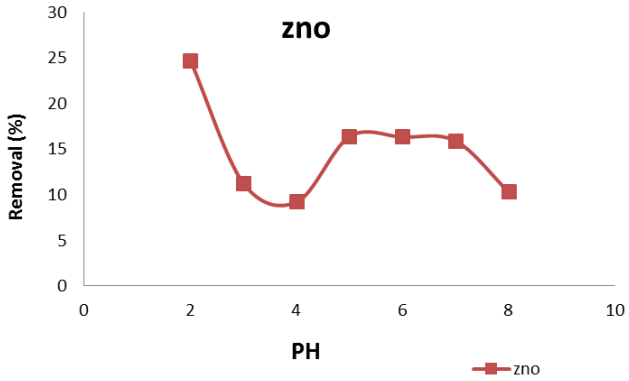
با توجه به جدول۲ برای نانو ذره اکسید روی نتیجه می شود که انرژی آزاد گیبس مقداری منفی است و این دلالت بر این موضوع دارد که واکنش خودبخودی می باشد، آنتالپی نیز منفی است که بیانگر این است که واکنش گرمازا بوده و آنتروپی با علامت منفی نشان از افزایش بی نظمی است (Fonsecaو همکاران، ۲۰۰۱).

جدول ۲ضرایب ترمودینامیکی جذب سولفات بر روی نانو ذرات اکسید روی

دما (درجه سانتی‌گراد)	Ln K_d	ΔG0(J.mol^{-1})	ΔH ^{0} (KJ.mol^{-1})	ΔS0(J.mol^{-1}.K $^{-1}$)
۱۵	۲/۴۹۵	-۵۹۷/۰		
۲۰	۳/۰۴۹	-۷۴۲۷/۹		
۲۵	۲/۶۷	-۶۶۳۵/۲		
۳۰	۲/۹۰	-۷۳۱۷/۳		
۳۵	۲/۷۹	-۷۱۵۶/۳	-۲/۴۴۳	-۱۴/۵۵
۴۰	۲/۳۳	-۶۰۷۲/۳		
۴۵	۲/۷۹	-۷۳۸۵/۱		

۴-۳-۴ اثر pH بر نانو ذرات و اکسید روی

pH یکی از فاکتورهای مهمی می باشد که بر خصوصیات سطحی و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر گذار است. شکل ۵ اثر pH در حذف سولفات از آب نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف سولفات برای نانو ذره اکسید روی در pH=2 برابر با ۲۴/۷ درصد اندازه گیری شد.



شکل ۵ اثر pH بر میزان حذف سولفات توسط نانو ذرات اکسید روی

pH محلول در دستیابی به حداکثر میزان حذف بسیار موثر است. علت افزایش میزان حذف در pH پایین را می توان با افزایش یون H^+ در محیط و کاهش یون OH^- و افزایش میزان یون های مثبت بر روی سطح جاذب می باشد که باعث کارائی جذب در pH پایین می شود چرا که در pH پایین سطح جاذب دارای بار مثبت می شود (Jonesو همکاران، ۲۰۰۳). پس کاهش pH محلول منجر به افزایش پروتون قابل دسترس می شود که این امر علت افزایش بار مثبت در سطح زئولیت و در نتیجه افزایش جذب سولفات به وسیله زئولیت در محیط اسیدی است (Ozturk و همکاران، ۲۰۰۴). در محیط‌های بازی به دلیل افزایش دانسیته بار منفی نزدیک به سطح زئولیت، دفع الکترواستاتیکی افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب کاهش می یابد (Bahatnagar و همکاران، ۲۰۱۰).

نتیجه گیری

می‌توان نتیجه گرفت که نانو مواد دارای چندین ویژگی فیزیکوشیمیایی کلیدی هستند که آنها را بویژه به عنوان فیلتر های جداکننده برای تصفیه آب جذاب می سازد. تصور بر این است که هر چه پیشرفت های بیشتریدرتولید نانو مواد مقرون به صرفه تر و سازگارتر با محیط زیست حاصل شود،از این نانو مواد می توان به عنوان اجزاء کلیدی سیستم های تصفیه آب صنعتی و عمومی استفاده نمود. میزان حذف سولفات در نانو ذره ZnO در pH=2، در غلظت برابر با ۴میلی گرم در لیتر جاذب، دمای ۳۰ درجه سانتی گراد و در زمان تعادل ۱۰ دقیقه بیشترین مقدار و به ترتیب برابر با۲۴/۷، ۲۸ ، ۲۹/۷ و ۲۵/۰ درصد بدست آمد.داده ها برای معادله فروندلیچ (R^2= 0/859) برای اکسید روی برازش بهتری پیدا کرد.حداکثر ظرفیت جذب در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر سولفات ۳/۴ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

منابع

بیرونی، ر.،میرزایی، م. (۱۳۹۴). جذب سطحی سولفات برروی نانو ذرات آهن بر بستر اکسید گرافن و کربن فعال. پژوهشی آب و فاضلاب.

Bahatnagar, A., Kumar, E. and Sillanpaa, M. (2010). “Nitrate removal from water by nano-alumina”. Chemical Engineering, 163:317-323.

Farasati, M., Nasab, S. B., Moazed, H., Haghighifard, N. J., Koupai, J. A., &Seyedian, M. (2011). nitrate removal from contaminated waters by using anion exchanger Phragmitesaustralis nanoparticles. Water and wastewater, 1, 34-42.

Fonseca MG, Airoldi C. Thermodynamics Data of Interaction of Copper Nitrate with Native and Modified Chrysotile Fibers in Aqueous Solution. JColloid Interface Sci 2001; 240(1): 229-36.

Hatchett, D. W., &Josowicz, M. (2008). Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. Chemical reviews, 108(2), 746-769.

Ismailis, A., and Nezamzadeh, A.R. (2013). “The use of zeolites in the amount of pollutants in order to protect the environment anionic sea.”9th International Conference on Coasts, Ports and Marine Structures, Tehran, Iran. (In Persian).

Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., TalhaGonullu, M., (2008), “Treatment of leachate by electrocoagulationusing aluminum and iron electrodes”, Journal of Hazardous Materials, 154, pp 381–389.

Jones Jr, J. B. (2001). Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis: CRC press.

Öztürk, N., &Bektaş, T. E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. Journal of Hazardous materials, 112(1), 155-162.

Salman, M. S. (2009). "Removal of sulfate from wastewater by activated carbon." Al-Khwarizmi Engineering Journal, 5(3), 72-76.

Sayfijamadi, A. (2012). Introduction to Spectiohotometr. University of Tehran, Agricultural and Natural Resources. (In persian).

Tehrani-Bagha, A.R., Nikkar, H., Mahmoodi, N.M., Markazi, M., and Menger, F.M. (2011). "The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies." J. of Desalination, 266, 274-280.

Removal of sulfate from water using ZnO nanoparticles.

Mahdavi, S[1], Mirzaei[*2], F, Sayahzadeh, A.H.[3,] Karimi, H.[4]

[1] Associate Prof of Soil Science,Department of Soil Science, Faculty of Agriculture,MalayerUniversity,Malayer, Iran

[2] M. Sc. Student of water resources,Department of Soil Science, Faculty of Agriculture,MalayerUniversity,Malayer, Iran

[3] Assistant Prof., Department of civil engineering, Faculty of Civil and Architecture, MalayerUniversity,Malayer, Iran

[4]PhD student in environmental science and engineering,Department of Environmental Science,Institute of Grapes and Raisins, MalayerUniversity,Malayer, Iran

Abstract

Problems due sulfate in drinking water resources, including formation of calcium sulfate hard sediment in pipes and dehydration, especially in children.Due to the limitation of water resources, the optimal use of these resources and the prevention of pollution is very important.In this research, ZnO nanoparticles were used to remove sulfate from aqueous solutions. The effects of pH, concentration of sorbent, time and temperature on the removal of sulfate from water were investigated and then the adsorption isotherms were determined based on optimal results. The highest amount of sulfate removal for zinc oxide, at pH =2 at a concentration of 4mg. L^{-1} ZnO, at 30° C, and at a time of10 minutes, was obtained 24.7, 28.0, 29.7and25.0 % respectively.The data showed the Freundlich isotherm equation (R^2 = 0.859) find the better fitted. The general objective of this research is to investigate the role of ZnO nanoparticles in sulfate removal from water.

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی پتانسیل تولید جاذب آلی ازگیاه نی (phragmites australis) دریاچه زریوار شهرستان مریوان

شنو کریمی[۱*]، زهرا کلاه‌چی[۲]، محبوبه ضرابی[۳]، صفورا ناهیدان[۲]

[۱] فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه وعلی سینا همدان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۳] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

[۴] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

چکیده

زریوار یکی از دریاچه‌های آب شیرین ایران است که به لحاظ داشتن شرایط اختصاصی از جمله نوع منابع تأمین کننده آب و داشتن فون و فلور ویژه جزء تالاب‌های کم نظیر به شمار می‌رود. نی (*phragmites australis*) گونه‌ای همه جا زی با پراکنش وسیع بوده و رشد بیش از حد این گونه آبزی در دریاچه زریوار به معضلی تبدیل شده است. هدف از این مطالعه ارائه راهکاری برای برداشت گیاه نی از دریاچه زریوار بدون آسیب‌رسانی به محیط زیست دریاچه و محیط پیرامونی آن و بررسی پتانسیل استفاده از این گیاه به عنوان جاذب آلی در جهت حذف فسفر آب دریاچه بود. اثر پارامترهای مختلف پی اچ (۸-۵)، زمان (۱۴۴۰-۵ دقیقه)، غلظت اولیه و وزن موثر بر جذب فسفر برای تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. پی اچ برابر ۸، زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و وزن ۳ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه جذب معرفی شدند. همچنین گیاه نی توسط کلرید کلسیم اصلاح شد. جذب فسفر توسط گیاه نی قبل و بعد از اصلاح ۸۲٪ بدست آمد. گروه های عاملی غالب در نی (C-H) و (C=O) تشخیص داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز سطح گیاه نی را بعد از اصلاح ناهموارتر و با منافذ وسیع‌تر نشان دادند، با این وجود اصلاح گیاه نی تاثیری بر مقدار جذب فسفر نداشت و گیاه نی بدون اصلاح توسط کلرید کلسیم می تواند جاذب خوبی برای حذف فسفر باشد.

کلمات کلیدی: دریاچه زریوار، Phragmites australis، جاذب، FTIR، SEM

مقدمه

زریوار یکی از دریاچه‌های آب شیرین ایران است که به لحاظ داشتن شرایط اختصاصی از جمله نوع منابع تأمین کننده آب و داشتن فون و فلور ویژه جزء تالاب‌های کم نظیر به شمار می‌رود (قادری و غفوری، ۱۳۸۵). دریاچه زریوار در سه کیلومتری شمال غربی مریوان و در ارتفاع ۱۲۹۰ متری از سطح دریا قرار دارد. دریاچه زریوار در "۳۱ '۳۰ ۳۵ و "۰۶ '۳۷ ۳۵ عرض شمالی و "۵۲ '۰۳ ۴۶ و"۴۷ '۱۰ ۴۶ طول شرقی واقع شده است و از زیباترین جاذبه‌های گردشگری استان کردستان به شمار می‌آید (ابراهیم پور، ۱۳۹۱). یکی از معضلات این دریاچه رشد و گسترش بیش از حد گیاه نی می‌باشد که به عنوان یک آلاینده دریاچه را تهدید می‌کند. گیاه نی، (Phragmites australis) متعلق به خانواده پواسه و تنها گونه‌ی جنس phragmites می‌باشد. گیاهی علفی چند ساله، نیمه آبزی، با ارتفاع ۱/۵ تا ۴ متر و برگ‌های نوک تیز با طول ۲۰ تا ۵۰ سانتی‌متر و عرض ۳ سانتی-متر می‌باشد. همچنین ریشه‌های گیاه نی می‌تواند شش تا ده متر به طور افقی گسترش یافته تا ریشه‌ها را به غده‌ها برساند (Bonanno and Giudice 2010).

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی یک معضل بزرگ در تمام دنیاست. حد مجاز غلظت فسفر در آب ها ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (Ismail, 2012). حد بحرانی غلظت فسفر جهت ایجاد پدیده یوتریفیکاسیون در دریاچه‌ها ۰/۰۵ پی‌پی‌ام و در آب‌های جاری ۰/۱ پی‌پی‌ام می‌باشد (Grobbelaar and House 1995) سطوح بالای این عنصر شیمیایی در آب‌های سطحی که توسط باران و فاضلاب‌های صنعتی و خانگی ایجاد می-شود، تعادل این ماده مغذی را بر هم می زند، منجر به رشد ناگهانی جلبک‌های دریایی و گیاهان آبزی و پس از آن بروز پدیده غنی شدن می‌شود (Nguyen و همکاران ۲۰۱۲). از طرفی آبشویی فسفر از طریق خاک به آب‌های زیرزمینی، کیفیت آب آشامیدنی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و منجر به خطرات جدی برای سلامتی انسان و حیوانات می‌شود (Ravindra و همکاران ۲۰۱۵). تاکنون راهکارهای مختلفی برای رفع یا کاهش این آلودگی‌ها در سیستم‌های کشاورزی، صنعتی و یا شهری به‌کار گرفته شده‌اند. یکی از این روش‌ها فرآیند جذب برای حذف این آلاینده‌ها توسط جاذب‌های مختلف

* ایمیل نویسنده مسئول: shno.karimi71@gmail.com

می‌باشد. استفاده از جاذب‌های زیستی و یا به عبارتی زیتوده‌های آلی برای جذب این آلاینده‌ها، راه کار جدیدی در این زمینه می‌باشد (عرفان‌منش و افیونی، ۱۳۸۸).

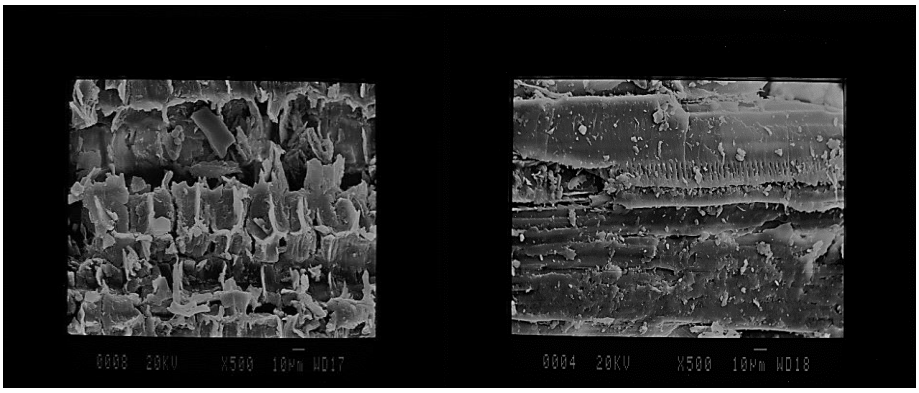
در این میان کاربرد محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی به دلیل فراوانی، هزینه پایین، تولید آسان و طبیعی بودن نسبت به سایر روش‌ها کارآمد و مقرون به صرفه می‌باشد (Nguyen و همکاران ۲۰۱۳). مواد لیگنوسلولزی ظرفیت بالایی را به عنوان جاذب آلاینده‌ها نشان می‌دهند و توسط فرایند اصلاح شیمیایی، ظرفیت جذب مواد لیگنوسلولزی قابل افزایش می‌باشد (Basso و همکاران ۲۰۰۲). به طور کلی جاذب‌های لیگنوسلولزی به منظور افزایش ظرفیت آن ها به روش‌های مختلفی اصلاح می‌شوند. زیرا پیوند یون های فلزی از طریق گروه‌های عاملی شیمیایی مانند آمین، کربوکسیل و فنول صورت می‌گیرد (Demirbas, 2008). اصلاح سطحی، تکنیک جدیدی است که در آن ظرفیت مواد جاذب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد و شامل فعال‌سازی گروه‌های عاملی سطحی می‌باشد. گروه‌های عاملی توسعه یافته بعد از اصلاح، مکان‌های جدیدی را برای جذب مواد از محلول‌های آبی فراهم می‌کند (Corma و همکاران ۱۹۷۸). با این حال، فعال‌سازی و تغییر سطح جاذب‌ها باعث افزایش هزینه‌های جاذب می‌شود و به همین دلیل یک تجزیه و تحلیل هزینه-سود لازم است. به همین دلیل می‌توان برای جبران ظرفیت جذب پایین به جای اصلاح در صورت در دسترس بودن جاذب از حجم بیشتری استفاده کرد و ظرفیت جذب را بالا برد (Loganathan و همکاران ۲۰۱۴).

مواد و روش‌ها

قسمت هوایی گیاه نی از نیزار موجود دردریاچه زریوار در شهرستان مریوان برداشت شد. نمونه ها هواخشک، آسیاب و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. بهینه سازی شرایط جذب با بررسی غلظت بهینه جذب (غلظت‌های مختلف جاذب ۰تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی گراد، pH طبیعی محلول و مدت زمان تعادل ۲۴ ساعت)، وزن بهینه جذب (وزن های مختلف جاذب ۱تا ۸ گرم بر لیتر)، pH بهینه جذب pH ۵تا ۸) و زمان بهینه جذب (۵ تا۱۴۴۰ دقیقه) انجام گرفت. اصلاح جاذب توسط محلول کلریدکلسیم در شرایط بهینه جذب صورت گرفت (Lin و همکاران ۲۰۱۱). سطح جاذب و تغییرات آن قبل و بعد از اصلاح، با استفاده از میکروسکوپ روبشی SEM (JELO SEM) آنالیز شد. به منظور بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی سطح گیاه نی و تعیین وضعیت پیوندها، طیفهای بدست آمده از دستگاه (Spectrum 65 FTIR) مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

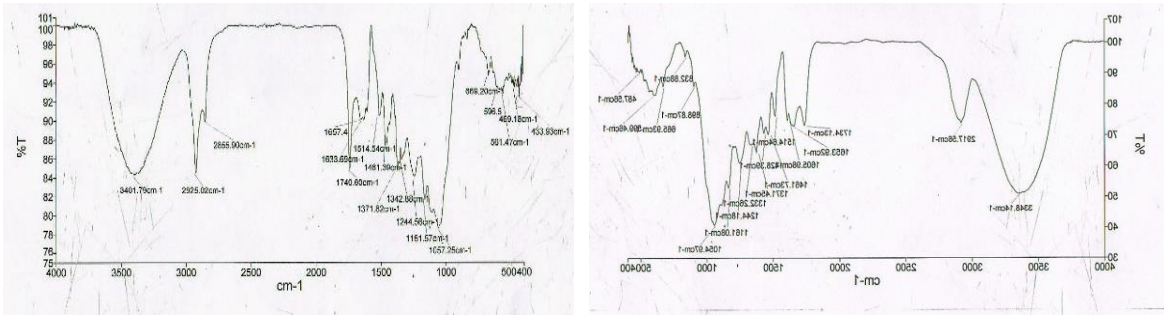
به منظور بررسی پتانسیل گیاه نی به عنوان جاذب آلی به بررسی ویژگی‌های جاذب پرداخته شد. شکل (۱) تصاویر SEM قبل (الف) و بعد (ب) اصلاح گیاه نی را نشان میدهد. افزودن محلول اصلاح کننده باعث تغییر سطح و ناهمواری بیشتر و ایجاد منافذ درشت تر و واضح تر گردیده است.



الف ب

شکل(۱) تصاویر **SEM** قبل (الف) و بعد (ب) از اصلاح گیاه نی

شکل (۲) طیف FTIR گیاه نی قبل و بعد از اصلاح با کلرید کلسیم را نشان می‌دهد. پیکهای ظاهر شده در طول موجهای مختلف نشاندهنده گروههای عاملی موجود در سطح جاذب میباشند. در ناحیه cm^{-1} ۳۴۰۱/۷۹ تا ۳۳۴۸/۱۴ پیکها مربوط به گروه الکل‌ها و فنول‌ها (O-H)، در ناحیه cm^{-1} ۲۹۱۷/۵۶ تا ۲۹۲۵/۰۲ مربوط به ارتعاش کششی قوی گروه‌های آلکان‌ها (C-H) است و پیک cm^{-1} ۲۸۵۵/۹۰ بعد از اصلاح به ارتعاشات کششی متقارن (C-H) از گروه متیلن مربوط می‌شود. پیک cm^{-1} ۱۷۳۴ /۱۳ تا ۱۷۴۰/۶۰ ارتعاش کششی گروه (C=O) را نشان می‌دهد. پیک cm^{-1} ۱۶۰۵/۹۸ تا ۱۶۵۹ باندهای ارتعاش خمشی گروه‌های (N-H) آمین‌ها می‌باشد. پیک cm^{-1}۱۰۵۴/۹۷ تا ۱۲۴۴/۵۶ مربوط به ارتعاش کششی (O=C) می‌باشد. پیک cm^{-1} ۶۶۵/۹۳ تا ۸۹۹/۵۲ مربوط به باندهای آروماتیک می‌باشندکه به ارتعاشات خمشی سطح گروه‌های (C-H) اختصاص دارد (Cui و همکاران ۲۰۱۶). مقایسه طیف‌ها، نشان دهنده عدم تغییر معنی‌دار درگروه‌های عاملی بود.



ب الف

شکل(۲) طیف FTIR گیاه نی قبل (الف) و بعد (ب) اصلاح

بررسی تاثیر pH بر میزان جذب فسفر توسط جاذب نشان دهنده روند افزایشی-کاهشی-افزایشی از pH ۵، ۵ تا ۷، ۸ بود و بیشترین مقدار جذب در pH ۸ مشاهده گردید. جذب فسفر توسط جاذب با زمان روند سریع-کند را نشان داد و نقطه تعادلی جذب در زمان ۱۲۰ دقیق مشاهده گردید.

نتایج مربوط به همدمای جذب در گیاه نی قبل و پس از اصلاح سطح آن نشاندهنده جذب ۸۲ درصدی فسفر از محلول بود. پس گیاه نی بدون صرف وقت و هزینه اصلاح توسط کلرید کلسیم ارزش جاذب مفید را نشان داد و برای جذب فسفر از آبهای آلوده کاربردی بنظر رسید. یک جاذب مناسب برای حذف فسفات باید نه تنها ظرفیت جذب فسفات بالا و هزینه بهره‌وری پایین، بلکه به راحتی قادر به تجزیه فسفات جذب شده و بازدهی کارآمد و استفاده مجدد برای مدت زمان طولانی باشد (Loganathan و همکاران ۲۰۱۴). Xu و همکاران (۲۰۱۱) با بررسی جذب فسفات توسط گیاه نی اصلاح شده با گروههای آمینی، ظرفیت جذب فسفات را ۵۵/۷ میلی‌گرم بر گرم گزارش نمودند، که بسیار بیش تر از ظرفیت جذب به دست آمده برای نی اصلاح نشده (۰/۹ میلی‌گرم بر گرم) بود. فسفر در محلول، معمولا به صورت آنیون‌های فسفات و ارتوفسفات وجود دارد. جاذب‌هایی که دارای بار مثبت هستند می-توانند به صورت الکترواستاتیک یون‌های فسفر را جذب کنند.

اصلاح کننده‌های آلی به طور معنی‌داری تعادل غذایی و تحرک بخش‌های مختلف عناصر غذایی را با تاثیرگذاری بر محیط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها، تحت تاثیر قرار می‌دهند. فرجی (۱۳۹۶) در بررسی هم‌دمای جذب فسفر توسط دو جاذب آلی گیاهی، جاذب گردو و جاذب بادام، دریافت که با افزایش غلظت فسفر در محلول، جذب فسفر افزایش یافت. افزایش غلظت به دلیل افزایش در نیرو محرکه شیب غلظت، انتشار فسفر از محلول بر روی جاذب را تسریع کرد. میزان جذب فسفر در جاذبهای گردو و بادام در این تحقیق به ترتیب ۲۲/۷ و۱۴/۷میلی گرم بر گرم جاذب گزارش شد.

نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی های ابتدایی انجام گرفته بر روی گیاه نی، راهکار قطع اندامهای هوایی گیاه و استفاده از آن به صورت غیرفرآوری شده در جذب آلاینده فسفر در بخشهایی از دریاچه که ورود فاضلاب روستایی و شهری در آن اتفاق می افتد، پیشنهاد می گردد. این گیاه می تواند جاذب مفیدی برای اصلاح آب‌های آلوده به فسفر باشد و بدون صرف هزینه های اضافی و بدون وارد کردن ترکیبات مصنوعی حاصل از اصلاح کننده ها که در بلند مدت ممکن است باعث بهم خوردن تعادل محیط زیست دریاچه و محیط پیرامونی آن گردند، می تواند به عنوان یک ترکیب آلی پایدار و سازگار با

محیط معرفی گردد. چون اصلاح کننده‌های آلی به طور معنی‌داری تعادل غذایی و تحرک بخش‌های مختلف عناصر غذایی را با تاثیرگذاری بر محیط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌ها، تحت تاثیر قرار می‌دهند.

منابع

ابراهیم‌پور، ص.۱۳۹۱. بررسی هیدروژئوشیمی و منشأ آب های حوضه آبریز دریاچه ی تالابی زریبار-مریوان با استفاده از ایزوتوپهای پایدار. پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشگاه فردوسی مشهد.

عرفان منش، م. افیونی م. ۱۳۸۸. آلودگی محیط زیست "آب، خاک و هوا". چاپ ششم، اصفهان، انتشارات اردکان دانش ۳۱۸.

فرجی، ب. ۱۳۹۶. حذف فسفر از محلول‌های آبی با استفاده از پسماندهای کشاورزی (پوسته چوبی گردو و بادام). پایان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر.

قادری، ن.، و غفوری، ع. ۱۳۸۵. بررسی نقش مفید محیط های طبیعی (جنگل و مرتع) در مقایسه با محیزهای مصنوعی (زراعت و شهر) در حوضه دریاچه زریبار، تحقیقیات حمایت و نگهداری جنگل ها و مراتع ایران، ۱: ۲۷-۱۹.

Basso, M.C., Cerrella, E.G. and Cukierman, A.L. 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 41: 3580–3585.

Bonanno, G. and Giudice, R. L. 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of Phragmites australis (common reed) and their potential use as contamination indicators. Ecological indicators, 10(3), pp.639-645.

Corma, A., Mifsud, A. and Sanz, E. 1978. Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. Clay. Miner. 22: 225–232.

Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z., andYang, X. 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. Science of the Total Environment, 539, 566-75.

Demirbas, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. Journal of hazardous materials, 157(2-3), pp.220-229.

Grobbelaar, J.U., and House, W.A. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters: interactions with nitrogen.p. 255–276. *In* H. Tiessen (ed.) Phosphorus in the global environment: Transfers, cycles and management. John Wiley and sons, New York

Ismail, Z. 2012. Kinetic study for phosphate removal from water by recycled datepalm wastes as agricultural by-products. International Journal of Environmental Studies, 69(1), 135-149.

Lin, J., Zhan, Y. and Zhu, Z. 2011. Evalation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simulataneously manage phosphorus and ammonium release. Science of the Total Environment 409, 638-646.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N. 2014. Removal and Recovery of Phosphate from Water Using Sorption. Environmental Science and Technology, 44: 847-907.

Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W., and Nguyen, T. V. (2012). Phosphorus removal from aqueous solution by agricultural by-products. *Journal of water sustainability,2(3)*, 193-207.

Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., and Nguyen, T. V. 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technology, 148.

Ravindra, K., Kaur, K., Mor, S. 2015. System analysis of municipal solid waste management in Chandigarh and minimization practices for cleaner emission. Journal of cleaner production, 89, 251-256.

Xu, X., Gao, Y., Gao, B., Tan, X., Zhao, Y. Q., Yue, Q., and Wang, Y. 2011. Characteristics of diethylenetriamine-crosslinked cotton stalk, wheat stalk and their biosorption capacities for phosphate. *Journal of hazardous materials, 192(3)*, 1690-1696.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigation of the potential of organic absorbent of *Phagmites australis* of Zarivar Lake in Marivan city

Karimi*[1], Sh., Kolahchi[2], Z., Zarabi, M.[3] Nahidan, S. [4]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

[3] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Malayer, Iran

[4] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Hamedan, Iran

Abstract

Zarivar is one of the Iranian freshwater lakes, which is considered as a unique wetland due to its specific conditions, including the type of water supplies and the presence of fauna and flora. Reed *(phragmites australis*) is wide-spread all over the world, and the overgrowth of this aquatic species in Lake Zarivar has become a serious problem. The aim of this study was providing a useful strategy for harvesting the reed from Zarivar lake without damaging the lake environment and its ecosystem and investigating the potential of using this plant as organic adsorbent to remove lake pollutants such as phosphorus. The effect of different parameters such as pH (5-8), time effect (5-1440 minutes), initial concentration and effective weight on phosphorus adsorption were investigated for determination of optimal conditions, which was pH = 8, 120 minutes, concentration 200 mg / L and weighing 3 grams per liter was optimized, and was used for the second step of the experiment, where reed was modified by calcium chloride. Phosphorus adsorption was 82% before and after modification, had functional groups (C-H) and (C = O), and the surface of the straw was more rough after the modification and hence wider porosity and better to seen, but the reed remedy did not affect the amount of phosphorus adsorption. So the raw reed plant was a good adsorbent for removing phosphorus.

Keywords: Zarivar Lake, *Phragmites australis*, Adsorbent, FTIR, SEM

* Corresponding author, Email: shno.karimi71@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی آلودگی فلزات سنگین در سبزی‌های مختلف شهرستان پلدختر

محبوبه جلالی[۱*]، زهرا امینی فارسانی[۲]

[۱] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه لرستان

[۲] استادیار گروه آمار دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان

چکیده

سبزی‌ها از اجزای مهم رژیم غذایی سالم هستند. آلودگی سبزی‌ها به فلزات سنگین می‌تواند منجر به تجمع زیستی در بدن مصرف‌کنندگان شود. به همین منظور در این مطالعه غلظت فلزات سنگین آرسنیک، جیوه، نیکل، کروم و مس در سبزی‌های مزارع پلدختر در سال ۱۳۹۷ مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه از نوع توصیفی - مقطعی بوده و ۸۸ نمونه سبزی در موقع برداشت هر محصول نمونه‌برداری شد و پس از آماده‌سازی از دستگاه جذب اتمی و به روش هضم تر برای تعیین غلظت فلزات و از نرم‌افزار SAS برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد. درنهایت اطلاعات به‌دست آمده با استانداردهای سازمان بهداشت جهانی مقایسه شد. بیشترین غلظت آرسنیک، نیکل، کروم و مس به ترتیب برابر با ۰/۵۹۰در شوید، ۵/۶۵۴ در نعنا، ۵/۶۴ در گشنیز و ۲۲/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در تره مشاهده شد. همچنین در هیچ‌یک از نمونه‌ها جیوه شناسایی نشد. میانگین غلظت کروم و آرسنیک در تمام نمونه‌ها بیشتر از محدوده استاندارد ارائه شده (۰/۱ برای آرسنیک و ۱ برای کروم) توسط FAO-WHO برای گیاهان بود. بنابراین انجام مطالعات جامع در مورد پیدا کردن منشا آلودگی این دو فلز در منطقه و ارائه راهکار برای جلوگیری از پیامدهای احتمالی برای مصرف‌کنندگان این سبزیجات ضروری است.

کلمات کلیدی: پلدختر، سبزی‌های برگی، عناصر سنگین

مقدمه

سلامت محصولات کشاورزی و فرآورده های غذایی مهمترین شاخص بهداشت و سلامت جوامع می باشد. سلامت محصولات کشاورزی در دهه های اخیر به دلیل مصرف بی رویه انواع علف‌کش ها، سموم، آفت کش‌ها و هورمون ها مورد تهدید قرار گرفته است که منجر به تشدید مرگ و میر و کاهش متوسط عمر جمعیت انسانی دنیا با بروز انواع بیماری ها و آلودگی‌های زیست محیطی گردیده است. عناصر سنگین از مهم‌ترین منابع آلودگی-های غیرنقطه ای منابع طبیعی هستند. فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی که بر موجودات زنده دارند، دارای اهمیت ویژه ای هستند. این عناصر به علت تحرک کم به مرور در خاک انباشته شده و در نهایت وارد چرخه غذایی می شوند و سلامت انسان و سایر موجودات را تهدید می کنند. بنابراین اندازه گیری و پایش مستمر غلظت فلزات سنگین در محصولات غذایی از جمله سبزیجات بسیار ضروری است. دربین فلزات سنگین، برخی از آنها، همچون روی، مس، و کبالت در مقادیر مناسب برای بیشتر سیستم‌های بیولوژیکی از جمله انسان ضروری هستند، در حالی که برخی دیگر از فلزات سنگین از جمله کادمیوم، سرب و آرسنیک برای گیاهان، حیوانات و انسان بسیار سمی هستند (Kabata-Pendias, 2011).

فلزات سنگین ممکن است به روش های مختلفی وارد بدن انسان شوند. گزارش شده است که تقریبا نیمی از میانگین فلزات سنگین از طریق غذاهای ناشی از منشاء گیاهی (میوه، سبزی، غلات و حبوبات) وارد زنجیره غذایی می شوند. آلودگی سبزیجات به فلزات سنگین می تواند منجر به تجمع زیستی در بدن مصرف کنندگان گردد. یکی از عوامل مهم و موثر جهت تشخیص میزان سلامت سبزیجات، غلظت عناصر سنگین موجود در آن هاست (Muchuweti و همکاران ۲۰۰۶).

در زمینه اندازه گیری و ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در سبزیجات خوراکی و خاک های کشاورزی مناطق مختلف در ایران تحقیقات متعددی انجام شده است که در مطالعات مختلف تجمع عناصر مختلف نظیر آرسنیک، کادمیوم، سرب، نیکل، روی و مس گزارش شده و خطرات ناشی از این آلاینده ها در زنجیره غذایی برای انسان نیز تعیین گردیده است (افشاری و همکاران، ۱۳۹۴؛ برزین و همکاران، ۱۳۹۴؛ چراغی و قبادی، ۱۳۹۳؛ رونیاسی و پرویزی مساعد، ۱۳۹۵). آلودگی سبزیجات به فلزات سنگین ناشی از وجود این آلاینده ها در خاک، هوا و آب خطر جدی برای کیفیت و امنیت این محصولات به شمار می رود. بنابراین به رغم اینکه تحقیقات زیادی در زمینه فلزات سنگین و آلاینده ها در اراضی کشاورزی انجام شده است، اما تاکنون مطالعه‌ای در خصوص اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین و سمی در سبزیجات خاک های تحت کشت شهرستان پلدختر به عنوان یکی از

* ایمیل نویسنده مسئول: jalali.mah@lu.ac.ir

مهمترین قطب‌های تولید سبزی در ایران انجام نگرفته است. بنابراین این تحقیق با هدف بررسی غلظت عناصر آرسنیک، جیوه، نیکل، کروم و مس در تعدادی از سبزی‌های برگی شهرستان پلدختر انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

پژوهش حاضر در شهرستان پلدختر واقع در استان لرستان با مختصات جغرافیایی ۴۷ درجه و ۴۲ دقیقه طول شرقی و ۳۳ درجه و ۹ دقیقه عرض شمالی به اجرا درآمد. این شهرستان دارای ارتفاعی بین ۶۵۰ متر تا ۷۱۰ متر از سطح دریا است و در تابستان دارای آب و هوایی گرم و در زمستان معتدل و نسبتاً سرد می‌باشد. نمونه‌برداری از هر محصول در زمان برداشت آن و از مناطق مورانی، گل‌گل، پران پرویز، کیان‌آباد، باغ گل گل و بابازید انجام گرفت. در هر مزرعه برای تهیه نمونه مرکب، تعداد نمونه‌ها بسته به وسعت سطح زیرکشت و تعداد ارقام کشت شده تعیین شد؛ به نحوی‌که نماینده سطح زیر کشت باشد. هر نمونه مرکب (متشکل از پنج نمونه فرعی) در سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. مختصات هر نقطه نمونه‌برداری و با GPS موقعیت جغرافیایی آن ثبت شد.

روش مناسب برای نمونه‌گیری در این طرح، استفاده از نمونه‌گیری تصادفی طبقه‌ای[1] بود. با استفاده از فرمول کوکران در تعیین حجم نمونه‌ی مناسب و نیز با توجه به بودجه و امکانات موجود در این طرح، بخش‌هایی از مساحت زیر کشت هر محصول به هکتار انتخاب شده و در مجموع ۸۸ نمونه سبزی با درصد خطای مجاز ۵٪ (شامل خطای ۵٪ در هر طرف فاصله اطمینان اندازه‌ی نمونه) از آن بخش‌ها نمونه برداری شد. فرمول محاسبه ی حجم نمونه به روش کوکران به‌صورت زیر است:

$$n = \frac{NZ_{\frac{\alpha}{2}}^{2} pq}{(N-1)d^2 + Z_{\frac{\alpha}{2}}^{2} pq}$$

که در آن n حجم نمونه، N حجم جمعیت آماری، Z مقدار متغیر نرمال واحد استاندارد، P نسبتی از جمعیت دارای صفت معین، d مقدار اشتباه مجاز یا درصد خطای مجموع (۵ درصد) و مقدار متغیر نرمال واحد استاندارد، که در سطح اطمینان ۹۵ درصد برابر ۱/۹۶ می‌باشد. پس از تعیین حجم نمونه، با توجه به اینکه حجم طبقات جامعه یکسان نیست، از روش تخصیص متناسب برای اختصاص دادن تعداد مشخص نمونه به هر طبقه به‌صورت زیر استفاده می‌شود:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} n$$

معیار نمونه‌گیری، انتخاب بخشی از کل اراضی زیر کشت و سپس انتخاب نمونه محصول آن بخش از اراضی زیر کشت بود. سبزی‌های برگی شامل تره ایرانی *Allium cepa*، جعفری *Petroselinum crispum*، شاهی *Spinacia oleracea*، اسفناج *Lepidium sativum*، شوید *graveolens Anethum*، گشنیز *Coriandrum sativum*، شنبلیله *Trigonella foenum- graecum*، نعنا *Mentha Piperita* و کاهو *Lactuca sativa* بود.

نمونه‌ها بلافاصله پس از ارسال به آزمایشگاه و قبل از هر گونه تغییرات فیزیکی و شیمیایی جهت عصاره‌گیری آماده گردیدند. در تمام مدت زمان نگهداری نمونه‌ها تا اتمام مرحله استخراج، نمونه‌ها در شرایط دمایی مناسب (۵ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شدند تا تازه و سالم بمانند. نمونه ها پس از کدگذاری با یک مرحله شستشوی با آب از گل و لای پاک شدند. نمونه آزمایشگاهی را به گونه‌ای برداشته که آزمونه نماینده کل نمونه آزمایشگاهی باشد. هر نمونه ابتدا به دو قسمت مساوی و کاملا همگن تقسیم گردید. نمونه ها در آون در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد. نمونه خشک شده را آسیاب نموده و از الک با مش ۴۰ عبور داده و در ظرفی برای استخراج نگهداری شد. نمونه‌ها پس از خرد شدن کاملا بهم زده شد. سپس قسمتی از آن برای استخراج وزن شد. در هنگام وزن کردن دقت شد تا تمام قسمت گوشت سبزی و آب آن کاملا مخلوط شود و نمونه برداشته شده از تمام قسمت های آن و به صورت همگن باشد.

[1] Stratified Random Sampling

سپس یک گرم از نمونه‌های گیاه را به صورت مجزا، داخل ظروف ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و ۱۵ میلی‌لیتر از مخلوط سه اسید (اسیدنیتریک با درجه خلوص ۷۰ ٪، اسید پرکلریدریک ۶۵ ٪و اسید سولفوریک ۷۰ ٪) به نسبت ۱:۱:۵ اضافه شد. سپس مخلوط‌ها در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هضم شده تا اینکه محلول شفافی به‌دست آمد و با استفاده از آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده و محلول‌ها، جهت اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین آماده شدند (Allen و همکاران ۱۹۸۶) برای اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین مورد مطالعه از دستگاه جذب اتمی Varian 710 سری Es ساخت کشور آمریکا استفاده شد. برای اندازه‌گیری میزان آرسنیک، دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل GTA-110 شرکت ورین و اتمایزر کوره گرافیتی مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه گیری میزان آرسنیک در نمونه‌ها، دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی به تکنیک مولد بخار مدل زیمن 280Z شرکت ورین و دستگاه تولید بخار مدل VGA- 77 شرکت ورین مجهز گردید. قابل ذکر است که این مطالعه از نوع توصیفی – مقطعی[2] بود. رسم نمودارها با نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۳ و تجزیه آماری با نرم افزار SAS نسخه ۹/۱ و مقایسهٔ میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال آماری ۵ درصد انجام گردید.

نتایج و بحث

تعداد نمونه مورد نیاز بر اساس خطای پنج درصد در جدول نشان داده شده است. با توجه به سطح زیر کشت محصولات، بیشترین تعداد نمونه مربوط به اسفناج و شاهی به ترتیب با سطح زیر کشت ۹۶/۲ و ۱۰۵/۸ هکتار بود یا بودند.

جدول ۱- تعداد نمونه مناسب بر اساس سطح زیر کشت برای هر سبزی با درصد خطای مجاز ۵ درصد

نام سبزی	کاهو	اسفناج	شاهی	تره	گشنیز	جعفری	شنبلیله	شوید	نعنا	کل
مساحت زیر کشت (هکتار)	۶۰/۲	۹۶/۲	۱۰۵/۸	۳۷/۱۵	۹۴/۳	۸۲/۷	۱۹	۳۴/۸۵	۱۷/۹	۵۴۸/۱
تعداد نمونه انتخابی	۱۰	۱۶	۱۶	۶	۱۵	۱۴	۳	۶	۲	۸۸

نتایج بدست آمده از تحلیل‌های آماری نشان داد که بیشترین و کمترین غلظت آرسنیک به ترتیب در شاهی (۱/۱۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و شوید (۱/۰۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بدست آمد. نتایج موجود در شکل ۱ نشان داد که غلظت آرسنیک در تمام نمونه‌های سبزی بالاتر از حد آستانه آرسنیک در سبزیجات بر اساس گزارش FAO-WHO یعنی ۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود (Codex, 2001). که البته این تفاوت معنی‌دار بود. بیشترین غلظت آرسنیک متعلق به نمونه‌های تره، شاهی، شوید، گشنیز و نعنا بود که تفاوت معنی‌داری بین آنها مشاهده نشد (شکل ۱).

یکی از علل تجمع آرسنیک در سیزیجات استفاده از سموم دفع آفات نباتی می‌باشد که منبعی از عنصر آرسنیک هستند (مظفریان و همکاران، ۱۳۸۵). استفاده از این سموم به ویژه در اراضی شهرستان پلدختر بسیار رایج است که می‌تواند سبب تجمع آرسنیک در سبزیجات خوراکی گردد. همچنین احتمالا استفاده از کودها به ویژه کودهای فسفره و سموم شیمیایی دلیل افزایش این عنصر در سبزیجات می‌باشد. میانگین غلظت آرسنیک در سبزیجات تره، ریحان، تربچه، شاهی، جعفری، شنبلیله و گشنیز شهرستان شاهرود ۵/۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (ناظمی و خسروی، ۱۳۸۹) که بسیار بیشتر از مقادیر اندازه‌گیری شده در این مطالعه بود.

[2] Cross-Sectional descriptive study

جدول ۲- کمینه، بیشینه، میانگین، حد بالا و پایین میانگین غلظت آرسنیک در سبزی‌های مختلف (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

نوع سبزی	کمینه	بیشینه	میانگین	حدبالا	حد پایین
اسفناج	۰/۱۶۰	۰/۷۵۰	۰/۴۰۸	۰/۵۰۵	۰/۳۱۱
تره	۰/۱۵۰	۰/۹۸۰	۰/۵۸۲	۰/۸۸۲	۰/۲۸۱
جعفری	۰/۱۳۰	۰/۶۱۰	۰/۳۵۴	۰/۴۵۶	۰/۲۵۱
شاهی	۰/۲۰۰	۱/۱۲۰	۰/۵۳۷	۰/۶۷۰	۰/۴۰۳
شنبلیله	۰/۳۷۰	۰/۶۱۰	۰/۴۵۷	۰/۷۸۷	۰/۱۲۶
شوید	۰/۲۱۰	۱/۰۳۰	۰/۵۹۰	۱/۰۱۴	۰/۱۶۶
کاهو	۰/۰۹۰	۰/۷۲۰	۰/۳۰۶	۰/۴۶۱	۰/۱۵۱
گشنیز	۰/۱۲۰	۰/۹۸۰	۰/۵۰۳	۰/۶۴۶	۰/۳۶۰
نعنا	۰/۳۲۰	۰/۷۲۰	۰/۵۲۰	۳/۰۶۱	-۲/۰۲۱

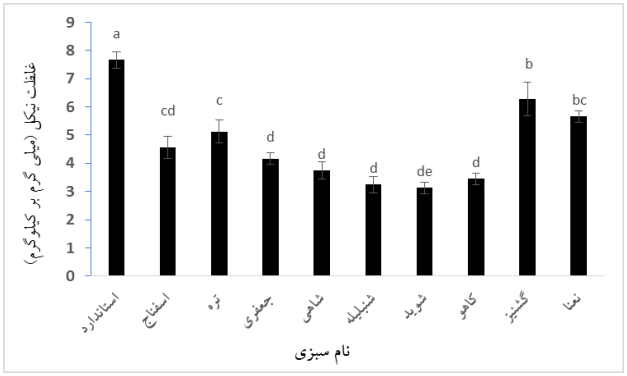


شکل ۱- مقایسه میانگین غلظت آرسنیک در تعدادی از سبزی‌های برگی مزارع سبزی‌کاری شهرستان پلدختر با غلظت استاندارد بین‌المللی. در هر گروه حروف غیر یکسان نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح $p\leq$ ۰/۰۵ است.

در جدول ۳، مقادیر کمینه، بیشینه، میانگین، حد بالا و پایین میانگین غلظت نیکل در سبزیجات مختلف در مزارع شهرستان پلدختر نشان داده شده است. نتایج نشان داد که کمینه (۰/۹۳۱) و بیشینه (۸/۳۷۵) غلظت نیکل به ترتیب در نمونه‌های شاهی و گشنیز مشاهده شد. مقایسه میانگین غلظت نیکل بین سبزیجات مختلف نشان داد که تفاوت معنی‌داری در سطح ۵ درصد بین نمونه‌های مختلف وجود دارد (شکل ۲). حد آستانه نیکل بر اساس گزارش FAO-WHO ۷/۶۶ میلی گرم بر کیلوگرم تعیین شده است (Codex, 2001) که با توجه به حد میانگین غلظت نیکل در نمونه‌های سبزی، تمام نمونه‌ها پایین‌تر از حد مجاز ارائه شده بود. میزان نیکل در گیاهان آلوده بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) که هیچ یک از گیاهان بررسی شده در این دامنه قرار نمی‌گیرند و غلظت‌های خیلی پایین‌تری را نشان می‌دهند. یکی از منابع وارد کننده نیکل به خاک و سپس گیاه، استفاده از کودهای فسفاته می‌باشد که میزان نیکل بالایی داشته و سبب تجمع این فلز در سبزیجات می‌شود (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). میانگین غلظت نیکل در گیاهان ریحان، شوید، تره و شاهی مناطق اطراف شهر زنجان به ترتیب ۶/۴۴۶، ۲/۸۵، ۴/۸۶ و ۳/۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (افشاری و همکاران، ۱۳۹۴). دامنه میزان نیکل در سبزیجات حومه شهر همدان ۰/۴۶-۰/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین گردید (سمرقندی و همکاران، ۱۳۷۹). همچنین میانگین غلظت این عنصر در سبزی جعفری برداشت شده از برخی مزارع همدان ۲/۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده است (چراغی و قبادی، ۱۳۹۳).

جدول ۳- مقادیر کمینه، بیشینه، میانگین، حد بالا و پایین میانگین غلظت نیکل در سبزی‌های مختلف (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

نوع سبزی	کمینه	بیشینه	میانگین	حدبالا	حد پایین
اسفناج	۱/۹۵۳	۶/۳۲۶	۴/۵۶۱	۵/۴۱۳	۲/۴۷۷
تره	۲/۴۰۹	۷/۱۵۳	۵/۱۲۴	۶/۴۲۸	۲/۸۵۳
جعفری	۱/۱۴۶	۵/۴۳۶	۴/۱۶۲	۳/۹۲۶	۲/۰۳۴
شاهی	۰/۹۸۴	۴/۳۱۴	۳/۷۵۰	۳/۶۴۳	۱/۰۳۳
شنبلیله	۱/۵۲۱	۴/۷۱۲	۳/۲۴۲	۳/۰۲۴	۲/۱۷۵
شوید	۰/۹۳۱	۴/۱۰۷	۳/۱۲۶	۳/۴۳۱	۱/۵۳۸
کاهو	۱/۶۵۲	۵/۰۳۲	۳/۴۵۱	۴/۸۶۵	۲/۸۶۴
گشنیز	۳/۸۶۴	۸/۳۷۵	۶/۲۷۳	۷/۴۲۱	۴/۱۶۴
نعنا	۲/۳۱۹	۷/۵۹۴	۵/۶۵۴	۶/۱۵۴	۳/۷۷۵



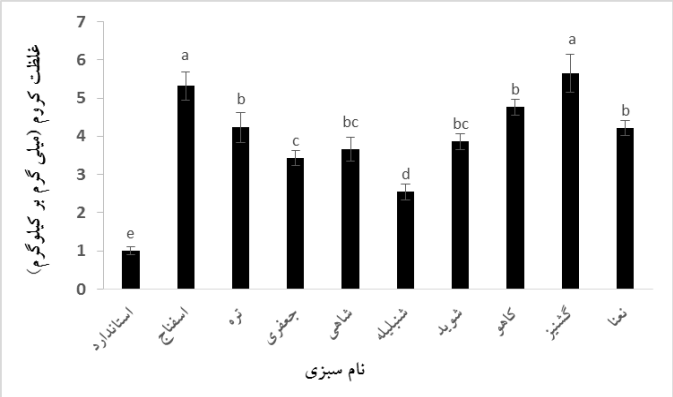
شکل۲- مقایسه میانگین غلظت نیکل در تعدادی از سبزی‌های برگی مزارع سبزی‌کاری شهرستان پلدختر با غلظت استاندارد بین‌المللی. در هر گروه حروف غیر یکسان نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح $p\leq$ ۰/۰۵ است.

با توجه به جدول ۴، بیشینه و کمینه غلظت کروم به ترتیب ۷/۹۶۲ و ۰/۸۶۳ بود. بالاترین (۵/۶۴) و پایین‌ترین (۲/۵۴) میانگین غلظت کروم مربوط به گشنیز و شمبلیله بود. حد آستانه کروم در سبزیجات بر اساس گزارش FAO-WHO یک گزارش شده است (Codex, 2001) که بر این اساس تمام سبزیجات بالاتر از محدوده‌های ارائه شده قرار گرفتند. Shahriari و Takdastian (۲۰۱۰) در مطالعه‌ای که بر روی فلزات سنگین در سبزی‌های خوراکی منطقه اصفهان انجام دادند به این نتیجه رسیدند که غلظت فلز کروم در شاهی و تره بیش از سایر سبزی‌ها بود.

جدول ۴- مقادیر کمینه، بیشینه، میانگین، حد بالا و پایین میانگین غلظت کروم در سبزی‌های مختلف (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

نوع سبزی	کمینه	بیشینه	میانگین	حدبالا	حد پایین
اسفناج	۱/۰۵۲	۶/۱۰۲	۵/۳۲	۵/۶۴۴	۱/۹۷۶
تره	۱/۳۱۶	۶/۴۲۱	۴/۲۳	۵/۲۵۴	۲/۱۵۳
جعفری	۱/۷۶۴	۴/۷۰۷	۳/۴۳	۳/۲۷۵	۲/۳۱۰
شاهی	۲/۱۶۴	۵/۷۱۳	۳/۶۶	۴/۴۲۲	۲/۸۶۳
شنبلیله	۰/۸۶۳	۳/۶۹۰	۲/۵۴	۲/۱۶۵	۱/۶۴۳
شوید	۲/۰۸۶	۵/۶۳۲	۳/۸۶	۴/۱۵۳	۲/۹۳۲
کاهو	۲/۶۵۳	۷/۹۶۲	۴/۷۶	۶/۳۵۰	۳/۱۱۴
گشنیز	۳/۴۲۵	۷/۰۸۷	۵/۶۴	۶/۴۲۱	۴/۰۵۴
نعنا	۲/۸۶۵	۷/۰۶۴	۴/۲۱	۵/۹۶۷	۳/۵۳۲

در شکل ۳ مقایسه میانگین غلظت کروم نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است بیشترین غلظت کروم مربوط به گشنیز و اسفناج بود که تفاوت معنی‌داری بین آنها مشاهده نشد. دامنه تغییرات کروم در گیاهان مختلف بین ۰/۲۷ -۳/۴۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر می‌باشد و دامنه طبیعی کروم برای گیاه ۰/۲ تا ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و غلظت آن در گیاهان آلوده بین ۵ تا ۳۰ گزارش شده است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) که به غیر از اسفناج و گشنیز، هیچ‌یک از گیاهان دیگر در این دامنه قرار نمی‌گیرند.

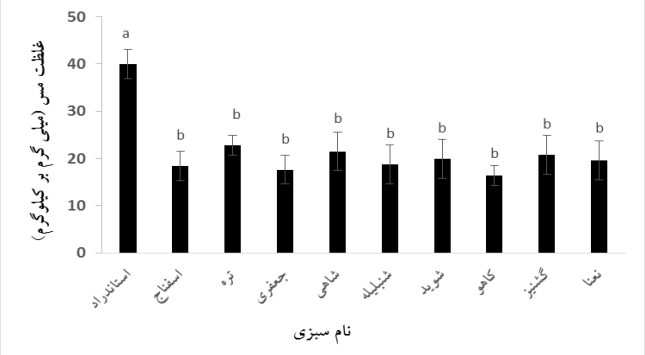


شکل۳- مقایسه میانگین غلظت کروم در تعدادی از سبزی‌های برگی مزارع سبزی‌کاری شهرستان پلدختر با غلظت استاندارد بین‌المللی. در هر گروه حروف غیر یکسان نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح $p\leq ۰/۰۵$ است.

تغییرات مس در در گیاهان مختلف نشان می‌دهد که بیشینه (۳۲/۳۷۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمینه (۱۵/۷۳۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) آن به ترتیب در نعنا و کاهو مشاهده شده است (جدول ۵). حد آستانه مس بر اساس WHO ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است که بر این اساس تمام نمونه-های سبزی پایین‌تر از این حد می‌باشد (Codex, 2001). همچنین نتایج موجود در شکل ۴ نشان می‌دهد که تفاوت معنی‌داری بین سبزیجات مختلف در میزان مس وجود ندارد. اما تفاوت معنی‌داری بین غلظت مس در سبزیجات مختلف با حد استاندارد آنها وجود دارد. دامنه طبیعی مس در بافت گیاه ۴ تا ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و حد سمیت آن بالاتر از ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Kabata-Pendias and Pendias, 2001)، که با توجه به آن تره، شاهی و گشنیز گیاهان آلوده به مس در منطقه مطالعاتی می‌باشند.

جدول ۵- مقادیر کمینه، بیشینه، میانگین، حد بالا و پایین میانگین غلظت مس در سبزی‌های مختلف (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

نوع سبزی	کمینه	بیشینه	میانگین	حدبالا	حد پایین
اسفناج	۱۲/۱۰۵	۲۶/۷۵۲	۱۸/۴۵	۲۴/۷۵۳	۱۴/۴۱۲
تره	۱۵/۷۳۲	۲۹/۷۳۲	۲۲/۷۵	۲۶/۰۱۵	۱۸/۰۷۵
جعفری	۱۰/۶۴۳	۲۴/۲۷۶	۱۷/۶۵	۲۰/۵۱۲	۱۳/۹۳۴
شاهی	۱۳/۰۳۶	۳۰/۲۳۷	۲۱/۵۳	۲۶/۷۱۲	۱۵/۱۵۶
شنبلیله	۱۱/۸۶۴	۲۸/۹۷۵	۱۸/۷۶	۲۳/۱۶۵	۱۴/۵۳۶
شوید	۱۰/۷۵۲	۳۱/۶۵۴	۱۹/۹۸	۲۷/۲۴۶	۱۴/۰۲۱
کاهو	۸/۸۱۰	۲۴/۵۲۱	۱۶/۳۲	۱۹/۷۳۳	۱۰/۰۲۶
گشنیز	۱۲/۶۴۲	۳۱/۶۲۱	۲۰/۷۶	۲۶/۳۷۵	۱۵/۱۰۴
نعنا	۹/۳۹۰	۳۲/۳۷۳	۱۹/۵۶	۲۷/۶۳۱	۱۳/۵۳۲



شکل۴- مقایسه میانگین غلظت مس در تعدادی از سبزی‌های برگی مزارع سبزی‌کاری شهرستان پلدختر با غلظت استاندارد بین‌المللی. در هر گروه حروف غیر یکسان نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح $p\leq ۰/۰۵$ است.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که غلظت کروم و آرسنیک در تمام نمونه‌ها بالاتر از حد استاندارد بین‌المللی بوده است. اما غلظت نیکل و مس در تمام نمونه‌ها پایین‌تر از حد استاندارد بوده است. همچنین در هیچ‌یک از نمونه‌ها جیوه شناسایی نشد. بیشترین غلظت آرسنیک در تره، شوید، شاهی، گشنیز و نعنا، بیشترین غلظت نیکل در گشنیز، نعنا و تره و بیشترین غلظت کروم در گشنیز و اسفناج مشاهده شد. در مورد غلظت مس نیز تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای مختلف در سطح ۵ درصد مشاهده نشد.

منابع

افشاری، ع.، خادمی، ح. و امیر دلاور، م. ۱۳۹۴. ارزیابی آلودگی فلزات سنگین با استفاده از فاکتور آلودگی درخاک اراضی با کاربریهای مختلف در بخش مرکزی استان زنجان. نشریه دانش آب و خاک، ۲۵ (۴)، ۵۲-۴۱.

برزین، م.، خیر آبادی، ح و افیونی، م. ۱۳۹۴. بررسی آلودگی برخی فلزات سنگین خاکهای سطحی استان همدان با استفاده از شاخص های آلودگی . مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی. علوم آب و خاک، ۱۹ (۷۲)، ۸۰-۶۹.

چراغی، م. و قبادی، ا. ۱۳۹۳. ارزیابی خطر سلامتی فلزات سنگین (کادمیوم، نیکل، سرب و روی) در سبزی جعفری برداشت شده از برخی مزارع شهر همدان. فصلنامه علمی پژوهشی دانشکده بهداشت، ۱۳ (۴)، ۱۴۳-۱۲۹.

رونیاسی، ن. و پرویزی مساعد، ح. ۱۳۹۵. بررسی میزان فلزات سنگین در قسمتهای مختلف برخی از سبزیجات مصرفی شهر کرج .مجله سلامت و محیط

زیست. فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۹ (۲)، ۱۸۴-۱۷۱.

مظفریان، ک.، مدائنی، س.س .و خشنودی، م. ۱۳۸۵. ارزیابی عملکرد فرآیند اسمز معکوس در حذف آرسنیک آب. مجله آب و فاضلاب، ۶ (۲)، ۲۸-۲۲.

ناظمی، س .و خسروی .۱۳۸۹. بررسی وضعیت فلزات سنگین در خاک، آب و گیاه اراضی سبزی کاری .فصلنامه دانش و تندرستی ۳ (۲): ۱۹۵-۲۰۲.

Allen, S.E., Grimshaw, H.M. and Rowland, A.P.1986.Chemical analysis. In: Moore PD, Chapman SB, editors, Methods in Plant Ecology. Oxford: Blackwell Scientific Publication, London.

Codex Alimentarius Commission (FAO/WHO), (2001), Food additives and contaminants, Geneva: Joint FAO/WHO Food Standards Program.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants, 4th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 2001. Trace elements in soils and plants. Third Ed. CRC Press. Boca Raton, London.

Muchuweti, M., Birkett, J.W., Chinyanga, E.and Zvauya, R. 2006. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. Agriculture, Ecosystems and Environment, 112, 41–8.

Shahriari, A. and Takdastian, T. 2010. Investigation the amount of heavy metals in edible vegetables in Isfahan. 14th National Conference of Environmental Health, Yazd Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Assessment of heavy metals pollution in different vegetables grown in Poldokhtar

Jalali[*1], M., Amini Farsani[2], Z

[1] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture Lorestan University, Iran

[2] Assistant Prof., Statistics Department, Faculty of Science Lorestan University, Iran

Abstract

Vegetables are one of the most important components of daily food. Contamination of vegetables with heavy metals might ends to accumulate in the body, there for in this study the level of arsenic, mercury, nickel, chromium and copper in the vegetables of Poldokhtar were measured in 2019. In this cross-sectional descriptive study, 88 samples were collected exactly in harvest time. Atomic absorption instrument was used to determine the amount of mentioned heavy metals. Data were analyzed using SAS 9.1 program. Finally, data were compared with the WHO standards. The highest amount of arsenic (graveolens Anethum), nickel (Mentha Piperita), chromium (Coriandrum sativum) and cupper (Allium cepa) respectively were found to be 0.590T 5.654, 5.64 and 22.75 mg kg^{-1}. No mercury was detected in any of the samples. The average of chromium and arsenic concentrations in all samples was higher than the standard range (0.1 for arsenic and 1 for chromium) provided by FAO-WHO for plants. Therefore, comprehensive studies are needed to find out the source of these two metals in the region and provide a solution to prevent possible consequences for the consumers of these vegetables.

Keywords: heavy metals, Leafy vegetables, Poldokhtar

[*] Corresponding author, Email: Jalali.mah@lu.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

تغییر خصوصیات ریخت‌شناختی ریشه گندم در یک خاک آلوده به سرب با کاربرد میکوریز آربسکولار

صلاح الدین مرادی[۱]، لیلا جهانبان[۱*]

[۱] استادیار گروه کشاورزی دانشگاه پیام نور تهران، ایران

چکیده

سرب یکی از آلاینده‌های محیط زیست است و برای گیاهان و دیگر موجودات زنده از جمله انسان بسیار سمی است. قارچ‌های میکوریز از میکروارگانیسم‌هایی بوده که با ریشه بیش از ۸۰ درصد از گیاهان آوندی همزیستی دارند. این همزیستی میکوریزی نه تنها در تغذیه معدنی گیاهان نقش دارد بلکه مقاومت گیاه را به تنش‌های محیطی از جمله آلودگی فلزات سنگین بهبود می‌بخشد. در این تحقیق با انجام یک آزمایش گلخانه‌ای تأثیر همزیستی با دو گونهٔ قارچ میکوریز فانلی فورمیس موسه و ریزوفاگوس ایرگولاریس بر خصوصیات ریخت‌شناختی ریشه گندم در خاک آلوده به سرب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش به صورت فاکتوریل شامل سه سطح سرب (۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک)، چهار سطح قارچ میکوریز شامل بدون قارچ (شاهد)، میکوریز فانلی فورمیس موسه، ریزوفاگوس ایرگولاریس و تلفیق این دو نوع میکوریز با سه تکرار، انجام شد. برای ایجاد تیمارهای سرب از نمک نیترات سرب استفاده شد. نتایج نشان داد تلقیح گندم با هر دو قارچ میکوریز، سبب تقویت خصوصیات ریخت‌شناختی اندازه‌گیری شده گردید.

کلمات کلیدی: خصوصیات ریخت‌شناختی، سرب، گندم، میکوریز آربوسکولار.

مقدمه

سرب نوعی فلز سنگین بوده که برای سیستم عصبی خطرناک است و حیوانات و انسان به غلظت های بالای آن بسیار حساس هستند. آثار بسیار سمی و مضر سرب برای رشد و سلامت انسان از طریق ورود به زنجیره غذایی است که به خوبی شناخته شده است. غلظت های بالاتر از ۱۰۰ میکروگرم در لیتر از سرب در خون کودکان به شدت رشد و نمو آنها را تحت تاثیر قرار داده و مصرف بیش از حد آن ممکن است باعث مشکلات کلیوی و فشار خون بالا در افراد بزرگسال شود. غلظت های بیش از ۵ میلی گرم در هر کیلوگرم، یا بیش از یک میلی گرم در هر لیتر محلول مواد مغذی مانع رشد طبیعی گیاهان می شود. استخراج از معادن، فعالیت های ذوب فلزات، دفع فاضلاب شهری و زباله های صنعتی، به همراه استفاده از بنزین سرب‌دار، به آلودگی گسترده سرب منجر شده است. اثرات سمی سرب پایدار بوده و ترکیبات آن به طور عمده توانایی زیادی جهت واکنش با گروه های عامل مانند گروه های سولفهیدریل، کربوکسیل و آمین داشته که منجر به کاهش یا از دست دادن توانایی انجام فعالیت بسیاری از آنزیم هایی که برای عملکرد سلول‌ها مهم هستند، می شود (مرادی و شیخی ۱۳۹۲).

میکوریزای آربسکولار رایج ترین نوع قارچهای میکوریزایی به شمار می روند. این نوع قارچ ها با طیف وسیعی از گیاهان ایجاد همزیستی می کنند. میکوریزای آربسکولار براساس توالی DNA در شاخه جداگانه ای به نام گلومرومایکوت ها قرار می گیرند (Schüßler و همکاران ۲۰۰۱).

گیاهان دارای همزیستی میکوریزی نسبت به گیاهان غیرمیکوریزی آب را از خاک سریع تر و کامل تر تخلیه می نمایند و باعث می شوند تا پتانسیل آب خاک کاهش بیشتری پیدا کند، زیرا در گیاهان میکوریزی معمولاً اندام هوایی توسعه بیشتری پیدا کرده، سطح برگ ها افزایش یافته و این خود باعث افزایش نیاز تعرق گیاهان میکوریزی می شود. از طرف دیگر سیستم ریشه ای در گیاهان میکوریزی توسعه بیشتری یافته، بیشتر از ریشه گیاهان غیرمیکوریزی منشعب شده و قطر ریشه های فرعی در آنان کاهش و طول ریشه افزایش یافته است. همه این عوامل باعث می شوند که گیاهان میکوریزی بیومس بیشتری هم در ریشه و هم در اندام های هوایی داشته، سطح تماس بیشتری با خاک پیدا کرده و بدین صورت سریع تر آب را از خاک جذب نمایند (رجالی و همکاران ۱۳۸۰) و از این طریق مقاومت بالاتری نسبت به تنش های محیطی مانند حضور فلزات سنگین داشته باشند. Al-Karaki و همکاران (۱۹۹۹) با مطالعه اثر میکوریز در گندم بیان کردند که قسمت عمده کاهش وزن ایجاد شده ناشی از تنش های محیطی از طریق برقراری همزیستی میکوریزی قابل جبران می باشد. مرادی و همکاران (۱۳۹۰) نیز نتایج مشابهی را در مورد کاربرد مشترک و منفرد میکوریز در صفات مورفولوژیک اندام های هوائی نخود بیان داشته اند.

روش‌های زیادی جهت افزایش مقاومت به تنش های محیطی از جمله تنش های خشکی، شوری و فلزات سنگین در گیاهان وجود دارد که یکی از مهم‌ترین آنها بهبود ویژگی های مورفولوژیک گیاه است که این امر در صورت حضور قارچ های میکوریز آربسکولار به میزان بهتر و بیشتری مشاهده می شود. هدف

* ایمیل نویسنده مسئول: jahanban96@gmail.com

از انجام تحقیق حاضر، بررسی تأثیر قارچ های میکوریز آربسکولار گونه های میکوریز فانلی فورمیس موسه[1] و ریزوفاگوس ایرگولاریس[2] بر خصوصیات ریخت شناختی ریشه گیاه گندم در یک خاک آلوده به سرب بود.

مواد و روش‌ها

جهت انجام این تحقیق خاکی شنی با مقادیر کم ماده آلی، فسفر و عناصر کم مصرف از عمق ۲۰-۰ سانتیمتری انتخاب گردید. خاک مورد نظر پس از گذراندن از الک دو میلیمتری به مدت چهار ساعت در اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد و فشار ۱/۵ بار استریل شده و به داخل گلدان های پنج کیلوگرمی انتقال یافت (امانی فر و همکاران ۱۳۹۰). سطوح غلظت سرب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک (به ترتیب Pb0، Pb1 و Pb2) در خاک استریل بود (An ۲۰۰۶). مقدار لازم از نمک نیترات سرب را در آب مقطر حل کرده و پس از گذرانیدن از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر تا رسیدن رطوبت خاک به حد رطوبت ظرفیت مزرعه به خاک اسپری شد و برای رسیدن به حالت تعادل، دو هفته در کیسه های پلاستیکی با حفظ رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شد. همچنین جهت یکسان سازی اثر نیترات، با در نظر گرفتن بیشترین تیمار سرب، غلظت های برابر از نیترات با استفاده از نمک نیترات سدیم در همه تیمارها ایجاد شد (امانی فر و همکاران ۱۳۹۰). بذور گندم پس از ضدعفونی سطحی، جوانه دار شده و در هر گلدان ۵ بذر کشت گردید. ۲۰۰ گرم مایه تلقیح با خاک سطحی گلدان ها مخلوط گردید. سطوح میکوریز شامل شاهد (بدون تلقیح میکوریز؛ ۰)، میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه (M)، میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس (I) و تلفیق دو نوع میکوریز (M+I) بود. گلدان ها در گلخانه با نور طبیعی و درجه حرارت ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد و طول روز ۱۴ ساعت روشنایی و ۱۰ ساعت خاموشی در دانشگاه پیام نور مرکز مریوان واقع در استان کردستان کشت گردیدند. گلدان ها در گلخانه به مدت ۶۰ روز نگه داری شدند. با پایان یافتن دوره رشد گیاه، خاک های موجود در گلدان ها شسته شدند طوری که ریشه ها آسیب نبینند و گیاه بصورت کامل برداشت شد. سپس پارامترهای وزن تر، طول و حجم ریشه به دقت اندازه گیری شد. نمونه های ریشه در داخل پاکت های مخصوص گذاشته شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد (Islam و همکاران ۲۰۰۷) در آون قرار گرفت. پس از آن نمونه ها از آون خارج شده و وزن خشک آنها اندازه گیری شد. اطلاعات بدست آمده از این پژوهش، مطابق قالب آماری طرح (بلوک کاملاً تصادفی)، به کمک نرم افزارهای SAS (نسخه ۹/۱) تجزیه واریانس و مقایسه میانگین ها به کمک آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اثر سطوح سرب در خصوصات ریخت شناختی ریشه

همانطور که در جدول یک مشاهده می‌شود شاخص‌های رشدی ریشه گندم، به ویژه در سطوح بالای سرب، به طور معنی‌داری کاهش یافته است که این امر حاکی از اثر منفی سرب در رشد ریشه می‌باشد. در تیمارهای Pb1، وزن تر، وزن خشک، طول و حجم ریشه گیاه گندم به ترتیب به میزان ۳۰/۹، ۳۸/۸۸، ۱۹/۸۳ و ۴۱/۱۲ درصد نسبت به تیمار شاهد، کاهش یافت. همچنین کاربرد ۴۰۰ میلی گرم نیترات سرب در هر کیلوگرم خاک سبب شد تا وزن تر، وزن خشک، طول و حجم ریشه گیاه گندم به ترتیب به میزان ۴۹، ۸۳/۳۳، ۵۷/۳۳ و ۸۴/۴۱ درصد نسبت به حالت عدم کاربرد آن، کاهش نشان دهد. تجمع سرب در خاک در درجه اول سیستم های ریشه گیاهان را تحت تاثیر قرار می دهد. ریشه گیاه با تغییر در میزان و الگوی رشد به سرعت در حال پاسخ به سرب جذب شده است در حالی که اندام های هوائی پاسخی کندتر و متفاوت تر از ریشه دارند. همچنین تجمع سرب در خاک سبب می شود که در سلول های مریستمی، سیتوپلاسم پراکنده، واکوئل ها بزرگ و متعدد، دیواره سلولی نامنظم و دارای زوائد و انشعابات و هسته کوچک گردد. در این حالت، سرب بشدت در غشاء سلولی و بر روی دیواره سلولی رسوب می کند. Islam و همکاران (۲۰۰۷) بیان داشتند که غلظت های بالای سرب در خاک، اثر منفی در حجم، طول و وزن تر و خشک ریشه، ارتفاع بوته و وزن تر و خشک اندام های هوائی گیاه دارد.

[1]- Funneliformis mosseae
[2]- Rhizophagus irregularis

جدول ۱. مقایسه میانگین خصوصیات مورفولوژیک ریشه برای تیمارهای سرب

سطوح سرب	وزن تر (g)	وزن خشک (g)	طول (cm)	حجم (cm^3)
Pb_0	۰/۵۵a*	۰/۱۸a	۶a	۲/۳۱a
Pb_1	۰/۳۸b	۰/۱۱b	۴/۸۱b	۱/۳۶b
Pb_2	۰/۲۸c	۰/۰۳c	۲/۵۶c	۰/۳۶c

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.

سطوح سرب Pb0، Pb1 و Pb2 به ترتیب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک.

اثر سطوح میکوریز در خصوصات ریخت شناختی ریشه

نتایج این تحقیق نشان داد که همزیستی خوبی بین تمام تیمارهای قارچی استفاده شده با گیاه گندم بوجود آمد. نتایج جدول دو حاکی از آن است که کاربرد میکوریز سبب بهبود خصوصات ریخت شناختی ریشه گیاه گندم شده است. در تیمارهای میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه، وزن تر، وزن خشک، طول و حجم ریشه گیاه گندم به ترتیب به میزان ۷۵/۴۷، ۶۶/۶۶، ۸۴/۲۲ و ۸۲/۲۱ درصد نسبت به تیمار شاهد، بیشتر بود. کاربرد میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس سبب شد تا وزن تر، وزن خشک، طول و حجم ریشه گیاه گندم به ترتیب به میزان ۷۲/۹۱، ۵۸/۳۳، ۸۱/۱۷ و ۷۵/۹۷ درصد نسبت به حالت عدم کاربرد آن، کاهش نشان دهد. نتایج همچنین نشان می دهد که کاربرد توام دو نوع میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه و ریزوفاگوس ایرگولاریس سبب شد تا وزن تر، وزن خشک، طول و حجم ریشه گیاه گندم به ترتیب به میزان ۷۲/۳۴، ۵۴/۵۴، ۷۶/۰۷ و ۷۳/۱۸ درصد نسبت به حالت عدم کاربرد آن، کاهش نشان دهد. در مورد طول و حجم ریشه کاربرد تیمار فانلی فورمیس موسه بهتر از ریزوفاگوس ایرگولاریس و آن هم بهتر از کاربرد توام دو نوع میکوریز آربسکولار سبب افزایش عملکرد شد. اختلاف دو تیمار ریزوفاگوس ایرگولاریس و کاربرد توام دو نوع میکوریز آربسکولار در صفات وزن تر و خشک ریشه به ترتیب برابر دو و هشت درصد بود که سبب شد این دو تیمار در یک سطح آماری قرار گیرند. تیمار ریزوفاگوس ایرگولاریس اثر مثبت بیشتری در صفات وزن تر و خشک ریشه داشت.

جدول ۲. مقایسه میانگین خصوصیات مورفولوژیک ریشه برای تیمارهای میکوریز

سطوح میکوریز	وزن تر (g)	وزن خشک (g)	طول (cm)	حجم (cm^3)
0	۰/۱۳c*	۰/۰۵c	۱/۰۶d	۰/۳۷d
M	۰/۵۳a	۰/۱۵a	۶/۷۲a	۲/۰۸a
I	۰/۴۸b	۰/۱۲b	۵/۶۳b	۱/۵۴b
M+I	۰/۴۷b	۰/۱۱b	۴/۴۳c	۱/۳۸c

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.

سطوح میکوریز 0، M، I و M+I به ترتیب شامل شاهد، تلقیح با میکوریز آربسکولار *فانلی فورمیس موسه*، تلقیح با میکوریز آربسکولار *ریزوفاگوس ایرگولاریس* و تلقیح با دو نوع میکوریز (M+I).

تأثیر فلزات سنگین بر همزیستی میکوریزی و گیاه میزبان بسته به نوع فلز سنگین، غلظت و زمان در معرض قرارگیری گیاه متفاوت خواهد بود. در گیاهان تلقیح شده معمولاً وزن خشک ریشه بیشتر می باشد که این خود در میزان آب جذب شده توسط گیاه، اصلاح روابط آبی و افزایش وزن خشک اندام هوایی گیاه موثر است (Al-Karaki و همکاران ۱۹۹۹). همچنین در گیاهان میکوریزی به دلیل توسعه شبکه هیف قارچ در محیط پیرامون ریشه، سطوح جذب کننده آب بیشتر شده و بدین صورت هدایت هیدرولیکی ریشه افزایش می یابد که این امر منجر به افزایش فتوسنتز در گیاه شده که نتیجه نهایی آن در افزایش رشد و عملکرد گیاه مشاهده می شود (رجالی و همکاران ۱۳۸۰).

اثر متقابل سطوح میکوریز و سرب در خصوصات ریخت شناختی ریشه

با توجه به جدول سه، کمترین وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه مربوط به تیمار بدون میکوریز آربسکولار (شاهد) و کاربرد ۴۰۰ میلی گرم سرب در هر کیلوگرم خاک بود. بیشترین مقادیر وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه در تیمار میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه و بدون سرب (شاهد) بدست آمد و اختلاف این دو تیمار در مورد وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه، به ترتیب برابر ۸۷/۱۴، ۹۶، ۹۹/۲۸ و ۹۹/۳۱ درصد بود.

زمانی که ۴۰۰ میلی گرم سرب به هر کیلوگرم خاک وارد شده بود، اختلاف وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه در تیمار حاوی میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه با تیمار بدون میکوریز، به ترتیب برابر ۷۶/۳۱، ۸۳/۳۳، ۹۸/۶۲ و ۹۸/۴۶ درصد بود. این نتایج نشان می دهد که در حضور مقادیر مختلفی از غلظت سرب، وجود قارچ میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه، به شدت از آثار منفی سرب در صفات ریخت شناختی ریشه گندم، به ویژه طول و حجم ریشه کاسته و گیاه را در مقابل غلظت های بالای سرب محافظت می کند.

در مورد وزن تر ریشه، زمانی که سطوح سرب برابر صفر بود (شاهد) تیمارهای میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه و میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس تفاوت معنی داری نداشته و از لحاظ آماری در یک کلاس قرار داشتند. در مورد وزن خشک ریشه، زمانی که سطوح سرب برابر ۴۰۰ میلی گرم سرب در هر کیلوگرم خاک بود، تیمارهای میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه و میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس عملکردی معادل تیمار کاربرد ۲۰۰ میلی گرم سرب در هر کیلوگرم خاک و بدون میکوریز داشتند. در ارتباط با طول ریشه، زمانی که ۴۰۰ میلی گرم سرب به هر کیلوگرم خاک وارد شده بود، تیمار میکوریز فانلی فورمیس موسه با تیمار تلفیق دو نوع میکوریز و کاربرد ۲۰۰ میلی گرم سرب به هر کیلوگرم خاک، در یک کلاس آماری قرار گرفتند که این امر نشان‌دهنده اثر مثبت میکوریز فانلی فورمیس موسه در طول اندام هوایی است.

جدول ۳. مقایسه میانگین خصوصیات مورفولوژیک ریشه برای اثرات متقابل دو جانبه سطوح سرب و میکوریز

سطوح سرب	سطوح میکوریز	وزن تر (g)	وزن خشک (g)	طول (cm)	حجم (cm^3)
Pb_0	0	۰/۱۸h*	۰/۰۷f	۲/۱f	۱/۰۳h
	M	۰/۷a	۰/۲۵a	۸/۴۳a	۲/۹۳a
	I	۰/۶۹a	۰/۲۲b	۷/۵b	۲/۸b
	M+I	۰/۶۴b	۰/۱۹c	۶c	۲/۵c
Pb_1	0	۰/۱۳i	۰/۰۶fg	۱/۰۳g	۰/۰۷i
	M	۰/۵۲c	۰/۱۴d	۷/۳۶b	۲/۰۳d
	I	۰/۴۲e	۰/۱e	۶/۴۳c	۱/۷۶e
	M+I	۰/۴۷d	۰/۱۳de	۴/۴۳d	۱/۶f
Pb_2	0	۰/۰۹j	۰/۰۱i	۰/۰۶h	۰/۰۲i
	M	۰/۳۸f	۰/۰۶fg	۴/۳۶d	۱/۳g
	I	۰/۳۵fg	۰/۰۴gh	۲/۹۶e	۰/۰۷i
	M+I	۰/۳۲g	۰/۰۳hi	۲/۸۶e	۰/۰۵i

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.

سطوح سرب Pb0، Pb1 و Pb2 به ترتیب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک و سطوح میکوریز 0، M، I و M+I به ترتیب شامل شاهد (بدون تلقیح میکوریز)، تلقیح با میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه، تلقیح با میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس و تلقیح با دو نوع میکوریز (M+I).

با توجه به نتایج بدست آمده وجود همزیستی میکوریزی در ریشه می تواند در شرایط تنش سرب اثرات منفی فقدان سمیت آن را بر وزن تر و خشک ریشه تعدیل کرده و بدین روش سبب افزایش بیومس ریشه گندم گردد. بالا بودن وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه گیاهان میکوریزی در مقایسه با گیاهان غیرمیکوریزی به ویژه در سطوح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک عمدتاً به دلیل افزایش توان فتوسنتزی گیاهان تلقیح شده می باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان‌دهندهٔ این امر است که در سطوح بالای سرب، همزیستی میکوریزی با هر دو گونهٔ قارچی به طور معنی داری سبب افزایش وزن تر و خشک، طول و حجم ریشه، گردیده است. با توجه به این مسئله میتوان نتیجه گرفت که گیاهان میکوریزی به دلیل برخورداری از شرایط بهتر رشدی در مقایسه با گیاهان غیرمیکوریزی، توانائی و عملکرد بیشتری در سیستم ریشه ای دارند. در این آزمایش نقش حمایتی قارچ فانلی فورمیس موسه از گیاه گندم در کلیهٔ سطوح سرب کاملاً روشن بود. بطور کلی به نظر میرسد گیاهان میکوریزی شانس بیشتری برای بقا و رشد در شرایط خاکهای آلوده به فلز سنگین داشته باشند.

منابع

امانی فر، س.، علی اصغرزاده، ن.، نجفی، ن.، اوستان، ش. و بلندنظر، ص. ۱۳۹۰. تأثیر قارچهای آربوسکولار بر ویژگی های رشد و گره بندی گیاه یونجه با باکتری *سینوریزوبیوم ملیلوتی* در یک خاک آلوده به سرب. مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

رجالی، ف.، علیزاده، ع.، صالح راستین، ن. و ملکوتی، م.ج. ۱۳۸۰. تأثیر رابطه همزیستی میکوریزی بر اصلاح روابط آبی گیاه میزبان و افزایش تحمل آن به تنش خشکی. ص ۴۳۵-۴۵۷. در: ک. خاوازی و م.ج. ملکوتی (گردآورندگان). ضرورت تولید صنعتی کودهای بیولوژیک در کشور. انتشارات نشر آموزش کشاورزی.

مرادی، ص.، بشارتی، ح.، فیضی اصل، و. و اسمعیل پور، ا. ۱۳۹۰. بررسی اثرات متقابل دو جانبه سطوح رطوبتی، قارچ میکوریز و باکتری ریزوبیوم در برخی صفات مورفولوژیک ریشه نخود. مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

مرادی، ص. و شیخی، جمال. ۱۳۹۲. تأثیر قارچهای میکوریز آربوسکولار بر خصوصیات مورفولوژیک ریشه گندم در یک خاک آلوده به سرب. مجموعه مقالات سیزدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه شهید چمران اهواز. اهواز، ایران.

Al-Karaki, G.N., Al-Radad, A. and Clark, RB. 1999. Mycorrhizal influence on protein and lipid of durum wheat grown at different soil phosphorus level. Mycorrhiza, 9, 97-101.

An, Y.J. 2006. Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay. Chemosphere, 62, 1359-1365.

Islam, E., Yang, X., Li, T., Liu, D., Jin, X. and Meng, F. 2007. Effect of Pb toxicity on root morphology, physiology and ultrastructure in the two ecotypes of *Elsholtzia argyi*. Journal of Hazardous Materials, 147, 806-816.

Schüßler, A., Schwarzott, D. and Walker, C. 2001. A new fungal phylum, the Glomeromycota: phylogeny and evolution. Mycological Research, 105, 1413-1421.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Health of Agricultural Products

Changes in morphological characteristics of wheat root in a lead contaminated soil with application of arbuscular mycorrhiza

Moradi[1], S., Jahanban[*1], L.

[1] Assistant Prof., Department of Agriculture, Payame Noor University, PO. BOX 19395-3697 Tehran, Iran

Abstract

Lead is one of the environmental pollutants and is very toxic to plants and other living organisms, including humans. Mycorrhizal fungi are microorganisms that coexist with more than 80% of the vascular plants. This mycorrhizal coexistence not only plays a role in mineral nutrition of plants, but also improves plant resistance to environmental stresses, including heavy metal contamination. In this research, by performing a greenhouse experiment, the effect of coexistence with two species of Mycorrhiza funneliformis mosseae and rhizophagus irregularis on the morphological characteristics of wheat root in lead contaminated soil was investigated. The experiment was conducted as a factorial based on three levels of lead (0, 200 and 400 mg lead per kilogram of soil), four levels of mycorrhizal fungi (without mycorrhiza or control), mycorrhiza funneliformis mosseae, rhizophagus irregularis, and combining these two types of mycorrhiza with three replicates. Lead nitrate was used to make lead treatments. The results showed that inoculation of wheat with both mycorrhizal fungi increased the measured morphological characteristics.

Keywords: Arbuscular Mycorrhiza, Lead, Morphological Characteristics, Wheat.

[*] Corresponding author, Email: jahanban96@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

تاثیر قارچ میکوریز آربوسکولار بر خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی گندم در یک خاک آلوده به سرب

صلاح الدین مرادی[۱]، لیلا جهانبان[۱*]

[۱] استادیار گروه کشاورزی دانشگاه پیام نور تهران، ایران

چکیده

سرب شایع‌ترین آلاینده فلزی سنگین در محیط زیست است. ریشه گیاه و ریزوسفر، زیستگاه مناسبی را برای فعالیت بسیاری از میکروارگانیسم های خاک فراهم می نمایند. قارچ های میکوریز از ریزجانداران مهم بشمار می آیند که با ریشه بسیاری از گیاهان همزیستی دارند. با انجام یک آزمایش گلخانه ای تأثیر همزیستی با دو گونهٔ قارچ میکوریز فانلی فورمیس موسه و ریزوفاگوس ایرگیولاریس بر خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی گندم در خاک آلوده به سرب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش به صورت فاکتوریل شامل سه سطح سرب (۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک)، چهار سطح قارچ میکوریز شامل بدون قارچ (شاهد)، میکوریز فانلی فورمیس موسه، ریزوفاگوس ایرگیولاریس و تلفیق این دو نوع قارچ میکوریز با سه تکرار، انجام شد. برای ایجاد تیمارهای سرب از نمک نیترات سرب استفاده شد. نتایج نشان داد که تلقیح گندم با هر دو گونهٔ قارچ میکوریز، سبب بهبود خصوصیات اندازه گیری شده گردید. در سطوح بالای سرب، خصوصیات ریخت شناختی گیاه تلقیح شده با هر دو گونهٔ قارچی، به طور معنی داری در مقایسه با گیاهان غیرمیکوریزی بهبود یافت.

کلمات کلیدی: اندام هوایی، سرب، گندم، میکوریز آربوسکولار.

مقدمه

آلودگی فلزات سنگین در خاک های زیر کشت محصولات کشاورزی یکی از مهم ترین مشکلات زیست محیطی در سطح جهانی است. بنا به گزارش آژانس حفاظت از محیط زیست، سرب شایع ترین آلاینده فلزی سنگین در محیط زیست است. سرب یک عنصر غیر ضروری در فرایند های متابولیک است و حتی زمانی که به مقادیر کم در موجودات زنده جذب می شود، ممکن است سمی یا کشنده باشد. آلودگی سرب در محیط زیست گیاهی به علت اثرات بسیار مضری که بر روی فرایندهایی نظیر کاهش جوانه زنی بذر، اختلال در میتوز و جلوگیری از رشد ریشه و ساقه، کاهش فتوسنتز، کاهش سنتز DNA، و کاهش و یا مهار فعالیت های آنزیمی دارد، سمی شناخته شده است (مرادی و شیخی ۱۳۹۲).

ریشه گیاه و ریزوسفر، زیستگاه مناسبی را برای فعالیت بسیاری از میکروارگانیسم های خاک فراهم می نمایند. قارچهای میکوریز از ریزجانداران مهم بشمار میایند که با ریشه بیش از ۹۷ درصد از گیاهان همزیستی دارند. استفاده از این قارچ ها علاوه بر بهبود وضعیت تغذیه ای گیاه میزبان، سبب افزایش طول ریشه ها شده و جذب آب نیز به میزان بیشتری صورت می پذیرد که این امر افزایش فتوسنتز، بیومس گیاهی و تولید دانه بیشتر را به همراه دارد. قارچ میکوریز آربسکولار می توانند توانایی گیاهان را برای سازگار شدن در مواجهه با تنش های غیر زنده ایجاد شده توسط کمبود عناصر غذایی، تنش های شوری، خشکی و فلزات سنگین افزایش دهند (Paudyal و همکاران ۲۰۰۷).

ریشه های میکوریزایی نسبت به گیاهان غیر میکوریزایی قادر به بدست آوردن عناصر غذایی بیشتری از خاکهای دارای کمبود عناصر غذایی هستند، زیرا هیف های ریشه گیاهان میکوریزایی حجم بیشتری از خاک را نسبت به ریشهٔ گیاهان غیرهمزیست دربرمی‌گیرند که همین امر سبب افزایش توان تولید گیاه و افزایش زیست‌توده ریشه و اندام های هوائی می گردد.

غلظت های بالای فلزات سنگین سبب اختلال در متابولیسم گیاه شده و آثار حاصل از آن بسته به نوع فلز سنگین، نوع گیاه و شرایط محیطی در هنگام وقوع تنش، متفاوت است. پر واضح است که سمیت فلزات سنگین وابسته به زیست فراهمی آنها است. در خاکهای آلوده به فلزات سنگین، حضور ریزجاندارانی مانند قارچهای میکوریز آربوسکولار در ریزوسفر، میتواند قابلیت دسترسی و سمیت فلزات سنگین را برای گیاه تغییر دهد و نقش اکولوژیک و زیست محیطی قابل توجهی در تثبیت فلزات سنگین توسط گیاه در خاکهای آلوده به این فلزات با ایجاد کمپلکسهای نامحلول، ایفا کند و به نوبهٔ خود به بقای گیاهان میکوریزی کمک کند. فلزات سنگین به دلیل آثار بازدارنده ای که بر رشد و فعالیت گیاهان و ریزجانداران دارند، سیستم های همزیست را به طور منفی تحت تأثیر قرار می‌دهند. در خاکهایی با آلودگی شدید که محتوای فلزات آنها از حد تحمل گیاه فراتر است، امکان تیمار گیاهان با میکروب های ریزوسفر، ممکن است سبب افزایش بیوماس گیاه شود و بدین وسیله سبب تثبیت و بازسازی پوشش گیاهی و همچنین اصلاح خاک آلوده به فلزات

* ایمیل نویسنده مسئول: jahanban96@gmail.com

میشود (مرادی و همکاران ۱۳۹۰). Biro و Takacs (۲۰۰۷) پیشنهاد کردند که قارچ میکوریز نقش مهمی در حفاظت ریشه گیاهان در برابر فلزات سنگین دارد، اما کارایی حفاظت بر اساس نوع فلزات سنگین و گونه قارچ میکوریز متفاوت است. قارچ های میکوریز پس از برقراری همزیستی ترشحات ریشه ای گیاه میزبان را بصورت کمی و کیفی تغییر می دهند، بنابراین می توانند نقش مهمی در پالایش فلزات سنگین از خاک توسط گیاهان داشته باشند. هدف از انجام تحقیق حاضر، بررسی تأثیر قارچ های میکوریز آربسکولار گونه های میکوریز فانلی فورمیس موسه[1] و ریزوفاگوس ایرگیولاریس[2] بر خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی گندم در یک خاک آلوده به سرب بود.

مواد و روش‌ها

جهت انجام این تحقیق خاکی شنی با مقادیر کم ماده آلی، فسفر و عناصر کم مصرف از عمق ۲۰-۰ سانتیمتری انتخاب گردید. خاک مورد نظر پس از گذراندن از الک دو میلیمتری به مدت چهار ساعت در اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه سانتیگراد و فشار ۱/۵ بار استریل شده و به داخل گلدان های پنج کیلوگرمی انتقال یافت (امانی فر و همکاران ۱۳۹۰). سطوح غلظت سرب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک (به ترتیب Pb0، Pb1 و Pb2) در خاک استریل بود (An ۲۰۰۶). مقدار لازم از نمک نیترات سرب را در آب مقطر حل کرده و پس از گذرانیدن از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر تا رسیدن رطوبت خاک به حد رطوبت ظرفیت مزرعه به خاک اسپری شد و برای رسیدن به حالت تعادل، دو هفته در کیسه های پلاستیکی با حفظ رطوبت ظرفیت مزرعه نگهداری شد. همچنین جهت یکسان سازی اثر نیترات، با در نظر گرفتن بیشترین تیمار سرب، غلظت های برابر از نیترات با استفاده از نمک نیترات سدیم در همه تیمارها ایجاد شد (امانی فر و همکاران ۱۳۹۰). بذور گندم پس از ضدعفونی سطحی، جوانه دار شده و در هر گلدان ۵ بذر کشت گردید. ۲۰۰ گرم مایه تلقیح با خاک سطحی گلدان ها مخلوط گردید. سطوح میکوریز شامل شاهد (بدون تلقیح میکوریز؛ ۰)، میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه (M)، میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگیولاریس (I) و تلفیق دو نوع میکوریز (M+I) بود. گلدان ها در گلخانه با نور طبیعی و درجه حرارت ۱۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد و طول روز ۱۴ ساعت روشنایی و ۱۰ ساعت خاموشی در دانشگاه پیام نور مرکز مریوان واقع در استان کردستان کشت گردیدند. گلدان ها در گلخانه به مدت ۶۰ روز نگه داری شدند. با پایان یافتن دوره رشد گیاه، خاک های موجود در گلدان ها شسته شدند و گیاه بصورت کامل برداشت شد. سپس پارامترهای وزن تر، طول و حجم اندام هوایی به دقت اندازه گیری شد. نمونه های اندام هوایی در داخل پاکت های مخصوص گذاشته شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد (Islam و همکاران ۲۰۰۷) در آون قرار گرفت. پس از آن نمونه ها از آون خارج شده و وزن خشک آنها اندازه گیری شد. اطلاعات بدست آمده از این پژوهش، مطابق قالب آماری طرح (بلوک کاملاً تصادفی)، به کمک نرم افزارهای SAS (نسخه ۹/۱) تجزیه واریانس و مقایسه میانگین ها به کمک آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

اثر سطوح سرب در خصوصات ریخت شناختی اندام هوایی

شاخص های رشدی اندام هوایی گندم، به ویژه در سطوح بالای سرب، به طور معنی داری کاهش یافت که این امر حاکی از اثر منفی سرب در رشد اندام هوایی می باشد (جدول ۱). اثر سرب بر میزان بیوماس تر و خشک در قسمت های مختلف گیاه، تابع نوع گونه، ارقام گیاه، اندام گیاه و فرایند های متابولیک است (Islam و همکاران ۲۰۰۷). Kosobrukhov و همکاران (۲۰۰۴) گزارش دادند که رشد و وزن تر و خشک ریشه و اندام های هوائی گیاهان تیمار شده با غلظت متفاوت از سرب، در مقایسه با گیاهان شاهد به شدت کاهش می یابد که این کاهش ممکن است به علت مهار رشد ریشه تحت غلظت های متفاوت سرب باشد. حجم اندام هوایی یک پارامتر مهم برای ارزیابی عملکرد فیزیولوژیکی اندام هوایی است. گزارش شده است که مورفولوژی اندام هوایی می تواند به طور مستقیم تحت تاثیر جذب آب، مواد معدنی و فلزات سنگین قرار گیرد (Marschner ۱۹۹۵). Kosobrukhov و همکاران (۲۰۰۴) گزارش دادند که رشد و وزن تر و خشک ریشه و اندام های هوائی گیاهان تیمار شده با غلظت متفاوت از سرب، در مقایسه با گیاهان شاهد به شدت کاهش می یابد که این کاهش ممکن است به علت مهار رشد اندام هوایی تحت غلظت های متفاوت سرب باشد.

[1]- Funneliformis mosseae
[2]- Rhizophagus irregularis

جدول ۱. مقایسه میانگین خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی برای تیمارهای سرب

سطوح سرب	وزن تر (گرم در بوته)	وزن خشک (گرم در بوته)	طول (cm)	حجم (cm^3)
Pb_0	۵/۴۵a*	۱/۵۸a	۵۹a	۱۳a
Pb_1	۳/۴۸b	۱/۲۱b	۴۸b	۹b
Pb_2	۲/۳۸c	۰/۴c	۲۶c	۶c

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف کوچک یا بزرگ مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.
سطوح سرب Pb0، Pb1 و Pb2 به ترتیب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک.

اثر قارچهای میکوریز در خصوصات ریخت شناختی اندام هوایی

نتایج این تحقیق نشان داد که همزیستی خوبی بین تمام تیمارهای قارچی استفاده شده با گیاه گندم بوجود آمد. نتایج جدول دو حاکی از آن است که کاربرد میکوریز سبب بهبود خصوصات ریخت شناختی اندام هوایی گیاه گندم شده است. تأثیر فلزات سنگین بر همزیستی میکوریزی و گیاه میزبان بسته به نوع فلز سنگین، غلظت و زمان در معرض قرارگیری گیاه متفاوت خواهد بود. وزن تر و خشک و طول و حجم اندام هوایی گیاه گندم در تیمارهای تلقیح شده چه در شرایط تنش سرب و چه در شرایط غیر تنش بیشتر از تیمارهای تلقیح نشده بود، لیکن در گیاهان تلقیح شده نیز در شرایط تنش سرب، وزن تر و خشک و طول و حجم اندام هوایی گندم نسبت به شرایط غیر تنش کاهش یافت که این خود در درجه اول بیانگر نقش منفی و مخرب سرب در خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی گیاه می باشد و از طرف دیگر بیانگر کارایی سیستم همزیستی میکوریز آربسکولار در افزایش وزن تر و خشک و طول و حجم اندام هوایی گیاه گندم در خاک می باشد. گیاهان میکوریزی به دلیل برخورداری از شرایط بهتر رشدی در مقایسه با گیاهان غیر میکوریزی، میزان زیست توده بیشتری دارند. همانطور که در جدول دو نیز مشاهده می‌شود شاخص های رشدی گندم میکوریزی، به طور معنی داری بیش از گیاهان غیر میکوریزی است. مرادی و همکاران (۱۳۹۰) گزارش دادند که کاربرد سطوح مختلف قارچ های میکوریز آربسکولار فانلی فورمیس موسه و ریزوفاگوس ایرگولاریس سبب افزایش وزن تر ریشه و اندام هوایی گیاه نخود شد. اثر مثبت قارچ های میکوریز در رشد گیاه و بهبود صفات ریخت شناختی مرتبط با رشد، ممکن است به دلیل اثر این میکروارگانیسم ها در بهبود جذب عناصر غذایی ضروری باشد. Ojha و همکاران (۲۰۰۸) بیان نمودند که قارچ های میکوریز آربسکولار سبب افزایش وزن تر و خشک ریشه و ساقه، زیست توده کل، طول ریشه، ارتفاع گیاه و میزان فسفر ریشه و اندام‌های هوایی می‌شوند.

جدول ۲. مقایسه میانگین خصوصیات ریخت شناختی اندام هوایی برای تیمارهای میکوریز

سطوح میکوریز	وزن تر (gr)	وزن خشک (gr)	طول (cm)	حجم (cm^3)
0	۳/۱۳c*	۰/۵c	۱۰/۶d	۳/۷d
M	۵/۵۳a	۱/۵a	۶۰/۲a	۱۱/۸a
I	۴/۱۸b	۱/۱۲b	۵۷/۳b	۷/۴b
M+I	۴/۱b	۱/۱۱b	۴۱/۳c	۶/۸c

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف کوچک یا بزرگ مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.
سطوح میکوریز 0، M، I و M+I به ترتیب شامل شاهد، تلقیح با میکوریز آربسکولار *فانلی فورمیس موسه*، تلقیح با میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس و تلقیح با دو نوع میکوریز (M+I).

اثر متقابل سطوح میکوریز و سرب در خصوصات ریخت شناختی اندام هوایی

در صفات اندازه گیری شده در اندام هوایی گندم در هر سه سطح سرب، اثر هر سه تیمار دارای میکوریز، بیشتر از اثر تیمار فاقد میکوریز بود. در وزن تر و خشک اندام هوایی در تمام تیمارهای دارای سرب، تیمارهای دارای انواع میکوریز همگی در یک کلاس آماری بودند. در مورد وزن خشک نیز در سطوح صفر و ۲۰۰ میلی گرم سرب در کیلوگرم خاک چنین بود اما در سطح ۴۰۰ میلی گرم سرب در کیلوگرم خاک تیمار فانلی فورمیس موسه (M)،

بهتر از سایر تیمارهای میکوریزی بوده و تیمارهای میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس (I) و تلفیق دو نوع میکوریز (M+I) تفاوت آماری معنی داری نداشتند.

در گیاهان میکوریزی نسبت به گیاهان غیرمیکوریزی در شرایط تنش های محیطی، میزان تعادل متابولیت ها، میزان نشاسته نسبت به هیدرات های کربن محلول، فعالیت آنزیم های گلوتامین و گلوتامین سنتتاز، مقدار کل پروتئین، میزان فتوسنتز و مقدار کلروفیل بیشتر است. استفاده از قارچ های میکوریز آربسکولار سرعت رشد گیاه را افزایش داده و بر تخصیص و انتقال عناصر غذایی بین ریشه و ساقه اثر داشته، به طوری که با افزایش جذب عناصر غذایی و انتقال آنها، وزن خشک ریشه و اندام هوایی گیاه افزایش می یابد (مرادی و همکاران ۱۳۹۰).

جدول ۳. مقایسه میانگین وزن تر و خشک اندام هوایی برای اثرات متقابل دو جانبه سطوح سرب و میکوریز

سطوح سرب	سطوح میکوریز	وزن تر (gr)	وزن خشک (gr)
Pb_0	0	۳/۱۸c*	۰/۷c
	M	۶/۷a	۲/۲۵a
	I	۶/۶۹a	۲/۲۲a
	M+I	۶/۶۴a	۱/۱۹a
Pb_1	0	۳/۱۳c	۰/۶c
	M	۵/۵۲b	۱/۱۴b
	I	۵/۴۲b	۱/۱b
	M+I	۵/۴۷b	۱/۱۳b
Pb_2	0	۰/۹d	۰/۱e
	M	۳/۳۸c	۰/۶c
	I	۳/۳۵c	۰/۴d
	M+I	۳/۳۲c	۰/۳d

* اعدادی که در هر ردیف یا ستون در یک حرف کوچک یا بزرگ مشترک می باشند، از لحاظ آماری با آزمون دانکن در سطح ۵ ٪ تفاوت معنی داری ندارد.

سطوح سرب Pb0، Pb1 و Pb2 به ترتیب شامل صفر، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک و سطوح میکوریز 0، M، I و M+I به ترتیب شامل شاهد (بدون تلقیح میکوریز)، تلقیح با میکوریز آربسکولار *فانلی فورمیس موسه*، تلقیح با میکوریز آربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس و تلقیح با دو نوع میکوریز (M+I).

Al-Karaki و همکاران (۱۹۹۹) با مطالعه اثر میکوریز در گندم بیان کردند که قسمت عمده کاهش وزن ایجاد شده ناشی از تنش های محیطی از طریق برقراری همزیستی میکوریزی قابل جبران می باشد. مرادی و همکاران (۱۳۹۰) نیز نتایج مشابهی را در مورد کاربرد مشترک و منفرد میکوریز در صفات ریخت شناختی ریشه و اندام هوایی گیاه نخود بیان داشته اند.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که تاثیر گونه های مختلف قارچهای میکوریز آربسکولار به کار گرفته شده بر پارامترهای اندازه گیری شده متفاوت از یکدیگر می باشد. لیکن در بیشتر موارد تاثیر گونه میکوریز اربسکولار فانلی فورمیس موسه، بهتر از میکوریز اربسکولار ریزوفاگوس ایرگولاریس و تلفیق این دو نوع میکوریز بود.

منابع

امانی فر، س.، علی اصغرزاده، ن.، نجفی، ن.، اوستان، ش. و بلندنظر، ص. ۱۳۹۰. تأثیر قارچهای آربوسکولار بر ویژگی های رشد و گره بندی گیاه یونجه با باکتری سینوریزوبیوم ملیلوتی در یک خاک آلوده به سرب. مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

مرادی، ص.، بشارتی، ح.، فیضی اصل، و. و اسمعیل پور، ا. ۱۳۹۰. بررسی اثرات متقابل دو جانبه سطوح رطوبتی، قارچ میکوریز و باکتری ریزوبیوم در برخی صفات مورفولوژیک ریشه نخود. مجموعه مقالات دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

مرادی، ص. و شیخی، جمال. ۱۳۹۲. تأثیر قارچهای میکوریز آربوسکولار بر خصوصیات مورفولوژیک ریشه چمن در یک خاک آلوده به سرب. مجموعه مقالات سیزدهمین کنگره علوم خاک ایران. دانشگاه شهید چمران اهواز. اهواز، ایران.

Al-Karaki, G.N., Al-Radad, A. and Clark, RB. 1999. Mycorrhizal influence on protein and lipid of durum wheat grown at different soil phosphorus level. Mycorrhiza, 9, 97-101.

An, Y.J. 2006. Biro, I. and Takacs, T. 2007. Effects of Glomus mossea strains of different origin on plant macro and micronutrient uptake in Cd polluted and unpolluted soils. Acta Agronomica Hungarica, 55, 1-10.

Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay. Chemosphere, 62, 1359-1365.

Islam, E., Yang, X., Li, T., Liu, D., Jin, X. and Meng, F. 2007. Effect of Pb toxicity on root morphology, physiology and ultrastructure in the two ecotypes of *Elsholtzia argyi*. Journal of Hazardous Materials, 147, 806-816.

Kosobrukhov, A., Knyazeva, I. and Mudrik, V. 2004. Plantago major plants responses to increase content of lead in soil: growth and photosynthesis. Plant Growth Regulation, 42, 145-151.

Marschner, H. 1995. Mineral Nutrition of Higher Plants. 2nd Ed. San Diego, CA, USA: Academic Press.

Ojha, S., Chakraborty, M.R., Dutta, S. and Chatterjee N.C. 2008. Influence of VAM on nutrient uptake and growth of Custard-apple. Asian Journal of Experimental Science, 22(3), 221-224.

Paudyal, S.P., Aryal, R.R., Chauhan, S.V.S. and Maheshwari, D.K. 2007. Effect of heavy metals on growth of Rhizobium strains and symbiotic efficiency of two species of tropical legumes. Scientific World, 5, 27-32.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Health of Agricultural Products

The role of arbuscular mycorrhiza on morphological characteristics of wheat in a lead contaminated soil

Moradi[1], S., Jahanban[*1], L.

[1] Assistant Prof., Department of Agriculture, Payame Noor University, PO. BOX 19395-3697 Tehran, Iran

Abstract

According to the Environmental Protection Agency, lead is the most common metal contaminant in the environment. The roots of the plant and the rhizosphere provide a good habitat for the activity of many microorganisms in the soil. Mycorrhizal fungi are important microorganisms that coexist with the roots of many plants. By performing a greenhouse experiment, the effect of coexistence with two species of Mycorrhiza funneliformis mosseae and rhizophagus irregularis on the morphological characteristics of wheat shoot in lead contaminated soil was investigated. The experiment was conducted as a factorial based on three levels of lead (0, 200 and 400 mg lead per kilogram of soil), four levels of mycorrhizal fungi (without mycorrhiza or control), mycorrhiza funneliformis mosseae, rhizophagus irregularis, and combining these two types of mycorrhiza with three replicates. Lead nitrate was used for lead generation. The results showed that inoculation of wheat with both mycorrhizal fungi improved the measured characteristics. At higher levels of lead, the morphological characteristics of the inoculated plant with both fungal species were significantly improved compared to non-microbial plants.

Keywords: Aerial part, Arbuscular mycorrhiza, lead, wheat.

[*] Corresponding author, Email: jahanban96@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

کارایی قارچ‌های آربوسکولار میکوریزا، ریزوباکترها و کرم خاکی بر گیاه بهسازی سرب توسط گاوپونه

علی محوحی* و فایز رئیسی

گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

چکیده

درشت‌ریزجانداران بخش‌های مهم سیستم‌های خاک-گیاه به شمار می‌آیند، زیرا در بهبود رشد گیاه و انباشت زیستی فلزهای سنگین در گیاه و همچنین گیاه بهسازی خاک‌های آلوده مشارکت دارند. هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر همزمان این جانداران بر گیاه بهسازی خاک آلوده پیرامون معدن باما (ایرانکوه- اصفهان) توسط گیاه بومی گاوپونه (Stachys inflata Benth.) بود. مایه‌زنی گونه‌های مقاوم به فلزهای سنگین درشت‌ریزجانداران شامل کرم خاکی (Eisenia fetida)، دو گونه قارچی (Funneliformis mosseae و Septoglomus constrictum) و دو گونه باکتری گرم مثبت (Bacillus sp. و B. licheniformis) به تنهایی یا همراه با هم در یک آزمایش فاکتوریل گلدانی تحت شرایط گلخانه به مدت چهار ماه انجام گرفت. کرم خاکی، قارچ‌های میکوریزا و باکتری‌ها کربن آلی محلول را افزایش ولی pH خاک را کاهش دادند و از این‌رو تحرک و انحلال‌پذیری سرب، به ویژه در حضور کرم خاکی و باکتری‌ها (به ترتیب ۱/۵۵ و ۱/۹۸ برابر) نسبت به شاهد افزایش یافت. انباشت زیستی سرب گاوپونه در حضور کرم خاکی و باکتری‌ها به تنهایی یا همراه با قارچ‌های میکوریزا نسبت به مایه‌زنی میکوریزا به تنهایی کمتر بود. هم‌چنین کرم خاکی و باکتری‌ها ترابری سرب از ریشه به اندام هوایی (فاکتور ترابری) را افزایش ولی میکوریزا کاهش داد.

کلمات کلیدی: تحرک سرب، گیاه بهسازی، اثر متقابل میکروبی، گیاه بومی، انباشت زیستی، ترابری

مقدمه

سمیت فلزهای سنگین و انباشت آنها در زنجیره غذایی یکی از بارزترین دشواری‌های زیست محیطی و بهداشتی جوامع مدرن امروزی است (کاباتا-پندیاس و موخرجی، ۲۰۰۷). زدودن فلزهای سنگین از خاک‌های آلوده با روش‌های سنتی فیزیکی و شیمیایی ناکارآمد و بسیار هزینه‌بر است. بنابراین تلاش‌هایی برای ایجاد فن‌آوری‌های کارا و ارزان قیمت و نیز سازگار با محیط زیست برای پالایش خاک‌های آلوده به فلزهای سنگین صورت گرفته است (علی و همکاران، ۲۰۱۳). گیاه بهسازی (Phytoremediation) یکی از فن‌آوری‌های نویدبخش و سازگار با محیط زیست است که در آن از توانایی گیاهان یا هم‌زیستی گیاهان و میکروب‌ها در جذب، ترابری و انباشت آلاینده‌های خاک به‌ویژه فلزهای سمی استفاده می‌شود (علی و همکاران، ۲۰۱۳). در این روش گزینش گیاه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. گزینش گیاه وابسته به شرایط اقلیمی و همچنین میزان آلودگی است (ماتینا، ۲۰۰۳). به‌طورکلی برای گزینش یک گیاه در گیاه‌پالایی فلزهای سمی خاک باید عوامل زیر را در نظر گرفت: ۱- توان جذب زیاد، ۲- تولید زیست‌توده بالا و ۳- ترابری زیاد عنصر از ریشه به ساقه (راسکین و انسلی، ۲۰۰۰). در گیاه بهسازی خاک‌های آلوده به فلزهای سمی، مقدار جذب عنصر توسط گیاه از خاک بسیار حائز اهمیت است و اغلب میزان جذب عنصر به تحرک و زیست‌فراهمی آن عنصر و یا شکل قابل دسترس آن در خاک بستگی دارد (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲). میزان جذب یک عنصر همواره همبستگی قوی با شکل قابل دسترس آن عنصر دارد و غلظت کل عنصر با میزان جذب آن توسط گیاه رابطه‌ای ندارد و یا یک رابطه ضعیف وجود دارد (سیزمور و همکاران، ۲۰۱۱). استخراج گیاهی یکی از روش‌های گیاه‌پالایی فلزهای سنگین است که در آن جذب و گردآوری آلاینده‌ها در بافت‌های قابل جذب گیاهی مدنظر می‌باشد و با برداشت گیاهان، آلاینده‌ها از خاک زدوده می‌شوند (ماتینا، ۲۰۰۳؛ علی و همکاران، ۲۰۱۳). برخی از جانداران خاک قادر به افزایش رشد و نمو گیاه و هم‌چنین بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک بوده و جذب عناصر غذایی توسط گیاه را با تشدید فعالیت انواع آنزیم‌ها و عوامل رشد در خاک بهبود می‌بخشند. قارچ میکوریزا، باکتری‌های ریزوسفری و کرم‌های خاکی از جمله این موجودات هستند که نه تنها در رشد بلکه به‌طور مستقیم و غیرمستقیم در تغییر و تحولات شیمیایی فلزهای سنگین در محیط‌های آلوده نیز کارا هستند (علی و همکاران، ۲۰۱۳). در خاک‌های آلوده به فلزهای سنگین، حضور ریزجاندارانی مانند قارچ‌های میکوریزا در ریزوسفر، می‌تواند فراهمی و سمیت فلزهای سنگین را برای گیاه تغییر دهد و از این راه نقش مهمی در جذب آنها و در نتیجه گیاه بهسازی داشته باشد (علی و همکاران، ۲۰۱۳). بین پژوهش‌های انجام شده، پیامد جانداران خاک از قبیل کرم‌های خاکی (سیزمور و همکاران، ۲۰۱۱)، قارچ‌های میکوریزا (ما

*ایمیل نویسنده مسئول: alimahohi@yahoo.com

و همکاران، ۲۰۰۶) و نیز باکتری‌ها (لی و ونگ، ۲۰۱۰) به‌صورت جداگانه و یا پیامد هم‌زمان کرم خاکی و قارچ میکوریزا (آقابابایی و همکاران، ۲۰۱۴)، کرم خاکی و باکتری (سوارز و همکاران، ۲۰۱۴) و قارچ و باکتری (ویواس و همکاران، ۲۰۰۳) بر گیاه بهسازی خاک‌های آلوده بررسی شده است، اما تاکنون پژوهشی در مورد کاربرد هم‌زمان هر سه جاندار (کرم خاکی، قارچ میکوریزا و باکتری‌ها) بر رشد گیاه، نه تنها در خاک‌های آلوده با سابقه طولانی مدت، بلکه در خاک‌های طبیعی غیرآلوده نیز گزارش نشده است. بنابراین، هدف اصلی این تحقیق بررسی اثر همزمان این جانداران بر گیاه بهسازی خاک آلوده پیرامون معدن باما (ایرانکوه- اصفهان) توسط گیاه بومی گاوپونه (Stachys inflate Benth.) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک از منطقه دارای پوشش گیاهی در معدن سرب باما (جنوب غربی شهر اصفهان) از عمق ۰-۱۵ سانتی متری سطح خاک انجام و پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک و از الک ۲ میلی متری عبور داده شد .خاک مورد مطالعه یک خاک آهکی با بافت لومی است که میزان سرب کل و قابل دسترس آن به ترتیب ۳۸۷ و ۱۷ mg kg-1 بود. این آزمایش به‌صورت فاکتوریل (۲×۲×۲) در قالب طرح کاملاً تصادفی در شرایط گلخانه اجرا شد. در مجموع ۸ تیمار شامل شاهد (CK)، کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M)، باکتری (B)، کرم خاکی و قارچ میکوریزا (ME)، کرم خاکی و باکتری (BE)، قارچ و باکتری (MB) و کرم خاکی، قارچ میکوریزا و باکتری (MBE) هر کدام در چهار تکرار وجود داشت. خاک آلوده به سرب نمونه‌برداری شده (از عمق ۱۵-۰ سانتی‌متری سطح خاک آلوده دارای پوشش گیاهی) پس از الک (۲ میلی‌متر) و استریل شدن در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت در اتوکلاو، در شرایط استریل به گلدان‌هایی با گنجایش ۴ کیلوگرم منتقل شد. به‌منظور بررسی پیامد جانداران بر استخراج سرب، گیاه بومی گاوپونه (Stachys inflata Benth.) به دلیل فاکتور انتقال بالای فلزات به اندام هوایی (صفری سنجانی و شنبه دستجردی، ۲۰۰۸) گزینش شد. خاک نیمی گلدان‌ها با ۱۰۰ گرم مایه تلقیح قارچ میکوریزا (آمیزه‌ای از هیف‌ها، اسپورها و ریشه‌های میکوریزی همراه خاک) شامل آمیزه برابر از مایه تلقیح قارچ‌های فونلی‌فورمیس موسهآ و سپتوگلوموس کانستریکتوم در زیر ریشه جاسازی و مایه‌زنی شدند. در سایر تیمارها نیز ۱۰۰ گرم از همان خاک مایه تلقیح قارچی استریل شده به منظور فراهم کردن شرایط یکسان افزوده شد. تعداد ۴ عدد کرم خاکی بالغ با طول (۰/۵۰ ± ۴ cm) و وزن تر (۰/۰۴ ± ۰/۵ g) یکسان به گلدان‌های تیمار کرم خاکی و تیمارهای هم‌زمان کرم- باکتری، کرم- قارچ میکوریزا و همچنین کرم- قارچ میکوریزا- باکتری دو هفته پس از استقرارگیاهان اضافه شد. در تمامی واحدهای آزمایشی برای تغذیه کرم‌های خاکی ۲ درصد ماده آلی استریل به شکل بقایای پودر شده یونجه با اندازه یک میلی‌متر طی دو مرحله در تیمارهای کرم خاکی به سطح خاک اضافه و در سایر تیمارها به‌طور کامل آمیخته شد. برای تیمار باکتریایی مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از محیط کشت مایع (Nutrient Broth, NB) دارای باکتری‌ها شامل آمیزه برابر از باسیلوس و باسیلوس لیچنی‌فورمیس به گلدان‌ها پیش از انتقال جوانه‌ها مایه‌زنی گردید. در سایر تیمارها نیز ۱۵ میلی‌لیتر از همان مایه تلقیح باکتریایی استریل شده به منظور فراهم کردن شرایط یکسان افزوده شد. تیمار باکتریایی شامل ترکیبی از باکتری‌های باسیلوس و باسیلوس لیکنی‌فورمیس می‌باشد که به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور در محیط رشد کرده‌اند. جمعیت این باکتری‌ها براساس فراوانی کلی باکتری‌ها درخاک آلوده نمونه‌برداری شده از منطقه بررسی شده، حدود ۲/۶×۱۰۸ (CFU ml-1) تنظیم گردید. دو جوانه گیاه در هر گلدان کشت شده و آبیاری گلدان‌ها به وسیله آب‌مقطر استریل، بر اساس نیاز گیاه و نگهداری گلدان‌ها در شرایط گلخانه به مدت ۴ ماه انجام گردید. پس از برداشت گیاه، ویژگی‌های شیمیایی خاک مانند pH (توماس، ۱۹۹۶)، کربن آلی محلول (جونز و همکاران، ۲۰۰۶) و سرب قابل جذب خاک (لیندسی و نورول، ۱۹۷۸) اندازه‌گیری شد. غلظت سرب نمونه های گیاهی (اندام هوایی و ریشه) پس از خشک شدن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و آسیاب شدن با استفاده از روش خاکستر تعیین گردید (کمپبل و پلنک، ۱۹۹۸). غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی (AAS Model GBC 932 Plus) اندازه‌گیری شد. فاکتور ترابری (Translocation Factor) و فاکتور انباشت زیستی اصلاح شده (Modified Bioaccumulation Factor) برطبق روابط زیر و بر پایه سرب قابل جذب (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۷) به منظور ارزیابی پتانسیل گیاهان در زیست‌پالایی خاک آلوده استفاده گردید:

$$\text{فاکتور انباشت زیستی} = \frac{\text{غلظت سرب در ریشه گیاه}}{\text{غلظت سرب قابل جذب خاک}}$$

$$\text{فاکتور ترابری} = \frac{\text{غلظت سرب در اندام هوایی گیاه}}{\text{غلظت سرب در ریشه گیاه}}$$

پیش از انجام تجزیه‌های آماری، ابتدا پیش‌فرض‌های تجزیه واریانس از قبیل همگنی واریانس و توزیع نرمال داده‌های خام بررسی شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از مدل خطی جامع (General Linear Model) توسط نرم‌افزار SAS از راه تجزیه واریانس فاکتوریل انجام گرفت. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

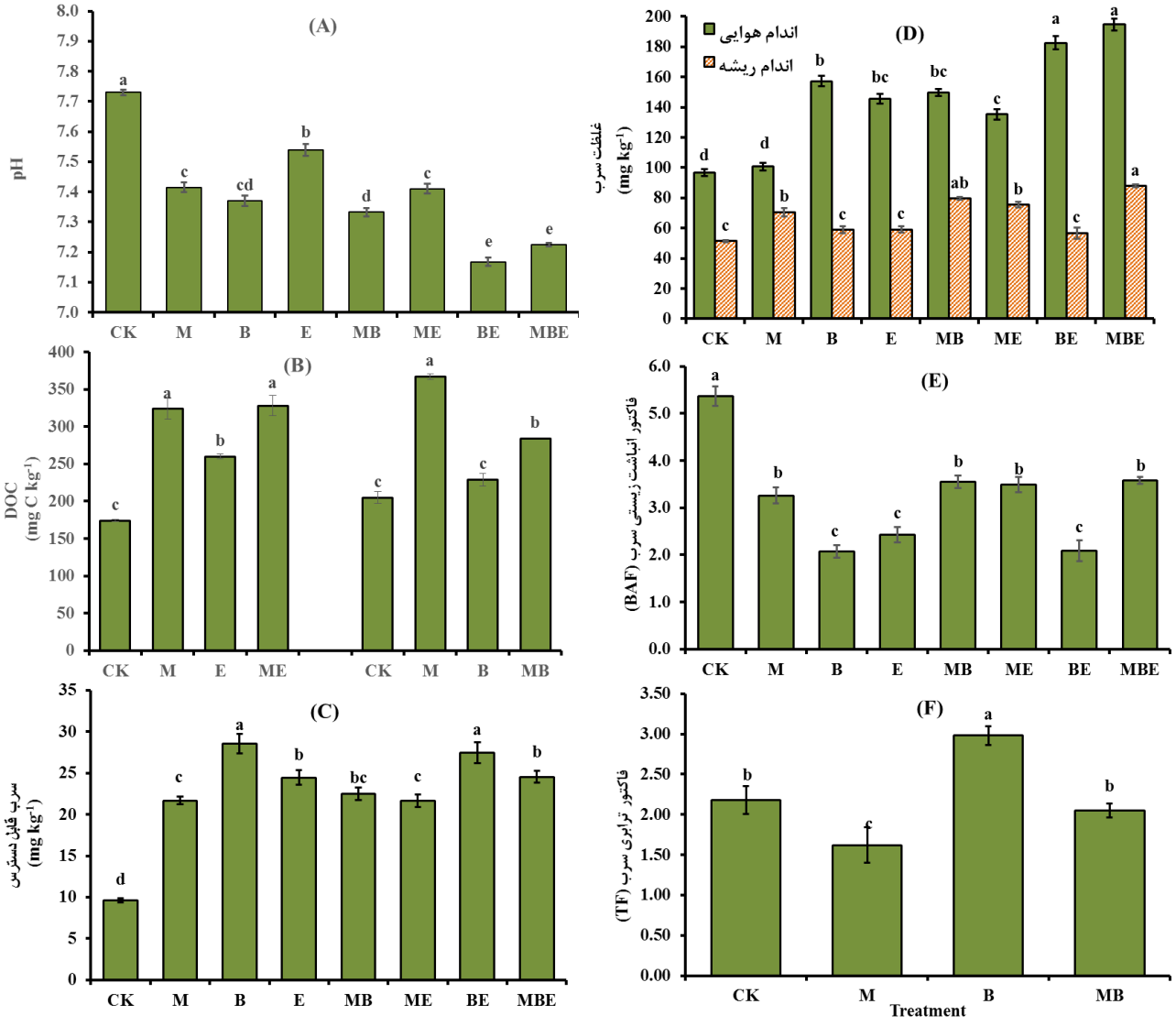
در کشت گاوپونه در تمام تیمارهای جداگانه و همزمان pH خاک کاهش یافت به‌طوری‌که تیمار همزمان کرم خاکی و باکتری بیش‌ترین کاهش pH خاک (۰/۵۶ واحد) را نشان داد، اما تفاوت معنی‌دار با تیمار همزمان هر سه جاندار نداشت (شکل ۱). در هر حال در اغلب تیمارهای همزمان، به‌ویژه در حضور باکتری، کاهش pH خاک مشهودتر بود. کرم‌های خاکی با تغییر pH و کربن آلی محلول خاک قادر به تغییر قابلیت دسترسی فلزهای سنگین هستند (سیزمور و هادسون، ۲۰۰۹). کرم‌های خاکی می‌توانند از راه کاهش pH قابلیت دسترسی فلزهای سنگین خاک را افزایش دهند (یو و همکاران، ۲۰۰۵). اثر هم‌زمان سه جاندار بر کربن آلی محلول خاک معنی‌دار نبود، اما اثر متقابل دوگانه آنها معنی‌دار ($P\leq$۰/۰۰۱) بود (جدول ۱). به‌طورکلی، کربن آلی محلول خاک در تیمارهای جداگانه کرم خاکی و میکوریزا افزایش یافت، اما حضور یا عدم حضور باکتری تفاوت معنی‌دار مشاهده نشد. ون و همکاران (۲۰۰۴) نشان دادند فعالیت ایزنیا فتیدا موجب افزایش DOC خاک می‌شود.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس (آماره F) اثر کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر برخی ویژگی‌های شیمیایی خاک و فاکتورهای گیاه بهسازی سرب در گاوپونه

منبع تغییر / ویژگی	اثرهای اصلی			اثرهای متقابل				MSe	C.V. (%)
	M	B	E	M×B	M×E	B×E	M×B×E		
درجه آزادی	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۲۴	-
pH	۷۱***	۱۴۶***	۹/۲۳**	۷۳***	۵۱***	ns	۶/۱۱*	۰/۰۰۰۶	۰/۳۳۱
DOC	۱۸۶***	۱۳**	۳۲***	۴۶***	۲۶***	۱۷۵***	ns	۵۰۹	۸/۳۲
Pb_{Av}	ns	۱۲۰***	۴۶***	۶۱***	۲۵***	۳۵***	۵۹***	۲/۷۶	۷/۳۷
Pb_{Shoot}	ns	۲۴۹***	۱۵۷***	ns	ns	۳۴***	۴۷***	۴۵/۰	۴/۵۲
Pb_{Root}	۷/۰۴*	ns	ns	ns	۹/۲۳**	ns	۱۲***	۲۵/۰	۸/۴۲
BAF	۱۸***	۵۰***	۳۳***	۷۶***	۴۸***	۳۶***	۴۷***	۰/۱۰۶	۱۱/۰
TF	۹۸***	۶۷***	۳۸***	۶/۰۸*	ns	ns	ns	۰/۰۴۴	۹/۶۱

ns: نامعنی‌دار در سطح پنج درصد ($P>$۰/۰۵)، *: معنی‌دار در سطح پنج درصد ($P\leq$۰/۰۵)، **: معنی‌دار در سطح یک درصد ($P\leq$۰/۰۱) و ***: معنی‌دار در سطح یک‌دهم درصد ($P\leq$۰/۰۰۱)، C.V.: ضریب تغییر، MSe: میانگین مربع‌های خطا، DOC: کربن آلی محلول، Pb_{Av}: سرب قابل دسترس خاک، Pb_{Shoot}: غلظت سرب اندام هوایی، Pb_{Root}: غلظت سرب اندام ریشه، BAF: فاکتور انباشت زیستی، TF: فاکتور ترابری.

تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۱) نشان داد سرب قابل دسترس در سطح یک درصد تحت تأثیر تیمارهای همزمان درشت/ریزجانداران قرار گرفت. تیمارهای کرم خاکی و باکتری سرب قابل دسترس در کشت گاوپونه را به میزان قابل‌توجه افزایش دادند، درحالی‌که اثر جداگانه تیمار میکوریزا بر سرب قابل دسترس معنی‌دار نبود (جدول ۱). کاهش محسوس pH خاک و افزایش کربن آلی محلول خاک به وسیله این جانداران یافته‌های بالا را تأیید می‌کند. این جانداران (کرم خاکی، میکوریزا و باکتری) کربن آلی محلول خاک را به دلیل افزایش فعالیت میکروبی و سرعت معدنی شدن کربن افزایش داده و در نتیجه منجر به کاهش pH خاک شده‌اند. باکتری‌ها نیز از راه تغییر pH خاک، رهاسازی کلات‌کننده‌ها (مانند اسیدهای آلی و سیدروفورها) (گنزالزگورنو و همکاران، ۲۰۰۵) قادر به تغییر قابلیت دسترسی فلزهای سنگین هستند.



شکل ۱- اثر متقابل بین مایه‌زنی کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر کربن آلی محلول (DOC) (A)، pH (B)، سرب قابل دسترس خاک (C) غلظت سرب ریشه و اندام هوایی گاوپونه (D)، فاکتور انباشت زیستی (E) و فاکتور ترابری سرب (F) خاک در کشت گاوپونه. حروف ناهمانند بالای هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارهاست (آزمون دانکن، P≤۰/۰۵). اعداد میانگین و خطوط عمودی نشان‌دهنده خطای استاندارد هستند (A: n=۴؛ B & F: n=۸). CK: تیمار شاهد.

میکوریزا نیز از راه تولید اسیدهای آلی و یا تحریک گیاه در تغییر ترشحات گیاهی می‌تواند بر قابلیت دسترسی فلزها کارا باشد، اما به‌واسطه بی جنبش کردن فلز درون میسلیوم‌های خود (گنزالزگورنو و همکاران، ۲۰۰۵) باعث کاهش قابلیت دسترسی فلز برای گیاه می‌شوند. یافته‌های این پژوهش نشان داد که در حضور هم‌زمان هر سه جاندار اثر منفی قارچ میکوریزا بر قابلیت دسترسی سرب کاهش یافته و غلظت سرب قابل دسترس در مقایسه با تیمارهای دوگانه با حضور قارچ میکوریزا (ME و MB) بیشتر بود. از سوی دیگر اثر متقابل تیمارهای کرم خاکی، میکوریزا و باکتری بر غلظت سرب ریشه و اندام هوایی در سطح یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۱). اگرچه غلظت سرب اندام هوایی در تیمار میکوریزا با شاهد تفاوت معنی‌دار نداشت، اما در دیگر تیمارهای جداگانه و هم‌زمان افزایش یافت (شکل ۱). افزون بر این، غلظت سرب اندام هوایی در تیمار میکوریزا نسبت به تیمارهای نامیکوریزایی

کمتر، اما غلظت سرب ریشه در حضور میکوریزا نسبت به عدم حضور آن بیشتر بود. تیمار هم‌زمان میکوریزا، باکتری و کرم خاکی (MBE) بیش‌ترین غلظت سرب ریشه و اندام هوایی را نشان داد. بیش‌ترین غلظت سرب در اندام هوایی در تیمار هم‌زمان میکوریزا، باکتری و کرم خاکی مشاهده شد. غلظت سرب در اندام هوایی (۱۰۰-۲۰۰mg kg-1) و ریشه (۵۰-۹۰mg kg-1) در دامنه مقادیر گزارش شده برای گیاه گاوپونه در خاک‌های آلوده به فلزهای سنگین قرار داشت (صفری سنجانی و شنبه دستجردی، ۲۰۰۸)، اما با وجود غلظت بالای سرب در این گیاه بومی، به عنوان یک بیش‌اندوز تلقی نمی‌گردد. زیرا بیش‌اندوزها غلظت سرب در اندام هوایی بیش‌اندوزها به ترتیب ۱۰۰۰ mg kg-1 گزارش شده است (وامرالی و همکاران، ۲۰۱۰).

مایه‌زنی کرم خاکی، میکوریزا و باکتری بر انباشت زیستی و فاکتور ترابری سرب گاوپونه در سطح یک درصد معنی‌دار بود (جدول۱). بیش‌ترین انباشت زیستی سرب (۵/۴۵) در تیمار شاهد مشاهد شد (شکل ۱). انباشت زیستی سرب در حضور میکوریزا نسبت به عدم حضور آنها بیشتر بود. به عبارت دیگر قارچ‌های میکوریزا انباشت زیستی را افزایش می‌دهند، درحالی‌که کرم خاکی و باکتری به‌ویژه همراه با یکدیگر منجر به کاهش انباشت زیستی می‌شوند. صرف نظر از اثر باکتری و کرم خاکی در افزایش فاکتور ترابری، ثابت شده است که گاوپونه توانایی زیادی در انباشت فلز سرب در اندام هوایی خود دارد (صفری سنجانی و دستجردی، ۲۰۰۸). اگرچه میکوریزا فاکتور ترابری را کاهش داد، اما باکتری‌ها ترابری سرب از ریشه به اندام هوایی را بیشتر افزایش داد. کاهش ترابری فلزهای سنگین و بی‌جنبش شدن آنها درون ریشه در تیمار میکوریزا ممکن است ناشی از جذب فلز در دیواره سلولی باشد (گو و همکاران، ۲۰۱۷). اثر باکتری و کرم خاکی در افزایش فاکتور ترابری احتمالاً ناشی از افزایش قابلیت دسترسی سرب در خاک در این تیمارها می‌باشد.

نتیجه‌گیری

به طور کلی با توجه به اثر کمتر میکوریزا به تنهایی در افزایش قابلیت دسترسی سرب، حضور هم‌زمان کرم خاکی، میکوریزا و باکتری می‌تواند اثرهای کرم خاکی و باکتری را تعدیل نماید. صرف نظر از اثر جانداران، گاوپونه توانایی زیادی در ترابری فلز سرب به اندام هوایی خود داشت. هم‌چنین کرم خاکی و باکتری ترابری این فلز از ریشه به اندام هوایی (فاکتور ترابری) را افزایش و میکوریزا کاهش داد. اثر باکتری و کرم خاکی در افزایش فاکتور ترابری می‌تواند به دلیل نقش آنها در افزایش قابلیت دسترسی سرب خاک از راه تحریک معدنی شدن مواد آلی، تولید کربن آلی محلول و کاهش pH باشد. بنابراین علی‌رغم اثر قابل‌توجه تیمارهای گوناگون به‌ویژه در حضور کرم و باکتری در افزایش غلظت سرب توسط این گیاه، استخراج سرب خاک توسط گاوپونه به اندازه لازم جهت استفاده عملی از آن به منظور اصلاح این خاک کافی نیست و زمان بسیار طولانی نیاز دارد.

منابع

Aghababaei F. Raiesi F. and Hosseinpur A. 2014. The significant contribution of mycorrhizal fungi and earthworms to *maize* protection and phytoremediation in Cd-polluted soils. Pedobiologia, 57, 223-233.

Ali H. Khan E. and Sajad M.A. 2013. Phytoremediation of heavy metals: concepts and applications. Chemosphere, 91, 869-881.

Campbell C.R. and Plank C.O. 1998. Preparation of plant tissue for laboratory analysis. In: Kalra Y.P. (ed) Handbook of Reference Methods for Plant Analysis. CRC Press Taylor & Francis Group. PP. 37-50.

Gonzalez-Guerrero, M., Azcon-Aguilar, C., Mooney, M., Valderas, A., MacDiarmid, C.W., Eide, D.J. and Ferrol, N. 2005. Characterization of a *Glomus intraradices* gene encoding a putative Zn transporter of the cation diffusion facilitator family. Fungal Genetics and Biology, 42, 130-140.

Gu, H.H., Zhou, Z., Gao, Y.Q., Yuan, X.T., Ai, Y.J., Zhang, J.Y., Zuo, W.Z., Taylor, A.A., Nan, S.Q. and Li, F.P. 2017. The influences of arbuscular mycorrhizal fungus on phytostabilization of lead/zinc tailings using four plant species. International Journal of Phytoremediation, 19, 739-745.

Jones, D.L. and Willett, V.B. 2006. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil. Soil Biology and Biochemistry, 38, 991-999.

Kabata-Pendias A. and Mukherjee A.B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag Berlin New York.

Li W.C. and Wong M.H. 2010. Effects of bacteria on metal bioavailability speciation and mobility in different metal mine soils: a column study. Journal of Soils and Sediments, 10, 313-325.

Lindsay W.L. and Norvell W.A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc iron manganese and copper. Soil Science Society of America Journal, 42, 421-428.

Ma Y. Dickinson N.M. and Wong M.H. 2006. Beneficial effects of earthworms and arbuscular mycorrhizal fungi on establishment of leguminous trees on Pb/Zn mine tailings. Soil Biology and Biochemistry, 38, 1403-1412.

Mattina M.J.I. Lannucci-Berger W. Musante C. and White J.C. 2003. Concurrent plant uptake of heavy metal and persistent organic pollutants from soil. Environmental Pollution, 124, 375-378.

Raskin I. and Ensley B.D. 2000. Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment. John Wiley and Sons New York pp. 303.

Safari Sinegani, A.A. and Shanbeh Dastjerdi, F. 2008. The potential of Irankoh indigenous plant species for the phytoremediation of cadmium and lead contaminated land. Soil and Sediment Contamination, 17, 181-188.

Sizmur T. Palumbo-Roe B. Watts M.J. and Hodson M.E. 2011. Impact of the earthworm *Lumbricus terrestris* (L.) on As Cu Pb and Zn mobility and speciation in contaminated soils. Environmental Pollution, 159, 742-748.

Sizmur, T. and Hodson, M.E. 2009. Do earthworms impact metal mobility and availability in soil? A review. Environmental Pollution, 157, 1981-1989.

Sposito G. Lund L.J. and Chang A. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni Cu Zn Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, 46, 260-264.

Suarez D.E.C. Gigon A. Puga-Freitas R. Lavelle P. Velasquez E. and Bloin M. 2014. Combined effects of earthworms and IAA-producing rhizobacteria onplant growth and development. Applied Soil Ecology, 80, 100-107.

Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. In: Sparks, D.L. (ed.). Methods of Soil Analysis. SSSA Madison. pp. 475-490.

Vamerali, T., Bandiera, M. and Mosca, G. 2010. Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. Environmental Chemistry Letters, 8, 1-17.

Vivas A. Voros I. Biro B. Campos E. Barea J.M. and Azcon R. 2003. Symbiotic efficiency of autochthonous arbuscular mycorrhizal fungus *(G. mosseae)* and *Brevibacillus sp*. isolated from cadmium polluted soil under increasing cadmium levels. Environmental Pollution, 126, 179-189.

Wan, J.H.C. and Wong, M.H. 2004. Effects of earthworm activity and P-solubilizing bacteria on phosphorus transformation in soil. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 167, 209-213.

Yu, X., Cheng, J. and Wong, M.H. 2005. Earthworm-mycorrhiza interaction on Cd uptake and growth of ryegrass. Soil Biology and Biochemistry, 37, 195-201.

Zhang, Z., Wen, X., Huang, Y., Inoue, C., and Liang, Y. 2017. Higher accumulation capacity of cadmium than zinc by *Arabidopsis halleri* ssp. germmifera in the field using different sowing strategies. Plant and Soil, 418, 165–176.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The efficiency of arbuscular mycorrhizal fungi, rhizobacteria and earthworm on phytoremediation of lead by stachys inflata

Mahohi*, A., Raiesi, F.

Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agriculture, Shahrekord University, Iran

Abstract

Micro- and macro-organisms are important components of soil-plant systems; since they are involved in plant growth promotion and bioaccumulation of heavy metals in the plant, with a great contribution to the phytoremediation of metal-contaminated soils. The main objective of this study was to examine the combined influences of these organisms on lead (Pb) availability and phytoremediation in a soil highly polluted with Pb mining activities, Bama (Iankouh-Isfahan) by the native plant, Gavponeh (*Stachys inflata* Benth.). Metal tolerant AMF (*Funneliformis mosseae* and *Septoglomus constrictum*), PGPR (*Bacillus sp.* and *B. licheniformis*) and earthworms (*Eisenia fetida*) were used either alone or in combination in a factorial pot experiment under greenhouse conditions for 4 months. Inoculation of AMF, PGPR and earthworm led to an increase in dissolved organic carbon and decrease in soil pH and subsequently an increase of soil Pb mobility and availability, especially in earthworm and bacterial treatments (1.55 and 1.98 time, respectively) compared to control. Pb bioaccumulation factor in earthworms and PGPR (individually or with mycorrhiza) was lower than individual mycorrhizal inoculation. Pb translocation factor was increased by earthworms and PGPR but decreased by mycorrhizal inoculation.

Keywords: Pb mobility, phytoremediation, microbial interaction, native plant, bioaccumulation, translocation

* Corresponding author, Email: alimahohi@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کاربرد نانو ورقه‌های Green Rust کربناتی در حذف Cr^{VI} از محلول آبی

لیلا علیدخت[1*]، شاهین اوستان[2]، علیرضا ختائی[3]، محمدرضا نیشابوری[2]، عادل ریحانی‌تبار[4]

[1] محقق فرادکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[2] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[3] استاد گروه شیمی کاربردی دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

[4] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

ترکیبات کروم شش ظرفیتی (Cr^{VI}) به دلیل داشتن خواص اکسید کنندگی قوی، اثرات سمّی بسیاری در سیستم‌های زیستی دارند. احیای Cr^{VI} به کروم سه ظرفیتی (Cr^{III}) و رسوب متعاقب آن به طور چشمگیری اثرات سمّی آنرا کاهش می‌دهد. از این‌رو در مطالعه حاضر، از نانو-ورقه‌های هیدروکسید مضاعف لایه‌ای Fe^{II}-Fe^{III} با آنیون بین‌لایه‌ای کربنات (GR_{CO3}) برای حذف Cr^{VI} از محلول آبی استفاده شد. در این فرآیند، حذف Cr^{VI} از طریق احیای آن به Cr^{III} توسط Fe^{II} موجود در ساختار GR_{CO3} ($Fe^{II}_{(s)}$) صورت می‌گیرد. میزان حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3} در نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$=۰/۶ (نصف استوکیومتری واکنش) و pH اولیه برابر ۸/۵، پس از ۶۰ دقیقه ۵۸٪ بدست آمد که این مقدار با کاهش pH به ۴ به ۷۵٪ رسید. کارایی GR_{CO3} در حذف Cr^{VI} با کاهش نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ از ۰/۹ به ۰/۳۳ از ۴۸٪ به ۸۵٪ افزایش یافت. در شرایط یکسان، میزان حذف Cr^{VI} در عدم حضور اکسیژن ۱۰ درصد بیشتر از میزان آن در حضور اکسیژن بود. سینتیک واکنش احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} به خوبی از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت کرد. به طور کلی GR_{CO3} احیا کننده سریع و مؤثری برای Cr^{VI} بوده و لذا میتواند به طور موفق در اصلاح آب‌های آلوده به کروم مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: اصلاح آلودگی آب، احیای Cr^{VI}؛ نانو-ورقه، زنگار سبز

مقدمه

کروم[1](Cr) از جمله پرکاربردترین فلزات در صنعت است که در ۱۶ سال گذشته در فهرست بیست آلاینده بسیار سمّی قرار گرفته است. دفع نامناسب پسماند صنایع مصرف کننده عمده‌ترین عامل ورود کروم به محیط زیست محسوب می‌گردد.کروم سه ظرفیتی (Cr^{III}) و کروم شش ظرفیتی (Cr^{VI}) دو حالت اکسایشی پایدار کروم در طبیعت هستند. Cr^{VI} خطرناک‌ترین و سمّی‌ترین شکل کروم است (غلظت مجاز Cr^{VI} در آب‌های سطحی و آب آشامیدنی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است). به‌طوری‌که طبق گزارش آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان[2] Cr^{VI} به عنوان ماده‌ای سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. خواص سمّی Cr^{VI} از پتانسیل اکسید کنندگی قوی و تشکیل رادیکال‌های آزاد حین احیای آن به Cr^{III} در داخل سلول ناشی می‌شود. این در حالی است که Cr^{III} عنصری مورد نیاز در متابولیسم انسان و حیوانات بوده و در غلظت یکسان، ۱۰۰ مرتبه سمیّت کمتری نسبت به Cr^{VI} دارد (Saha و همکاران ۲۰۱۱). بنابراین احیای Cr^{VI} به Cr^{III} و رسوب متعاقب آن اثرات سمّی کروم را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد.

احیای Cr^{VI} توسط Fe^{II} محلول، به عنوان یک احیاء کننده بسیار قوی، توسط محققان متعددی مورد بررسی قرار گرفته است (Qin و همکاران ۲۰۰۵، Døssing و همکاران ۲۰۱۱). واکنش بین Fe^{II} محلول و Cr^{VI} (واکنش ۱) منجر به کاهش pH در سیستم می‌شود که ممکن است منجر به عدم رسوب کامل یون‌های Cr^{III} و یا انحلال رسوب تازه تشکیل شده و متعاقباً در دسترس قرار گرفتن Cr^{III} برای اکسید کننده‌های طبیعی گردد (Døssing و همکاران ۲۰۱۱). این در حالی است که کاربرد Fe^{II} در ساختار هیدروکسیدهای مضاعف لایه‌ای[3](LDH) به عنوان عامل احیاء کننده

* ایمیل نویسنده مسئول: Alidokht_68@yahoo.com

[1] Chromium
[2] International Agency for Research on Cancer (IARC)
[3] layered double hydroxide

Cr^{VI} در کنار سرعت بالای واکنش باعث افزایش pH می‌شود و بنابراین انتظار می‌رود فاز رسوب تشکیل شده پایداری بیشتری داشته باشد (Skovbjerg و همکاران ۲۰۰۶).

$$\frac{1}{4}CrO_4^{-2} + \frac{3}{4}Fe^{+2} + 2H_2O = Cr_{0.25}Fe_{0.75}(OH)_{3(am)} + H^+ \quad (۱)$$

LDHها گروهی از ترکیبات غیرآلی با ساختاری شبیه ورقه‌های بروسایت هستند که جانشینی کاتیون‌های سه ظرفیتی به جای کاتیون‌های دو ظرفیتی در این ورقه‌ها ایجاد بار مثبت می‌کند. بار مثبت توسط آنیون‌های بین لایه‌ای (سولفات، کربنات، کلراید و ...) خنثی می‌شود. فرمول کلی این ترکیبات $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{+x}[A^{-n}_{\frac{x}{n}}.mH_2O]^{-x}$ است که در آن A^{-n} نشان دهنده آنیون بین لایه‌ای با ظرفیت n– و M^{II} و M^{III} به ترتیب کاتیون‌های دوظرفیتی مانند Ca^{+2}، Mg^{+2}، Zn^{+2}، Ni^{+2}، Mn^{+2}، Co^{+2} و Fe^{+2} و کاتیون‌های سه ظرفیتی نظیر Fe^{+3}، Ga^{+3}، Co^{+3} و Ni^{+3} می‌باشند. x معادل نسبت مولی $\frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}}$ است که بین ۰/۲ تا ۰/۴ متغیر بوده و تعیین‌کننده میزان بار لایه‌ای LDH است (Zümreoglu-Karan ۲۰۱۲).

LDHهای حاوی Fe^{II} به دلیل واکنش‌پذیری بالا در واکنش‌های اکسایش-احیاء، کاربردهای زیادی در پالایش انواع آلاینده‌های محیط زیست دارند (Goh و همکاران ۲۰۰۸). در این میان، شناخته شده‌ترین LDHها، LDHهای Fe^{II}-Fe^{III} می‌باشند. ساختار این نوع LDHها که عموماً زنگار سبز[1] (GR) نامیده می‌شوند از نوع پیروریت[2] بوده و شامل ورقه‌های تری‌اکتاهدرال $Fe^{II}(OH)_6$ است که در آن جایگزینی Fe^{III} به جای Fe^{II} در برخی موقعیت‌ها ایجاد بار مثبت در این ورقه‌ها می‌کند. کلراید، سولفات و کربنات متداول‌ترین آنیون‌های بین لایه‌ای در ساختار GR هستند (Schwertmann و Fechter ۱۹۹۴).

Williams و Scherer (۲۰۰۱) سینتیک احیای Cr^{VI} به Cr^{III} را توسط GR_{CO3} (به شکل خشک انجمادی)، در مقادیر مختلفی از pH و غلظت واکنش دهنده‌ها مورد بررسی قرار دادند. طبق یافته‌های این محققان، سرعت احیای Cr^{VI} متناسب با غلظت GR_{CO3} از معادله شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (k_{obs} بین $1/2\times10^{-2}$ s^{-1} تا $11/2\times10^{-2}$ s^{-1}). علاوه بر این، pH سوسپانسیون حین واکنش احیاء تأثیر چندانی بر سرعت واکنش نداشت. به طوری‌که با افزایش pH از ۵ به ۹ ثابت سرعت فقط ۵ برابر کاهش یافت. همچنین، سرعت واکنش متناسب با غلظت Cr^{VI} از معادله مرتبه اول تبعیت کرد. در پژوهش حاضر، GR تهیه شده از نوع کربناتی با فرمول شیمیایی $[Fe^{II}_4Fe^{II}_2(OH)_{12}]^{2+}.[CO_3.nH_2O]^{2-}$ می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی کارائی و سینتیک واکنش احیای Cr^{VI} به Cr^{III} توسط سوسپانسیون تازه تهیه شده GR_{CO3} متأثر از عوامل مختلف و تعیین شرایط آزمایشی بهینه جهت دستیابی به حداکثر کارائی و ارائه مناسب‌ترین مدل سینتیکی توصیف کننده سرعت واکنش می‌باشد.

مواد و روش‌ها

GR_{CO3} به روش همرسوبی کاتیون‌های فلزی و تحت گاز نیتروژن در داخل یک بالن یک لیتری چهار دهانه در نسبت‌های مولی ۰/۳۳= $x = \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}+Fe^{III}}$، ۲ = $R = \frac{OH^-}{Fe^{II}+Fe^{III}}$ و ۲ = $n = \frac{Fe^{II}}{Fe^{III}}$ با استفاده از نمک‌های کلرایدی آهن و محلول بی‌کربنات سدیم تهیه شد. به طور خلاصه مقادیر مشخصی از نمک‌ها در ۴۰ mL آب مقطر اکسیژن زدایی شده حل شد. سپس ۱۰ mL محلول ۰/۳ M Na_2CO_3 با سرعت ۱۰±۱۰۰ میکرولیتر در دقیقه اضافه گردید. سوسپانسیون برای ۵ دقیقه دیگر هم‌زده شد تا واکنش تکمیل شده و رسوبات معلق به رنگ سبز- آبی تیره تشکیل گردد (Legrand و همکاران ۲۰۰۴). برای تعیین غلظت عناصر تشکیل دهنده GR رسوبات در HCl غلیظ حل شده و غلظت Fe^{II} و Fe^{III} به ترتیب به روش رنگ‌سنجی و دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. غلظت کربنات در ساختار GR از طریق موازنه بار محاسبه گردید. ساختار بلوری و شکل ظاهری نانو-ورقه‌های GR به ترتیب توسط آنالیزهای پرتو اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

آزمایشات حذف Cr^{VI} از محلول کرومات پتاسیم داخل بالن یک لیتری چهاردهانه انجام شد. تأثیر pH اولیه در نسبت مولی ۰/۶= ($Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$) $Fe^{II}_{(s)}$ معرف تعداد مول‌های Fe^{II} در ساختار GR می‌باشد) و مقادیر pH ۴، ۷ و ۸/۵ بررسی گردید. همچنین تأثیر نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ در میزان حذف Cr^{VI} از محلول در مقادیر ۰/۳۳(نسبت استوکیومتری واکنش)، ۰/۶ و ۰/۹و pH=۸/۵ مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات از حضور اکسیژن ممانعتی به عمل نیامد. سوسپانسیون‌ها به مدت زمان معین هم زده شدند و در فواصل زمانی معین غلظت Cr^{VI} باقی‌مانده به روش رنگ‌سنجی دی‌فنیل‌کاربازاید (U. S. EPA, Method 7196A) اندازه‌گیری شد. به منظور یافتن مناسب‌ترین معادله سینتیکی که قادر به توصیف سینتیک

[1] Green Rust
[2] Pyroaurite

واکنش باشد، معادله‌های مرتبه صفر[1](واکنش ۲)، شبه مرتبه اول[2](واکنش ۳) و شبه مرتبه دوم[3](واکنش ۴) به داده‌های تجربی برازش داده شدند. برازش معادلات با استفاده از نرم افزار StatGraphics انجام شد و برای رسم شکل‌ها از نرم افزار OriginPro استفاده شد. بررسی کارایی GR در حذف Cr^{VI} در عدم حضور اکسیژن تحت گاز نیتروژن، در نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$= ۰/۶، pH اولیه ۸/۵ و زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه انجام شد. در نهایت غلظت Cr^{VI} باقی‌مانده به روش رنگ‌سنجی اندازه‌گیری شد.

$$C_R = C_{0R} + k_0 t \quad (2)$$

$$C_R = C_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$C_R = \frac{k_2 C_e^2\, t}{1 + k_2 C_e\, t} \quad (4)$$

که در این معادلات، C_R غلظت Cr^{VI} احیاء شده در زمان t، C_{0R} غلظت Cr^{VI} حذف شده در t = 0 بر حسب $mmole\ L^{-1}$، C_e غلظت Cr^{VI} احیاء شده در زمان t و غلظت تعادلی Cr^{VI} برحسب $mmole\ L^{-1}$، می‌باشند. k_0 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه صفر بر حسب $mmole\ L^{-1}\ min^{-1}$، k_1 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول بر حسب min^{-1} و k_2 ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بر حسب $(L\ mmole^{-1}\ min)^{-1}$ می‌باشد.

نتایج و بحث

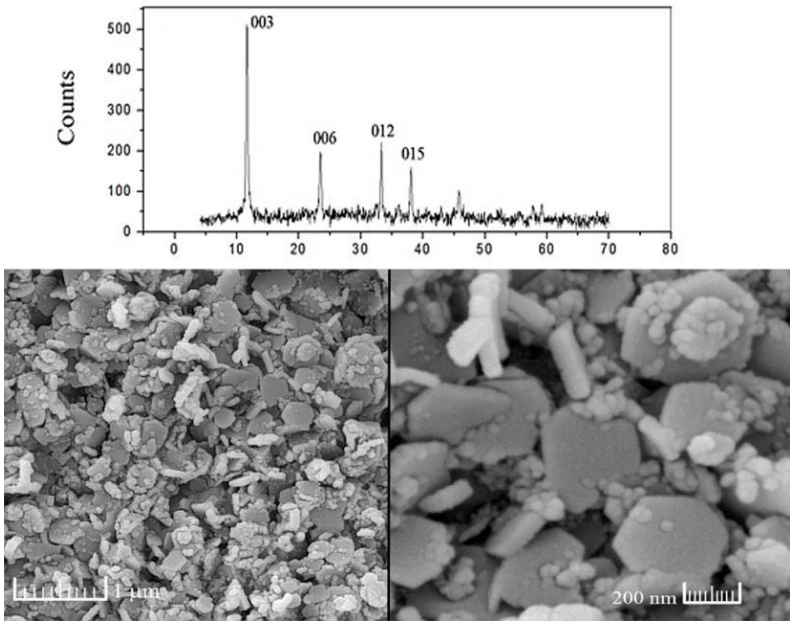
تعیین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی LDHهای تهیه شده: غلظت GR_{CO3} در سوسپانسیون تهیه شده $4/8\ g\ L^{-1}$ و غلظت Fe^{II} و Fe^{III} در ساختار GR_{CO3} به ترتیب ۲۸/۶ و ۱۴/۶ میلی‌مول بدست آمد. در فاز محلول سوسپانسیون غلظت Fe^{II} ۱/۷ میلی‌مول و Fe^{III} زیر حد تشخیص بود. غلظت آنیون کربنات در ساختار GR_{CO3} از طریق موازنه بار محاسبه و ۷/۲ میلی‌مول بدست آمد. با استفاده از نتایج به‌دست آمده، نسبت‌های مولی $x = \frac{Fe^{III}}{Fe^{II}+Fe^{III}}$ و $n = \frac{Fe^{II}}{Fe^{III}}$ که جزء مهم‌ترین پارامترها در ساختار LDHها می‌باشند، محاسبه و به ترتیب ۰/۳۳۷ و ۱/۹۵ به‌دست آمد. این مقادیر با مقادیر تعریف شده برای این LDHها مطابقت دارند (Legrand ۲۰۰۴). الگوی XRD و تصاویر SEM نانو-ورقه‌های GR_{CO3} در شکل ۱ ارائه شده است. پیک‌های مشاهده شده در زاویه‌های θ۲ برابر ۷۹/۴۵º، ۰۷/۳۸º، ۱۰/۳۶º، ۳۰/۳۳º، ۴۹/۲۳º، ۶۴/۱۱º و ۱۳/۵۹º مربوط به GR_{CO3} می‌باشند (Legrand ۲۰۰۴). در الگوی XRD ترکیب دیگری به صورت ناخالصی شناسایی نگردید. میانگین اندازه ذرات LDH با استفاده از داده‌های الگوی XRD و از طریق معادله شرر[4](Cullity ۱۹۷۸) محاسبه و ۷/۴۴ نانومتر به‌دست آمد. علاوه براین فاصله میان‌قاعده‌ای[5]برای پیک مشخصه اصلی که با استفاده از معادله براگ (Bond و Fendorf ۲۰۰۳) محاسبه گردید، ۷/۵۹ آنگستروم به‌دست آمد که این مقادیر کاملاً با مقادیر گزارش شده توسط دیگر محققان (Bond و Fendorf ۲۰۰۳ و Drissi ۱۹۹۵) مطابقت دارد. تصاویر SEM بلورهای شش‌گوش GR_{CO3} را نشان می‌دهند.

تأثیر pH اولیه و نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ بر حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3}: در شکل ۲ (الف) تغییرات غلظت Cr^{VI} با زمان در مقادیر مختلف از pH اولیه نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3} با افزایش pH، کاهش یافت. به طوری‌که مقدار Cr^{VI} حذف شده در مقادیر pH ۴، ۷ و ۸/۵ به ترتیب ۳/۰۴، ۲/۵۶ و ۲/۱۲ میلی‌مول بر لیتر به‌دست آمد. واکنش احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} (واکنش ۵) مصرف کننده پروتون بوده و لذا با افزایش pH اولیه محلول از میزان احیای Cr^{VI} کاسته می‌شود.

$$Fe_3^{2+}Fe_1^{3+}(OH)_{12}CO_3.nH_2O + xCrO_4^{2-} + jH^+ = Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3 + nH_2O + {CO_3}^{2-} \quad (5)$$

[1] Zero-order
[2] Pseudo-first order
[3] Pseudo-second order
[4] Scherrer
[5] Basal spacing

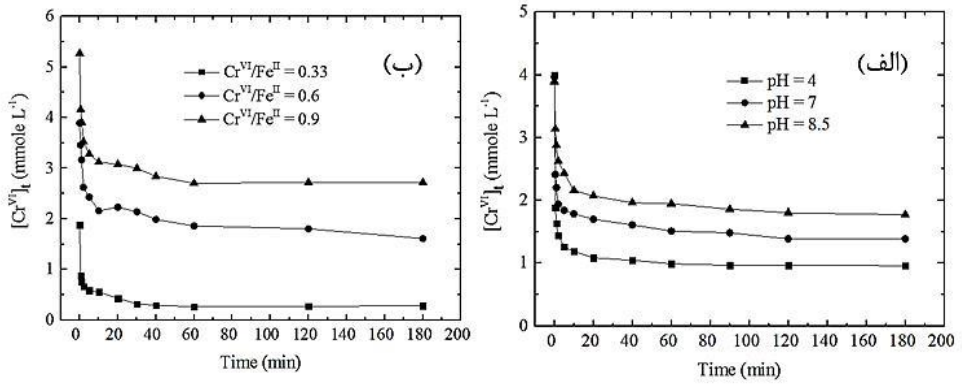
در این مطالعه از سوسپانسیون تازه تهیه شده GR_{SO4} استفاده شد که حاوی ۱/۷ میلی‌مول Fe^{II} محلول بود. تغییرات pH سیستم با زمان پس از افزودن محلول Cr^{VI} با مقادیر مختلف از pH اولیه به سوسپانسیون GR_{CO3} نشان داد که افزودن محلول حاوی Cr^{VI} در هر سه pH اولیه، pH سوسپانسیون ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. کاهش اولیه pH به دلیل واکنش احیای Cr^{VI} توسط Fe^{II} محلول در سوسپانسیون صورت گرفته و افزایش ثانویه pH به موجب واکنش احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} رخ داده است. در شکل۲ (ب) تغییرات غلظت Cr^{VI} با زمان در نسبت‌های مولی مختلف $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ نشان داده شده است. طبق انتظار، کارایی GR_{CO3} در حذف Cr^{VI} با افزایش نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ کاهش یافت. به طوری‌که در نسبت‌های مولی ۰/۳۳، ۰/۶ و ۰/۹، به ترتیب ۸۵، ۵۸ و ۴۸ درصد از غلظت Cr^{VI} اولیه حذف گردید. این نتایج نشان می‌دهند که GR_{CO3} در نسبت استوکیومتری $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ (۰/۳۳) قادر به حذف کامل Cr^{VI} نبود. این امر ممکن است به ساختار GR_{CO3} (عدم تمایل به تبادل کربنات با انیون کرومات در فضای بین لایه‌ای) و حساسیت بالای آن نسبت به اکسایش توسط اکسیژن مربوط باشد.



شکل ۱. الگوی XRD و تصاویر SEM نانو-ورقه های GR_{CO3}

سینتیک واکنش احیاء Cr^{VI} توسط GR_{CO3}: نتایج نشان داد که سرعت اولیه واکنش احیاء Cr^{VI} توسط GR_{CO3} بالا است و در کمتر از ۱۰ دقیقه بیش از ۸۰ درصد غلظت Cr^{VI} اولیه به Cr^{III} تبدیل می‌شود. با این حال سرعت واکنش تحت تأثیر pH اولیه محلول کرومات تغییر می‌کند. به منظور یافتن مناسب‌ترین معادله سینتیکی که قادر به توصیف سینتیک واکنش باشد، معادله‌های شبه مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به داده‌های تجربی برازش داده شدند. داده‌های سینتیکی معادلات برازش داده شده به داده‌های تجربی در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل، سینتیک احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} نیز به خوبی توسط معادله شبه مرتبه دوم توصیف گردید. سرعت احیای Cr^{VI} با کاهش pH اولیه افزایش یافته و مقادیر k_2 از ترتیب k_2 (pH=۸/۵) < k_2 (pH=۷) < k_2 (pH=۴) پیروی کرد. ثابت سرعت واکنش با کاهش pH اولیه از ۸/۵ به ۴، ۳/۱۵ برابر افزایش یافت. همچنین ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم، به عنوان معادله توصیف کننده سینتیک واکنش، با افزایش نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ از ۰/۳۳ به ۰/۶، ۴/۱۱ برابر کاهش و سپس با افزایش آن از ۰/۶ به ۰/۹به طور جزئی افزایش نشان داد. در شرایط یکسان، سرعت واکنش احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} به ترتیب ۵ و ۱۴/۵برابر کمتر از سرعت واکنش با GR_{SO4} و GR_{Cl} می‌باشد (Alidokht و همکاران ۲۰۱۶).

تأثیر حضور و عدم حضور اکسیژن در کارایی حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3}: نتایج نشان داد که در زمان تعادل، میزان حذف Cr^{VI} در عدم حضور اکسیژن ۱۰ درصد بیشتر از میزان آن در حضور اکسیژن بود. مقایسه میانگین جفتی[1] داده‌ها نشان داد که این افزایش در کارایی در سطح احتمال ۵٪ معنی‌دار بود. در حضور اکسیژن، اکسایش GR_{CO3} توسط اکسیژن محلول باعث کاهش کارائی GR_{CO3} در احیاء و حذف Cr^{VI} از محلول می‌گردد. مکانیسم فرآیند حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3} شامل جذب Cr^{VI} در سطوح خارجی GR_{CO3} و تبادل با آنیون بین لایه‌ای و به طور همزمان احیاء توسط Fe^{II} موجود در ساختار GR_{CO3} به Cr^{III} است. در ادامه اکسایش Fe^{II} ساختمانی به Fe^{III} منجر به تخریب ساختار LDH شده و در نهایت محصول واکنش، رسوبی به رنگ قرمز مایل به نارنجی به شکل اکسی هیدروکسید Cr^{III}/Fe^{III} می‌باشد. آنالیز XRD و طیف‌سنجی فتوالکترونی اشعه ایکس[2] (XPS) محصول نهایی واکنش (در pH= ۴، عدم حضور اکسیژن، $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ =۰/۳۳ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه) تأیید کننده تشکیل رسوب بی‌شکل $Fe^{III}/Cr^{III}/OH$ بود (طیف‌ها نشان داده نشده است).



شکل ۲. تغییرات غلظت Cr^{VI} در محلول طی واکنش با GR_{CO3} متأثر از مقادیر متفاوت pH (الف) و نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ (ب).

جدول ۱. نتایج داده‌های معادلات سینتیکی برازش یافته به داده‌های تجربی حذف Cr^{VI} توسط GR_{CO3} در مقادیر pH و نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ متفاوت.

pH اولیه	$Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$	معادله شبه مرتبه صفر			معادله شبه مرتبه اول			معادله شبه مرتبه دوم		
		k_0 (mmole L^{-1} min^{-1})	SE	R^2	k_1 $(min)^{-1}$	SE	R^2	k_2 (L $mmole^{-1}$ min^{-1})	SE	R^2
۸/۵	۰/۳۳	۰/۵۱۵	۰/۴۳۰	۰/۶۰۹	۱/۷۴۰	۰/۱۴۳	۰/۹۰۰	۱/۸۵۰	۰/۰۹۵	۰/۹۵۵
۸/۵	۰/۶	۰/۵۸۲	۰/۲۸۶	۰/۸۱۹	۰/۶۴۰	۰/۱۸۶	۰/۹۱۸	۰/۴۵۰	۰/۰۹۸	۰/۹۷۷
۸/۵	۰/۹	۰/۴۲۰	۰/۳۲۴	۰/۴۹۶	۰/۸۹۰	۰/۲۰۶	۰/۹۲۶	۰/۵۳۷	۰/۱۲۰	۰/۹۷۵
۷	۰/۶	۱/۰۸۱	۰/۹۰۱	۰/۶۱۳	۲/۱۹۱	۰/۱۶۵	۰/۹۶۲	۱/۴۲۰	۰/۰۷۵	۰/۹۹۲
۴	۰/۶	۰/۸۷۹	۰/۶۴۰	۰/۶۷۳	۱/۷۱۲	۰/۱۸۶	۰/۹۳۱	۱/۲۰۰	۰/۱۱۸	۰/۹۷۲

SE: Standard error of the estimate

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که نانو-ورقه‌های GR_{CO3} کارایی و سرعت بالایی را در حذف Cr^{VI} از محلول برخوردارند. pH اولیه محلول Cr^{VI}، نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe_{II(s)}$ و حضور یا عدم حضور اکسیژن تأثیر معنی‌داری بر کارایی حذف Cr^{VI} توسط LDHهای مذکور داشت. محیط اسیدی، نسبت مولی $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ برابر استوکیومتری واکنش (۰/۳۳) و عدم حضور اکسیژن عوامل تعیین کننده در دستیابی به حداکثر کارایی GR_{CO3} بودند. آنالیز محصول واکنش احیای Cr^{VI} توسط GR_{CO3} نشان داد که محصول نهایی واکنش فاقد ساختار بلوری مشخص و احتمالاً متعلق به اکسیدهای آهن (نظیر مگنتیت، مگهمیت و غیره) بود. همچنین، بررسی‌های اسپکتروسکوپی محصول واکنش نشان داد که حذف Cr^{VI} طی واکنش

[1] Paired mean significance comparison
[2] X-Ray Photoelectron Spectroscopy

احیای آن به Cr^{III} توسط Fe^{II} موجود در ساختار GR_{CO3} و نه به واسطه جذب توسط اکسی‌هیدروکسیدهای آهن انجام می‌گیرد. با توجه به کارایی بالای GR_{CO3} در احیای Cr^{VI} به Cr^{III} و با در نظر گرفتن تشکیل رسوب پایدار $Cr^{III}/Fe^{III}/OH$، که ریسک برگشت واکنش را از طریق اکسایش Cr^{III} توسط اکسیدهای منگنز موجود به حداقل می‌رساند، می‌توان از آن به عنوان اصلاح کننده مناسب در پالایش آب و خاک‌های آلوده به Cr^{VI} استفاده نمود.

منابع

Saha, R., Nandi, R., and Saha, B. 2011. Sources and toxicity of hexavalent chromium. Journal of Coordination Chemistry, 64, 1782-806.

Qin, G., McGuire, M.J., Blute, N.K., Seidel, C., and Fong, L. 2005. Hexavalent Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation, and Filtration: A Pilot-Scale Study. Environmental Science & Technology, 39, 6321-7.

Døssing, L.N., Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., and Frei, R. 2011. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. Chemical Geology, 285, 157-66.

Skovbjerg, L.L., Stipp, S.L.S., Utsunomiya, S., and Ewing, R.C. 2006. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 3582-92.

Zümreoglu-Karan, B.A.A. Layered double hydroxides -multifunctional nanomaterials. Chemical Papers, 2012. p. 1.

Goh, K.H., Lim, T.T., and Dong, Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. Water Research, 42,1343-68.

Schwertmann, U., and Fechter, H. 1994. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. Anglais, 29,87-92.

Williams, A.G.B., and Scherer M.M. 2001. Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust. Environmental Science & Technology. 35, 3488-94.

Legrand, L., El Figuigui, A., Mercier, F., and Chausse, A. 2004. Reduction of aqueous chromate by Fe(II)/Fe(III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies. Environmental Science & Technology, 38, 4587-95.

U. S. EPA, Method 7196A, Revision 1.Chromium hexavalent colorimetric, Office of Solid Waste and EmergencyResponse, Washington, DC, 1992.

Cullity, B.D., 1978. Elements of X-ray diffraction. Addiso-Wesley Pubublication Co. Reading Massachusetts

Bond, D.L., and Fendorf, S. 2003. Kinetics and structural constraints of chromate reduction by green rusts. Environmental Science & Technology, 37, 2750-7.

Drissi, S.H., Refait, P., Abdelmoula, M., and Génin, J.M.R. 1995. The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) hydroxide-carbonate (green rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media. Corrosion Science, 37, 2025-41.

Alidokht, L., Oustan, S., Khataee, A., Neyshabouri, M.R., and Reyhanitabar, A. 2016. Enhanced removal of chromate by graphene-based sulfate and chloride green rust nanocomposites. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 68, 266-274.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Application of Carbonated GreenRust Nano-Sheets for Removal of Cr^{VI} from Aqueous Solution

Leila Alidokht,*[1] Shahin Oustan,[2] Alireza Khataee,[3] Mohammad R. Neyshaburi,[2] Adel Reyhanitabar [4]

[1] Postdoctoral researcher, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[2] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[3] Prof., Research Laboratory of Advanced Water and Wastewater Treatment Processes, Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry University of Tabriz, Iran

[4] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

Abstract

Hexavalent chromium (Cr^{VI}) compounds are highly toxic in biological systems due to their strong oxidizing properties. Reduction of Cr^{VI} to trivalent chromium (Cr^{III}) and subsequent precipitation significantly diminish its toxic effects. Therefore, in the present study carbonated Fe^{II}-Fe^{III} layered double hydroxides (GR_{CO3}) was used for reductive removal of Cr^{VI} from aqueous solution. In this process, removal of Cr^{VI} occurs through its reduction to Cr^{III} by Fe^{II} present in the GR_{CO3} structure ($Fe^{II}_{(s)}$). Removal efficiency of Cr^{VI} at $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ ratio of 0.6, initial pH=8.5 and reaction time 60 min was 58%, which increased to 75% by decreasing pH to 4. Cr^{VI} removal efficiency was increased from 48% to 85% by decreasing $Cr^{VI}/Fe^{II}_{(s)}$ ratio from 0.9 to 0.33. At the same experimental conditions, reaction under N_2 atmosphere led to 10% increase in Cr^{VI} removal efficiency. The kinetics of Cr^{VI} reduction by GR_{CO3} was well described by pseudo-second order kinetic model. Generally, GR_{CO3} is a fast and effective reductant of Cr^{VI} and therefore can be successfully used for remediation of Cr-contaminated waters.

Keywords: Remediation of water pollution; Cr^{VI} reduction; Nano-sheet; Green Rust.

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی اثر خاکپوش‌های پلاستیکی در سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی بر جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* در خاک باغ‌های پسته

معصومه حقدل*، ناصر صداقتی ،امیر حسین محمدی و محمد مرادی

پژوهشکده پسته، موسسه تحقیقات علوم باغبانی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، رفسنجان، ایران

چکیده

پوشش سطح خاک با خاکپوش‌های پلاستیکی، می‌تواند با تغییر دما و رطوبت خاک، روی جمعیت و فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک، از جمله قارچ آسپرژیلوس اثر بگذارد. در این پروژه جمعیت Aspergillus flavus در خاک دو باغ در رفسنجان که سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی در آن‌ها با خاکپوش‌های پلاستیکی تیره و سفید پوشانده شدند، به صورت طرح بلوک کامل تصادفی با سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. جمعیت A. flavus در خاک به صورت ماهانه با روش سری‌های رقت و استفاده از محیط کشت SPDA اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد جمعیت قارچ در دو تیمار خاکپوش تیره و سفید در باغ شماره ۱ تا مهر و در باغ شماره ۲ تا آبان به طور معنی داری کمتر از تیمار بدون خاکپوش می‌باشد. کاهش جمعیت A. flavus در مردادماه در خاکپوش‌های تیره و سفید نسبت به شاهد در باغ شماره ۱، به ترتیب ۶۴ و ۴۶ درصد و در باغ شماره ۲، ۴۸ و ۳۵ درصد بود. توانایی خاکپوش تیره در کاهش جمعیت قارچ بیشتر از خاکپوش سفید بود. در مجموع نتایج نشان داد که کاربرد خاکپوش‌های پلاستیکی به خصوص نوع تیره می‌تواند جمعیت A. flavus را به طور معنی‌داری در ماه‌های گرم سال در خاک باغ های پسته کاهش دهد.

کلمات کلیدی: آسپرژیلوس ،آفتابدهی خاک، پوشش پلاستیکی، قارچ های خاکزاد،

مقدمه

خاکپوش‌ها موادی آلی یا غیرآلی بوده که با پوشاندن سطح خاک و افزایش میزان رطوبت تجمع یافته در خاک، کنترل علف های هرز، مدیریت درجه حرارت خاک، کاهش فرسایش خاک، افزایش عناصر غذایی در دسترس گیاه و کنترل آفات و بیماری ها موجب افزایش رشد گیاهان می شوند (Stapleton and Devay, 1986). خاکپوش‌های پلاستیکی از اوایل سال ۱۹۶۰ استفاده شده و کاربردش هنوز هم در سرتا سر جهان رو به افزایش است (Bhardwaj, 2013).

در طول مدت استفاده از خاکپوش، به علت تغییر در حلالیت مواد معدنی، هم رشد گیاه و هم میکروارگانیسم های خاک تغییر یافته و میزان اینوکولوم پاتوژن های گیاهی و همچنین قدرت تجاوزگری و بقاء آن ها نیز تحت تاثیر قرار می گیرد، علاوه بر اینکه با تغییر در جمعیت میکروارگانیسم‌های خاک به خصوص گونه‌های مفید و آنتاگونیست در زمان کاربرد خاکپوش (آفتابدهی) و یا بعد از آن نیز فعالیت بازدارندگی بیشتری روی بیماری ها و پاتوژن های خاکزاد مشاهده می شود (DeVay,1995). از مکانیسم‌های تاثیر خاکپوش‌ها بر پاتوژن‌های خاکزاد، افزایش دمای خاک می‌باشد؛ حرارت خاک در طول مدت آفتابدهی به فاکتورهایی مانند رطوبت خاک، طول مدت روز و شدت نور خورشید، حرارت هوا، ضخامت و شفافیت پلاستیک‌ها و تشعشعات خاکی و رنگ خاک بستگی دارد، چراکه در خاکهای تیره به دلیل قدرت جذب بیشتر در طول تابش خورشید، حرارت نسبت به خاکهای رنگ روشن بالاتر می‌رود (DeVay, 1995). با افزایش رطوبت خاک، درجه حرارت خاک زیر پوشش پلاستیکی نسبت به خاک بدون پوشش افزایش می یابد که به این ترتیب اثر کشندگی درجه حرارت بالای خاک روی بذر علف های هرز و پاتوژن های خاکزاد در پوشش‌های پلاستیکی افزایش می یابد (Mahrer و همکاران ۱۹۸۴). کاهش درصد زنده ماندن میکروارگانیزم های خاکزاد و علف های هرز در طول مدت آفتابدهی هم به درجه حرارت خاک و هم به مدت زمان آفتابدهی خاک بستگی دارد. در تحقیقات Pullmanو همکاران (۱۹۸۱) نشان داده شد که برای از بین بردن قارچ Verticillium dahliae در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و رطوبت در حد ظرفیت مزرعه، زمان لازم آفتابدهی حدود ۱۴ ساعت می‌باشد در حالی که در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، این زمان تقریباً به ۹ ساعت کاهش می یابد.

Verma و همکاران (۲۰۱۰) با قرار دادن خاکپوش پلاستیکی شفاف در بستر بذری نهالستان جنگلی و بررسی میکروارگانیسم‌های خاک بعد از یک‌ماه، متوجه شدند که در اعماق صفر تا ۵ و ۵ تا ۱۰ سانتی متری خاک جمعیت قارچهای Fusarium solani ، F. oxysparum، Penicillium spp. و Rhizopus spp. کاملاً از بین می‌رود. جمعیت قارچ Aspergillus نیز در عمق صفر تا ۵ سانتی متری کاملاً از

بین رفته اما در عمق ۵ تا ۱۰ سانتی متری ، جمعیت آن ۵۳ برابر نسبت به قبل از گذاشتن پوشش کاهش نشان داد. مطالعات سینگ (۲۰۱۳) در باغ‌های زردآلو و با استفاده از مالچ‌های قرمز، آبی، سیاه و شفاف نشان داد که جمعیت میکروبی شامل قارچ‌ها و باکتریها در تیمارهای مالچی افزایش می‌یابد. ماکزیمم جمعیت در ماه شهریور و مهر مشاهده شده و به شدت در ماه‌های آبان و آذر کاهش می‌یابد. او نتیجه‌گیری کرد که کاهش و افزایش جمعیت میکروبی در تیمارهای مالچ به فعال بودن یا نبودن فاز رویشی در زردآلو وابسته می باشد. با توجه به نقش پوشش‌های پلاستیکی در کاهش تبخیر و حفظ رطوبت خاک برای مدت طولانی‌تر و تحت تاثیر قرار گرفتن جمعیت و فعالیت میکروارگانیسم‌های خاک، مخصوصاً جمعیت قارچ آسپرژیلوس، در این پروژه تراکم جمعیت قارچ Aspergillus flavus در خاک باغ‌هایی که سیستم آبیاری قطره‌ای سطحی در آنها با مالچ‌های پلاستیکی پوشانده شده‌اند، مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این تحقیق با سه تیمار آبیاری قطره‌ای سطحی بدون پوشش پلاستیکی (شاهد) (T1)، با خاکپوش پلاستیکی سفید (T2) و با خاکپوش پلاستیکی تیره (T3)، در سه تکرار و در دو باغ واقع درحومه غربی شهرستان رفسنجان با مشخصات زیر اجرا گردید.

جدول ۱-مشخصات باغ های پسته مورد استفاده

	باغ شماره ۱	باغ شماره ۲
نام منطقه	کوثرریز رفسنجان	رستم آباد هرندی رفنسجان
بافت خاک	لوم شنی تا شنی لومی بدون سنگریزه	لوم شنی تا شنی لومی با ۱۵ درصد سنگریزه
رقم و سن درختان	فندقی ۳۵ ساله	فندقی ۳۵ ساله
ابعاد کاشت (بین و داخل ردیف)	۷ × ۱	۱۰ × ۲
تراکم درخت در هکتار	۱۴۲۸	۵۰۰
طول ردیف کاشت درختان	۵۵	۳۷
سیستم و دور آبیاری	قطره ای سطحی دو ردیفه-۸ روزه	قطره ای سطحی دو ردیفه-۱۲ روزه

خاکپوش‌های پلاستیکی مقاوم به اشعه ماوراء بنفش خورشید (UV=۱/۵) با ضخامت ۴۵ میکرون و عرض ۱۱۰ سانتیمتر، در دو رنگ سفید و تیره از شرکت شیمی پلاستیک یزد تهیه شده و در قسمت سایه انداز درخت بر روی لوله‌های آبیاری قطره‌ای سطحی در ابتدای فصل رشد قرار داده شدند (شکل ۱). تیمارها در قالب طرح بلوک کامل تصادفی با سه تکرار انتخاب و ردیف طرفین آنها به عنوان گارد در نظر گرفته شدند. نمونه برداری جهت اندازه‌گیری جمعیت قارچ در باغ شماره ۱، چهار تا پنج روز و در باغ شماره ۲ هفت تا هشت روز بعد از آخرین آبیاری در هر ماه (از اردیبهشت ماه تا آذرماه) انجام گردید. برای هر تکرار، ۵ زیرنمونه از نواحی مختلف و از سطح خاک تا عمق ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متری جمع آوری گردید که بعد از مخلوط نمودن زیرنمونه ها، یک نمونه مرکب تهیه شد. در مجموع برای هر تیمار، ۳ نمونه مرکب خاک تهیه گردید. جمعیت قارچ *Aspergillus flavus* در خاک با روش تهیه سوسپانسیون و سری‌های رقت و استفاده از محیط کشت سوکروز–پپتون–دایکلران آگار (SPDA) اندازه‌گیری گردید (Dhingra, and Sinclair, 1995). برای تهیه سری‌های رقت، مقدار ۱۰ گرم از خاک هر نمونه به ۹۰ میلی لیتر آب-آگار ۰/۱ درصد استریل اضافه شد تا رقت 10^{-1} تهیه گردد. به همین روش رقت های 10^{-2}و 10^{-3} نیز تهیه شد. برای هر یک از رقت‌ها ۵ تکرار ۵۰۰ میکرولیتری از سوسپانسیون تهیه شده در سطح پتری دیش حاوی محیط فوق الذکر ریخته شده و سپس با استفاده از یک میله شیشه‌ای استریل در سطح پتری دیش به صورت یکنواخت پخش گردید. پتری دیش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و تاریکی نگهداری شده و سه تا چهار روز بعد، با شمارش کلنی‌های قارچی سبزرنگ، جمعیت *A. flavus* مورد بررسی و داده ها بر اساس پروپاگول در گرم خاک خشک ارائه گردیده است.

تفکیک و شناسایی اولیه تعدادی از جدایه‌های انتخابی بر اساس رنگ کلنی روی محیط کشت‌های CYA [1] در دو دمای ۲۵ و ۳۷ درجه سانتی‌گراد، CYA20S [2]، MEA [3] و CZ [4] در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دیواره کنیدیوم‌ها (خاردار بودن) (Klich, 2000) و شناسایی مولکولی ۱۰ جدایه نیز با استفاده از پرایمرهای اختصاصی FlaQ1/FlaQ2 (Sardinas و همکاران ۲۰۰۱) صورت گرفت.

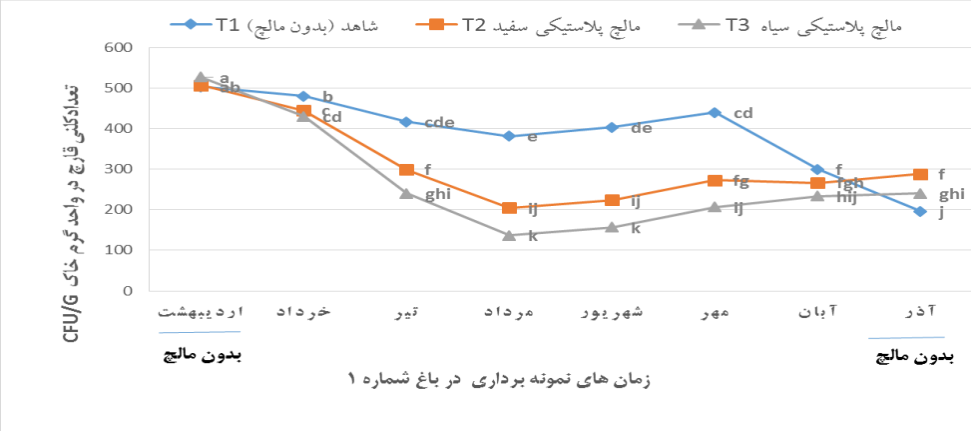


شکل ۱- خاکپوش پلاستیکی سفید در تیمار T2 (عکس بالا) و
خاکپوش پلاستیکی تیره در تیمار T3 (عکس پایین)

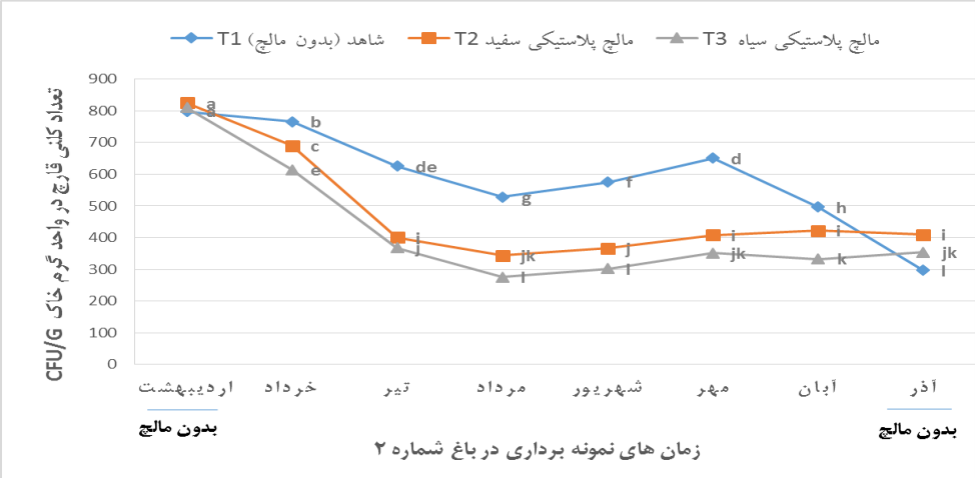
نتایج و بحث

در باغ شماره ۱ و در تیمار شاهد (بدون خاکپوش پلاستیکی)، جمعیت *A. flavus* در کلیه ماههای نمونه برداری نسبت به شروع آزمایش (اردیبهشت ماه) روند کاهشی و تفاوت معنی‌دار نشان داد به طوری که جمعیت قارچ در مردادماه کاهش ۲۴ درصدی نسبت به اردیبهشت ماه داشت. در ماههای شهریور و مهرماه جمعیت قارچ نسبت به مردادماه روند افزایشی نشان داده که که این روند تنها در مهرماه و با افزایش ۱۳ درصدی دارای تفاوت معنی دار با مردادماه بود. در ماههای آبان و آذر جمعیت قارچ نسبت به مهرماه دارای روند کاهشی و اختلاف معنی دار در سطح ۱٪ بود (شکل ۲). جمعیت *A. flavus* در تیمارهای خاکپوش سفید و سیاه نیز از اردیبهشت تا شهریور دارای روند کاهشی و تفاوت معنی دار با اردیبهشت ماه بود اما از مهرماه تا آذر جمعیت قارچ روند افزایشی پیدا نموده و تفاوت معنی داری را نسبت به مرداد و شهریور نشان داد (شکل ۲). درهر دو تیمار خاکپوش سفید و سیاه، جمعیت قارچ در مقایسه با تیمار بدون خاکپوش در طی ماههای خرداد تا مهرماه به طور معنی داری کمتر بود به طوری که در مردادماه در مالچ سفید کاهش ۴۶ درصدی و در مالچ سیاه کاهش ۶۴ درصدی جمعیت قارچ در مقایسه با تیمار شاهد مشاهده گردید. همچنین در ماه‌های تیر تا آذر کمترین جمعیت *A. flavus* در تیمار مالچ سیاه مشاهده گردید که تفاوت معنی دار در سطح ۱٪ با خاکپوش سفید و شاهد داشت. پایین‌ترین میزان جمعیت قارچ در مالچ سیاه در مردادماه مشاهده گردید در مقایسه با خاکپوش سفید کاهش ۳۳ درصدی نشان داد.

[1] Czapek Yeast Extract Agar
[2] Czapek Yeast Extract Agar+20% Sucrose
[3] Malt Extract Agar
[4] Czapek solution agar



شکل ۲- روند تغییرات جمعیت *Aspergillus flavus* در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری و در سه تیمار شاهد (بدون خاکپوش)، خاکپوش پلاستیکی سفید و سیاه در باغ شماره ۱. (میانگین‌های دارای حروف مشابه، طبق آزمون دانکن در سطح ۱٪ تفاوت معنی دار ندارند)



شکل ۳- روند تغییرات جمعیت *Aspergillus flavus* در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری و در سه تیمار شاهد (بدون خاکپوش)، خاکپوش پلاستیکی سفید و سیاه در باغ شماره ۲ (میانگین‌های دارای حروف مشابه، طبق آزمون دانکن در سطح ۱٪ تفاوت معنی دار ندارند)

در باغ شماره ۲ جمعیت قارچ تیمار شاهد (بدون خاکپوش) در طی ماههای خرداد تا مرداد دارای روند کاهشی بود به طوری که جمعیت قارچ در مردادماه با کاهش ۳۳/۷ درصدی در مقایسه با شروع آزمایش (اردیبهشت ماه) تفاوت معنی دار نیز نشان داد (شکل ۳). در دو خاکپوش سفید و سیاه نیز این روندکاهشی از خرداد تا مرداد به صورت واضح‌تری مشاهده گردید. جمعیت قارچ در هر دو خاکپوش سفید و سیاه به طور معنی‌داری کمتر از جمعیت قارچ در تیمار بدون مالچ بود، به طوری که در مردادماه به ترتیب کاهش ۳۵ و ۴۸ درصدی جمعیت A. flavus در مالچ سفید و سیاه در مقایسه با تیمار شاهد مشاهده گردید. در تیمار بدون خاکپوش (شاهد) جمعیت A. flavus در شهریور و مهرماه در مقایسه با مردادماه روند افزایشی معنی دار و پس از آن مجدداً تا آذرماه روند کاهشی معنی‌دار نشان داد در حالیکه در تیمارهای خاکپوش سفید و سیاه روند افزایشی معنی دار از مهرماه تا آذرماه مشاهده گردید. به استثنای اردیبهشت و تیرماه، کمترین تراکم جمعیت قارچ در کلیه ماههای نمونه برداری در مالچ تیره مشاهده گردید (شکل ۳). کاهش جمعیت A. flavus در تیمار شاهد و در تمام ماهها به استثنای شهریور و مهرماه نسبت به شروع آزمایش (اردیبهشت ماه) این مسئله را تأیید می‌کند که تراکم پروپاگول‌های A. flavus در خاک با عملیات زراعی و شرایط آب و هوایی متفاوت ارتباط دارد (Mohammadi و همکاران ۲۰۰۹).

کاهش قابل توجه جمعیت قارچ در ماه‌های گرم سال می‌تواند در اثر فاکتور دما و گرم شدن هوا و سطح خاک بر جمعیت قارچ می‌باشد. بر اساس منابع، دمای بهینه رشد قارچ Aspergillus، ۲۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد می‌باشد (Klich, 2002) که در این تحقیق حداکثر دمای

ثبت شده سطح خاک در تیمارهای بدون خاکپوش در مردادماه ۵۰ تا ۵۱ درجه سانتی‌گراد ثبت گردید. افزایش جمعیت قارچ در شهریور و مهرماه را نیز می‌توان با عملیات زراعی فصل برداشت مرتبط دانست، چرا که قارچ Aspergillus یک قارچ خاکزاد بوده و هرگونه عملیات زراعی و خاکی، باعث افزایش جمعیت قارچ در خاک می‌گردد (Moradi و همکاران، ۲۰۱۰). البته مناسب تر شدن درجه حرارت در این دو ماه را نسبت به مرداد ماه نبایستی نادیده گرفت که می‌تواند بر رشد سریع اسپورهای قارچ تاثیر مثبت داشته باشد. به طورکلی تراکم جمعیت قارچ A. flavus در خاک می تواند پس از برداشت تا چندین برابر افزایش یابد (Wicklow و همکاران ۱۹۸۴). کاهش جمعیت A. flavus در تیمارهای خاکپوش می تواند مربوط به افزایش دمای خاک زیر پوشش پلاستیکی باشد. در فاصله بین دو آبیاری، حداکثر دمای ثبت شده سطح خاک در تیمار خاکپوش پلاستیکی سفید در باغ شماره ۱، ۶۴ درجه سانتی گراد و در باغ شماره ۲، ۶۹/۵ درجه سانتی گراد ثبت گردید درحالی است که در همین شرایط، حداکثر دمای ثبت شده سطح خاک در تیمار خاکپوش پلاستیکی سیاه در باغ شماره ۱، ۶۹ درجه سانتی گراد و در باغ شماره ۲،۷۹ درجه سانتی‌گراد بود. بر اساس تحقیقات Katan (۱۹۸۱) افزایش درجه حرارت ۴۵ تا ۵۵ درجه سانتی گراد در عمق ۵ سانتی متری سطح خاک در زیر خاکپوش پلاستیکی شفاف باعث مرگ و میر تعداد زیادی از پاتوژن‌های گیاهی می‌گردد.

پایین بودن جمعیت قارچ در تیمار خاکپوش سیاه را می‌توان به بالاتر رفتن دمای سطح خاک در زیر این نوع مالچ مرتبط دانست، چرا که پلاستیک تیره، با جذب طول موج‌های کوتاه و تبدیل آنها به گرمای مناسب، باعث گرمتر شدن سطح پلاستیک می‌گردد (Gill و McSorley، ۲۰۱۱). Verma و همکاران (۲۰۱۰) نیز نشان دادند که استفاده از خاکپوش پلاستیکی شفاف باعث از بین رفتن کامل جمعیت قارچ‌های Fusarium solani ، F. oxysparum، Penicillium و Rhizopus در اعماق صفر تا ۵ و ۵ تا ۱۰ سانتی متری خاک می شود. استفاده از این پوشش ها جمعیت Aspergillus را در عمق صفر تا ۵ سانتی متری خاک کاملا از بین برد اما جمعیت این قارچ در عمق ۵ تا ۱۰ سانتی متری کاملا از بین نرفته و در عوض کاهش ۵۳ برابری نسبت به قبل از گذاشتن پوشش را نشان داد. کاهش جمعیت قارچ در دو خاکپوش سفید و سیاه و از بین نرفتن کامل قارچ در این تحقیق، با توجه به درجه حرارت بالای ۶۰ درجه سانتیگراد را می توان به این مسئله تعمیم دادکه نمونه برداری خاک برای ارزیابی تراکم جمعیت قارچ تا عمق ۱۵ سانتی متری از سطح خاک انجام گردیده است که با نتایج Verma و همکاران (۲۰۱۰) هماهنگی دارد.

نتیجه گیری

تحقیق حاضر نشان داد که استفاده از خاکپوش های سفید و سیاه در سیستم آبیاری قطره ای سطحی می‌تواند جمعیت A. flavus را به خصوص در ماههای گرم سال به طور قابل ملاحظه ای نسبت به آبیاری قطره ای سطحی بدون مالچ کاهش دهد که البته تاثیر خاکپوش سیاه در کاهش جمعیت قارچ بیشتر از خاکپوش سفید می باشد. این کاهش جمعیت قارچ در خاک می‌تواند منجر به کاهش میزان آلودگی میوه های پسته به A. flavus و آفلاتوکسین نیز گردد.

منابع

Bhardwaj, R.L. 2013. Effect of mulching on crop production under rainfed condition: A review. Agricultural Reviews 34(3), 188-197.

DeVay, J.E.1995. Solarization: An Environmental Friendly Technology for pest management. Arab Journal of Plant Protection, 13 (1); 56-61.

Dhingra, O.B. and Sinclair, J.B. 1995. Basic Plant Pathology Methods. 2nd Edition, CRC Press, 448 pages

Gill, H.K. and McSorley, R. 2011. Effect of different inorganic/synthetic mulches on weed suppression during soil solarization. Proc Fla State Hortic, *124*, 310-313.

Katan, J.1981. Solar heating (solarization) of soil for control of soilborne pests. Annual Review of Phytopathology 19(1), 211-236.

Klich, M.A. 2002. Biogeography of Aspergillus species in soil and litter. Mycologia 94(1), 21-27.

Mahrer, Y., Naot, O., Rawitz, E. and Katan, J.1984. Temperature and moisture regimes in soils mulched with transparent polyethylene. American Journal of Soil Science Society 48,362-367.

Mohammadi A.H., Banihashemi, Z. and Haghdel, M. 2009. Identification and prevalence of *Aspergillus* species in soils of Fars and Kerman provinces of Iran and evaluation of their aflatoxin production. Rostaniha 10 (1), 8–30.

Moradi, M., Hokmabadi, H. and Mirabolfathy, M. 2010. Density Fluctuations of Two Major *Aspergillus* Species Airborne Spores in Pistachio Growing Regions of Iran. Journal of Nuts 1(1), 54-64.

Pullman, G.S., DeVay, J.E. and Garber, R.H. 1981. Soil solarization. and thermal death: a logarithmic relationship between time and temperature for four soilborne plant pathogens. Phytopathology 71,959-964.

Sardiñas, N., Vázquez, C., Gil-Serna, J., González-Jaén, M.T. and Patiño, B.. 2011. Specific detection and quantification of *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* in wheat flour by SYBR(R) Green quantitative PCR. International Journal of Food Microbiology 145(1),121-125.

Singh, H. V. 2013. Soil Carbon Sequestration and Rhizospheric Microbial Population in Apricot Orchards Following Plastic Film Mulching Under Cold Arid Region, International Journal of Horticulture, 3(8): 35-41

Stapleton, J. J., and DeVay, J.E.1986. Soil solarization: a non-chemical approach for management of plant pathogens and pests. Crop Protection 5(3), 190-198.

Verma, R.K., Thakur, A.K., Turkane, D. and Rajput, P.S. 2010. Solarization of nursery soil induces production of fruit bodies of mushrooms and enhances growth of tropical forest tree seedlings. Annals of Forest Research 53(2), 117-126.

Wicklow, D.T., Horn, B.W., Burg, W.R. and Cole, R.J.1984. Sclerotium dispersal of *Aspergillus flavus* and *Eupenicillium ochrosalmoneum* from maize during harvest. *Transactions of the British Mycological Society* 83, 299–303.

Topic for submission Soil and Water Pollution and Crop Health

The effect of plastic mulches in surface drip irrigation on population of Aspergillus flavus in soil of pistachio orchards

Haghdel, M*. Sedaghati, N., Mohammadi, A.H., Moradi, M.

Pistachio Research Center, Horticultural Sciences Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Rafsanjan, Iran

Abstract

Using of plastic mulch in the soils reduce soil evaporation and serve soil moisture, so can affect population soil-borne fungi. In the present study, the effect of black and white plastic mulches was investigated on population of Aspergillus flavus in two pistachio orchards with surface drip irrigation. The experiment was carried out as randomized complete block design with three replicates. Population of A. flavus in soil was assessment with dilution series and using of sucrose-pepton-dichloran agar medium. Results showed that the population of A. flavus in black and white mulches was significantly lower than control in garden No.1 and 2 until October November respectively. In August reduction of A. flavus population in black and white mulches compared to control was 64 and 48 percent in garden No.1 and 48 and 35 percent in garden No.2 respectively. The efficiency of black mulch in reduction of the fungus population was higher white plastic mulch. Generally, the results indicated that using of plastic mulches especially black mulches can significantly reduce the population of A. flavus in soil of pistachio orchards especially in the hot months.

Keywords: Aspergillus, Soil solarization, Plastic mulches, Soil borne fungi

* Corresponding author, Email: m-haghdel@pri.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی درجه آلودگی و فاکتور انتقال کادمیوم به گندم در خاک‌های آلوده به کادمیوم

بهناز آتش‌پز[۱*]، سالار رضاپور[۲]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

[۲] دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه

چکیده

تجمع عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی تحت آبیاری با فاضلاب ممکن است باعث انتقال آن‌ها به زنجیره غذایی و تهدید سلامت انسان شود. در این تحقیق تجمع پتانسیل ریسک سلامت کادمیوم در سیستم خاک – گیاه گندم اراضی تحت آبیاری با فاضلاب و شاهد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آبیاری با فاضلاب هر دو شکل قابل استفاده و کل کادمیوم را در دامنه ۲ تا ۴ برابر افزایش داده است. در همه سایت‌های تحت آبیاری با فاضلاب مقدار کادمیوم تقریبا دو برابر حداکثر قابل قبول آن بود. فاکتور تلغیظ زیستی (BCF) و فاکتور انتقال (CF) نشان داد که کادمیوم به‌طور قابل توجهی در ریشه تجمع یافته است (BCF، ۲/۲ تا ۳/۵). اما انتقال آن از ریشه به ساقه و دانه (CF، ۰/۵ تا ۰/۸ و TF، ۰/۰۷ تا ۰/۰۶۱) به مقدار کمتری انجام شده است. بنابراین با توجه به این که کادمیوم بیشترین تاثیر را در ایجاد کلاس شاخص‌های آلودگی خاک داشته است، بایستی برای جلوگیری از تخریب سیستم خاک و گیاه این منطقه راهکارهای مدیریتی برای کاهش دامنه آلودگی این عنصر در نظر گرفته شود.

کلمات کلیدی: فاضلاب تصفیه شده، تجمع کادمیوم ، فاکتور غلظت زیستی، عملکرد دانه

مقدمه

کادمیوم یکی از سمی‌ترین عناصر است و اثرات بسیار نامطلوبی بر فعالیت‌های بیولوژیکی خاک، متابولیسم گیاهان و سلامت انسان و حیوانات دارد. این عنصر از ۳ منشا لیتوژنیک، پدوژنیک و آنتروپدوژنیک وارد خاک می‌شود که شکل لیتوژنیک آن مستقیما از سنگ مادر نشات می‌گیرد، پدوژنیک در اثر فرایندهای خاکسازی در افق‌های مختلف خاک توزیع می‌شود و آنتروپدوژنیک در اثر عملکرد و فعالیت‌های مدیریتی انسان وارد خاک می‌شود (Montagne et al., 2007). به‌طور معمول در بین منشاهای سه‌گانه ذکر شده، منشا سوم (آنتروپدوژنیک) می‌تواند باعث تجمع کادمیوم در دامنه آلایندگی و خطرآفرین شود. مهم‌ترین فرایندهای آنتروپدوژنیکی که از طریق آن‌ها کادمیوم وارد خاک می‌شود، عبارتند از: مصرف کودهای شیمیایی و اصلاح‌کننده‌های خاک، آبیاری با فاضلاب و آب‌های آلوده، مصرف سموم شیمیایی، وسایل نقلیه و ریزش‌های اتمسفری هستند (kelepertizis, 2014). کادمیوم خاک از نظر زیستی و ترمودینامیکی تجزیه‌ناپذیر است و به شدت در محیط‌زیست ماندگار می‌باشد (Rezapour and Samadi, 2011). از طرفی دیگر خاک نیز دارای ظرفیت محدودی برای نگهداری این عنصر است و چنانچه این ظرفیت کامل شود، کادمیوم می‌تواند جذب گیاهان و یا وارد منابع آب‌های طبیعی شود و نهایتا آلودگی زنجیره خاک –گیاه – حیوان - انسان را در پی داشته باشد (Rezapour et al., 2017).[۱] با وجودیکه کادمیوم یک عنصر غیرضروری برای گیاهان است اما به‌طور موثری به‌وسیله دو سیستم ریشه و برگ گیاهان جذب می‌شود و در دامنه بالایی در ارگانیسم‌های خاک نیز تجمع می‌یابد (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). در فرایند جذب و انتقال کادمیوم توسط گیاهان مختلف هر دوی فاکتورهای خاکی و گیاهی دخالت دارند. از جمله مهم‌ترین این عوامل می‌توان به خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک (مانند بافت خاک، pH، مواد آلی و آهک خاک)، گونه گیاهی و اثرات متقابل کادمیوم با سایر عناصر در داخل بخش‌های مختلف گیاه اشاره کرد. از طرفی رشد گیاهان در اراضی آلوده به کادمیوم نیز می‌تواند باعث تجمع این عنصر در بافت‌های رشد کرده گیاه شده و به دنبال آن باعث ایجاد یک‌سری مشکلات برای فرایندهای فیزیولوژیکی طبیعی گیاه مانند: فتوسنتز، تنفس، جذب و انتقال آب و مواد غذایی مورد نیاز گیاه شود. به‌عنوان مثال کادمیوم می‌تواند باعث کاهش فعالیت‌های آنزیمی، کاهش نفوذپذیری دیواره‌های سلولی، کلروز برگ‌ها و تجمع ترکیبات متابولیکی نامتعرف در گیاهان شود. با این وجود تحقیقات کمی در مورد نقل و انتقال کادمیوم از خاک به گیاه در اراضی آلوده به کادمیوم در اثر آبیاری یا فاضلاب در خاک‌های آهکی انجام شده است. لذا تحقیق حاضر با هدف ارزیابی درجه آلودگی و فاکتور انتقال کادمیوم به گندم در خاک‌های آلوده به کادمیوم صورت گرفت.

*ایمیل نویسنده مسئول: atashpazb@gmail.com

مواد و روش‌ها

این پژوهش در منطقه دشت ارومیه واقع در بین ۴۵ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۴۵ درجه و صفر دقیقه طول و ۳۷ درجه و ۴۵ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۳۰ دقیقه عرض جغرافیایی روستای قهرمانلو استان آذربایجان‌غربی انجام شده است. در عملیات میدانی شش سایت جهت برداشت نمونه‌های خاک (پنج سایت در اراضی آبیاری شده با فاضلاب و یک سایت در اراضی تحت آبیاری با آب چاه به عنوان شاهد) درنظرگرفته شد. هر سایت به‌عنوان یک نقطه مرکزی نمونه‌برداری در نظر گرفته شد و از فاصله ۱۰ – ۱۵ متری آن در هریک از جهت‌های شمالی-جنوبی و شرقی-غربی این نقطه مرکزی نمونه‌های مرکب خاک تهیه شد. در سه مقطع زمانی در طول فصل زراعی (قبل کاشت یا مرحله آماده‌سازی زمین، مرحله رشد رویشی و مرحله قبل از رسیدن محصول) از آب فاضلاب تصفیه‌شده نمونه‌برداری انجام شد. همچنین قبل برداشت محصول، تعداد ۱۵ تا ۲۰ نمونه گیاه گندم به طور تصادفی در هر یک از اراضی تحت آبیاری با فاضلاب تصفیه شده جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شدند. نمونه‌های خاک پس از آماده‌سازی در آزمایشگاه (هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری) به منظور تعیین شکل‌های کل و قابل استفاده کادمیوم به ترتیب از روش هضم در اسید نیتریک غلیظ (Dahnke and Journal, 1990) و DTPA (دی‌اتیلن تری‌آمین پنتا استیک اسید) (Lindsay and Norvell, 1978) استفاده شد. در بخش‌های مختلف نمونه‌های گیاه گندم (ریشه، ساقه و دانه) نیز مقدار کادمیوم با استفاده از HCL ۲ مولار استخراج (Imami, 1996) شد و غلظت این عنصر در تمامی نمونه‌های آب، خاک و گیاه توسط دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو اندازه‌گیری شد. کلیه آزمایش‌های مربوط به خاک، آب و گیاه در سه تکرار انجام شدند و سپس با استفاده از نرم‌افزار Excel داده‌ها دسته‌بندی، جداول و نمودارهای هر کدام ترسیم و با کمک نسخه ۱۹ نرم‌افزار SPSS روابط بین متغیرها بررسی گردید.

شاخص‌های آلودگی خاک

برای بررسی تاثیر آبیاری بر دامنه آلودگی عناصر سنگین بعضی شاخص‌های آلایندگی مربوط به آن‌ها به شرح زیر محاسبه شد.

۱- فاکتور آلودگی (Cf):

فاکتور آلودگی یک شاخص ساده‌ای است که برای ارزیابی آلودگی فلزات سنگین استفاده می‌شود. Cf رابطه بین یک عنصر در سایت نمونه‌برداری و سایت شاهد است (معادله ۱) که اطلاعاتی در مورد غلظت فلزات سنگین در مناطق مورد مطالعه و شاهد می‌دهد (Qingjie et al., 2008).

$$Cf = \frac{C_i}{C_b}$$ معادله (۱)

که Cf فاکتور آلودگی، C_i غلظت فلز سنگین در خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب تصفیه شده و C_b غلظت فلز سنگین در خاک شاهد است. چهار کلاس برای توصیف سطح آلودگی، فاکتور آلودگی تعریف شده است که Cf <۱ آلودگی کم، ۱≥ Cf <۳ آلودگی متوسط، ۳≥ Cf <۶ آلودگی نسبتا زیاد و Cf ≥ ۶ آلودگی زیاد می‌باشد (Qingjie et al., 2008).

۲- شاخص آلودگی (PI):

شاخص آلودگی در خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب تصفیه با استفاده از معادله‌های ۲ محاسبه شد.

$$PI = \sqrt{\frac{(Cf_{average})^2 + (Cf_{max})^2}{2}}$$ معادله (۲)

دامنه تغییرات و کلاس بندی شاخص PI در جدول ۱ ارائه شده است (Brady et al., 2015).

جدول ۱- دامنه تغییرات و کلاس‌های تعریف شده برای شاخص آلودگی (PI)

Pollution level	Class	PI
Unpolluted	0	PI < 0.7
Slightly polluted	1	0.7 < PI < 1
Moderately polluted	2	1 < PI < 2
Moderately-heavily polluted	3	-
Severely polluted	4	2 < PI <3
Heavily polluted	5	PI > 3
Extremely polluted	6	-

به‌منظور بررسی قابلیت انتقال عنصر کادمیوم از خاک به گیاه، دو شاخص فاکتور غلظت (BCF)، (معادله ۳) و فاکتورهای انتقال (TF)، (معادله های ۴ و ۵) با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند (Kalavrouziotis et al., 2012).

معادله (۳) $BCF=\frac{C_{root}}{C_{soil}}$

که C_{root} و C_{soil} به‌ترتیب غلظت عنصر کادمیوم در ریشه گیاه گندم و خاک تحت آبیاری با فاضلاب هستند.

معادله (۴) فاکتور انتقال کادمیوم از ریشه به دانه گندم $TF=\frac{C_{grain}}{C_{root}}$

معادله (۵) فاکتور انتقال کادمیوم از ریشه به ساقه گندم $TF=\frac{C_{shoot}}{C_{root}}$

که C_{grain} و C_{shoot} نیز به‌ترتیب غلظت عنصر کادمیوم در دانه و ساقه گیاه گندم هستند.

بحث و نتایج

کادمیوم خاک

DTPA عنصر

غلظت شکل‌های قابل استفاده و کل عنصر کادمیوم در جدول ۴ نشان داده شده است. غلظت شکل قابل استفاده کادمیوم در خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب در دامنه ۰/۳۵ تا ۰/۶۵ و میانگین ۰/۵ قرار داشت. با این وجود مقدار این عنصر تنها در سایت‌های خاک ۲ و ۳ بیشتر از مقدار قابل قبول شکل قابل استفاده کادمیوم بود. این بدین معنی است که در ایت‌های خاک ۲ و ۳ ممکن است کادمیوم در دامنه سمیت در گیاهان زراعی تجمع یابد. آبیاری با فاضلاب مقدار کادمیوم قابل استفاده را در دامنه ۵۴ تا ۱۲۵ درصد افزایش داده است و این افزایش در سایت‌های مختلف به صورت توالی سایت خاک ۲> سایت خاک ۳> سایت خاک ۴> سایت خاک ۵> سایت خاک ۱ بود. این توالی نشان می‌دهد که عکس العمل سایت‌های مختلف در مقابل آبیاری با فاضلاب متفاوت بوده است که علت آن احتمالا مربوط به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌هاست.

شکل کل عنصر

غلظت کادمیوم کل در خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب در دامنه ۹/۵ تا ۱۱/۹ میلی‌گرم در کیلوگرم قرار داشت و میانگین آن نیز ۱۱/۰۱ میلی‌گرم در کیلوگرم بود. این داده‌ها چندین برابر حد قابل قبول کادمیوم کل (۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) است که نشان می‌دهد این خاک‌ها به شدت به‌وسیله کادمیوم آلوده شده‌اند. و ممکن است سلامت تولیدات کشاورزی را تحت تاثیر قرار دهند. در مقایسه با خاک‌های شاهد، آبیاری با فاضلاب مقدار کادمیوم کل خاک را به نسبت ۲ تا ۳ برابر افزایش داده است و این افزایش در خاک‌های مناطق مختلف به‌صورت خاک سایت ۲> خاک سایت ۱> خاک سایت ۴> خاک سایت ۳> خاک سایت ۵ بود. در واقع رفتار افزایشی کادمیوم کل در سایت‌های مختلف خاک متفاوت بود. که این می‌تواند ناشی از سمیت و کیفیت فاضلاب مصرفی و اثرات متقابل فاضلاب و خاک‌های دریافت‌کننده آن‌ها باشد. افزایش معنی‌دار کادمیوم در اثر آبیاری با فاضلاب در مطالعات و تحقیقات گذشته نیز در سایر نقاط جهان گزارش شده است (Farahat and Linderholm, 2015).

نسبت شکل قابل استفاده کادمیوم به شکل کل آن در دامنه ۳/۳٪ تا ۶/۶٪ قرار داشت و میانگین آن نیز ۴/۵۷٪ بود که این داده‌ها مقداری کمتر از آن‌هایست که به‌وسیله سایر محققان گزارش شده است. میانگین این نسبت در خاک شاهد ۸/۸٪ بود که نشان می‌دهد عملیات آبیاری با فاضلاب به‌طور قابل توجهی نسبت فوق را کاهش داده است. این نسبت که بیانگر پتانسیل سمیت و تحرک عناصر نیز است در سایت‌های مختلف خاک به صورت توالی خاک سایت ۵< خاک سایت ۴< خاک سایت ۱< خاک سایت ۳< خاک سایت ۲ است. این توالی نشان می‌دهد که تحرک کادمیوم در خاک‌های سایت ۲ بیشتر از سایر سایت‌های خاک است جائیکه مقدار رس، اکسیدهای فلزی و کانی‌های انبساط‌پذیر آن کمتر بود (داده‌ها نشان داده نشدند). به علت این‌که این ترکیبات می‌توانند باعث نگهداری این عنصر شوند. رضاپور و همکاران در مطالعات مختلف نشان دادند که مقدار رس، تیپ کانی‌های رسی و اکسیدهای آهن و منگنز تاثیرات قابل توجهی در جذب و نگهداری عناصر سنگین دارند.

جدول ۴- اثرات آبیاری با فاضلاب تصفیه‌شده بر غلظت شکل‌های قابل استفاده و کل عنصر کادمیوم

عنصر سنگین کادمیوم	خاک منطقه ۱		درصد تغییرات	استاندارد	
	خاک آبیاری شده با فاضلاب	خاک آبیاری شده با آب چاه		داخلی (۱۳)	خارجی (۱۰)
DTPA – Cd (mg kg^{-1})	0.44 ± 0.10	0.285 ± 0.04	54.4*	0.5	0.2 – 0.6
Total – Cd (mg kg^{-1})	10.62 ± 1.53	2.8 ± 1.52	279.3***	5	3
	خاک منطقه ۲				
DTPA – Cd (mg kg^{-1})	0.63 ± 0.13	0.28 ± 0.034	125***	0.5	0.2 – 0.6
Total – Cd (mg kg^{-1})	9.63 ± 1.7	2.81 ± 1.56	242.7***	5	3
	خاک منطقه ۳				
DTPA – Cd (mg kg^{-1})	0.615 ± 0.15	0.28 ± 0.03	119***	0.5	0.2 – 0.6
Total – Cd (mg kg^{-1})	11.68 ± 0.92	2.85 ± 1.56	309.8***	5	3
	خاک منطقه ۴				
DTPA – Cd (mg kg^{-1})	0.42 ± 0.045	0.21 ± 0.017	100**	0.5	0.2 – 0.6
Total – Cd (mg kg^{-1})	11.65 ± 2.09	2.9 ± 1.45	301.7***	5	3
	خاک منطقه ۵				
DTPA – Cd (mg kg^{-1})	0.39 ± 0.045	0.21 ± 0.017	85.7**	0.5	0.2 – 0.6
Total – Cd (mg kg^{-1})	11.8 ± 2.65	2.9 ± 1.45	306.9***	5	3

*، ** و *** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد، ۱ درصد و ۰/۱ درصد می‌باشند.

ارزیابی شاخص‌های آلودگی خاک

برای ارزیابی دامنه آلودگی کادمیوم سایت‌های مختلف خاک تحت تاثیر آبیاری با فاضلاب، فاکتور آلودگی (CF) و شاخص آلودگی (PI) این عنصر محاسبه شد. فاکتور آلودگی یک دامنه ۳/۱۸ تا ۴/۶۵ با میانگین ۳/۹ را نشان داد و در سایت‌های مختلف نیز میانگین این شاخص به صورت توالی خاک سایت ۲< خاک سایت ۱< خاک سایت ۴< خاک سایت ۵< خاک سایت ۳ بود. این داده‌ها نشان می‌دهد که همه خاک‌های این مطالعه از لحاظ شاخص فوق در کلاس آلودگی نسبتا زیاد ($۳ \leq CF < ۶$) قرار می‌گیرند.

شاخص آلودگی (PI) در دامنه ۳/۵ تا ۴/۳ قرار داشت و میانگین آن نیز ۴/۰۵ بود که نشان می‌دهد همه خاک‌های مورد مطالعه در کلاس آلودگی شدید (PI >۳) قرار دارند. در سایت‌های مختلف خاک نیز تغییرات PI به صورت توالی خاک سایت ۲> خاک سایت ۱> خاک سایت ۴> خاک سایت ۵> خاک سایت ۳> بود که مشابه با توالی تعیین شده برای CF می‌باشد. بنابراین با در نظر گرفتن دو شاخص فوق خاک سایت ۳ آلوده‌ترین خاک این مطالعه است یعنی خاکی که بعد از آبیاری با فاضلاب بیشترین درصد تجمع کادمیوم در مقایسه با خاک شاهد در آن اتفاق افتاده بود.

کادمیوم در گیاه گندم

غلظت کادمیوم در بخش‌های مختلف نمونه‌های گیاه گندم و شاخص‌های BCF و TF در جدول ۵ نشان داده شده است. غلظت کادمیوم در نمونه‌های ریشه در دامنه ۰/۲۳ تا ۳/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم و میانگین ۱/۳۷ میلی‌گرم در کیلوگرم قرار داشت. مقادیر BCF نیز در دامنه ۲/۲ تا ۳/۵ و میانگین ۲/۹ قرار داشتند، نشان می‌دهد که احتمالا کادمیوم به‌طور قابل توجهی در بخش ریشه تجمع یافته است. این نتایج قابل مقایسه هستند با داده‌های گزارش شده توسط Liu و همکاران (۲۰۰۹) و Aydin و همکاران (۲۰۱۵)، محققانی که مقادیر BCF>۱ را برای کادمیوم در گندم رشد یافته در خاک‌های تحت آبیاری فاضلاب مشاهده کردند. اما Ran و همکاران (۲۰۱۶) و Chen و همکاران (۲۰۱۶) یافته‌های متفاوتی (BCF<۱) با مشاهدات تحقیق حاضر ثبت کردند. براساس منابع معتبر (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007) در خاک‌های آهکی و قلیایی (مانند خاک‌های این مطالعه) تشکیل یون‌های کمپلکس کادمیوم مانند $CdHCO_3^+$، $CdCL^+$، $CdOH^+$، $Cd(OH)_3^-$ و $Cd(OH)_4^{-2}$ که به‌راحتی جذب ریشه گیاهان می‌شوند، بسیار محتمل است. بنابراین حضور یون‌های فوق به‌همراه شکل Cd-DTPA در خاک‌های این مطالعه احتمالا دلیل اصلی برای افزایش مقدار BCF کادمیوم تجمع یافته در ریشه گندم این خاک‌ها است.

غلظت کادمیوم در نمونه‌های ساقه گندم در دامنه ۰/۱۴ تا ۰/۲۳ میلی‌گرم در کیلوگرم ۰/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که این غلظت‌ها بسیار کمتر از مقدار آن‌ها در ریشه هستند. این بدان معنی است که گیاه گندم این مطالعه توانایی کمی برای انتقال کادمیوم از ریشه به ساقه دارد و این خصوصیت ارزشمندی در سلامتی گندم است.

غلظت کادمیوم در نمونه‌های دانه گندم نیز در دامنه ۰/۱۱ تا ۰/۴۲ میلی‌گرم در کیلوگرم و میانگین ۰/۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم مشاهده شد. در اکثر نمونه‌ها غلظت‌های فوق در دامنه حداکثر قابل قبول تعیین شده توسط FAO و WHO (۲۰۱۴) هستند. بنابراین مصرف گندم اکثر بخش‌های این مطالعه احتمالا نمی‌توانند تهدیدی برای سلامت ساکنان محلی این منطقه ایجاد کند. مقادیر TFShoot/Root (حداقل ۰/۰۷، میانگین ۰/۱۵ و حداکثر ۰/۶۱) و TFGrain/Root (حداقل ۰/۴۹، میانگین ۰/۶۴ و حداکثر ۰/۷۹)) در نمونه‌های گندم کمتر بودند که قابل مقایسه هستند با یافته‌های مطالعات گذشته. این داده‌ها نشان دادند که ریشه گندم به‌عنوان یک مانع یا سد در مقابل انتقال کادمیوم از ریشه به بخش‌های بالایی گندم (ساقه و دانه) عمل کرده و بخش‌های بالایی را از تجمع و صدمات این عنصر محافظت کرده است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). با این وجود اثرات انتاگونیستی کادمیوم با سایر عناصر مخصوصا روی و یا ترکیب کادمیوم در مکان‌های تبادلی ترکیبات فعال واقع در دیواره سلولی گیاهان نیز می‌تواند در کاهش انتقال کادمیوم از ریشه به بخش‌های گیاهان مهم باشد.

جدول ۵- غلظت کادمیوم در بخش‌های مختلف گیاه گندم

variable	Min	Max	Mean	SD
Root - Cd	0.23	3.83	1.37	0.02
Shoot – Cd	0.14	0.23	0.20	0.04
Grain – Cd	0.11	0.42	0.29	0.01
BCF	2.2	3.5	2.9	0.03
TF Shoot/Root	0.07	0.061	0.15	0.01
TF Grain/Root	0.49	0.79	0.64	0.02

نتیجه‌گیری

براساس یافته‌های این تحقیق یک تجمع معنی‌داری از شکل‌های قابل استفاده و کل عنصر کادمیوم در اثر آبیاری با فاضلاب تصفیه‌شده در خاک‌های مختلف این منطقه اتفاق افتاده است و چنانچه این روند آبیاری ادامه داشته باشد قطعا در آینده صدمات جبران‌ناپذیری به اکوسیستم این اراضی وارد می‌شود. همچنین در این بین عنصر کادمیوم در همه خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب تصفیه شده این مطالعه بیشترین افزایش را نشان

داد. از طرفی کادمیوم بیشترین تاثیر را نیز در ایجاد کلاس شاخص‌های آلودگی خاک داشت. بنابراین با توجه به این نتایج برای جلوگیری از تخریب سیستم آب، خاک و گیاه این منطقه بایستی در صورت امکان از این فاضلاب برای مصارف غیرکشاورزی مانند آبیاری فضای سبز حومه شهر استفاده شود و یا تکنیک‌های دقیق‌تری برای تصفیه فاضلاب‌های شهر ارومیه به کار گرفته شود، طوریکه قادر به حذف عناصر سنگین و املاح محلول موجود در فاضلاب شده و مانع از افزایش آلودگی این فلز در خاک شوند. همچنین بایستی از ورود فاضلاب‌های خام به کانال انتقالی فاضلاب تصفیه‌شده در مسیر خروجی از تصفیه‌خانه تا مزارع زراعی این منطقه ممانعت شود و به صورت دوره‌ای غلظت عناصر سنگین موجود در فاضلاب، خاک و گیاهان تحت آبیاری با این فاضلاب آنالیز شوند.

منابع

Aydin, M.E., Aydin, S., Beduk, F., Tor, A., Tekinay, A., Kolb, M., Bahadir, M., 2015. Effects of long-term irrigation with untreated municipal wastewater on soil properties and crop quality. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 19203e19212.

Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N., Goonetilleke, A., 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments.Environ. Monit. Assess. 187 (5), 114.

Chen, H., Yuan, X., Li, T., Hu, S., Ji, J., Wang, Ch., 2016. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factors in different soil–crop systems of the industrialization region, China. Ecotox Environ Safe. 126, 193–201.

Dahnke W.C. and Journal G.V. 1990. In Westerman RL (ed) soil Testing and plant Analysis: American Society of Agronomy Inc. Madison, Wisconsin, USA, 6, 120-140.

Farahat E., and Linderholm W. 2015. The effect of long-term wastewater irrigation on accumulation and transfer of heavy metals in Cupressus sempervirens leaves and adjacent soils. Science of Total Environment. SID, 513: 1-7.

FAO/WHO Food Standards Programme, 2014. Report of the 33rd Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants. Hague: The Netherlands.

Imami, A., 1996. Plant decomposition methods (vol.1), Soil and Water Institute of Tehran, Technical Journal 982. P.202. (In Persian).

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. Trace Elements in Soils and Plants, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Kalavrouziotis, I.A., Rezapour, S., Koukoulakis, P.H., 2012. Wastewater status in Greece and Iran. Fresenius Environ Bul. 22, 11-21.

Kelepertizis, E. 2014. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterrane. Insights from Argolida basin, peloponn ESE, Greece. Geoderma, 221: 82-90.

Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. Soil science society of America Journal, 42(3), 421-428.

Liu, W.X., Liu, J.W., Wu, M.Z., Li, Y., Zhao, Y., Li, S.R., 2009. Accumulation and translocation of toxic heavy metals in winter wheat (Triticum aestivum L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China. Bull Environ Contam Toxicol. 82, 343–347.

Montagne, D., Cornu, S., Bourennane, H., Baize, D., Ratié, C., & King, D. 2007. Effect of Agricultural Practices on Trace-Element Distribution in Soil.Communications in soil science and plant analysis, 38(3-4), 473-491.

Qingjie, G., Jun, D., Yunchuan, X., Qingfei, W., Liqiang, Y., 2008. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. J. China Univ. Geosci. 19 (3), 230e241.

Ran, J., Wang, D., Wang, C., Zhang, G., Zhang, H., 2016. Heavy metal contents, distribution, and prediction in a regional soilewheat system. Sci. Total Environ. 544, 422e431.

Rezapour S and Samadi A. 2011. Soil quality response to long-term wastewater irrigation in Inceptisols from a semi-arid environment. Nutrient cycling in Agroecosystems, 91(3), 269-2.

Rezapour S., Kouhinezhad P., Samadi A. 2017. The potential ecological risk of soil trace metals following over five decades of agronomical practices in a semi-arid environment. Chemistry and Ecology, 68-78.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of degree of contamination and cadmium transfer factor to wheat in cadmium contaminated soils

Atashpaz[1*], B., Rezapour[2], S.
[1] PhD. Student, Soil Science Department, Agricultural Sciences and Natural Resources University of Gorgan, Iran
[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Urmia, Iran

Abstract

The accumulation of heavy elements in agricultural soils under irrigation with wastewater may cause them to be transferred to the food chain and threaten human health. In this research, accumulation of cadmium health risk potential in soil system wheat plant under irrigation with wastewater and control was investigated. The results showed that irrigation with wastewater increased both usable and total cadmium levels by 2 to 4 times. In all irrigation sites with wastewater, cadmium content was almost twice as high as it was acceptable. Bioconcentration factor (BCF) and contamination factor (CF) showed that cadmium accumulated significantly in the root (BCF, 2.2 to 3.5). However, its transfer from root to stem and grain (CF, 0.5 to 0.8 and TF, 07 to 0.061) has been carried out to a lesser extent. Therefore, given that cadmium has the most impact on the establishment of the class of soil pollution indices, it is necessary to consider management solutions to reduce the extent of this element to prevent soil and plant degradation in this area.

Keywords: Treated wastewater, cadmium accumulation Bioconcentration factor, grain yield

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کارایی بیوچار ذرت در حذف نیترات از محلول آبی

شیلا خواجوی شجاعی[۱*]، عبدالامیر معزی[۲]، مجتبی نوروزی مصیر[۳]، مهدی تقوی[۴]

[۱] دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۲] دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۳] استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۴] استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده

نیترات از آلاینده‌های مهم اکوسیستم‌های آبی است، که سبب ایجاد غنی شدن منابع آبی می‌شود. استفاده از جاذب‌های آلی و ارزان می‌تواند راهکار مناسبی برای حذف نیترات از محیط‌های آبی باشد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی بیوچار ذرت در جذب نیترات از محلول آبی بود. بدین منظور بیوچار از بقایای ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شد و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی بصورت پیمانه‌ای انجام شد و تاثیر غلظت اولیه و زمان تماس بر فرآیند جذب نیترات توسط بیوچار بررسی شد. نتایج نشان داد فرآیند جذب نیترات توسط بیوچار ذرت پس از گذشت ۴۸۰ دقیقه به تعادل رسید. حداکثر جذب نیترات به وسیله بیوچار تهیه شده از بقایای ذرت ۵۱/۷۲ میلی‌گرم بر گرم برآورد شد. مدل لانگ موير بهترین برازش را برای داده‌های جذب نیترات توسط بیوچار نشان داد. به‌طورکلی نتایج این پژوهش نشان دهنده توانایی بالای بیوچار ذرت برای جذب نیترات از منابع آبی آلوده به نیترات بود. بنابراین بیوچار ذرت پس از جذب نیترات به‌دلیل ظرفیت مناسب در تامین بخشی از نیتروژن مورد نیاز گیاهان، پتانسیل بالایی به عنوان یک اصلاح کننده خاک دارد.

کلمات کلیدی: جاذب آلی، پسماند کشاورزی، جذب سطحی

مقدمه

امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب و فاضلاب به واسطه رشد روزافزون جمعیت جهان و گسترش صنعت از چالش‌های مهم بشر به شمار می‌رود (Wu و همکاران، ۲۰۱۸). ورود نیترات از منابع مختلف نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به آب‌های سطحی سبب تشدید رشد ریز جانداران فتوسنتزکننده آبزی و بروز پدیده غنی شدن یا به‌پروردگی (Eutrophication) و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی شده است (Wang و همکاران، ۲۰۱۵؛ Wu و همکاران، ۲۰۱۸). اراضی کشاورزی مهم‌ترین منبع آلودگی نیتراتی منابع آبی به شمار می‌آیند، نتایج مطالعات نشان داده است که بیش از ۵۰ درصد نیترات کودهای نیتروژن‌دار، قبل از جذب توسط گیاه از دسترس آن خارج شده و به آب‌های زیرزمینی یا رودخانه‌ها وارد می‌شود (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). افزایش غلظت نیترات در منابع آبی سبب ایجاد بیماری مت‌هموگلوبینما در نوزادان، سرطان دستگاه گوارش و سقط جنین می‌شود، براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی، حداکثر غلظت مجاز نیترات در آب آشامیدنی، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Volkmer و همکاران، ۲۰۰۵). بیوچار یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست توده‌های آلی طی فرآیند گرماکافت در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود (Yin و همکاران، ۲۰۱۸). ساختار متخلخل بیوچار عامل مهمی در جذب آلاینده‌ها است، چرا که در سطح خود مکان‌هایی برای جذب فراهم می‌کند (Tang و همکاران، ۲۰۱۹). گروه‌های عاملی و بار سطحی بیوچار، می‌توانند به‌طور قابل توجهی مقدار جذب آلاینده‌ها توسط بیوچار را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Yin و همکاران، ۲۰۱۸؛ Tang و همکاران، ۲۰۱۹). سالانه به واسطه تولید محصولات کشاورزی مقادیر بالایی بقایای لیگنوسلولزی در کشور تولید می‌گردد، این ضایعات کشاورزی عمدتاً در محل سوزانده شده یا به طور طبیعی تجزیه می‌شوند که نتیجه آن اتلاف منابع و آلودگی‌های زیست‌محیطی جدی است. بنابراین با توجه به افزایش آلودگی نیترات در منابع آبی و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن، هدف از این پژوهش بررسی کارایی بیوچار تهیه شده از بقایای ذرت در جذب نیترات از محلول آبی بود.

* ایمیل نویسنده مسئول: shila_khajavi@yahoo.com

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از بقایای ذرت برای تهیه بیوچار استفاده شد. بقایای ذرت ابتدا هوا خشک شده و پس از آسیاب کردن، در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شدند (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). سپس بیوچار بقایای ذرت در کوره الکتریکی در شرایط گرماکافت آهسته، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سلسیوس در دقیقه در شرایط بدون اکسیژن تهیه شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد (Fang و همکاران، ۲۰۱۴). پس از تهیه بیوچار ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). بیوچار ذرت استفاده شده در این پژوهش دارای ظرفیت تبادل آنیونی و سطح ویژه نسبتاً بالایی بود (جدول ۱)، که این ویژگی‌ها می‌تواند در جذب نیترات از محلول آبی موثر باشد.

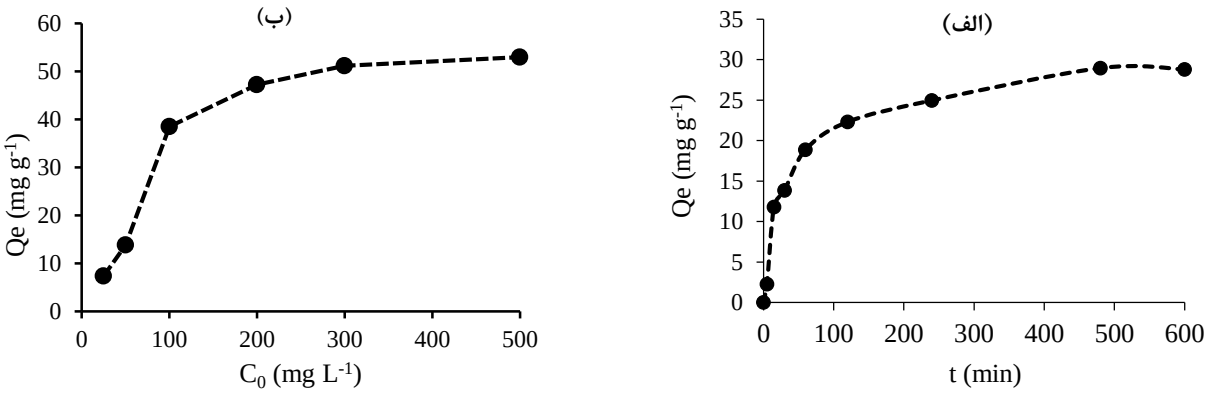
جدول۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار ذرت

ویژگی	عملکرد	pH	ظرفیت تبادل کاتیونی	ظرفیت تبادل آنیونی	سطح ویژه
واحد	٪	–	($cmol_c\ kg^{-1}$)	($cmol_c\ kg^{-1}$)	($m^2\ g^{-1}$)
مقدار	36.23	9.19	27.62	11.64	65.33

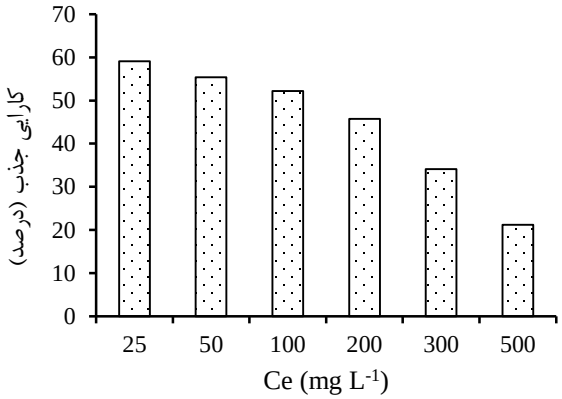
آزمایش‌های جذب نیترات بوسیله بیوچار در حالت بسته (Batch) و در دمای ۲۵°C انجام شد. تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند جذب شامل غلظت اولیه نیترات (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه) بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها محلول‌های مادر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات از نیترات آمونیوم تهیه شد و غلظت‌های متفاوت با رقیق کردن مقادیر مشخصی از محلول مادر تهیه شد. آزمایش‌های جذب در لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری انجام شد (Fidel و همکاران، ۲۰۱۸). به منظور بررسی جذب نیترات، ۰/۱ گرم از بیوچار به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی نیترات با غلظت‌های مختلف به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شد و لوله‌ها بعد از تکان دادن (۱۷۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت، سانتریفیوژ شدند. غلظت نیترات در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (Apel PD-303 UV, Japan) تعیین گردید (APHA، ۱۹۹۲). برای توصیف داده‌های جذب نیترات توسط بیوچار از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد (Zhan و همکاران، ۲۰۱۶).

نتایج و بحث

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، جذب نیترات در ابتدا سریع بوده و پس از آن به تدریج افزایش یافته تا به تعادل برسد. بر این اساس جذب نیترات توسط بیوچار پس از گذشت ۸ ساعت (۴۸۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت نیترات جذب شده در بیوچار پس از رسیدن به تعادل ۲۸/۹۵ میلی‌گرم بر گرم بود و پس از آن با افزایش زمان تماس مقدار جذب تغییر قابل توجهی نکرد (شکل ۱). نتایج مطالعه مازری و همکاران (۱۳۹۵) نشان داد، جذب نیترات توسط بیوچار الیاف خرما پس از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. در ابتدای فرآیند جذب، یون‌ها تحت تاثیر لایه مرزی بیوچار قرار می‌گیرند و جذب بسیار بالا است، در این حالت یون‌ها از طریق انتشار به سطح بیوچار می‌رسند و پس از جذب در سطح بیوچار از طریق انتشار داخلی در داخل منافذ آن قرار می‌گیرند، به تدریج و با پر شدن این مکان‌ها مقدار جذب کاهش یافته و فرآیند جذب به تعادل می‌رسد. (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). در تکمیل نتایج بدست آمده در ارتباط با سرعت واکنش می‌توان چنین توصیف کرد که زمانی که گروه‌های آنیونی یا کاتیونی با بارهای مثبت و منفی در سطح بیوچار وجود دارند به سرعت با یون نیترات وارد واکنش می‌شوند، در پایان این واکنش جذب نیترات آهسته می‌شود، که شامل جذب در ساختار داخلی بیوچار است (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). بررسی اثر غلظت اولیه نیترات نشان داد، با افزایش غلظت اولیه از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب بیوچار از ۷/۳۸ به ۵۲/۹۲ میلی گرم بر لیتر افزایش یافت (شکل ۱). با این حال افزایش غلظت اولیه نیترات در محلول با درصد حذف این یون‌ها رابطه عکس نشان داد، به این ترتیب که با افزایش غلظت از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف نیترات از ۵۹/۰۷ به ۲۱/۱۷ درصد کاهش یافت (شکل ۳).این نتایج احتمالاً به‌این دلیل است که با افزایش غلظت نیترات نیرو محرکه‌ی بین عناصر و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال برخورد این یون‌ها با سطح بیوچار افزایش می‌یابد (Hou و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل ۱- اثر زمان تماس (الف) و غلظت اولیه (ب) محلول بر جذب نیترات توسط بیوچار



شکل ۲- تغییرات کارایی جذب نیترات توسط بیوچار با افزایش غلظت اولیه نیترات

در این پژوهش سه مدل لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف هم‌دما جذب نیترات مورد استفاده قرار گرفت. جذب نیترات توسط بیوچار با مدل لانگ مویر و تمکین برازش خوبی نشان داد (R^2> ۰/۹). با توجه به این امر، مدل لانگ مویر با بالاترین ضریب همبستگی (به ترتیب ۰/۹۸۱)، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب نیترات در هر دو نوع بیوچار نشان داد (جدول ۴). طبق نتایج به‌دست آمده و فرضیات مدل لانگمویر جذب نیترات به صورت یک لایه یکنواخت بر روی مکان‌های جذبی جاذب رخ می‌دهد و رسوب سطحی ذرات ممکن است در این فرآیند نقش داشته باشد (Vu و همکاران، ۲۰۱۷). همچنین مقدار 1/n در مدل هم‌دما فروندولیچ برای جذب نیترات در بیوچار ذرت ۰/۳۳ بدست آمد. مقدار 1/n کوچک‌تر از یک شرایط جذب مطلوب نیترات را نشان می‌دهد. همچنین کوچک بودن مقدار این ضریب بیانگر همگن بودن فرایند جذب بوده و نشان دهنده برازش بهتر مدل لانگ مویر بر داده‌های آزمایش است (Marzi و همکاران، ۲۰۱۶). جذب نیترات بر روی بیوچار براساس هم‌دماهای ارائه شده توسط Giles و همکاران (۱۹۶۰) از نوع S بود، در این نوع هم‌دما با افزایش غلظت ماده جذب سطحی شونده در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پر شدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد. این نوع هم‌دما نشان می‌دهد که بیوچار در غلظت‌های کم تمایل کمی به جذب نیترات دارد و این تمایل در غلظت‌های بیش‌تر آن افزایش می‌یابد.

جدول ۳- مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی هم‌دما جذب نیترات

لانگ مویر			فروندلیچ			تمکین		
Q_m (mg g^{-1})	K_L	R^2	K (mg g^{-1})	1/n	R^2	A (g^{-1})	b	R^2
۵۱/۷۲	۱/۹۳	۰/۹۸۱	۰/۴۰	۰/۵۶	۰/۸۷۸	۱/۶۸	۱۲/۵۱	۰/۹۲۰

نتیجه گیری

به‌طور کلی مقدار جذب تعادلی نیترات براساس مدل‌های مورد مطالعه ۵۱/۷۲ میلی گرم بر گرم بدست آمد. همچنین هم‌دمای جذب نیترات نشان داد جذب نیترات با مدل لانگ‌مویر قابل توصیف بود. به‌طور کلی با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد بیوچار ذرت جاذب مناسبی در حذف نیترات از محلول آبی است. بنابراین، نه تنها می‌تواند در پالایش آب‌های آلوده موثر باشد، بلکه به دلیل جذب نیترات، احتمالاً افزودن آن به خاک به‌عنوان یک اصلاح کننده می‌تواند در کاهش آبشویی نیترات از خاک و همچنین بهبود حاصلخیزی خاک موثر باشد.

منابع

مارزی، م.، فرحبخش، م. و خیال، ص.، ۱۳۹۵سینتیک و همدمای جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار. مجله دانش اب و خاک، ۲۶ (۱)، ۱۵۸-۱۴۵.

Fidel, R.B., Laird, D.A. and Spokas, K.A. 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. Scientific reports, 8(1), 17627.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), 3973-3993.

Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y. and Li, X. 2016. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. Environmental Science and Pollution Research. 23(19), 19107-19115.

Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. 2017. Biochar: A Guide to Analytical Methods. Csiro Publishing, 320p.

Tang, Y., Alam, M.S., Konhauser, K.O., Alessi, D.S., Xu, S., Tian, W. and Liu, Y. 2019. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. Journal of Cleaner Production, 209, 927-936.

Volkmer, B.G., Ernst, B., Simon, J., Kuefer, R., Bartsch, Jr., Bach, D., Gschwend and J.E. 2005. Influence of nitrate levels in drinking water on urological malignancies: a community-based cohort study. BJU International, 95 (7), 972–976.

Vu, T.M., Doan, D.P., Van, H.T., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. and Ngo, H.H. 2017. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. Science of the Total Environment. 57, 612-619.

Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. 2015. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). Chemosphere, 119, 646-653.

Wu, Z., Xu, F., Yang, C., Su, X., Guo, F., Xu, Q., Peng, G., He, Q. and Chen, Y. 2018. Highly efficient nitrate removal in a heterotrophic denitrification system amended with redox-active biochar: a molecular and electrochemical mechanism. Bioresource Technology. 275, 297-306.

Yin, Q., Wang, R. and Zhao, Z. 2018. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. Journal of Cleaner Production. 176, 230-240.

Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J. and Hou, W. 2016. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. Chemical Engineering Journal. 302, 459-465.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigation of corn biochar performance on nitrate removal from aqueous solution

Khajavi-Shojaei[1*], Sh., Moezzi[2], A., Norouzi Masir[3], M. Taghavi, M[4]

[1] Ph.D. Student of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[3] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[4] Assistant Prof., Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

Nitrate is a major contaminant of the aquatic ecosystem, that cause eutrophication. Application of organic and inexpensive adsorbents can be a useful approach for nitrate removal from aqueous solutions. The aim of this study was to investigate corn biochar performance to absorb nitrate. For this purpose, corn biochar was prepared at 500°C and its physico-chemical characteristics were measured. Adsorption batch experiments were carried and effect of initial concentration and contact time in batch experiment were investigated. The results indicated that adsorption of nitrate by biochar reached to equilibrium after 480 min. The results demonstrated that maximum nitrate adoption by biochar was 51.72. Langmuir isotherm showed the best fit for nitrate adoption by biochar. The pseudo second order kinetic model also provided a good description for the adsorption process nitrate. Generally, result of present study revealed that corn biochar has a high ability for nitrate absorbtion from water resources which contaminated by nitrate. Therefore, the corn biochar after absorbed nitrate has a high potential as a soil amendment and can supply part of plant's need to nitrogen.

Keywords: Adsorption, Agricultural waste, Organic adsorbents

[*] Corresponding author, Email: shila_khajavi@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

اثر میکوریزا، ریزوباکترها و کرم خاکی بر بخش‌بندی سرب در یک خاک آلوده

علی محوحی* و فایز رئیسی

گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

چکیده

درشت‌ریزجانداران خاک در ارتقای رشد گیاه و تغییر قابلیت دسترسی و جذب فلزهای سنگین در گیاه و همچنین گیاه بهسازی خاک‌های آلوده مشارکت دارند. هدف اصلی این پژوهش بررسی اثر همزمان این جانداران (شامل قارچ‌های میکوریزا، ریزوباکترها و کرم خاکی) بر برخی ویژگی‌های میکروبی و بخش‌بندی سرب خاک، پیرامون معدن باما (ایرانکوه- اصفهان) در کشت گیاه ذرت (Zea mays L.) بود. مایه‌زنی گونه‌های مقاوم به فلزهای سنگین درشت‌ریزجانداران شامل کرم خاکی (Eisenia fetida)، دو گونه قارچی (Funneliformis mosseae و Septoglomus constrictum) و دو گونه باکتری گرم مثبت (Bacillus sp. و B. licheniformis) به تنهایی یا همراه با هم در یک آزمایش فاکتوریل گلدانی تحت شرایط گلخانه به مدت سه ماه انجام گرفت. قارچ‌های میکوریزا، باکتری‌ها و کرم خاکی کربن آلی محلول (به ترتیب ۳/۰۲، ۲/۲۳ و ۴/۴۳ درصد)،کربن زیست‌توده میکروبی (به ترتیب ۴/۲۱، ۲/۸۳ و ۱/۵۹ درصد) و تنفس میکروبی (به ترتیب ۱/۳۷، ۱/۳۲ و ۱/۲۵ درصد) را افزایش، ولی pH خاک را کاهش دادند و از این‌رو تحرک و انحلال‌پذیری سرب افزایش محسوس یافت. بخش قابل توجهی از سرب باقی‌مانده خاک در حضور جداگانه و هم‌زمان کرم خاکی، میکوریزا و باکتری کاهش و به بخش‌های محلول و قابل تبادل انتقال یافت.

کلمات کلیدی: اثر متقابل میکروبی، کربن آلی محلول، کربن بیومس میکروبی، تنفس میکروبی، بخش‌بندی سرب، تحرک سرب

مقدمه

سمیت عناصر آلاینده برای جانداران از جمله گیاه به تحرک و زیست‌فراهمی آن بستگی دارد و غلظت کل فلز همیشه تعیین کننده میزان سمیت نیست (کاباتا پندیاس، ۲۰۱۱). تحرک و زیست‌فراهمی هر عنصر نیز تابع شکل یا گونه‌های شیمیایی آن می‌باشد (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۲). بخش‌بندی فلزهای سنگین، قابلیت دسترسی و تحرک آنها و چشم‌انداز حذف آنها از خاک‌های آلوده تحت تأثیر ویژگی‌های خاک همچون بافت، مقدار ماده آلی و مقدار و نوع کانی‌های رسی، اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و شرایط غالب فیزیکوشیمیایی در خاک (اشباع، هوادهی، pH و پتانسیل ردوکس) است (شهید و همکاران، ۲۰۱۱). pH خاک ارتباط مستقیم با تحرک فلزها داشته و حلالیت و توانایی آنها در تشکیل کلات با خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد (هوانگ و همکاران، ۲۰۰۲). برخی از جانداران خاکزی مانند قارچ میکوریزا، باکتری‌ها و کرم خاکی نیز با تغییر شرایط شیمیایی خاک، ممکن است تحرک فلزهای سنگین را افزایش یا کاهش دهند (ون و همکاران، ۲۰۰۴؛ جانوسکوا و همکاران، ۲۰۰۵؛ گامالرو و گلیک، ۲۰۱۱). ثابت شده است تحرک و قابلیت دسترسی فلزهای سنگین در خاک بستگی به توزیع شیمیایی آنها بین فاز جامد و محلول دارد (شهید و همکاران، ۲۰۱۱). ریزوسفر خاک دارای ویژگی‌های شیمیایی بسیار ناهمانندی در مقایسه با توده خاک است که می‌تواند اثر بسیار زیادی بر سرنوشت و جذب فلز داشته باشد که غالبا به دلیل رهاسازی ترشحات ریشه‌ای و ریزجانداران می‌باشد (شهید و همکاران، ۲۰۱۱). بررسی ارتباط جانداران و بخش‌بندی و توزیع سرب بین اجزاء گوناگون شیمیایی در خاک‌های آلوده شده به سرب و سازوکارهای آنها در شناسایی راه‌کارهای توسعه گیاه بهسازی فلزها سنگین کمک می‌کند. یافته‌های برخی پژوهش‌ها نشان می‌دهد که ریزوباکتری‌ها (گامالرو و گلیک، ۲۰۱۱)، کرم‌های خاکی (ون و همکاران، ۲۰۰۴) و قارچ‌های میکوریزا (جانوسکوا و همکاران، ۲۰۰۵) قادرند با تغییر شرایط شیمیایی خاک توزیع گونه‌های شیمیایی فلزها و در پی آن زیست‌فراهمی آنها را دستخوش تغییر نمایند. از این‌رو، شناخت اثر این جانداران در تثبیت یا افزایش قابلیت دسترسی فلزهای سمی در خاک و در گزینش روش مناسب برای اصلاح خاک توسط گیاهان گوناگون از جمله اهداف این پژوهش بود. هدف این مطالعه بررسی نحوه توزیع سرب در بخش‌های گوناگون جامد خاک شامل محلول و تبادلی، ماده آلی، غیر آلی (کربناتی و اکسیدهای آهن و منگنز) و باقی‌مانده بر اثر فعالیت قارچ میکوریزا، کرم خاکی و باکتری پرداخته و تأثیر جداگانه و هم‌زمان هر یک از این موجودات بر مقدار هر بخش در کشت گیاه زراعی ذرت بود.

*ایمیل نویسنده مسئول: alimahohi@yahoo.com

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک از منطقه دارای پوشش گیاهی در معدن سرب باما (جنوب غربی شهر اصفهان) از عمق ۰-۱۵ سانتی‌متری سطح خاک انجام و پس از انتقال به آزمایشگاه، هوا خشک و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. خاک مورد مطالعه یک خاک آهکی با بافت لومی است که غلظت سرب کل و قابل دسترس آن به ترتیب ۳۸۷ و ۱۷ $mg\ kg^{-1}$ بود. این آزمایش به‌صورت فاکتوریل (۲×۲×۲) در قالب طرح کاملاً تصادفی در شرایط گلخانه اجرا شد. در مجموع ۸ تیمار شامل شاهد (CK)، کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M)، باکتری (B)، کرم خاکی و قارچ میکوریزا (ME)، کرم خاکی و باکتری (BE)، قارچ و باکتری (MB) و کرم خاکی، قارچ میکوریزا و باکتری (MBE) هر کدام در چهار تکرار وجود داشت. خاک آلوده به فلزهای سنگین نمونه‌برداری شده (از عمق ۱۵-۰ سانتی‌متری سطح خاک آلوده دارای پوشش گیاهی) پس از الک (۲ میلی‌متر) و استریل شدن در دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت در اتوکلاو، در شرایط استریل به گلدان‌هایی با گنجایش ۴ کیلوگرم منتقل شد. بذرهای جوانه‌زده (دو گیاه در هر گلدان) ذرت رقم سینگل کراس ۷۰۴ (به عنوان شاخصی از یک گیاه زراعی با سرعت رشد و تولید زیست‌توده بالا)، پس از استریل سطحی در محلول هیپوکلریت سدیم پنج درصد در گلدان‌ها کاشته شد. خاک نیمی گلدان‌ها برای اعمال تیمار میکوریزا با ۱۰۰ گرم مایه تلقیح قارچ میکوریزا (آمیزه‌ای از هیف‌ها، اسپورها و ریشه‌های میکوریزی همراه خاک) شامل آمیزه برابر از مایه تلقیح قارچ‌های میکوریزا شامل فونلی‌فورمیس موسهآ و سپتوگلوموس کانستریکتوم (به ترتیب استخراج شده از خاک معادن سرب انگوران زنجان و آهنگران همدان، بر پایه تحمل به سمیت فلزات سنگین و قابلیت افزایش گیاه‌پالایی آنها) در زیر ریشه جاسازی و مایه‌زنی شدند. در سایر تیمارها نیز ۱۰۰ گرم از همان خاک مایه تلقیح قارچی استریل شده به منظور فراهم کردن شرایط یکسان افزوده شد. تعداد ۴ عدد کرم خاکی بالغ با طول (۰/۵۰ ± ۴ cm) و وزن تر (۰/۰۴ ± ۰/۵ g) یکسان به گلدان‌های تیمار کرم خاکی و تیمارهای هم‌زمان کرم- باکتری، کرم- قارچ میکوریزا و هم‌چنین کرم- قارچ میکوریزا- باکتری دو هفته پس از استقرارگیاهان اضافه شد. در تمامی واحدهای آزمایشی برای تغذیه کرم‌های خاکی ۲ درصد ماده آلی استریل به شکل بقایای پودر شده یونجه با اندازه یک میلی‌متر طی دو مرحله در تیمارهای کرم خاکی به سطح خاک اضافه و در سایر تیمارها به‌طور کامل آمیخته شد. برای تیمار باکتریایی مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از محیط کشت مایع (Nutrient Broth, NB) دارای باکتری‌ها شامل آمیزه برابر از باسیلوس و باسیلوس لیچنی‌فورمیس (استخراج شده از خاک اطراف معدن سرب باما اصفهان بر پایه افزایش قابلیت دسترسی فلزات سنگین) به گلدان‌ها پیش از انتقال جوانه‌ها مایه‌زنی گردید. در سایر تیمارها نیز ۱۵ میلی‌لیتر از همان مایه تلقیح باکتریایی استریل شده به منظور فراهم کردن شرایط یکسان افزوده شد. تیمار باکتریایی شامل ترکیبی از باکتری‌های باسیلوس و باسیلوس لیچنی‌فورمیس می‌باشد که به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۸ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور در محیط رشد کرده‌اند. جمعیت این باکتری‌ها براساس فراوانی کلی باکتری‌ها درخاک آلوده نمونه‌برداری شده از منطقه بررسی شده، حدود $۲/۶\times۱۰^{۸}$ ($CFU\ ml^{-1}$) تنظیم گردید. آبیاری گلدان‌ها به وسیله آب‌مقطر استریل، بر اساس نیاز گیاه و نگهداری گلدان‌ها در شرایط گلخانه (دمای روز $۲۵\pm۵\ ^{\circ}C$ و شب $۱۸\pm۲\ ^{\circ}C$) انجام گردید. پس از گذشت سه ماه رشد ذرت، اندام‌های رویشی گیاه جداسازی و خاک گلدان جهت آزمایش‌های شیمیایی (خاک هوا خشک) و بیوشیمیایی (خاک تازه) استفاده گردید. تنفس میکروبی در خاک تازه به روش آندرسون، (۱۹۹۳)، کربن زیست‌توده میکروبی خاک به روش جنکینسون و پاولسون (۱۹۷۶) و کربن آلی محلول (DOC) خاک به روش جونز و همکاران (۲۰۰۶) عصاره‌گیری و با روش اکسایش تر تعیین گردید (نلسون و سامرز، ۱۹۹۶). pH خاک در سوسپانسیون دو به یک (v/w) آب به خاک، به کمک دستگاه pH متر اندازه‌گیری شد. غلظت کل سرب بر اساس روش گزارش شده توسط اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲) اندازه‌گیری شد. روش استخراج پی‌درپی تسییر و همکاران (۱۹۷۹) با تغییراتی که توسط لستان و همکاران (۲۰۰۳) صورت گرفته است، برای اندازه‌گیری بخش‌بندی سرب استفاده شد و غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. پیش از انجام تجزیه‌های آماری، ابتدا پیش‌فرض‌های تجزیه واریانس از قبیل همگنی واریانس و توزیع نرمال داده‌های خام بررسی شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از مدل خطی جامع توسط نرم‌افزار SAS از راه تجزیه واریانس فاکتوریل انجام گرفت. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد انجام شد.

نتایج و بحث

تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۱) نشان داد pH، کربن آلی محلول و کربن زیست‌توده میکروبی در سطح یک درصد و تنفس میکروبی در سطح پنج درصد تحت تأثیر تیمارهای هم‌زمان درشت/ریزجانداران قرار گرفت. pH خاک در تمام تیمارهای جداگانه و هم‌زمان نسبت به شاهد کاهش

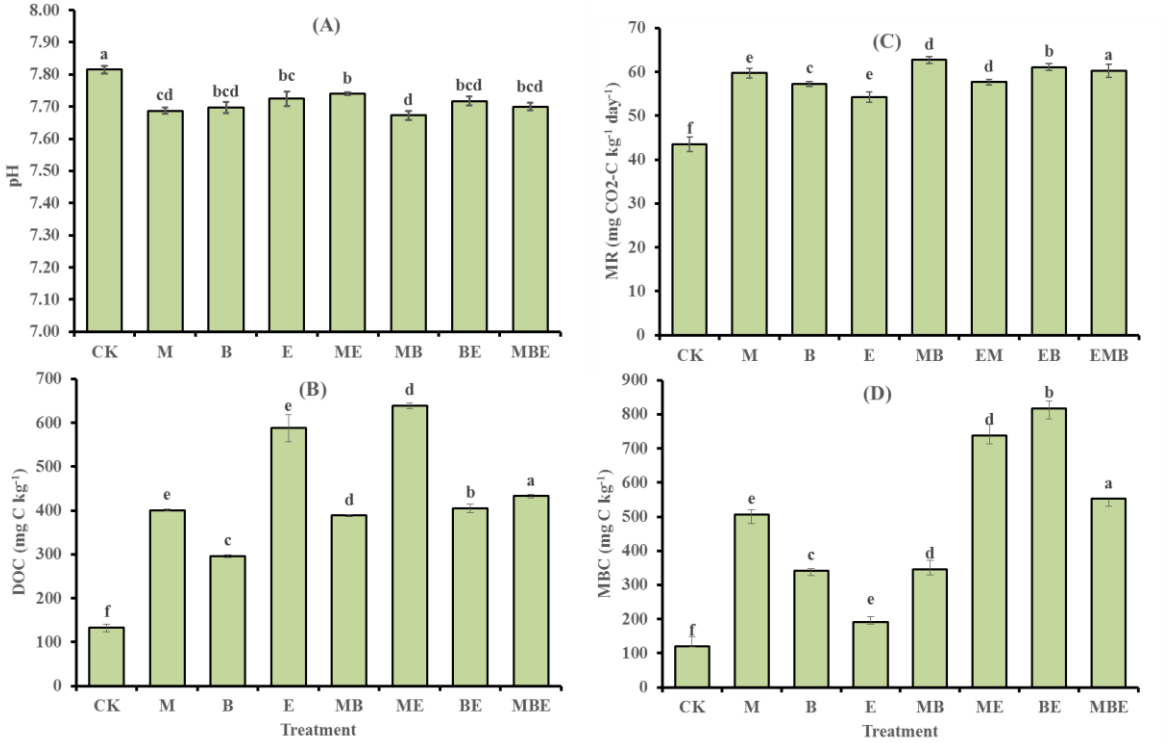
نشان داد. در تیمار شاهد، با وجود عدم مایه‌زنی ریز/درشت جانداران و آبیاری با آب مقطر استریل، فعالیت میکروبی مشاهده شد که احتمالاً به دلیل آلودگی محیطی طی دوره رشد گیاه باشد. با این وجود، تیمار خاک با جانداران مورد آزمایش موجب افزایش ۲۳ تا ۴۳ درصدی سرعت تنفس میکروبی نسبت به شاهد شد. افزون بر این، تیمار هم‌زمان جانداران، سرعت تنفس بیشتری نسبت به تیمارهای جداگانه داشت. کربن آلی محلول خاک در تیمارهای جداگانه کرم خاکی (۴/۴۳ برابر)، میکوریزا (۳/۰۲ برابر) و باکتری‌ها (۲/۲۳ برابر) نسبت به شاهد افزایش یافت، اما در حضور هم‌زمان کرم خاکی و میکوریزا کربن آلی محلول خاک نسبت به تیمارهای جداگانه آنها بیشتر بود (شکل ۱).

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس (آماره F) اثر کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر برخی ویژگی‌های شیمیایی خاک و بخش‌بندی سرب خاک در ذرت

منبع تغییر / ویژگی	اثرهای اصلی			اثرهای متقابل				MSe	C.V. (%)
	M	B	E	M×B	M×E	B×E	M×B×E		
درجه آزادی	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۲۴	-
pH	۱۵***	۲۱***	ns	ns	۱۴***	۴/۵۹*	۱۲**	۰/۰۰۱	۰/۳۶۳
DOC	۱۶۵***	۴۹***	۶۱۴***	۳۴***	۶۸***	۲۴۹***	۲۰***	۵۸۳	۵/۸۹
MBC	۱۳۵***	۷۵**	۲۸۷***	۴۲۴***	ns	۴۳***	۵۵**	۱۶۸۳	۹/۰۸
MR	۵۸***	۷۱***	۹/۱۰**	۲۳***	۳۳***	۵/۶۷*	۴/۴۴*	۴/۹۵	۳/۹۰
Pb_S	۲۰۷***	ns	۷۹۱***	۱۰۰۱***	۱۱۹***	ns	۴۴***	۰/۰۰۲	۴/۰۳
Pb_{Ex}	ns	۱۶۳***	۲۴۱***	۹۹***	ns	۸۵***	۸۸***	۰/۰۳۲	۲/۲۵
Pb_{Ca}	۱۲۰***	۱۶۳***	ns	ns	۳۹***	۶/۲۹*	۶/۳۵*	۷/۶۷	۲/۰۴
Pb_{Ox}	ns	ns	ns	ns	۱۷***	۹۱***	۲۳***	۲۰	۸/۹۸
Pb_O	ns	۱۷۹ ***	۱۳۵***	۷۰***	۲۱***	۷۶***	ns	۱۲	۴/۲۴
Pb_{Resi}	ns	۱۴۹***	۹۹***	ns	۴۳***	ns	ns	۷۵	۵/۸۷

ns: نامعنی‌دار در سطح پنج درصد (P>۰/۰۵)، *: معنی‌دار در سطح پنج درصد (P≤۰/۰۵)، **: معنی‌دار در سطح یک درصد (P≤۰/۰۱) و ***: معنی‌دار در سطح یک‌دهم درصد (P≤۰/۰۰۱)، C.V.: ضریب تغییر، MSe: میانگین مربع‌های خطا. MR: تنفس میکروبی، DOC: کربن آلی محلول، MBC: کربن زیست‌توده میکروبی،Pb_S : سرب محلول، Pb_{Ex}: سرب قابل تبادل، Pb_{Ca}: سرب پیوند یافته با بخش کربناتی خاک، Pb_{Ox}: سرب پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، Pb_O: سرب پیوند یافته با مواد آلی خاک، Pb_{Resi}: سرب باقی‌مانده، Pb_{Av}: سرب قابل دسترس خاک

بخش‌های گوناگون سرب محلول، قابل تبادل و پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز در سطح یک درصد و پیوند یافته با کربنات‌ها در سطح پنج درصد تحت تأثیر تیمارهای هم‌زمان درشت/ریزجانداران قرار گرفت، اما اثر هم‌زمان هر سه جاندار بر سرب پیوند یافته با مواد آلی و باقی‌مانده معنی‌دار نبود (جدول ۱). مقایسه میانگین‌ها نشان داد سرب محلول در تیمارهای کرم خاکی، میکوریزا و باکتری به ترتیب ۲/۰۴، ۲/۵۹ و ۱/۷۶ برابر نسبت به شاهد بیشتر بود (جدول ۲). لی و همکاران (۲۰۱۱) نیز بیان کردند قارچ‌ها می‌توانند غلظت فلزهای محلول در آب خاک را بالا ببرند، در حالی‌که ما و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند در سطوح بالای آلودگی فلزهای سنگین قارچ‌های میکوریزا جذب فلز توسط ریشه گیاه را کاهش می‌دهند. غلظت سرب قابل تبادل در تمام تیمارهای جداگانه و هم‌زمان افزایش یافت. تیمار باکتری و میکوریزا سرب قابل تبادل را نسبت به شاهد افزایش دادند. فعالیت میکروبی با افزایش کربن آلی محلول و کاهش pH خاک از راه تولید اسیدهای آلی بیشتر، اثر مثبت در افزایش سرب قابل تبادل داشته است (جدول ۳). سرب محلول و قابل تبادل همبستگی مثبت و معنی‌دار با کربن آلی محلول، تنفس میکوبی و زیست‌توده میکروبی داشت (جدول ۳). به عبارت دیگر، افزایش زیست‌توده میکروبی در اثر مایه‌زنی جانداران به افزایش تنفس میکروبی و کربن آلی محلول و در نتیجه افزایش سرب محلول منجر شده است. تیمارهای جداگانه کرم خاکی و باکتری سرب پیوند یافته به کربنات‌ها را ۷/۵ درصد افزایش دادند (جدول ۲). سرب پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز در تمام تیمارهای جداگانه و هم‌زمان کرم خاکی، میکوریزا و باکتری در مقایسه با شاهد کاهش یافت. این کاهش از راه همبستگی مثبت با pH و منفی با کربن آلی محلول تأیید می‌شود (جدول ۳). به عبارت دیگر، افزایش فعالیت میکروبی همراه با افزایش کربن آلی محلول و به تبع آن کاهش pH خاک منجر به کاهش سرب پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز شده است (جدول ۳).

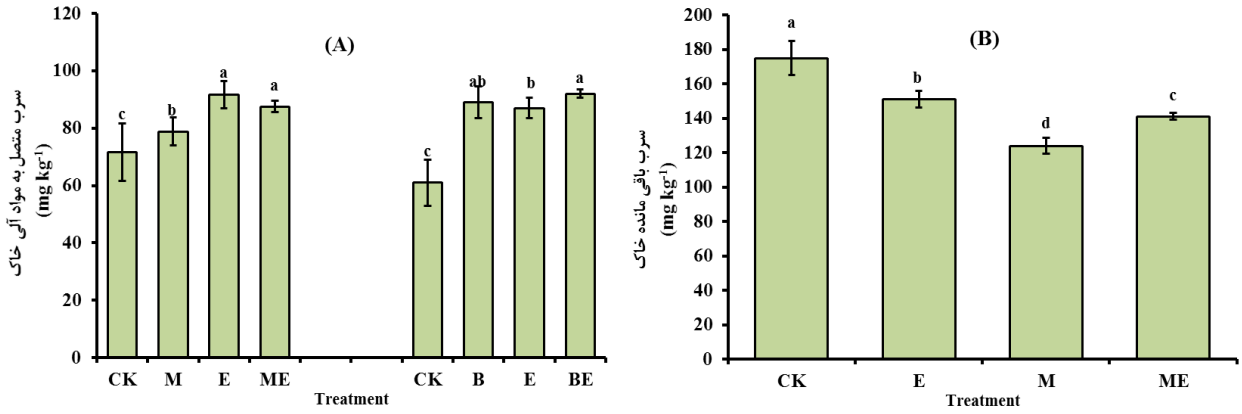


شکل ۱- اثر متقابل بین مایه‌زنی کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر کربن آلی محلول (DOC) (A)، pH (B)، سرب قابل دسترس خاک (C) و کربن بیومس میکروبی (D) در کشت ذرت. حروف ناهمانند بالای هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارهاست (آزمون دانکن، P≤۰/۰۵). اعداد میانگین و خطوط عمودی نشان‌دهنده خطای استاندارد هستند (n=۴). CK: تیمار شاهد.

جدول ۲- اثر متقابل بین مایه‌زنی کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر بخش‌های گوناگون سرب خاک ($mg\ kg^{-1}$) در کشت ذرت

تیمار	-E	+E	-E	+E
	Pb_S		Pb_{Ex}	
CK	۰/۵۰۵±۰/۰۱ f	۱/۰۳±۰/۰۱ d	۶/۱۱±۰/۱۰ e	۸/۲۰±۰/۱۰ c
M	۱/۳۱±۰/۰۳ c	۱/۷۰±۰/۰۱ a	۷/۳۲±۰/۱۰ d	۸/۳۶±۰/۱۰ bc
B	۰/۸۹۰±۰/۰۲ e	۱/۶۲±۰/۰۲ b	۸/۷۱±۰/۱۰ a	۸/۴۶±۰/۱۰ abc
MB	۰/۸۹۵±۰/۰۳ e	۱/۰۶±۰/۰۳ d	۷/۴۹±۰/۱۰ d	۸/۵۴±۰/۱۰ ab
	Pb_{Ca}		Pb_{Ox}	
CK	۱۳۳±۲/۰ b	۱۴۳±۱/۰ a	۶۳/۷±۱/۴ a	۳۴/۸۱±۰/۰۳ d
M	۱۳۳±۱/۰ b	۱۲۵±۱/۰ c	۵۲/۸±۱/۵ b	۵۱/۸±۱/۱ b
B	۱۴۳±۲/۰ a	۱۴۳±۳/۰ a	۴۱/۷±۰/۴ c	۵۷/۶±۱/۱ ab
MB	۱۳۵±۱/۰ b	۱۲۶±۱/۰ c	۴۰/۶±۰/۶ cd	۵۴/۶±۰/۸ b

برای هر ویژگی میانگین‌ها با حروف مشابه بین تیمارها بر اساس آزمون دانکن در سطح پنج درصد تفاوت معنی‌دار ندارند. CK: تیمار شاهد. Pb_S: سرب محلول، Pb_{Ex}: سرب قابل تبادل، Pb_{Ca}: سرب پیوند یافته با بخش کربناتی خاک و Pb_{Ox}: سرب پیوندیافته به اکسیدهای آهن و منگنز، اعداد میانگین ± خطای استاندارد هستند (n=۴).



شکل ۶-۱- اثر متقابل بین مایه‌زنی کرم خاکی (E)، قارچ میکوریزا (M) و باکتری (B) بر سرب پیوند یافته با مواد آلی (A)، سرب باقی‌مانده (B) در کشت ذرت. CK: تیمار شاهد. حروف ناهمانند بالای هر ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار بین تیمارهاست (آزمون دانکن P≤۰/۰۵). اعداد میانگین و خطوط عمودی نشان‌دهنده خطای استاندارد هستند (n=۸).

جدول ۳- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین برخی ویژگی‌های شیمیایی و زیستی خاک و بخش‌های گوناگون سرب خاک در کشت ذرت (n=۳۲)

	pH	DOC	MBC	MR
Pb_S	ns	۰/۷۰***	۰/۸۹***	۰/۵۶***
Pb_{Ex}	-۰/۴۴*	۰/۵۹***	۰/۵۴**	۰/۶۰***
Pb_{Ca}	ns	ns	ns	ns
Pb_{Ox}	۰/۵۰**	-۰/۴۲*	ns	-۰/۳۸*
Pb_O	-۰/۵۴**	۰/۵۶**	۰/۶۲***	۰/۷۱***
Pb_{Resi}	۰/۴۴*	-۰/۳۸*	-۰/۵۱**	-۰/۶۶***

ns: نامعنی‌دار در سطح پنج درصد (P>۰/۰۵)، *: معنی‌دار در سطح پنج درصد (P≤۰/۰۵)، **: معنی‌دار در سطح یک درصد (P≤۰/۰۱) و ***: معنی‌دار در سطح یک‌دهم درصد (P≤۰/۰۰۱). MR: تنفس میکروبی، DOC: کربن آلی محلول، MBC: کربن زیست‌توده میکروبی، Pb_S: سرب محلول، Pb_{Ex}: سرب قابل تبادل، Pb_{Ca}: سرب پیوند یافته با بخش کربناتی خاک، Pb_{Ox}: سرب پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، Pb_O: سرب پیوند یافته با مواد آلی خاک، Pb_{Resi}: سرب باقی‌مانده

غلظت سرب پیوند یافته با مواد آلی در تیمارهای جداگانه و هم‌زمان دوگانه کرم خاکی، میکوریزا و باکتری در مقایسه با شاهد افزایش یافت (شکل ۲). به‌طورکلی، در کشت ذرت فراوانی بخش‌های گوناگون سرب خاک به ترتیب زیر است: $Pb_{Resi} \geq Pb_{carb} > Pb_O > Pb_{Ox} > Pb_{Ex} > Pb_S$. هم‌چنین تیمارهای موجود موجب کاهش سرب بخش‌های پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز و به‌ویژه بخش باقی‌مانده و افزایش سرب محلول، قابل تبادل، پیوند یافته با کربنات‌ها و مواد آلی شده است. به عبارت دیگر، حضور هم‌زمان آنها اثر پادکرداری در مقایسه با حضور جداگانه آنها داشت. پژوهش وان و ونگ (۲۰۰۴) نیز نشان داد که فعالیت کرم خاکی ایزنیا فتیدا قابلیت دسترسی فلزهای سنگین را در خاک غیر آهکی افزایش می‌دهد، چرا که غلظت فلزها در بخش‌ها محلول، تبادلی و پیوند یافته با کربنات‌ها افزایش می‌یابد و موجب افزایش تحرک و قابلیت دسترسی آنها می‌شود.

نتیجه‌گیری

به طور کلی، یافته‌های این پژوهش نشان داد تیمارهای جداگانه و هم‌زمان کرم خاکی، میکوریزا و باکتری اثر قابل توجه بر توزیع سرب خاک دارند. کرم خاکی از سرب باقی‌مانده و پیونده یافته با اکسیدها کاسته و بخش‌های محلول، قابل تبادل، کربناتی و آلی را افزایش داد. میکوریزا نیز سرب

باقی‌مانده را کاهش و به بخش‌های محلول، قابل تبادل و به‌ویژه آلی انتقال داد، اما تغییری در بخش کربناتی ایجاد نکرد. به هر ترتیب، این افزایش در بخش‌های محلول و قابل تبادل در مقایسه با باکتری و کرم خاکی کمتر بود. در تیمارهای هم‌زمان کرم خاکی و باکتری اثرهای آنها هم‌کرداری بود، اما در تیمارهای هم‌زمان در حضور میکوریزا (بر خلاف کرم خاکی و باکتری) توزیع سرب کمتر به سمت بخش قابل تبادل و بیشتر به سمت بخش آلی گرایش داشته است. اثر متقابل سه گانه جانداران، در کاهش سرب باقی‌مانده و پیوند یافته با اکسیدها و ترابری آن به بخش‌های محلول، کربناتی و آلی مشهودتر بود. فلز سرب در حضور میکوریزا تمایل کمتری به بخش کربناتی داشت. در هر حال با توجه به اثر میکوریزا به تنهایی در کاهش قابلیت دسترسی سرب، میکوریزا در حضور هم‌زمان کرم خاکی یا باکتری می‌تواند اثرهای جداگانه کرم خاکی یا باکتری در افزایش قابلیت دسترسی سرب را تعدیل نماید.

منابع

Anderson, J.M. and Ingram, J.S.I. 1993. Tropical Soil Biology and Fertility. A Handbook of Methods. 2nd (eds.). CAB. International Oxfordshire Wallingford, UK. 221p.

Gamalero, E. and Glick, B.R. 2011. Mechanisms Used by Plant Growth Promoting Bacteria (Chapter 2) In: Maheshwari, D.K. (ed.) Bacteria in Agrobiology, Plant Nutrient Management. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 17-46.

Huang, Q.Y., Chen, W.L. and Guo, X.J. 2002. Sequential fractionation of Cu Zn and Cd in soils in the absence and presence of rhizobia. In: Proceedings of 17th WCSS August 14- 21, Thailand, 1453p.

Janouskova, M., Pavlikova, D., Macek, T. and Vosgtka, M. 2005. Influence of arbuscular mycorrhiza on the growth and cadmium uptake of tobacco with inserted metallothionein gene. Applied Soil Ecology, 29, 209-214.

Jenkinson, D.S. and Powelson, D.S. 1976. The effect of biocidal treatments of metabolism in soil-V: A method for measuring soil biomass. Soil Biology and Biochemistry, 8, 209-213.

Jones, D.L. and Willett, V.B. 2006. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil. Soil Biology and Biochemistry, 38, 991-999.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants, 4th ed. Taylor and Francis Group, Boca Raton London New York. 505p.

Lestan, D., Grcman, H., Zupan, M. and Bacac, N. 2003. Relationship of soil properties to fractionation of Pb and Zn in soil and their uptake into *Plantago lanceolata*. Soil and Sediment Contamination, 12, 507-522.

Li, H. Ye, Z.H., Chan, W.F., Chen, X.W., Wu, F.Y., Wu, S.C. and Wong, M.H. 2011. Can arbuscular mycorrhizal fungi improve grain yield As uptake and tolerance of rice grown under aerobic conditions? Environmental Pollution, 159, 2537-2545.

Ma, Y., Dickinson, N.M. and Wong, M.H. 2006. Beneficial effects of earthworms and arbuscular mycorrhizal fungi on establishment of leguminous trees on Pb/Zn mine tailings. Soil Biology and Biochemistry, 38, 1403-1412.

Nelson, D.W. and Sommers, L.E. 1996. Total carbon organic carbon and organic matter. In: Sparks, D.L. (ed.). Methods of Soil Analysis part 3 Chemical Methods. Soil Science Society of America: Madison WI SSSA Book Serie, pp. 153-188.

Shahid, M., Pinelli, E., Pourrut, B., Silvestre, J. and Dumat, C. 2011. Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 74, 78-84.

Sposito, G. Lund, L.J. and Chang, A. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni Cu Zn Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, 46, 260-264.

Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, 844-851.

Wan, J.H.C. and Wong, M.H. 2004. Effects of earthworm activity and P-solubilizing bacteria on phosphorus transformation in soil. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 167, 209-213.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The effects of mycorrhizal fungal, bacterial and earthworm incubation on Pb speciation in the soil polluted

Mahohi*, A., Raiesi, F.

Soil Science and Engineering Department, Faculty of Agriculture, Shahrekord University, Iran

Abstract

Micro- and macro-organisms are involved in plant growth promotion and may be change heavy metals availability and plant uptake with a great contribution to the phytoremediation of metal-contaminated soils. The main objective of this study was to examine the combined influences of these organisms (including mycorrhizal fungi, rhizobacteria and earthworm) on some soil microbial properties, metal fractionation and availability in maize (*Zea mays* L.) planting under a soil highly polluted with Pb mining activities, in Bama (Irankouh-Isfahan). Metal tolerant AMF (*Funneliformis mosseae* and *Septoglomus constrictum*), PGPR (*Bacillus sp.* and *B. licheniformis*) and earthworms (*Eisenia fetida*) were used either alone or in combination in a factorial pot experiment under greenhouse conditions for 3 months. Inoculation of AMF, PGPR and earthworm led to an increase in dissolved organic carbon (3.02, 2.23 and 4.43 times, respectively), microbial biomass carbon (4.21, 2.83 and 1.59 times, respectively) and microbial respiration (1.37, 1.32 and 1.25 times, respectively), a decrease in soil pH and subsequently an increase of soil Pb mobility and availability. Soil residual Pb was reduced considerably by the individual and combined inoculations of earthworms, mycorrhiza and PGPR and transformed to the soluble, exchangeable and organically bound Pb fractions.

Keywords: Microbial interactions, Dissolved organic carbon, Microbial biomass carbon, Microbial respiration, Pb fractionation, Pb mobility

* Corresponding author, Email: alimahohi@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی همدمای جذب آمونیوم از محلول آبی با استفاده از بیوچار نی

شیلا خواجوی شجاعی [۱*]، عبدالامیر معزی[۲]، مجتبی نوروزی مصیر[۳]، مهدی تقوی [۴]

[۱] دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۲] دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۳] استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز

[۴] استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز

چکیده

استفاده از جاذب‌های طبیعی، ارزان و دوستدار محیط‌زیست می‌تواند راهکار مناسبی برای جذب آمونیوم از محیط‌های آبی باشد. هدف از این پژوهش، بررسی توانایی بیوچار گیاه نی (*Phragmites australis*) در جذب آمونیوم از محلول آبی بود. برای این کار، بیوچار نی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شده و ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های جذب سطحی و تأثیر برخی از پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب آمونیوم به‌وسیله بیوچار نی شامل غلظت اولیه، زمان تماس، pH و مقدار بیوچار، به‌صورت پیمانه‌ای بررسی شد. جذب آمونیوم توسط بیوچار نی پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه به تعادل رسید. pH بهینه در جذب آمونیوم ۹ بود. کارایی جذب آمونیوم با افزایش زمان تماس و مقدار جاذب افزایش یافت. مدل لانگ‌مویر (R^2 =۰/۹۹) بهترین برازش را برای داده‌های آمونیوم نشان داد. به‌طورکلی نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بالای بیوچار نی برای جذب آمونیوم (۴۲/۶ میلی‌گرم بر گرم) بود؛ بنابراین بیوچار نی پس از جذب آمونیوم به دلیل ظرفیت مناسب در تأمین بخشی از نیتروژن مورد نیاز گیاهان، پتانسیل بالایی به‌عنوان یک اصلاح‌کننده خاک دارد.

کلمات کلیدی: جاذب آلی، جذب سطحی، بیوچار نی، نیتروژن، همدما.

مقدمه

مصرف بی‌رویه و نامتعادل کودهای نیتروژنی منجر به آبشویی نیتروژن از مزارع به اکوسیستم آبی می‌شود. نیتروژن به دلیل حلالیت بالا و عدم نگهداشت آن در خاک، به‌راحتی در آب موجود در منافذ خاک حل‌شده و به‌سرعت از دسترس ریشه گیاه و لایه فعال خاک آبشویی می‌گردد (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). آبشویی نیتروژن از اراضی کشاورزی و همچنین استفاده از پساب‌های صنعتی و کشاورزی سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی از جمله انتشار گازهای گلخانه‌ای و غنی شدن (Eutrophication) آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). حساسیت دام‌ها، اختلال در سیستم عصبی و تولید انسولین در انسان به دلیل حساسیت به مقادیر بالای آمونیوم نیز گزارش شده است (Wang و همکاران، ۲۰۱۵). یکی از جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر برای پالایش آمونیوم مورد توجه قرار گرفته، بیوچار (Biochar) است (Tang و همکاران، ۲۰۱۹). بیوچار یک ماده بسیار متخلخل و غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی بقایا و زیست‌توده‌های آلی طی فرایند گرماکافت در شرایط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تهیه می‌شود (Yin و همکاران، ۲۰۱۸). بیوچار به دلیل دارا بودن منافذ بسیار زیاد و ساختار بسیار متخلخل و همچنین داشتن گروه‌های عاملی سطحی فراوان می‌تواند به‌عنوان یک جاذب دوست‌دار محیط‌زیست برای پالایش آمونیوم از آب‌ها مورد استفاده قرار گیرد (Tang و همکاران، ۲۰۱۹). Wangو همکاران (۲۰۱۵)، ظرفیت جذب آمونیوم به‌وسیله بیوچار بلوط را به ترتیب ۵/۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند. ظرفیت جذب آمونیوم توسط بیوچار به ویژگی‌های فیزیکی (سطح ویژه بالا و تخلخل) و شیمیایی (گروه‌های عاملی دارای بارهای مثبت و منفی) آن بستگی دارد (Tang و همکاران، ۲۰۱۹). گروه‌های عاملی و بار سطحی بیوچار، به‌طور قابل‌توجهی مقدار جذب را از طریق تعاملات فیزیکی و شیمیایی بین آلاینده‌ها و بیوچار تحت تأثیر قرار می‌دهند. کانال‌های آبیاری و زهکشی به دلیل دارا بودن آب و مواد غذایی محل مناسبی برای رشد گیاهان و علف‌های هرز هستند. گیاه نی (*Phragmites australis*) یکی از این گیاهان است که به‌وفور در کانال‌های زهکش و آبیاری در استان خوزستان رشد می‌کند و می‌تواند منجر به تغییرات هیدرولوژیکی، چرخه عناصر غذایی و افزایش خطر آتش‌سوزی و رشد عوامل بیماری‌زا شود؛ بنابراین تبدیل این گیاهان به بیوچار می‌تواند راهکاری مناسب و اقتصادی

* ایمیل نویسنده مسئول: shila_khajavi@yahoo.com

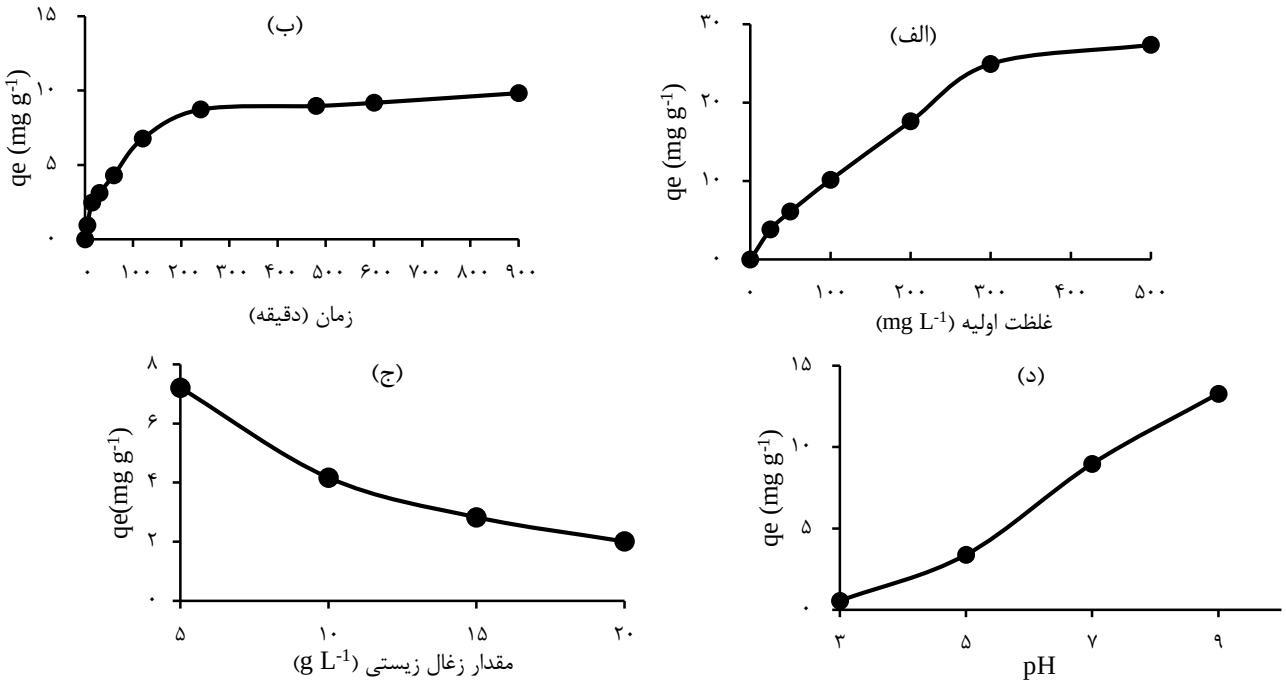
جهت حفظ سلامت محیط‌زیست باشد (Gong و همکاران، ۲۰۱۷). تاکنون مطالعات چندانی در زمینه بررسی توانایی بیوچار نی در جذب آمونیوم انجام نشده است؛ بنابراین با توجه به افزایش غلظت آمونیوم در منابع آب و پیامدهای زیست‌محیطی ناشی از آن در این پژوهش کارایی بیوچار گیاه نی در جذب آمونیوم از محلول آبی بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از بقایای زیست‌توده نی برای تهیه بیوچار استفاده شد. زیست‌توده نی ابتدا هوا خشک شده و پس از آسیاب کردن، در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). سپس بیوچار نی در کوره الکتریکی در شرایط گرماکافت آهسته، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه در شرایط بدون اکسیژن تهیه شد. برای ایجاد شرایط بدون اکسیژن از جریان گاز نیتروژن استفاده شد. پس از تهیه بیوچار ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد (Singh و همکاران، ۲۰۱۷). بیوچار نی دارای ظرفیت تبادل کاتیونی (۲۳/۴ سانتی‌مول بر کیلوگرم) و سطح ویژه (۶۸/۸ مترمربع بر گرم) نسبتاً بالایی بود که این ویژگی‌ها می‌تواند در جذب آمونیوم از محلول آبی مؤثر باشد. آزمایش‌های جذب آمونیوم به‌وسیله بیوچار نی در حالت بسته (Batch) و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تأثیر پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب شامل غلظت اولیه آمونیوم (غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۷ و ۹) و مقدار زغال زیستی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر) بررسی شد. برای بررسی هم‌دمای جذب آمونیوم، ۰/۱ گرم از بیوچار به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول حاوی آمونیوم با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، به لوله‌های سانتریفیوژ پلی‌اتیلنی منتقل شده و لوله‌ها بعد از تکان دادن (۱۷۰ دور بر دقیقه) به مدت ۲۴ ساعت، سانتریفیوژ شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. درنهایت غلظت آمونیوم در محلول‌های رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Apel PD-303 UV, Japan) تعیین شد (APHA، ۱۹۹۲). برای توصیف داده‌های جذب آمونیوم توسط بیوچار از مدل‌های همدما لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده گردید (Zhan و همکاران، ۲۰۱۶).

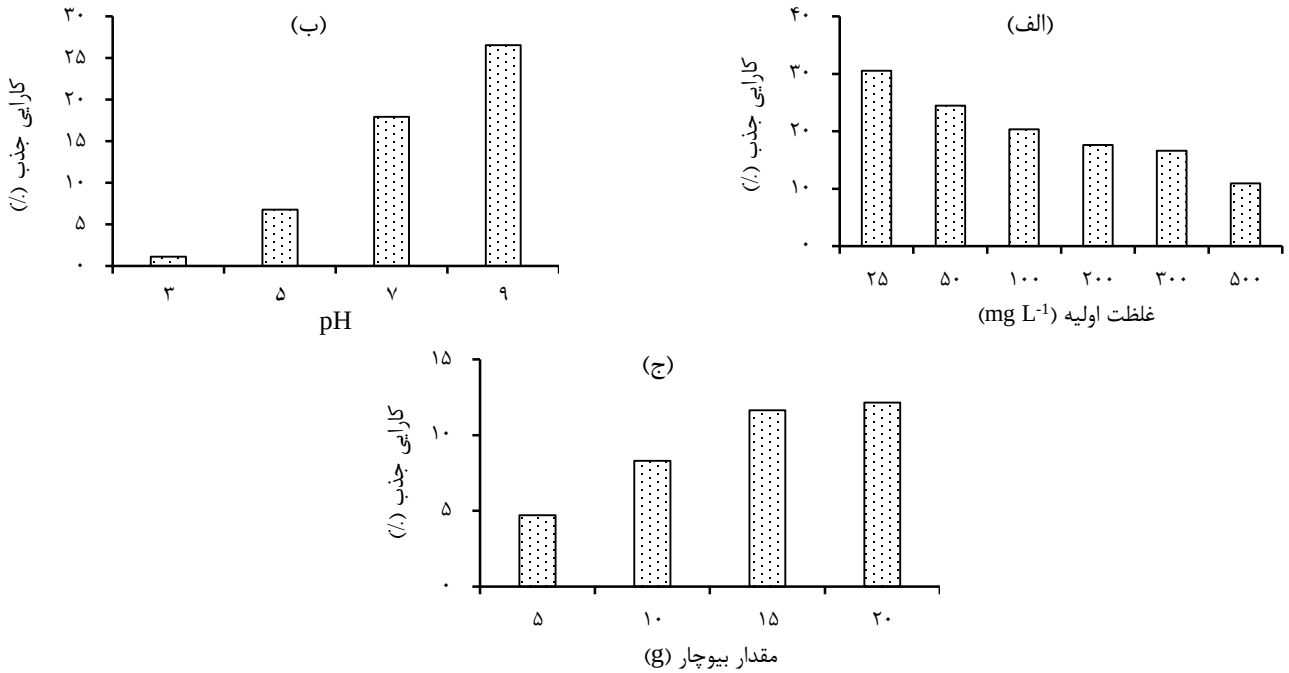
نتایج و بحث

نتایج نشان داد جذب آمونیوم توسط بیوچار نی شامل ۳ مرحله سریع، آهسته و تعادل بود. بر این اساس جذب آمونیوم توسط بیوچار نی به ترتیب پس از گذشت ۴ ساعت (۲۴۰ دقیقه) به تعادل رسید و این زمان مبنای انجام سایر آزمایش‌های جذب قرار گرفت. غلظت آمونیوم جذب شده پس از رسیدن به تعادل به ترتیب ۸/۷ میلی‌گرم بر گرم بود و پس از آن با افزایش زمان تماس میزان جذب تغییر قابل‌توجهی نداشت. نتایج گزارش شده توسط Gong و همکاران (۲۰۱۷)، جذب آمونیوم در ۳۰ دقیقه ابتدایی آزمایش به‌سرعت افزایش یافت و در زمان ۱۰ ساعت به دلیل کاهش مکان‌های جذب کاهش یافت و به تعادل رسید. در ابتدای فرایند جذب، یون‌ها تحت تأثیر لایه مرزی بیوچار قرار می‌گیرند و جذب بسیار بالا است، در این حالت یون‌ها از طریق انتشار به سطح بیوچار می‌رسند و پس از جذب در سطح بیوچار از طریق انتشار داخلی در داخل منافذ آن قرار می‌گیرند، به‌تدریج و با پر شدن این مکان‌ها میزان جذب کاهش می‌یابد و جذب به تعادل می‌رسد (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). با افزایش غلظت اولیه آمونیوم از ۲۵ به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مقدار جذب از ۳/۸ به ۲۷/۳ میلی‌گرم بر گرم افزایش نشان داد (شکل ۱). با افزایش غلظت آمونیوم نیرو محرکه بین آن و جاذب بیشتر می‌شود و احتمال برخورد این یون‌ها با سطح بیوچار افزایش می‌یابد (Hou و همکاران، ۲۰۱۶). با این حال افزایش غلظت اولیه آمونیوم در محلول با درصد حذف این یون‌ها نسبت عکس نشان داد، به این ترتیب که با افزایش غلظت از ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد حذف آمونیوم از ۳۰/۵ به ۱۰/۵ کاهش یافت (شکل ۳). مؤثرترین pH در حذف آمونیوم ۹ به دست آمد، به این صورت که در این pH و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف آمونیوم به ترتیب ۲۶/۵ درصد بود (شکل ۱). نتایج جذب آمونیوم نشان داد، در pHهای اسیدی (۳-۵) ظرفیت جذب آمونیوم کم بوده و به‌تدریج با افزایش pH از ۵ به ۷ و با افزایش pH از ۷ به ۹ ظرفیت جذب به ۱۳/۲ رسید. کاهش ظرفیت جذب در مقادیر pH متفاوت از طریق نیروهای الکترواستاتیک و تبادل یونی رخ می‌دهد. به این صورت که پروتون‌دهی بالای گروهای عاملی موجود در سطح بیوچار و ایجاد بار جزئی مثبت در محلول باشد که باعث خنثی شدن جذب قطبی آمونیوم در pHپایین‌تر باعث کاهش میزان جذب می‌گردد (Novak و همکاران، ۲۰۱۰). رقابت بین یون هیدروژن و یون آمونیوم جذب شده در سطح بیوچار در زمان کاهش pH محلول به نفع یون هیدروژن خواهد بود (Novak و همکاران، ۲۰۱۰). در این حالت جذب آمونیوم از مکانیسم تبادل یونی پیروی می‌کند (Vu و همکاران، ۲۰۱۷). مقادیر pH بالاتر از ۱۰ منجر به تبدیل بخش زیادی از یون‌های آمونیوم به آمونیاک شده که قابل جذب نمی‌باشند؛ بنابراین تمام مراحل جذب در pH ۸-۷ انجام می‌شود (Jindo و همکاران، ۲۰۱۴).



شکل ۱- اثر غلظت اولیه (الف)، زمان تماس (ب)، مقدار بیوچار (ج) و pH اولیه محلول (د) بر جذب آمونیوم.

کارایی جذب آمونیوم با افزایش مقدار بیوچار افزایش یافت. به این ترتیب که با افزایش مقدار بیوچار از ۵ به ۲۰ گرم کارایی جذب آمونیوم از ۴/۷ به ۱۲/۱ درصد افزایش یافت (شکل ۲). با این حال ظرفیت جذب این عنصر با افزایش مقدار بیوچار افزایش می‌یابد، اما با افزایش جاذب به بالاتر از ۱۵ گرم بر لیتر ظرفیت جذب آمونیوم ثابت ماند. کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار بیوچار به دلیل غیریکنواخت بودن مکان‌های جذب در سطح بیوچار است. در واقع در غلظت مشخص، در مقدار کم از بیوچار تمامی مکان‌های جذب در این فرایند شرکت کرده و پس از مدت زمان کوتاهی سطح بیوچار سریعاً از جذب شونده اشباع می‌شود، اما با افزایش میزان جاذب، جایگاه‌های با انرژی پایین‌تر اشغال می‌شود و در نتیجه آن انرژی پیوندی کاهش یافته و برگشت‌پذیری جذب افزایش می‌یابد (Amin و همکاران، ۲۰۱۸). همچنین در غلظت ثابتی از یون‌ها، با افزایش مقدار جاذب گروه‌های عاملی و مکان‌های جذب فعال بیشتری ایجاد شده که سبب افزایش کارایی جذب می‌گردد (Amin و همکاران، ۲۰۱۸). سه مدل لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف همدمای جذب آمونیوم مورد استفاده قرار گرفت. در معادله لانگ مویر فرض بر این است که جذب به صورت یک لایه‌ای در سطوح همگن اتفاق می‌افتد و تمام مکان‌های جذب مشابه یکدیگر هستند. مدل فروندلیچ یک مدل تجربی است که معمولاً برای توصیف فرایند جذب شیمیایی روی سطوح ناهمگن استفاده می‌شود (Cui و همکاران، ۲۰۱۶). حداکثر ظرفیت جذب آمونیوم بر اساس مدل‌های مورد مطالعه ۴۲/۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد (جدول ۱). جذب آمونیوم روی بیوچار نی با مدل لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برازش خوبی نشان داد که بیانگر این امر است که احتمالاً چندین مکانیسم در فرایند جذب آمونیوم مؤثر هستند. با توجه به این امر، مدل فروندلیچ با بالاترین ضریب همبستگی (R^2= ۰/۹۹) بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب آمونیوم نشان داد. در مطالعه انجام شده توسط Asadaو همکاران (۲۰۰۶)، بیوچار بامبو (Bamboo) تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با سطح ویژه ۲/۱۷ مترمربع بر گرم ظرفیت جذب آمونیوم بالاتری از کربن فعال با سطح ویژه ۱۶۷۰ مترمربع بر گرم نشان داد. بدیهی است وجود گروه‌های عاملی مثبت و منفی در یک جاذب سبب افزایش توانایی آن برای جذب یون‌ها می‌گردد.



شکل ۲- تغییرات کارایی جذب آمونیوم توسط بیوچار نی با افزایش غلظت اولیه آمونیوم (الف)، pH اولیه محلول (ب) و مقدار بیوچار (ج)

جدول ۱- مقدار پارامترهای مدل‌های شبیه‌سازی همدمای جذب آمونیوم

لانگ مویر			فروندلیچ			تمکین		
Q_m (mg g^{-1})	K_L	R^2	K (mg g^{-1})	1/n	R^2	A (g^{-1})	b	R^2
۴۲/۵	۰/۰۰۴	۰/۹۶	۵/۵	۰/۰۵۷	۰/۹۹	۰/۰۶	۱۳/۲	۰/۹۵

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از این پژوهش بیوچار تهیه شده از نی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با ظرفیت جذب ۴۲/۵ میلی‌گرم بر گرم آمونیوم ۹ کیلوگرم نیتروژن (آمونیومی) در هر تن بیوچار است. از آنجایی که به‌طور معمول مقدار کود نیتروژنی توصیه شده برای گیاه بین ۸۰ تا ۲۰۰ کیلوگرم بر هکتار است و در کشورهای در حال توسعه مانند ایران کارایی مصرف نیتروژن تنها ۳۰-۳۵ درصد است استفاده از بیوچار غنی‌شده با منابع نیتروژنی می‌تواند به تأمین بخشی از نیتروژن مورد نیاز گیاه و کاهش تلفات نیتروژن و افزایش کارایی کودهای شیمیایی کمک کند. افزون بر این کاربرد بیوچار می‌تواند آبشویی عناصر غذایی مانند نیتروژن و فسفر را کاهش دهد، بنابراین آمونیوم جذب شده به‌طور مؤثرتری نسبت به کودهای مرسوم نیتروژنی در دسترس گیاه قرار می‌گیرند. نهایتاً بیوچار به دلیل تمایل زیاد به جذب آمونیوم و ظرفیت نگهداری بالای عناصر غذایی، می‌تواند در کاهش آلودگی حاصل از تصعید و آبشویی نیتروژن توسط کودهای مرسوم نیتروژنی مؤثر باشد؛ بنابراین بیوچار غنی‌شده به‌عنوان فناوری دوست‌دار محیط‌زیست پتانسیل بالایی در بهبود ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و باروری محصولات کشاورزی دارد.

منابع

Amin, M. T., Alazba, A. A. and Shafiq, M. 2018. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. Arabian Journal for Science and Engineering. 43(11), 5711-5722.

APHA, AWWA, WEF. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association.

Asada, T., Ohkubo, T., Kawata, K. and Oikawa, K. 2006. Ammonia adsorption on bamboo charcoal with acid treatment. Journal of Health Science. 52(5), 585-589.

Cui, X., Dai, X., Khan, K. Y., Li, T., Yang, X. and He, Z. 2016. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from Thalia dealbata. Bioresource Technology. 218, 1123-1132.

Gong, Y. P., Ni, Z. Y., Xiong, Z. Z., Cheng, L. H. and Xu, X. H. 2017. Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on Phragmites australis after phytoremediation. Environmental Science and Pollution Research. 24(9), 8326-8335.

Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y. and Li, X. 2016. Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. Environmental Science and Pollution Research. 23(19), 19107-19115.

Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M. A. and Sonoki, T. 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. Biogeosciences, 11(23). 6613-6621.

Novak, J. M., Busscher, W. J., Watts, D. W., Laird, D. A., Ahmedna, M. A. and Niandou, M. A. 2010. Short-term CO2 mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult. Geoderma. 154(3-4), 281-288.

Singh, B., Camps-Arbestain, M. and Lehmann, J. 2017. Biochar: A Guide to Analytical Methods. Csiro Publishing, 320p.

Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W. and Liu, Y. 2019. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. Journal of Cleaner Production. 209, 927-936.

Vu, T.M., Doan, D.P., Van, H.T., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S. and Ngo, H. H. 2017. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. Science of the Total Environment. 579, 612-619.

Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. and Deng, S. 2015. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). Chemosphere. 119, 646-653.

Yin, Q., Wang, R., and Zhao, Z. 2018. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. Journal of Cleaner Production. 176, 230-240.

Zhan, T., Zhang, Y., Yang, Q., Deng, H., Xu, J., and Hou, W. 2016. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. Chemical Engineering Journal. 302, 459-465.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Study of isotherm for ammonium adsorption from aqueous solution by common reed biochar

Khajavi-Shojaei*[1], Sh., Moezzi[2], A., Norouzi Masir, M.[3] Taghavi, M[4]

[1] Ph.D. Student of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[2] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[3] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

[4] Assistant Prof., Chemistry Department, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

Application of natural, inexpensive and eco-friendly adsorbents can be a useful approach for ammonium removal from aqueous solutions. The aim of this study was to investigate the ability of common reed biochar to absorb ammonium from aqueous solution. For this purpose, common reed biochar was prepared at 500°C and its characteristics were measured. Effect of initial concentration, contact time, pH and biochar dosage in the batch experiment were carried. Adsorption ammonium by biochar reached equilibrium after 240 minutes. The optimal pH for the removal of ammonium was 9. The efficiency of ammonium removal increased with increasing contact time and a dose of biochar. The -pseudo-second-order kinetic model provides a good description for the adsorption process of ammonium (R^2=0.994). Langmuir isotherm showed the best fit for ammonium experimental data. Generally, common reed biochar showed high capacity for adsorption of ammonium (42.6 mg g^{-1}). Therefore, the exhausted adsorbents containing ammonium has a high potential as a soil conditioner and can supply part of the plant's need to nitrogen.

Keywords: Adsorption, Common reed biochar, Isotherm, Nitrogen, Organic adsorbent.

* Corresponding author, Email: shila_khajavi@yahoo.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی غلظت فلزات سنگین در کشت گلخانه ای ارگانیک و سنتی گوجه فرنگی شهرستان رزن

پریسا احمدی[۱*]، قاسم رحیمی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

[۲] دانشیارگروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

چکیده

سبزیجات به طور مستقیم و یا غیر مستقیم در سبد غذایی مردم کشور نقش دارند، لذا پایین بودن کیفیت بخش خوراکی از نظر غلظت عناصر غذایی و عناصر سنگین می‌تواند تا حد زیادی سلامت جامعه را تحت تأثیر قرار دهد. این پژوهش با هدف بررسی وضعیت برخی از ویژگی‌های کیفیت داخلی (غلظت فلزات سنگین) بر روی گیاه گوجه فرنگی با سه سیستم کشت متفاوت کشت ارگانیک، کشت نیمه ارگانیک و کشت سنتی انجام شد. به این منظور تعداد ۳ گلخانه در سطح شهرستان رزن انتخاب و از خاک و اندام‌های گیاهی هر گلخانه در سه زمان متفاوت نمونه برداری شد. غلظت برخی فلزات سنگین(کادمیوم، سرب، نیکل)در خاک و اندامهای گیاهی اندازه‌گیری شد. در نهایت تجزیه آماری آزمون مقایسه میانگین دانکن در سطح ۵ درصد صورت گرفت و نتایج به دست آمده با حدود استاندارد خاکهای ایران مورد ارزیابی قرار گرفت.نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که غلظت فلزات سنگین موجود درمیوه گوجه فرنگی در برداشت نهایی از هر سه گلخانه نسبت به نمونه اول به طور کاملاً معنی‌داری افزایش داشته، اما این افزایش در گلخانه با کشت ارگانیک کمتر و غلظت کل فلزات در حد استاندارد مصرف برای انسان بود اما این غلظت در گلخانه با کشت سنتی در محدوده سمیت قرار داشت. این یافته ها نشان داد محصولات حاصل از کشت با شرایط ارگانیک از سلامت غذایی برخوردار بوده و حاوی فلزات سنگین (کادمیوم، سرب، نیکل) کمتری نسبت به دو تیمار دیگر هستند.

کلمات کلیدی: کشت ارگانیک، فلزات سنگین، کشت نیمه ارگانیک، کشت سنتی

مقدمه

پیش‌بینی می‌شود جمعیت جهان تا سال ۲۰۴۰ حداقل به ۱۰میلیارد نفر برسد، پس انسان در آینده مجبور به تهیه مواد غذایی برای ۱۰ میلیارد نفر از زمین می‌باشد. حال با افزایش رشد جمعیت در جهان نیاز مردم به میوه‌ها و به‌خصوص سبزی‌ها روزبه‌روز افزایش می‌یابد این در-حالی است که جهان با محدویت منابع آبی و خاکی روبه‌رو می‌باشد (پاشایی،۱۳۸۵).

ایران نیز از این امر مستثنی نبوده و باید توجه داشت که منابع آبی و خاکی کشور ما نیز محدود است، براین اساس تولید محصولات کشاورزی و باغی از طریق توسعه سطح زیرکشت قابل توصیه و اجرا نمی‌باشد، اما در حال حاضر از تکنولوژی نوین در تولید صیفی وسبزی بهره می‌گیرند تا نیاز جمعیت روبه رشد جهان را به این مواد غذایی ارزشمند پاسخ دهند. یکی از این روش‌های نوین،کشاورزی متراکم یا کشت گلخانه‌ای می‌باشد در این روش با مساعد نمودن محیط کشت و صرف انرژی بیشتر، از سطح کمتر تولید بیشتری را به‌دست می‌آورند (شکوهیان،۱۳۸۴).

در کشور ما کشت‌های گلخانه‌ای صیفی و فعالان این رشته از تولید، از کودهای شیمیایی به مقدار زیاد جهت تقویت خاک و از سموم شیمیایی به-طور بی‌رویه به‌منظور مبارزه با آفات و بیماری‌ها، استفاده کرده و محصول گلخانه‌ای با بیشترین مقدار باقیمانده مواد شیمیایی و زیان‌بار در مصرف غذایی و اغلب به‌طور خام، در اختیار مصرف‌کنندگان قرار می‌دهند و با این کار عملاً با دست‌کاری محیط‌کشت اولاً باعث بالا رفتن اسیدیته و شوری خاک می‌گردند، ثانیاً باعث مقاومت آفات وبیماری‌ها شده که در نهایت به‌مرور زمان کاهش عملکرد را به دنبال دارد (کرمی وقاسمی قهساره، ۱۳۸۷).

ازطرفی وجود بقایای سموم و کودهای شیمیایی مورد استفاده در محصول تولیدی و مهم‌تر از آن خاک در کشاورزی مرسوم، یکی از اصلی‌ترین عوامل ایجاد سرطان به‌ویژه سرطان‌های دستگاه گوارش، اختلالات اعصاب و روان، سقط جنین و .... می‌باشد (ولاس.جی، ۱۳۸۴) چرا که حد استاندارد غلظت‌های این عناصر در هیچ‌یک از کشت‌های سنتی مرسوم رعایت نشده و کشاورز تنها به فکر صرفه اقتصادی می‌باشد. در این بین می-توان راهکار کشاورزی ارگانیک را به‌منظور حفظ سلامت خاک و محیط زیست و سلامت محصول تولیدی ارائه داد. در حقیقت کشاورزی ارگانیک عبارت است از مصرف به شدت محدود کودهای شیمیایی و سموم دفع آفات نباتی در تولید محصولات کشاورزی (گری گاردنر[1] نقل از نیکبخت و

* ایمیل نویسنده مسئول: parisa_a01@yahoo.com

[1] Gardner

پژمان، ۱۳۸۲) که در راستای تعامل سازگار فعالیت‌های انسانی با چرخه طبیعت و استفاده متعادل و منطقی از آن بوده و این امر به ایجاد تعادل پایدار در منابع پایه آب و خاک نیز منجر خواهد شد (نیکبخت و پژمان، ۱۳۸۲).

کشاورزی ارگانیک یکی از روش‌های تولید محصولات سالم می‌باشد که متکی بر حفظ تعادل اکولوژیک و تقویت فرآیندهای بیولوژیک است (ولاس.جی، ۱۳۸۴). در این پژوهش تلاش ما بر این اساس استوار است تا مقایسه‌ای بین کشاورزی سنتی و ارگانیک در تولید گوجه فرنگی گلخانه-ای صورت گیرد تا تفاوت اثر کاربرد کودهای شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته و با انعکاس نتایج حاصله بتوان کشاورزان را به سمت کشت ارگانیک و کشاورزی پایدار ترغیب نمود و با حفظ بقای محیط زیست از سویی سلامت انسان را تأمین کرد.

آلودگی گیاهان

گیاهان به‌دلیل توانایی زیاد خود در انطباق با خواص شیمیایی متغیر محیط زیست، می‌توانند عناصر کمیاب به‌ویژه فلزات را در بافت خود تجمع دهند. بنابراین، گیاهان زنجیره واسطی هستند که از طریق آن‌ها عناصر کمیاب از خاک و بخشی از آن در آب و هوا به انسان و حیوانات انتقال پیدا می‌کند(کاباتا – پندیاس، ۱۹۹۲). غلظت‌های بحرانی و سمی برخی از فلزات سنگین در بافت‌های گیاهان در جدول ۱ آورده شده است. این غلظت‌ها به ویژگی‌های گیاهی (گونه واندام) و اثرات متقابل فلزات سنگین بستگی دارد.

جدول ۱. حد معمول و آستانه سمیت (میلی گرم بر کیلوگرم) فلزات سنگین در گیاهان مختلف (افیونی و همکاران، ۱۳۸۲)

فلز	نرمال یا کمبود	کافی یا سمی	حد زیاد
مس	۵ – ۳	۳۰ – ۵	۱۰۰ – ۲۰
روی	۲۰ – ۱۰	۱۵۰ – ۲۷	۴۰۰ – ۱۰۰
کادمیوم	-	۰/۲ – ۰/۰۵	۳۰ – ۵
سرب	-	۱۰-۵	۳۰۰ – ۳۰
نیکل	-	۵ – ۰/۱	۱۰۰ - ۱۰

مشکل اساسی زیست محیطی مربوط به انباشتگی عناصر فلزی سمی در اندام‌هایی از گیاهان است که به‌عنوان غذا مورد استفاده قرار می‌گیرند. به-طور کلی غلظت فلزات سنگین در قسمت‌های مختلف گیاهان به‌ترتیب زیر مشاهده می‌شود (لیانگ[1] و همکاران، ۲۰۱۱. قوش و همکاران، ۲۰۱۲ . کسر[2]، ۲۰۱۳ . میرلس[3] و همکاران، ۲۰۰۴)

ریشه > ساقه > برگ > میوه > دانه

اهداف پژوهش

۱. بررسی اثر کاربردکودهای شیمیایی بر خصوصیات شیمیایی خاک و محصول تولیدی در کشت سنتی و ارگانیک گوجه فرنگی گلخانه‌ای
۲. ارزیابی اثرات زیست محیطی حاصل از نهاده‌های کشاورزی در طول کشت گلخانه‌ای در هر دو حالت کشت سنتی و ارگانیک
۳. ارزیابی میزان فلزات سنگین در خاکهای تحت کشت سیستم سنتی و ارگانیک.

وضعیت کشت گلخانه‌های مورد مطالعه

به منظور بررسی غلظت فلزات سنگین در خاک‌های تحت کشت گلخانه و اندام‌های گیاهی، سه گلخانه در شهرستان رزن استان همدان در نظر گرفته شد. شهرستان رزن یکی از قطب‌های تولید محصولات کشاورزی در استان همدان می‌باشد. انواع تولیدات کشاورزی این شهرستان شامل گندم، جو، سیب‌زمینی، دانه‌های روغنی، یونجه، صیفی‌جات، گیاهان دارویی و .... می‌باشد (برنامه عملیاتی برنامه پنجم توسعه شهرستان رزن

[1] Liang
[2] Keser
[3] Mireles

۱۳۹۴-۱۳۹۰، معاونت برنامه‌ریزی استان همدان، ۱۳۹۱). همچنین این شهرستان دارای ۲۷ واحد فعال گلخانه با مساحت ۱۵۳۴۷۸ مترمربع می باشد که ۱۶/۲ درصد از سهم استان را شامل شده و محصول تولیدی آنها صیفی‌جات و توت فرنگی می‌باشد (کتابچه گزیده آمار پایه‌ای ۹۵، سازمان جهاد کشاورزی استان همدان، ۱۳۹۶).

به منظور بررسی غلظت فلزات سنگین در اندام‌های گیاهی گیاه گوجه فرنگی انتخاب شد. گلخانه‌های مورد مطالعه هر سه تازه تأسیس بوده و در زمان نمونه‌برداری، کشت گوجه فرنگی دومین کشت هر سه گلخانه بود. کشت قبلی در هر سه گلخانه، کشت خیار با رقم ناگین و کشت فعلی گوجه فرنگی با رقم نیوتون بود. در هر سه گلخانه کشت به صورت نشاءکاری انجام گرفته بود.

ردیف	نوع کشت	برنامه تغذیه ای در طول دوره رشد	برنامه مبارزه با آفت در طول دوره رشد
۱	کشت سنتی	کود دامی گاوی پوسیده به میزان ۲۰ تن برای ۳۰۰۰ متر مربع قبل از کشت به خاک افزوده شده است. کود NPK با ترکیب ۲۰-۲۰-۲۰ به میزان ۳ کیلوگرم برای هر ۳۰۰۰ مترمربع همراه با آب آبیار ی در طول دوره رشد کود میکرو به میزان ۰/۵ کیلوگرم برای ۳۰۰۰ متر به صورت محلول پاشی از زمان گلدهی تا پایان رشد کود کلسیم به میزان ۱۵۰ سی سی برای ۳۰۰۰ مترمربع پس از رسیدگی گوجه فرنگی	استفاده از سم دیازینون ۶۰ درصد به میزان ۱ سی سی در لیتز برای مبارزه با آفت مگس سفید طی سه مرحله در طول دوره رشد
۲	کشت نیمه ارگانیک	کود دامی گاوی پوسیده به میزان ۲۰ تن برای ۳۰۰۰ متر مربع قبل از کشت به خاک افزوده شده است. کود جلبک دریایی به میزان ۱۰۰ تا ۱۵۰ گرم برای ۳۰۰۰ مترمربع به صورت محلول پاشی کود کلسیم به میزان ۱۵۰ سی سی برای ۳۰۰۰ مترمربع پس از رسیدگی گوجه فرنگی	استفاده از گوگرد به صورت گاز گوگرد در گلخانه به منظور مبارزه با آفت مگس سفید در اواسط کشت
۳	کشت ارگانیک	کود دامی گاوی پوسیده به میزان ۲۰ تن برای ۳۰۰۰ متر مربع قبل از کشت به خاک افزوده شده است.	کشت پیاز و نعناع در دورتادور گلخانه به منظور مبارزه با آفت مگس سفید

تیمارهای مورد مطالعه

درهر یک از سه گلخانه مورد مطالعه روش کشت متفاوتی در نظر گرفته شد تا تفاوت غلظت فلزات سنگین در روش‌های متفاوت کشت مورد بررسی قرار گیرد. در این روشها میزان و نوع کود، نوع سم مصرفی و روش سمپاشی و همچنین مبارزه بیولوژیک متفاوت در نظر گرفته شد.

این تیمارها عبارت بودند از:

۱. گلخانه با کشت ارگانیک ۲. گلخانه با کشت نیمه ارگانیک ۳. گلخانه با کشت سنتی

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری خاک

نمونه‌ها از خاک سطحی (لایه ۲۰ – ۰ سانتی‌متری) گلخانه برداشته شد. نمونه‌ها به آزمایشگاه انتقال داده شدند و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری جهت آزمایشات اولیه گذرانده شد. آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تیمار و سه تکرار انجام شد. نمونه‌برداری‌های خاک در سه مرحله زمانی ابتدای کشت، اواسط کشت و پایان کشت گرفته شد.

نمونه‌برداری گیاه

به‌منظور نمونه‌برداری از اندام‌های گیاهی ۴ اندام گیاه درنظر گرفته شد که شامل ریشه، ساقه، برگ و میوه گیاه گوجه فرنگی بود. نمونه‌برداری از اندام‌های گیاهی در سه مرحله زمانی ابتدای باردهی بوته‌های گوجه فرنگی، اواسط برداشت و انتهای برداشت گوجه فرنگی صورت گرفت. نمونه‌های

خاک به صورت مرکب گرفته شد. تعداد کل نمونه‌های گیاهی ۳۶ نمونه (هرگلخانه ۱۲ نمونه) و تعداد کل نمونه‌های خاک ۲۷ نمونه (هر گلخانه ۹ نمونه) بود. نمونه‌ها پس از نمونه‌گیری با آب مقطر شستشو داده شدند و پس از هوا خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و سپس در بوته چینی ساییده شدند تا برای انجام آزمایشات بعدی آماده باشند.

ویژگی‌های شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سنگین در نمونه‌های خاک

برای اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سنگین در نمونه‌های خاک از روش هضم اسیدی استفاده شد (اسپوزیتو[1] ۱۹۸۳). مقدار ۲ گرم خاک را در ارلن درب‌دار ریخته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۴ نرمال اضافه شد. سپس ارلن‌ها به مدت ۱۲ ساعت در حمام آب در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و پس از سپری شدن زمان لازم نمونه‌ها صاف شده و غلظت عناصر مورد نظر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی مدل واریان (Spectr AA-220-Varian) اندازه‌گیری شدند.

اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سنگین در نمونه‌های گیاه

به‌منظور بررسی غلظت فلزات سنگین در اندام‌های گیاهان از روش هضم‌تر استفاده گردید (عبدالشافی و همکاران 1994). در این روش یک گرم از پودر گیاه توزین شد و 10 میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (65 درصد) به آن اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت 2 ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد در بن ماری قرار داده شد و 2/6 میلی لیتر آب اکسیژنه به هر نمونه افزوده شد. پس از سرد شدن، عصاره‌های مورد نظر تهیه شد و با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. در نهایت غلظت فلزات سنگین در عصاره‌های گیاهی توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی مدل واریان 220 قرائت گردید.

تجزیه و تحلیل آماری

طرح آماری فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تیمار بود که برای داده‌های اندام‌های گیاهی با سه فاکتور و برای داده‌های نمونه‌های خاک با دو فاکتور و در سه تکرار انجام شد. محاسبات آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SAS در سطح ۵ درصد و با استفاده از آزمون مقایسه‌ای دانکن انجام شد.

حدود استاندارد غلظت فلزات سنگین

با توجه به غلظت عناصر فلزی اندازه‌گیری شده در خاک و اندام‌های گیاهی در گلخانه‌های مورد مطالعه، مقادیر به دست آمده با حدود استاندارد می‌بایست مورد بررسی قرار می‌گرفت. به‌همین منظور جدول‌های حدود استاندارد ذیل جهت بررسی در نظر گرفته شد.

مقادیر حدود استاندارد غلظت‌های عناصر فلزی در آمریکا در جدول ۲ و مقادیر حدود استاندارد غلظت عناصر فلزی در ایران در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲. حدود معمول و خطرناک فلزات سمی در خاک (آلووی ۱۹۹۰، کاباتا و پندیاس،۱۹۹۲ و سازمان بهداشت جهانی ۲۰۰۷)

فلز سنگین	حد آستانه در خاک مرتبط با سلامت انسان (میلی گرم بر کیلوگرم)	حد خطرناک برای سبزیجات ریشه‌ای و برگی (میلی گرم بر کیلوگرم)	حد معمول برای خاک های غیر آلوده (میلی گرم بر کیلوگرم)
آرسنیک (As)	۰/۰۷	>۵۰	۳ -۱۲
کادمیم (Cd)	۱/۷۰	>۱۰	۰/۱ -۱/۰
مس (Cu)	۳۰۰۰	>۲۰۰	۱-۵۰
سرب (Pb)	۸۰	>۵۰۰	۱۰-۷۰
نیکل (Ni)	۱۶۰۰	>۰۰	۰/۵ -۵۰
سلنیوم (Se)	۳۸۰	>۵۰	۰/۱ -۳/۹
روی (Zn)	۲۳۰۰۰	>۲۰۰	۹-۱۲۵

[1] Sposito

جدول ۳. مقادیر محاسبه شده استاندارد آلایندگی خاک (pH > 7) آلاینده‌های مختلف سازمان محیط زیست ایران

آلاینده	انسان (mg / kg)					حفاظت محیط زیست (mg / kg)	حفاظت آبهای زیرزمینی (mg / kg)
	مسکونی	تجاری	پارک تفریحی	کشاورزی	جنگل مرتع		
کادمیوم	۲	۸	۸	۵	۸	۳,۹	۲۰
سرب	۸۰	۷۰۰	۲۹۰	۷۵	۲۹۰	۳۰۰	۳۰۰
نیکل	155	600	530	110	530	50	600

نتایج حاصل‌از تجزیه واریانس و آزمون مقایسه میانگین دانکن خاک گلخانه‌های مورد مطالعه

نتایج حاصل از تجزیه واریانس خاک گلخانه‌های مورد مطالعه در جدول ۴ و نتایج حاصل از آزمون مقایسه میانگین دانکن در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان دادند که با توجه به نوع کشت و زمان نمونه‌برداری از خاک‌های هر سه گلخانه، این دو فاکتور تفاوت معنی‌داری را در خصوص غلظت کادمیوم، و سرب ایجاد نکردند. انتظار می‌رفت غلظت عناصر سنگین مذکور در خاک‌های گلخانه با کشت نیمه ارگانیک و کشت سنتی پس از پایان برداشت گوجه فرنگی و در آخرین نمونه‌برداری خاک (نمونه‌های سوم) افزایش را نشان دهد، اما نتایج این فرضیه را منتفی کرد.

جدول ۴. جدول تجزیه واریانس نمونه‌های خاک مورد مطالعه

منابع تغییرات	درجه آزادی	کادمیوم	سرب	نیکل
زمان	۲	۰/۰۴۵^{ns}	۱۵/۲^{ns}	۳۱^{ns}
نوع کشت	۲	۰/۰۷^{ns}	۷۹/۲^{ns}	۱۷۱**
زمان * نوع کشت	۴	۰/۰۵۲^{ns}	۳۴^{ns}	۱۰۶/۲**
خطا		۰/۰۴۲	۶۶/۶	۱۱/۲
ضریب تغییرات		۱۲	۱۱	۱۶

جدول۵. آزمون مقایسه میانگین دانکن خصوصیات شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

تیمارها	صفات		
	کادمیوم	سرب	نیکل
نمونه اول خاک گلخانه با کشت ارگانیک	۱/۸۱۶^{a}	۲۲/۳۶^{a}	۳۱/۷۶۰^{bc}
نمونه اول خاک گلخانه با کشت نیمه ارگانیک	۱/۷۳۲۰^{a}	۳۲/۷۲۰^{a}	۳۰/۵۲۴^{bcd}
نمونه اول خاک گلخانه با کشت سنتی	۱/۷۰^{a}	۲۰/۵۲۰^{a}	۲۲/۶۹۶^{f}
نمونه دوم خاک گلخانه با کشت ارگانیک	۱/۶۹۶۰^{a}	۲۲/۲۴۰^{a}	۳۳/۸۴۰^{b}
نمونه دوم خاک گلخانه با کشت نیمه ارگانیک	۲/۰۱^{a}	۲۴/۹۶۰^{a}	۲۵/۰۱۲^{def}
نمونه دوم خاک گلخانه با کشت سنتی	۱/۹۶۸۰^{a}	۲۲/۱۲۰^{a}	۲۶/۶۷۲^{cdef}
نمونه سوم خاک گلخانه با کشت ارگانیک	۱/۷۲۴۰^{a}	۲۰/۶۸۰^{a}	۲۹/۱۸۰^{bcde}
نمونه سوم خاک گلخانه با کشت نیمه ارگانیک	۲/۰۱^{a}	۲۳/۶۸۰^{a}	۴۱/۶۲۰^{a}
نمونه سوم خاک گلخانه با کشت سنتی	۱/۷۵^{a}	۲۴/۰۸۰^{a}	۲۴/۰۵۲^{ef}

کادمیوم

تغییرات کادمیوم خاک در هیچ یک از فاکتورهای مورد بررسی معنی دار نبود. همچنین غلظت کادمیوم در خاک‌های مورد مطالعه در محدوده ۲/۴۳۶– ۱/۳۴۴ میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله دوم نمونه‌گیری از خاک با کشت ارگانیک و بیشترین غلظت مربوط به نمونه‌گیری دوم از گلخانه با کشت نیمه ارگانیک بود. حد کادمیوم خاک بر اساس خطر افزایش آن در محصولات کشاورزی و پتانسیل خطر آن برای رژیم انسان تعیین می‌شود (واثقی، ۱۳۸۰). امینی (۱۳۸۳) بیان کرد

با توجه به اینکه حد مجاز غلظت کادمیوم برای غلات ۰,۱ میلی‌گرم درکیلوگرم است غلظت کادمیوم قابل جذب خاک را می‌توان با این حد مقایسه کرد (امینی، ۱۳۸۲). حد بحرانی غلظت کادمیوم قابل جذب در خاک ۰/۱ میلی‌گرم درکیلوگرم می‌باشد (ملکوتی، ۱۳۷۹). میانگین کادمیوم خاک-های مطالعه شده بیشتر از این حد بود که این اختلاف نیز از لحاظ آماری معنی‌دار نبود. حد سمیت غلظت کادمیوم قابل جذب نیز در خاک، غلظت‌های بیشتر از ۱ میلی‌گرم درکیلوگرم می‌باشد(ملکوتی، ۱۳۷۹). با توجه به غلظت‌های محاسبه شده کادمیوم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، غلظت کادمیوم در همه نمونه‌ها بیش از حد مجاز بود و در اصل پس از پایان کشت نمونه‌های خاک آلوده به کادمیوم هستند. کادمیوم یکی از ناخالصی‌های کودهای شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی است.

سرب

تغییرات سرب خاک در هیچ یک از فاکتورهای مورد بررسی معنی‌دار نبود. همچنین غلظت سرب در خاک‌های مورد مطالعه در محدوده ۲۶/۵۲– ۱۷/۵۳میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله دوم نمونه‌گیری از خاک با کشت ارگانیک و بیشترین غلظت مربوط به نمونه‌گیری سوم از گلخانه با کشت سنتی بود.

نیکل

تغییرات نیکل خاک در خصوص فاکتور زمان معنی‌دار نبود، اما در مورد فاکتورهای نوع کشت و برهم‌کنش فاکتور زمان و نوع کشت بسیار معنی‌دار بود.همچنین غلظت نیکل در خاک‌های مورد مطالعه در محدوده ۴۷/۵۲– ۱۹/۹۸ میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله سوم نمونه‌گیری از خاک با کشت ارگانیک و بیشترین غلظت مربوط به نمونه‌گیری دوم از گلخانه با کشت سنتی بود. دامنه طبیعی و حد بحرانی نیکل در خاک به طور دقیق ذکر نشده است. حد بحرانی غلظت نیکل قابل جذب در خاک۰/۵میلی‌گرم درکیلوگرم می‌باشد (ملکوتی، ۱۳۷۹). میانگین نیکل خاک‌های مطالعه شده بیشتر از این حد بود که این اختلاف نیز از لحاظ آماری معنی‌دار نبود.

حد سمیت غلظت نیکل قابل جذب نیز در خاک، غلظت‌های بیشتر از ۵۰ میلی‌گرم درکیلوگرم می‌باشد (ملکوتی، ۱۳۷۹). بیشترین غلظت نیکل در خاک‌ها کمتر از این حد بود و این اختلاف نیز از لحاظ آماری معنی‌دار نبود. با توجه به غلظت‌های محاسبه شده نیکل در نمونه‌های خاک مورد مطالعه غلظت نیکل در همه نمونه‌ها در محدوده مجاز بود و در اصل پس از پایان کشت نمونه‌های خاک از نظر غلظت نیکل آلودگی و سمیت نداشتند.

در خصوص آزمون مقایسه میانگین دانکن نیکل، با توجه به جدول تجزیه واریانس مشاهده شد که برهم‌کنش تیمارها تفاوت معنی‌داری را در خصوص افزایش غلظت نیکل نشان داده است، بر این اساس نمونه سوم خاک گلخانه نیمه ارگانیک تفاوت معنی‌داری با سایر تیمارها نشان داد و نشان دهنده افزایش نیکل بر اثر فاکتورهای مورد مطالعه بود و نمونه اول خاک گلخانه سنتی با کمترین میزان میانگین نیکل اثر بر هم کنش فاکتورها را به خوبی نشان داد.

نتایج حاصل از تجزیه واریانس اندام‌های گیاهی مورد مطالعه

نتایج حاصل از تجزیه واریانس اندام‌های گیاهی مورد مطالعه در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶. تجزیه واریانس فلزات سنگین تحت شرایط کشت (ارگانیک ونیمه ارگانیک و سنتی)، زمان نمونه‌برداری و اندام گیاه

منابع تغییرات	درجه آزادی	کادمیوم	نیکل	سرب
نوع کشت	۳	۰/۰۸۸**	۱۷/۷۳**	۴۹۲/۴۳**
زمان	۲	۰/۰۱**	۱/۸۶**	۶۴۶/۹۲**
اندام گیاهی	۲	۰/۰۴۷**	۱/۹**	۱۲۵/۹۳**
نوع کشت * زمان	۶	۰/۰۰۶**	۰/۸۲**	۲۶۰/۷۱**
نوع کشت * اندام گیاهی	۶	۰/۰۲۵**	۶/۲۶**	۷۴۵/۲۶**
زمان * اندام گیاهی	۴	۰/۰۰۹۷**	۱/۳۹**	۲۵۰/۴۷**
نوع کشت * زمان * اندام گیاهی	۱۲	۰/۰۰۵۲**	۲/۱**	۲۰۱/۸**
خطا	۳۶	۰/۰۰۱۰	۰/۱۰۵	۲۱/۷
ضریب تغییرات		۱۱	۱۴	۱۷

کادمیوم

تغییرات غلظت کادمیوم با توجه به فاکتورهای مورد مطالعه زمان، اندام گیاهی و نوع کشت تفاوت بسیار معنی‌داری را نشان داد. همچنین غلظت کادمیوم در اندام‌های گیاهی مورد مطالعه در محدوده ۰,۴۴۵ – ۰,۰۴ میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله سوم نمونه‌گیری میوه گوجه فرنگی از گلخانه با کشت نیمه ارگانیک و بیشترین غلظت مربوط به مرحله اول نمونه‌گیری برگ گوجه فرنگی از گلخانه با کشت ارگانیک بود.

نیکل

تغییرات غلظت نیکل با توجه به فاکتورهای مورد مطالعه زمان، اندام گیاهی و نوع کشت تفاوت بسیار معنی‌داری را نشان داد. همچنین غلظت نیکل در اندام‌های گیاهی مورد مطالعه در محدوده ۸,۴۲۵ – ۱,۱۶۵ میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله اول نمونه‌گیری میوه گوجه فرنگی از گلخانه با کشت ارگانیک و بیشترین غلظت مربوط به مرحله اول نمونه‌گیری ریشه گوجه فرنگی از گلخانه با کشت نیمه ارگانیک بود.

سرب

تغییرات غلظت سرب با توجه به فاکتورهای مورد مطالعه زمان، اندام گیاهی و نوع کشت تفاوت بسیار معنی‌داری را نشان داد. همچنین غلظت سرب در اندام‌های گیاهی مورد مطالعه در محدوده ۵۵,۵ – ۳,۵ میلی‌گرم درکیلوگرم متغیر بود که کمترین غلظت مربوط به مرحله دوم نمونه‌گیری ریشه گوجه فرنگی از گلخانه با کشت سنتی و بیشترین غلظت مربوط به مرحله دوم نمونه‌گیری ساقه گوجه فرنگی از گلخانه با کشت سنتی بود.

نتیجه‌گیری

۱. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشات، غلظت فلزات سنگین در پایان کاشت در هر سه گلخانه افزایش داشت که این میزان در گلخانه با کشت ارگانیک در محدوده استاندارد و در مورد دو گلخانه دیگر در حد آلودگی و سمیت فلزات سنگین بود.

۲. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در میوه گوجه فرنگی نشان داد که غلظت این فلزات در آخرین برداشت از گوجه فرنگی ارگانیک در محدوده استاندارد بود، اما این غلظت در میوه گوجه فرنگی در گلخانه با کشت نیمه ارگانیک در حد مرز سمیت و در میوه گوجه فرنگی گلخانه با کشت سنتی بیش از حد مجاز برای سلامت انسان بود.

۳. اندازه گیری غلظت فلزات سنگین در اندام‌های گیاهی نیز نشان داد در بین اندام‌های گیاهی بیشترین تجمع در ریشه و ساقه بوته‌های گوجه فرنگی در گلخانه با کشت ارگانیک و نیمه ارگانیک بود، اما در گلخانه با کشت سنتی تجمع فلزات سنگین در برگ و میوه بوته‌های گوجه فرنگی بود که احتمالاً علت اصلی آن سمپاشی و کوددهی به صورت محلول‌پاشی بوده که باعث افزایش غلظت فلزات سنگین گردیده است.

منابع

افیونی، مجید. خادمی، حسین. امینی، منوچهر. خسروی، اردشیر. ۱۳۸۲. گزارش نهایی بررسی وضعیت آلودگی خاک‌های سطحی منطقه مرکزی اصفهان.

بی نام، ۱۳۹۲. آمارنامه کشاورزی، جلداول محصولات زراعی سال زراعی ۹۰-۱۳۸۹، وزارت جهاد کشاورزی، معاونت برنامه ریزی و اقتصادی، مرکز فن آوری اطلاعات و ارتباطات.

پاشایی، ف و رحمتی م و پاشایی پ. ۱۳۸۵. بررسی وتعیین میزان مصرف انرژی برای تولید گوجه فرنگی گلخانه‌ای در گلخانه های استان کرمانشاه. مجموعه مقالات پنجمین کنگره ملی مهندسی ماشین های کشاورزی ومکانیزاسیون دانشگاه فرودسی مشهد، کد مقاله ۹۸.

شکوهیان، علی اکبر. ۱۳۸۴. پرورش خیارای گلخانه ای در خاک ودر محیط های کشت بدون خاک، انتشارات یاوریان .۲۱۸ص

کرمی، و قاسمی قهساره، م .۱۳۸۷ .گلخانه فناوری وکاربردها، انتشارات کوشا مهر.۳۱۷ ص

نیکبخت، پ. و پژمان، ح. ۱۳۸۲. تولیدات زیستی رویکردی جدید در برنامه امنیت غذایی جهان. نهاده، شماره نهم.

ولاس. جی. ۱۳۸۴. اصول کشاورزی زیستی (ارگانیک). ترجمه علیرضا کوچکی و همکاران. دانشگاه مشهد.

Alloway, B. J. (1990) 'Heavy metals in soils'. Blackie and son, ltd. Glasgow and London. 339 pages.

Liang, J., Chen, C., Song, X., Han, Y., & Liang, Z. (2011). Assessment of heavy metal pollution in soil and plants from Dunhua sewage irrigation area. Int J Electrochem Sci, 6(2011), 5314-5324.

Keser, G. (2013). Effects of irrigation with wastewater on the pHysiological properties and heavy metal content in lepidium sativum L. and Eruca sativa (mill). Enviromental monitoring and assessment, 185(7), 6209-6217.

Ghosh, A, K., Bhatt, M. A., & Agrawal, H. (2012). Effect of long term application of treated sewage water on heavy metal accumulation in vegetables grown in Northern India. Enviromental monitoring and assessment, 184(2), 1025.

Mireles, A., Sohs, C., Andrade, E., Lagunas- Solar, M., Pina, C., & Flocchini, R. (2004). Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City. Nuclear instruments and Methods in Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 219, 187-190

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

اثر آبیاری پساب فاضلاب شهری بر جذب و انتقال برخی از فلزات سنگین توسط ریحان

هوشنگ زنده‌بودی[۱]، ابراهیم پناهپور[۲*]، رضا جلیل‌زاده ینگجه[۳]

[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست، گرایش آب و فاضلاب، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

[۲]دانشیار گروه خاکشناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

[۳]استادیار گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

چکیده

یکی از نگرانی‌های دنیای امروز، آلودگی محصولات کشاورزی به فلزات سنگین می‌باشد. در این پژوهش، اثر آبیاری پساب فاضلاب شهری بوشهر بر جذب و انتقال فلزات سنگین توسط سبزی ریحان مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه از نوع توصیفی– تحلیلی بود. آزمایش بصورت گلدانی و در قالب بلوک‌های کاملاً تصادفی با سه تیمار آبیاری شامل، آب معمول آبیاری به عنوان شاهد، مخلوط پساب و آب معمولی به میزان ۵۰ درصد، و پساب فاضلاب شهری با ۳ تکرار انجام شد. در پایان فصل رشد اندام‌های ریشه، ساقه و برگ گیاه تفکیک، خشک و پودر شدند و پس از عصاره‌گیری با تیزاب سلطانی، غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی گرافیتی مدل Varian قرائت شد. نتایج نشان داد که برگ‌ها از غلظت بالاتری از فلزات نسبت به ریشه و ساقه برخوردار هستند که نشان از جذب و انتقال فلزات به اندام‌های هوایی گیاه است بطوری‌که در آبیاری با پساب غلظت آهن، منگنز، کروم، سرب و کادمیوم به ترتیب ۶/۴۵، ۲/۸۹، ۲/۷۶، ۰/۰۹ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بنابراین لازم است در کاربرد پساب فاضلاب شهری برای آبیاری این محصول احتیاطات لازم را بکار گرفت.

کلمات کلیدی: ضریب انتقال، آلودگی سبزیجات، کادمیوم، کروم، سرب

مقدمه

در سال‌های اخیر به دلیل رشد جمعیت و توسعه شهرنشینی، صنعت و کشاورزی، مصرف سرانه آب و به تبع آن تولید فاضلاب افزایش چشمگیری یافته است. به همین دلیل، استفاده از فاضلاب تصفیه شده به عنوان یک منبع آب پایدار بیش از پیش مورد توجه مدیران صنعت آب و فاضلاب کشور قرارگرفته است. استفاده مجدد از فاضلاب در کشاورزی، امری مقرون به صرفه و در جهت استفاده فاضلاب شهری برای مصارف آبیاری و کشت کاملاً هم راستا با محیط زیست است (نبی‌زاده ۱۳۷۵).

در این میان امکان سنجی کاربرد پساب‌ها و آب‌های برگشتی در مصارف مختلف و تعیین محدودیت‌های کیفی مربوطه، یکی از ابعاد با اهمیت در برنامه‌ریزی و بهره‌برداری از این منابع محسوب می‌شود.

استفاده از فاضلاب در کشاورزی و آبیاری، پر سابقه‌ترین روش استفاده مجدد از پساب است، علاوه بر آن استفاده از پساب در زمین‌های زیر کشت دیم حائز اهمیت است. بخش کشاورزی با توجه به مصرف بالای آب دارای بزرگ‌ترین پتانسیل برای استفاده مجدد پساب تصفیه شده است. استفاده مجدد از پساب تصفیه‌شده فاضلاب جهت مصارف مختلف شهری و غیرشهری مطابق با استاندارد محیط زیست و میزان تصفیه بعنوان یک راهکار پایدار جهت مقابله با بحران کمبود آب در کشور حائز اهمیت است. همچنین بدلیل وجود مواد مغذی کافی و برآورد بخشی از نیاز کودی فضای سبز و کاهش هزینه های مرتبط بر آن، آبیاری با پساب تصفیه شده پیشنهاد می‌گردد (قلی‌کندی و همکاران ۱۳۹۲).

در این مطالعه، اثر آبیاری پساب فاضلاب شهری بوشهر بر جذب و انتقال فلزات سنگین توسط سبزی ریحان مورد بررسی قرار گرفته است. ریحان[1]گیاهی یک‌ساله از تیره نعناعیان است. دارای برگ‌های معطر بوده و در دو نوع سبز و بنفش وجود دارد. این گیاه به عنوان سبزی خوراکی استفاده می‌شود.

* ایمیل نویسنده مسئول: e.panahpour@gmail.com

[1] Ocimum Basilicum

در ادامه به چند مورد از تحقیقاتی که در این زمینه انجام گرفته است اشاره می‌گردد.

به طور کلی فلزات سنگین موجود در محیط زیست یک خطر بالقوه برای موجودات زنده به شمار می‌آیند. انسان و حیوانات همیشه در معرض آلودگی با فلزات سنگین می‌باشند اینگونه فلزات با ترکیبات ضروری بدن از قبیل اکسیژن، گوگرد و ازت به صورت گروه‌هایی از قبیل S-S، SH، OH، COO و COOH پیوند برقرار می‌نمایند. بیشتر ترکیبات ضروری بدن از جمله آنزیم‌ها و پروتئین‌ها دارای چنین گروه‌هایی می‌باشند در نتیجه فلزات سنگین موجب وقفه فعالیت آنزیم‌ها و اختلال در سنتز ترکیبات ضروری بدن می‌شوند (رکنی ۱۳۷۸).

نتایج بررسی تأثیر کاربرد فاضلاب تصفیه شده شهری بر میزان و الگوی تجمع برخی از فلزات سنگین در نیمرخ خاک زیر کشت ذرت و گوجه فرنگی، نتایج نشان داد که خاک آبیاری شده با فاضلاب تصفیه شده شهری به طور معنی‌داری مقادیر بیشتری از فلزات سنگین مورد مطالعه را در مقایسه با آب معمولی دارا می‌باشد. نتایج این تحقیق همچنین نشان داد که میزان غلظت عناصر سنگین خاک با افزایش عمق و فاصله افقی از گیاه کاهش می‌یابد (کریمی و همکاران ۱۳۹۵).

محمدزاده (۱۳۹۴) در تحقیقی ضمن استفاده از پساب شهری تصفیه شده جهت تولید محصولات زراعی گندم، ذرت علوفه‌ای و گوجه فرنگی نتایج نشان داد که کاربرد پساب موجب افزایش عملکرد محصولات گردید و غلظت عناصر سنگین در خاک و گیاهان آبیاری شده با پساب کم‌تر از حدود استانداردهای تعیین شده بود.

در تحقیقی که توسط Kala & Rouzouosite و همکاران (۲۰۰۸) در یونان انجام شد مشخص شد که میزان فسفر، کادمیوم، کبالت، نیکل و آهن در کلم و گل کلم با پساب فاضلاب تصفیه شده آبیاری شده‌اند به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. Gupta و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه‌ای با عنوان اثر آبیاری فاضلاب بر سبزیجات و ارتباط آن بر ذخیره و انتقال فلزات سنگین و تغییرات بیوشیمیایی، نشان دادند که بین عناصر آهن، کادمیوم، کروم، منگنز و سرب اندازه‌گیری شده در خاک، آهن بیشترین تجمع را در خاک دارد.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی اثر آبیاری پساب فاضلاب شهری بر جذب و انتقال برخی از فلزات سنگین شامل آهن، منگنز، کروم، سرب و کادمیوم توسط ریحان آزمایشی بصورت گلدانی در قالب بلوک‌های کاملاً تصادفی با سه تیمار آبیاری شامل، آب معمول آبیاری به عنوان شاهد، مخلوط پساب و آب معمولی به میزان ۵۰ درصد و پساب فاضلاب شهری با ۳ تکرار انجام شد. این مطالعه از نوع توصیفی– تحلیلی بود. در پایان فصل رشد اندام‌های ریشه، ساقه و برگ گیاه تفکیک، خشک و پودر شدند و پس از عصاره‌گیری با مخلوط اسیدهای نیتریک، کلریدریک و پرکلریک با نسبت ۱:۴:۴ غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی گرافیتی مدل AAS Varian 220 قرائت شد (Estefan و همکاران، ۲۰۱۳). قبل از کاشت بذر از خاک منطقه نمونه‌برداری و میزان فلزات سنگین، همچنین خصوصیات فیزیکو شیمیایی آن اندازه‌گیری شد. پساب استفاده شده در این تحقیق از آخرین برکه تثبیت تصفیه خانه فاضلاب شهر بوشهر واقع در منطقه عالی تهیه شد و آبیاری بصورت روزانه بود.

ضریب انتقال فلز، توانایی گیاه در انباشت فلزات را با توجه به غلظت فلز در خاک ارزیابی می‌کند و با استفاده ازفرمول زیر محاسبه شد.

$$BAF = \frac{C_{plant}}{C_{soil}}$$

در این فرمول BAF ضریب انتقال فلز، Cplant و Csoil به ترتیب غلظت فلز در بخش خوراکی گیاه و خاک را نشان می‌دهد. نمایی از گلدان‌های آماده شده جهت کشت سبزی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- گلدان‌های آماده شده جهت کشت سبزی ریحان

نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های کیفی خاک مورد مطالعه

در جداول ۱ و ۲ برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و پساب بکار برده شده جهت کشت سبزی آورده شده است.

جدول ۱- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک منطقه

بافت خاک	pH	OM %	EC (dS/m)	گچ (%)	N(%)	P ppm	K ppm	میلی‌گرم بر کیلوگرم				
								Fe	Mn	Cr	Pb	Cd
SL	۷/۸۸	۰/۱۶۵	۲/۶	۰/۶۸	۰/۱۵	۵/۹	۱۶۴	۲۷/۶۴	۶۴۹/۰۷	۴۸/۰۹	۷/۹۷	nd

جدول ۲- برخی از خصوصیات شیمیایی پساب مورد استفاده در آزمایش

pH	EC (dS/m)	میلی‌گرم بر کیلوگرم				
		Fe	Mn	Cr	Pb	Cd
۸/۱۳	۲/۰۹	۷/۴۷	۶۱/۹۷	۰/۱۴۳	۰/۰۳۸۵	۰/۰۱۶

اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در گیاه

در جدول ۳ غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در اندام‌های گیاهی نشان داده شده است، بر این اساس غلظت عناصر سنگین در تیمارهایی که پساب دریافت نموده‌اند بیشتر از تیمار شاهد می‌باشد. در تیماری که در آن پساب فاضلاب شهری به تنهایی مورد استفاده قرار گرفته است غلظت فلزات سنگین جذب شده توسط گیاه بیشتر بوده است.

جدول ۳- غلظت میلی‌گرم بر کیلوگرم فلزات سنگین در اندام‌های گیاه ریحان

اندام گیاه	تیمار	آهن	منگنز	کروم	سرب	کادمیوم
ریشه	شاهد	۰/۷۸	۰/۳۴	۰/۲۱	۰/۰۰۰	۰/۰۰۱
	مخلوط آب و پساب	۰/۷۶	۰/۵۴	۰/۴۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳
	پساب	۰/۹۸	۰/۷۷	۰/۵۴	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳
ساقه	شاهد	۲/۱	۱/۰۵	۰/۳۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳
	مخلوط آب و پساب	۲/۲۱	۱/۲۵	۰/۵۹	۰/۰۰۸	۰/۰۰۳
	پساب	۲/۶	۱/۲	۰/۷۸	۰/۰۱	۰/۰۰۵
برگ	شاهد	۴/۴	۱/۶	۱/۰۹	۰/۰۱	۰/۰۰۷
	مخلوط آب و پساب	۵/۰۵	۲/۱۵	۲/۱۱	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴
	پساب	۵/۵	۲/۳۴	۲/۴	۰/۰۷	۰/۰۰۹
میانگین در گیاه		۲/۷۱	۱/۲۵	۰/۹۴	۰/۰۰۱۲	۰/۰۰۴۲
استاندارد WHO		۰/۳	۰/۳	۰/۱۵	۰/۱	۰/۲
ضریب انتقال		۰/۱۲	۰/۳۵	۰/۴۷۵	۰/۴۳۵	۰/۱۵

میانگین غلظت فلزات سنگین جذب شده توسط گیاه ریحان برای عناصر آهن، منگنز، کروم، سرب و کادمیوم به ترتیب برابر با ۲/۷۱، ۱/۲۵، ۰/۹۴، ۰/۰۰۱۲ و ۰/۰۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم ماده خشک بدست آمد، که در مقایسه با استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) غلظت همه‌ی اندازه‌گیری شده بجز سرب و کادمیوم بالاتر از حد استاندارد می‌باشد.

محاسبه ضریب انتقال فلزات سنگین نشان داد که در شرایط استفاده از پساب فاضلاب شهری در کشت ریحان به ترتیب ۱۲، ۳۵، ۴۷/۵، ۴۳/۵ و ۱۵ درصد از آهن، منگنز، کروم، سرب و کادمیوم موجود توسط گیاه جذب و به برگ‌های گیاه منتقل می‌گردند.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌ی این بررسی نشان داد که استفاده از پساب فاضلاب شهری بخاطر اینکه محتوی مقادیری از فلزات سنگین هستند باعث افزایش غلظت این عناصر در خاک می‌شوند، که به تبع آن جذب این فلزات توسط گیاهان کاشته شده در خاک نیز افزایش می‌یابد. در این تحقیق بیشترین میزان انتقال برابر با ۴۷/۵>۴۳/۵>۳۵>۱۵>۱۲ به ترتیب برای عناصر کروم، سرب، منگنز، کادمیوم و آهن به دست آمد. بنابراین با توجه به انتقال و تجمع عناصر کروم، سرب و منگنز لازم است در استفاده از پساب فاضلاب شهری در آبیاری سبزیجات احتیاط بیشتری انجام داد. همچنین نتایج تحقیق نشان داد که با توجه به فقیر بودن خاک از نظر برخی عناصر غذایی و مواد آلی کاربرد مخلوط پساب فاضلاب شهری و آب معمولی بواسطه تأمین این عناصر و کم بودن میزان فلزات می‌تواند راهگشا باشد. از طرف دیگر با توجه به ضریب انتقال بالای عناصر سنگین توصیه می‌گردد از کشت ریحان جلوگیری به عمل آید و پیشنهاد می‌شود آزمایش را برای سبزیجات غده‌ای مانند تربچه تکرار نموده و در صورتی که تجمع فلزات سنگین در غده مشاهده نشد، کشت آن انجام گیرد.

منابع

رکنی، ن. ۱۳۷۸. اصول بهداشت مواد غذایی ، چاپ سوم، انتشارات و چاپ دانشگاه تهران ، ۱۵۴-۱ صفحه.

کریمی. ب.، عبدی، چ.، فتحی، ز.، گویلیان، ه.، ۱۳۹۵. تأثیر کاربرد فاضلاب تصفیه‌شده شهری بر میزان و الگوی تجمع برخی از فلزات سنگین در نیمرخ خاک زیر کشت ذرت و گوجه فرنگی. نشریه پژوهش آب در کشاورزی / ب / جلد ۳۰ / شماره ۱.

نبی‌زاده، ر.، بسیم، ی.، ۱۳۷۵. تهیه رهنمودهای شیمیایی مرتبط با سلامتی انسان در خصوص آبیاری با فاضلاب. تصفیه شده، مجله آب و فاضلاب، شماره ۲۰.

APHA, AWWA, WEF, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th ed. American Public Health Association, Washington DC.

Estefan, G., Sommer, R. and John Ryan. 2013. Methods of Soil, Plant, and Water Analysis: A manual for the West Asia and North Africa region. Third Edition. 244 pp.

Gupta, S., Satpati, S., Nayek, S., and Garai, D. 2010. Effect of wastewater irrigation on vegetables in relation to bioaccumulation of heavy metals and biochemical changes. Environmental Monitoring and Assessment. 165(1-4): 169-77.

WHO. 2010. Evaluation of Certain Food Additives: Seventy-first Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva: World Health Organization.

WHO, 2006. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and grey water wastewater use in agriculture.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The Effect of Irrigation of Sewage Wastewater on the Recovery and Transfer of Some Heavy Metals by Ocimum Basilicum

Zendeh Boudi[1], H., Panahpour*[2], E., Jalilzade Yengejeh, R.[3]

[1] M. Sc. Student, Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
[2] Associate Prof., Department Soil Science, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
[3] Assistant Prof., Department of Environmental Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Abstract

There is One of the worries in the world today is the pollution of agricultural products with heavy metals. In this research, the effect of Irrigation of Bushehr urban wastewater on the adsorption and transfer of heavy metals by Ocimum Basilicum vegetable was studied. This study was descriptive-analyticThe experime .nt was conducted in a completely randomized block design with three irrigation treatments, Normal irrigation water was used as control, mixed waste water and ordinary water by 50%, and municipal wastewater with 3 replications. At the end of the growth season, the root, stem and leaf branches of the plant were dissected, dried and powdered, and after extraction with royal jelly, heavy metal concentrations were read by the Varian graphite atomic absorption device. The results showed that the leaves had higher concentrations of metals than roots and stems, which indicates the absorption and transfer of metals to the plant's air organs. So that in irrigation with wastewater, concentration of iron, manganese, chromium, lead and cadmium was 6.45, 2.89, 2.76, 0.99 and 0.01 mg / kg, respectively. Therefore, it is necessary to use the precautions in the use of municipal wastewater to irrigate this product.

Keywords: Transfer Coefficient, Vegetables, Pollution, Cd, Cr, Pb

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی غلظت نیترات در اندام‌های مختلف محصولات میوه و سبزی تولیدی اصفهان

حمید رضا رحمانی[۱*]، علی اصغر شهابی[۱] و حسین شریفی[۲]

[۱] عضو هیات علمی بخش تحقیقات خاک و آب مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی اصفهان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران.

[۲] کارشناس ارشد بخش تحقیقات خاک و آب مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی اصفهان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، اصفهان، ایران.

چکیده

پژوهش حاضر با هدف تعیین غلظت نیترات در قسمت‌های خوراکی سبزی‌های مختلف و معرفی گیاهانی که دارای بیشترین قدرت جذب نیترات هستند، اجرا شد. برای انجام این تحقیق نمونه‌هایی از گونه‌های سبزی‌های برگی، سبزی‌های غده‌ای و سبزی‌های میوه‌ای از مزارع شهرهای مختلف استان اصفهان جمع‌آوری و سپس غلظت نیترات در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. میانگین غلظت نیترات در کل سبزی‌های برگی برابر ۱۷۹۰ میلی‌گرم نیترات در هر کیلوگرم وزن تر بود که بیشترین و کمترین مقدار نیترات به ترتیب مربوط به تره و شنبلیله بود. میانگین غلظت نیترات در کل سبزی‌های میوه‌ای ۲۴۰ میلی‌گرم نیترات در هر کیلوگرم وزن تر بود که بیشترین و کمترین غلظت مربوط به پوست خیار و گوجه‌فرنگی بود. میانگین غلظت نیترات در کل سبزی‌های غده‌ای ۵۱۵ میلی‌گرم نیترات در هر کیلوگرم وزن تر بود که بیشترین و کمترین غلظت مربوط به چغندر و سیب‌زمینی بود. وضعیت نیترات در سبزی‌های برگی نسبت به سبزی‌های میوه‌ای و غده‌ای بالاتر بود. همچنین بیشینه غلظت نیترات در سبزی‌های برگی تره، ریحان و شاهی بیشتر از حد مجاز بود.

کلمات کلیدی: اصفهان، سبزیجات برگی، سبزیجات غده‌ای و میوه‌ای، نیترات

مقدمه

نیتروژن پرمصرف‌ترین عنصر مورد نیاز گیاه است. استفاده بی‌رویه از کودهای نیتروژنه ممکن است باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی و جذب زیاد نیترات به وسیله گیاه شود. مصرف این آب‌ها و گیاهان باعث ورود مقادیر زیاد نیترات به بدن شده و مسبب بروز بیماری‌های متعددی در انسان می‌شود. نیترات در رنج گسترده‌ای از مواد غذایی وجود دارد. این ترکیب به صورت طبیعی در گیاهان سبز یافت می‌شود؛ اما مقدار آن می‌تواند به علت افزودن کودهای شیمیایی، تا حد زیادی بالا برود. بعضی از گیاهان مانند اسفناج بزرگترین پاسخ به کودهای نیتروژنی داشته و می‌توانند مقادیر زیادی نیترات را به علت فاکتورهایی مانند روش کشت و زمان برداشت در خود تجمع نمایند (Merusi et al., 2010). میزان نیترات در رژیم غذایی از یک منطقه تا منطقه دیگر به شدت متفاوت بوده و این موضوع تابع عواملی مانند تکرر کشت، وضعیت آب و هوایی،کیفیت خاک، فرآیندهای تولید مواد غذایی، نوع و مقدار کود شیمیایی مصرفی و وضعیت قوانین آن منطقه است (Hsu and Lee, 2009).

بر اساس مطالعات کلینیکی و اپیدمیولوژیکی بالا بودن نیترات در رژیم غذایی عامل سرطان معده شناخته شده است (Joossens, 1996). نیترات می‌تواند در حفره دهانی و معده به فرم نیتریت احیاء شود. این ترکیب در معده با آمین‌ها وآمیدها واکنش داده و ایجاد گروه‌های سرطان‌زایی را می‌دهد که نیتروزآمین نامیده می‌شود. تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که سبزیجات تازه بخصوص سبزیجات برگ‌دار و صیفی‌جات منابع عمده دریافت و تجمع نیترات در رژیم غذایی هستند (Muramoto, 1999). مقدار مجاز دریافت روزانه نیترات (ADI[1]) از طریق مواد غذایی و آب توسط سازمان جهانی بهداشت و کمیته علمی اتحادیه اروپا بین ۳/۷-۰ میلی‌گرم به ازای وزن هر کیلوگرم وزن بدن در روز اعلام شده است (Hashemimajd and athiachachiloi., 2008)؛ با این وجود یک فرد ۷۰ کیلوگرمی نباید بیشتر از ۲۵۵ میلی‌گرم نیترات مصرف نماید. بنابراین باید غلظت نیترات را مخصوصاً برای افرادی که در رژیم غذایی آن‌ها سبزیجات زیاد مصرف می‌شود به حداقل مقدار ممکن کاهش داد.

با توجه به خطرات وجود نیترات در مواد غذایی بر سلامت و نظر به این که در استان اصفهان سبزی‌ها و صیفی‌جات زیادی کشت می‌شوند که در مراحل مختلف کاشت و داشت از کودهای تجاری برای باروری استفاده می‌کنند و عدم اطلاع کافی در خصوص میزان نیتریت در سبزیجات و صیفی جات کشت شده در شهرستان اصفهان، این مطالعه با هدف تعیین میزان وجود نیترات در بعضی صیفی‌جات و سبزیجات کشت شده صورت گرفته است.

* ایمیل نویسنده مسئول: rahmani.hrhr@gmail.com

[1] Acceptable Daily Intake

مواد و روش‌ها

در این تحقیق سبزیجات پرمصرف و مهم استان اصفهان از نظر تجمع غلظت نیترات در بافت‌های مختلف و اندازه‌های متفاوت محصول مورد بررسی (در اندام‌های مختلف آن‌ها) قرار گرفت. این نمونه‌ها بسته به میزان در دسترس بودن، مطابق جدول ۱ از مناطق اصفهان، درچه، فلاورجان، تیران، دستگرد، دهاقان و اطراف آن‌ها و از گلخانه ها و مزارع مختلف برداشت شدند.

جدول ۱- سبزی‌های مورد مطالعه در شهرستان اصفهان

نوع سبزی	اندام های مورد بررسی	مناطق نمونه‌گیری
گوجه فرنگی	ریز و درشت	دستگرد ،تیران و دهاقان
خیار	ریز، درشت، با پوست و بدون پوست	فلاورجان، دستگرد، قلعه سرخ، چهاربرج، تیران، خیرآباد و دهاقان
پیاز	ریز و درشت، لایه های اول و دوم و زیرین	فلاورجان
پیازچه	غده و برگ	درچه و دستگرد
تربچه و هویج	غده	درچه، اصفهان، دستگرد و فلاورجان
سیب زمینی	ریز و درشت	فلاورجان و دستگرد
بادمجان	ریز و درشت	فلاورجان، دستگرد، تیران و دهاقان
فلفل	ریز و درشت	فلاورجان، دستگرد، تیران و دهاقان
چغندر	برگ و دمبرگ	تیران و دستگرد
سبزیجات برگی	برگ	فلاورجان، دستگرد، قلعه سرخ، چهاربرج،تیران

زمان برداشت کلیه نمونه‌ها قبل از ظهر بود. نمونه‌ها بعد از برداشت با نگهداری در محفظه سربسته یونولیت با حفظ دمای مناسب به آزمایشگاه منتقل گردیدند. سپس نمونه‌ها شسته شده، آنگاه هوا خشک و سپس در آون در دمای ۷۵ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و آسیاب گردیدند. برای اندازه‌گیری غلظت نیترات، از دستورالعمل ارائه شده توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران (شماره۴۱۰۶) استفاده شد (Jones, 1991).

نتایج و بحث

براساس نتایج به‌دست آمده، غلظت بیشینه نیترات در نمونه‌های برگ چغندر، ریحان، شاهی، اسفناج و تره از حد مجاز فراتر و میانگین تجمع نیترات در گشنیز، شوید، جعفری، نعناع، ترخون، کاهو و شنبلیله برداشت شده از مناطق مورد مطالعه از حد مجاز پایین‌تر بود. در مجموع غلظت بیشینه نیترات در سبزی‌های برگی شامل نعناع، شاهی، شوید، جعفری، گشنیز، ریحان، ترخون، کاهو، اسفناج، شنبلیله، چغندر و تره (۱۲ سبزی) نشان داد در بین کلیه سبزی‌های برگی، چغندر بیشترین و شنبلیله کمترین غلظت نیترات را دارا بوده است (جدول ۲).

جدول ۲. تجمع نیترات در سبزی‌های برگی (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر)

نوع سبزی	تعداد نمونه	کمینه غلظت	بیشینه غلظت	میانگین غلظت	حدمجاز
ریحان	۹	۲۱۲/۵	۳۴۸۸	۲۳۱۴	۳۰۰۰
گشنیز	۶	۲۱۷۰	۲۳۶۰	۲۲۶۵	۳۰۰۰
تره	۷	۶۰۰	۳۹۴۰	۱۶۴۳	۳۰۰۰
شنبلیله	۶	۱۸۵	۲۶۵	۲۱۵	۳۰۰۰
جعفری	۷	۴۵۰	۲۴۲۰	۱۰۲۴	۳۰۰۰
ترخون	۶	۴۸۰	۸۶۰	۵۷۰	۳۰۰۰
شاهی	۶	۱۱۶۰	۳۳۰۰	۲۱۷۰	۳۰۰۰
کاهو	۶	۸۴۰	۱۲۳۵	۹۲۲	۳۰۰۰
شوید	۶	۱۰۱۴	۲۳۵۹	۱۴۷۰	۳۰۰۰
نعناع	۶	۱۰۵	۶۴۵	۳۷۵	۳۰۰۰
اسفناج	۶	۲۱۵۰	۳۱۵۰	۲۳۵۰	۳۰۰۰
چغندر	۶	۲۹۳	۳۷۱۱	۲۴۵۵	۳۰۰۰

نتایج مربوط به میزان نیترات در قسمت میوه گیاه در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. تجمع نیترات در سبزی‌های میوه‌ای (میلی‌گرم در کیلوگرم)

نوع سبزی	تعداد نمونه	کمینه غلظت	بیشینه غلظت	میانگین غلظت	انحراف معیار	حد مجاز
خیار بدون پوست	۲۹	۱۷	۲۲۹	۶۸	۵۶	۱۵۰
خیار با پوست	۱۸	۳۰۶	۲۱۶۱	۱۵۰۲	۵۹۸	۱۵۰
فلفل درشت	۹	۹	۱۸۸	۷۴	۵۰	۵۰۰
فلفل ریز	۸	۱۹	۱۹۷	۱۱۹	۵۱	۵۰۰
بادمجان درشت	۶	۱۳	۴۸۳	۱۵۹	۱۹۰	۴۰۰
بادمجان ریز	۶	۲۴	۳۹۵	۱۷۷	۱۲۲	۴۰۰
گوجه زیتونی	۶	۱۵	۶۳	۳۳	۱۹	۳۰۰
گوجه درشت	۶	۴	۵۱	۲۹	۱۷	۳۰۰
گوجه ریز	۶	۵	۵۴	۳۲	۲۰	۳۰۰

همان طور که مشخص است متوسط غلظت نیترات در بادمجان ریز نسبت به بادمجان درشت بالاتر بوده است. با توجه به نتایج، میانگین غلظت نیترات در نمونه‌های بادمجان، گوجه فرنگی و فلفل کلیه مناطق از حد مجاز پایین‌تر بود. غلظت نیترات خیار در مناطق فلاورجان، قلعه سرخ و خیرآباد بالاتر از مقدار حد مجاز بود. همچنین غلظت نیترات در پوست خیار بالاتر از گوشت خیار بود. در مجموع در خیارهای مورد بررسی غلظت نیترات از حد مجاز فراتر بوده و باید در مصرف روزانه این سبزی احتیاط لازم صورت گیرد. همچنین غلظت متوسط نیترات در سبزی‌های میوه‌ای شامل گوجه فرنگی معمولی، بادمجان، خیار، فلفل و گوجه فرنگی زیتونی (۴ سبزی)، نشان داد در بین کلیه سبزی‌های میوه ای مورد بررسی، خیار بیشترین و گوجه فرنگی کمترین غلظت نیترات را دارا بوده است.

در مورد قسمت غده گیاهان مورد مطالعه، طبق جدول ۴ متوسط غلظت نیترات در پیاز، بیشترین متوسط غلظت نیترات در لایه اول و کمترین غلظت نیترات در لایه سوم به بعد قرار داشت. همچنین متوسط غلظت نیترات در سیب‌زمینی ریز نسبت به سیب‌زمینی درشت در مناطق مورد بررسی کمتر بود. اما در منطقه فلاورجان برخلاف منطقه دستگرد غلظت نیترات در سیب‌زمینی ریز بیشتر بود. در ضمن سیب‌زمینی درشت دستگرد نسبت به سیب زمینی درشت فلاورجان نیترات بیشتری داشت. اما در مورد سیب‌زمینی ریز وضعیت بر عکس سیب زمینی درشت بود. با توجه به غلظت بیشینه نیترات در سیب زمینی‌های اندازه‌گیری شده، لازم است در مصرف روزانه سیب‌زمینی بویژه برای کودکان احتیاط لازم صورت گیرد. میانگین غلظت نیترات در تربچه برداشت شده از مناطق مورد مطالعه از حد بحرانی بالاتر بود اما غلظت نیترات هویج و پیازچه برداشت شده از مناطق مورد مطالعه از حد مجاز پایین تر بود.

جدول ۴. تجمع نیترات در سبزی‌های غده‌ای(میلی گرم در کیلوگرم)

نوع سبزی	تعداد نمونه	کمینه غلظت	میانگین غلظت	بیشینه غلظت	انحراف معیار	حد مجاز
سیب‌زمینی درشت	۱۰	۸۹	۱۴۵	۳۴۲	۷۹	۲۵۰
سیب‌زمینی ریز	۱۰	۶۵	۱۴۲	۳۰۵	۷۷	۲۵۰
هویج	۶	۸۶	۱۳۷	۱۸۹	۷۳	۹۰۰
پیاز لایه۱	۶	۱۴	۳۹	۶۴	۳۵	۱۰۰۰
پیاز لایه۲	۶	۱۱	۳۶	۶۲	۳۶	۱۰۰۰
پیاز لایه۳	۶	۴	۲۴	۴۳	۲۸	۱۰۰۰
پیاز ریز	۶	۷۰	۸۲	۹۴	۱۷	۱۰۰۰
پیاز درشت	۶	۲۷	۳۳	۴۰	۹	۱۰۰۰
تربچه	۶	۱۶۰۰	۲۱۰۰	۲۷۰۰	۵۵۷	۵۰۰
پیازچه	۶	۱۴۰	۱۹۶	۳۵۶	۹۲	۵۰۰

در مجموع سبزی‌های برگی بیشترین و سبزی‌های میوه‌ای کمترین غلظت نیترات را دارا بوده‌اند. همچنین سبزی‌های غده‌ای دارای غلظت نیترات بیشتر نسبت به سبزی‌های میوه‌ای و همچنین غلظت نیترات کمتر نسبت به سبزی‌های برگی بوده‌اند.

غلظت نیترات در سبزی‌های غده‌ای مورد بررسی شامل پیاز، پیازچه(غده)، سیب¬زمینی، هویج و تربچه (۵ سبزی)، نشان داد تربچه بیشترین و پیاز کمترین غلظت نیترات را دارا بوده است. نتایج تحقیق رحمانی (۱۳۸۵) به منظور بررسی غلظت نیترات در اراضی کشاورزی سبزی‌کاری منطقه براآن اصفهان نیز نشان داد که غلظت نیترات در سبزی‌های برگی بیشتر از سبزی‌های غده‌ای است. همچنین در بین سبزی‌های برگی شوید بیشترین غلظت نیترات را دارا بود. در مجموع میانگین غلظت نیترات در سبزی‌های برگی مورد مطالعه برابر ۱۱۵۶ تازه بود، این مقدار برای سبزی‌های غده‌ای برابر ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن بود.

در یک بررسی در استرالیا مشخص شد که میزان نیترات در سیزیجات برگ‌دار(مانند اسفناج انگلیسی، کلم چینی، کاهو و غیره) بیش از ۵۰۰ mg/kg می باشد (Hsu et al.,2009). بررسی ایاز و همکاران در ترکیه نشان داد که بیشترین میزان نیترات مربوط به سبزیجات برگ‌دار به ویژه جعفری (۱۵۱۳/۳۶ mg/kg) و اسفناج (۱۴۵۶/۰۴ mg/kg) بوده است (Ayaz et al., 2007).

گستردگی محدوده غلظت نیترات در سبزی‌ها، ناشی از عواملی مانند، نوع، گونه، سن گیاه، میزان نیترات خاک، pH خاک، تنش رطوبتی، نوع کود، دفعات و میزان کوددهی، نحوهٔ کشت، زمان برداشت محصول (صبح یا عصر)، شرایط آب و هوایی (از جمله درجه حرارت و شدت نور) می‌باشد. در تحقیقات مشابه انجام شده توسط سایر محققان نیز این وسعت محدوده میزان نیترات گزارش شده است (Peksa, 2006).

نتیجه‌گیری

غلظت نیترات در سبزیجات برگی بیش از سبزیجات غده‌ای و میوه‌ای بوده و غلظت نیترات در سبزیجات غده‌ای بیش از میوه‌ای است. در حال حاضر ورود نیترات به زنجیره غذایی از طریق سبزیجات بویژه سبزیجات برگی نگران کننده است. تجمع نیترات در سبزیجات میوه‌ای مانند خیار بیشتر در سطح (پوست خیار) و در سبزیجات غده‌ای مانند پیاز در لایه های رویی است این مورد در سبزیجات برگی در برگ‌های مسن بیشتر است. همچنین تجمع نیترات به ریزی و درشتی سبزی نیست بلکه به گونه و واریته محصول، شرایط نور، میزان کود مصرفی نیتروژنه، فصل از سال و مدیریت زراعی مزرعه بستگی دارد.

منابع

رحمانی, ح.ر., ۱۳۸۵، بررسی وضعیت نیترات در خاک، آب و گیاه اراضی سبزیکاری منطقه براآن اصفهان. مجله علوم محیطی،: صفحات ۲۴ تا ۳۴.

Ayaz, A., A. Topcu, and M. Yurttagu. 2007. Survey of nitrate and nitrite levels of fresh vegetables in Turkey. J. Food Technol, 5(2): 177-179.

HashemiMajd, K. and B. Fathiachachiloi. 2008. Estimation of nitrate dietary intake to food of Ardabil citizens. Agricultural Sci, 95(1): 91-99.

Hsu, J., J. Arcot ,and N.A. Lee. 2009. Nitrate and nitrite quantification from cured meat and vegetables and their estimated dietary intake in Australians. Food Chemistry, 115(1): 334-339.

Jones Jr, J.B. 2001. Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis. 2001 .CRC press.

Joossens, J.V. 1996. Dietary salt, nitrate and stomach cancer mortality in 24 countries. International journal of epidemiology, 25(3): 494-504.

Merusi, C. 2010. Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH-dependent electroosmotic flow reversal. Food chemistry, 120(2): 615-620.

Muramoto, J. 1999. Comparison of nitrate content in leafy vegetables from organic and conventional farms in California. Center for Agroecology and Sustainable Food Systems, University of California, Santa Cruz.

Pęksa, A. 2006. Changes of glycoalkaloids and nitrate contents in potatoes during chip processing. Food Chemistry, 97: (۱) 151-156.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Investigation of nitrate concentration in different organs of fruit and vegetable production in Isfahan

Hamid Reza Rahmani * [1], Ali Asghar Shahabi[1] and Hossein Sharifi [2]

[1]faculty member of Soil and Water Research Department, Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Promotion Organization, Isfahan, Iran.

[2]MSc in Soil and Water Research Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, Agricultural Research, Education and Promotion Organization, Isfahan, Iran.

Abstract

The purpose of this study was to determine the concentration of nitrate in the edible parts of different vegetables and introduce plants that have the highest nitrate absorption capacity. For this research, samples of leafy vegetables, tuberous and fruit vegetables were collected from fields in different cities of Isfahan province and then nitrate concentration was measured in samples. The average nitrate concentration in total leafy vegetable samples was 1790 mg nitrate per kg of fresh weight and the highest and lowest nitrate content in leafy vegetables were leek and fenugreek, respectively. The average concentration of nitrate in all of the fruit vegetables was 240 mg nitrate per kg of fresh weight, and the highest and lowest concentration of nitrate in fruit vegetables were cucumber skin and tomato, respectively. The average concentration of nitrate in whole tuberous vegetables was 515 mg nitrate per kg, and the highest and lowest concentration nitrate in these vegetables were beet potato respectively. Nitrate status was higher in leafy vegetables than fruit and tuberous vegetables. Also, the maximum concentration of nitrate in leafy vegetables was in leek, basil and royal greens that was higher than the permit limit.

Keywords: nitrate, leafy vegetables, tuberous and fruit vegetables, Isfahan.

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

قابلیت روش طیف‌سنجی بازتاب مرئی-مادون قرمز نزدیک در برآورد فلزات سنگین خاک

گلایه یوسفی[۱*]، مهدی همایی[۲]، علی اکبر نوروزی[۳]

[۱] دانش‌آموخته گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

[۲] استاد گروه آبیاری و زهکشی دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

[۳] دانشیار پژوهشکده حفاظت خاک و آبخیزداری

چکیده

پایش مداوم آلودگی خاک به فلزات سنگین جهت پایداری اکوسیستم و حفظ محیط زیست امری ضروری است. روش‌های سنتی تعیین غلظت این آلاینده‌ها در خاک نیازمند صرف وقت و هزینه زیاد می‌باشد. طیف‌سنجی در منطقه مرئی-مادون قرمز نزدیک و کوتاه به عنوان روشی جدید، سریع، غیرمخرب و مقرون به صرفه بوده که با بررسی ویژگی‌های طیفی اجزای خاک می‌تواند غلظت فلزات سنگین را در خاک تخمین بزند. هدف از این مطالعه، ارزیابی روش طیف‌سنجی در برآورد غلظت عناصر مس و نیکل در خاک می‌باشد. بدین منظور تعداد ۳۲۵ نمونه خاک جمع‌آوری و منحنی‌های بازتاب طیفی آنها در دامنه ۲۵۰۰-۳۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نتایج تست همبستگی پیرسون نشان داد مقدار ماده آلی خاک همبستگی متوسطی با غلظت مس ($r=0.496, p<0.01$) دارد. در حالیکه همبستگی نسبتاً بالایی ($r=0.576, p<0.01$) بین رس با غلظت نیکل به دست آمد. مقایسه ضرایب همبستگی دو عنصر مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی نشان داد که عنصر مس همبستگی قوی‌تری با باندهای طیفی نسبت به نیکل در تمام دامنه مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه داراست. برای ارزیابی عملکرد مدل تخمینگر از سه آماره R^2، RMSE و RPD استفاده گردید. نتایج نشان داد مدل PLSR در پیش‌بینی غلظت نیکل نسبت به مس موفق‌تر عمل کرده است.

کلمات کلیدی: طیف‌سنجی، فلزات سنگین، PLSR

مقدمه

خاک به عنوان یک منبع مهم برای بقای گیاهان، حیوانات و انسان بوده و در عین حال دریافت‌کننده بسیاری از ترکیبات زائد و ناخواسته می‌باشد. با پیشرفت و توسعه فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی ، گسترش آلودگی در مناطق مختلف جهان رشد چشمگیری داشته است. معدن کاوی‌ها، استفاده از کودها و سموم شیمیایی و صنایع آهن و فولاد از مهمترین منابع انسانی هستند که منجر به ورود فلزات سنگین به خاک و آب می‌شوند (Hansen و همکاران ۲۰۰۲). بنابراین جمع‌آوری اطلاعات مکانی و ایجاد یک پایگاه داده از وضعیت خاک‌های منطقه از لحاظ غلظت عناصر سنگین به منظور پایش محیط زیست و نیل به توسعه پایدار، لازم و ضروری است.

یک روش معمول برای تعیین غلظت فلزات سنگین در خاک شامل نمونه‌برداری میدانی و آنالیزهای شیمیایی است که به دنبال آن بین نقاط میان‌یابی انجام شده و در نهایت توزیع آلاینده‌ها تعیین می‌شود (Kemper and Sommer, 2002). از آنجا که نمونه‌برداری میدانی و روش‌های آنالیز فیزیکو شیمیایی هزینه‌بر و هم وقت‌گیر هستند، به روش‌های ارزان‌تر و سریع‌تر که قابلیت اندازه‌گیری از منطقه وسیع‌تری را داشته باشند نیاز است. طیف‌سنجی بازتاب یک روش سریع، ارزان، غیرمخرب، دارای حداقل آماده‌سازی نمونه و بدون ضرر برای محیط زیست می‌باشد (Guerrero, 2010). نتایج مطالعات نشان می‌دهد که انعکاس تابش در منطقه مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه در دامنه ۲۵۰۰- ۴۰۰ نانومتر به عنوان ناحیه مفیدی است که برای پیش‌بینی خصوصیات خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد (Ben Dor, 2009).

طیف‌های اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه، حاوی اطلاعات مفیدی جهت بررسی مکانیسم تخمین غلظت فلزات سنگین در خاک بوده و نیز می‌توانند به منظور استخراج خصوصیات طیفی مورد استفاده قرار گیرند(Liu, 2011). برخی از مطالعات در گذشته نشان دادند که اگر چه مواد غیرآلی از قبیل فلزات سنگین در محدوده ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر فاقد خصوصیات طیفی بوده و نمی‌توانند به طور مستقیم شناسایی شوند (Winkelmann, 2005)، اما می‌توان آنها را از طریق پیوندشان با موادی مانند رس، اکسیدهای آهن و مواد آلی شناسایی نمود (Pandit, 2010).

* ایمیل نویسنده مسئول: golayeh.yousefi@gmail.com

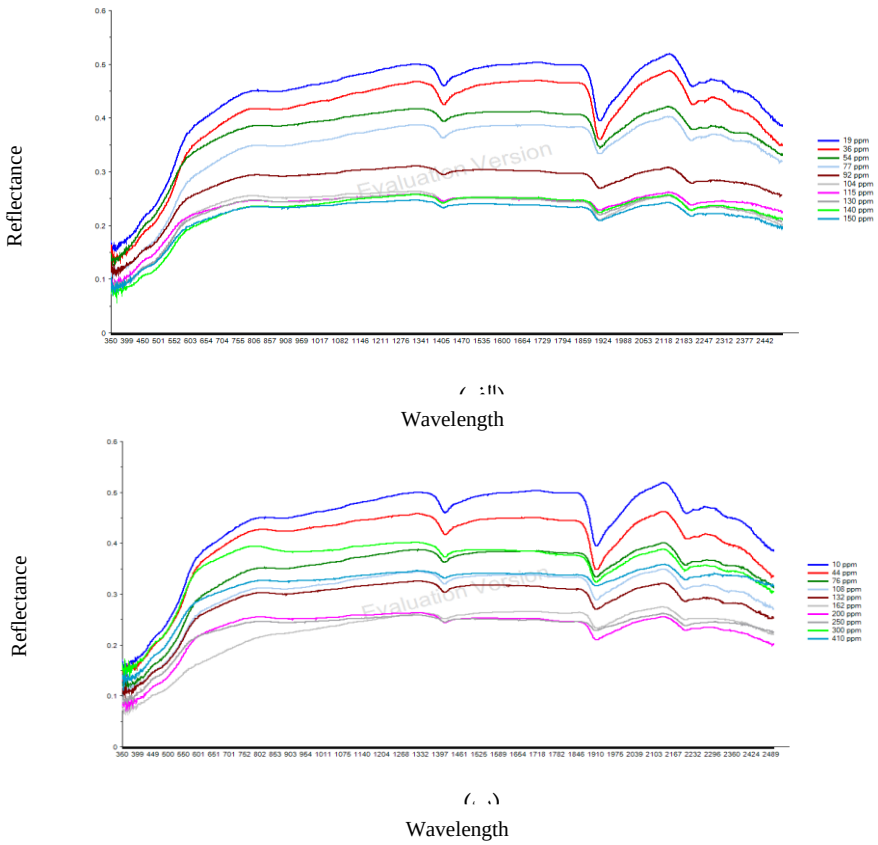
Wang و همکاران (۲۰۱۴) غلظت فلزات Cu، Pb، As و Zn را در خاک‌های کشاورزی با استفاده از طیف‌سنجی در محدوده VNIR پیش‌بینی کردند. این پژوهشگران ترکیب مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی و الگوریتم ژنتیک (GA-PLSR) را با روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی متداول (PLSR) مقایسه کردند. آنها نشان دادند که صحت اعتبارسنجی متقاطع در مدل GA-PLSR بهتر از مدل PLSR بوده و این مدل قابلیت بالاتری در پیش‌بینی غلظت فلزات سنگین در خاک‌ها دارد. روش‌های مرسوم پایش زیست محیطی و شناسایی این آلاینده‌ها در خاک نیاز به جمع‌آوری تعداد زیادی نمونه خاک و به دنبال آن آنالیزهای آزمایشگاهی دارد که دربرگیرنده مراحل پیچیده‌ای است و معمولا تراکم نمونه‌برداری و تنوع تحلیل‌ها بدلیل هزینه‌های بالای آنالیز و زمان‌بر بودن، کمتر از حدکفایت است. بنابراین برای حل این مشکل ملزم به کاربرد فناوری‌های نوین هستیم. جمع‌آوری اطلاعات مکانی خاک در سطح وسیع نیاز به تکنیک‌های جدیدی داردکه بتوانند به صورت ساده، ارزان و در حداقل زمان ممکن اطلاعات چندین خصوصیت خاک را ثبت نماید. هدف از این پژوهش ارزیابی روش طیف‌سنجی بازتاب در برآورد غلظت فلزات سنگین مس و نیکل است، که در اثر فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی در خاک تجمع پیدا کرده‌اند.

مواد و روش‌ها

استان خوزستان واقع در جنوب غربی ایران، به عنوان منطقه آزمایشی مورد مطالعه انتخاب شد (شکل ۱). این استان با وسعت ۶۴۰۵۷ کیلومتر مربع بین ′۵۸ °۲۹ تا ′۵۸°۳۲ عرض شمالی و ′۴۷ °۴۲ تا ′۳۹ °۵۰ طول شرقی واقع شده است. نمونه‌برداری از خاک در ماه‌های اسفند، فروردین و اردیبهشت انجام گرفت. ابتدا موقعیت نقاط نمونه‌برداری به روش تصادفی تعیین شدند سپس، ۳۲۵ نمونه خاک دست‌خورده از عمق ۲۰ – ۰ سانتی‌متر برداشت شد. نمونه‌های خاک پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا هواخشک شده و سپس سنگریزه‌ها و بقایای گیاهی جدا شدند و آنگاه از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند تا برای طیف‌سنجی و آنالیزهای شیمیایی آماده شوند. برای تعیین غلظت مس و نیکل از روش هضم اسیدی استفاده شد (Sposito و همکاران ۱۹۸۲). بازتاب طیفی نمونه‌های خاک در اتاق تاریک توسط دستگاه اسپکترورادیومتر قابل حمل (FieldSpec®3, ASD, FR, USA) اندازه‌گیری شد. هر نمونه در یک پتری دیش به قطر ۱۰ سانتی متر و ارتفاع ۲ سانتی متر ریخته شد و سپس منحنی‌های طیفی آنها با روش‌های استاندارد در دامنه نور مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه اندازه‌گیری شد (Viscarra Rossel, 2008). در ابتدا پس از تأیید صحت بازتاب‌های طیفی اولیه در نرم افزار ViewSpecPro داده‌ها به فرمت ASCIII در آمده و جهت اعمال روش‌های مختلف پیش‌پردازش و استخراج مدل رگرسیونی به نرم افزار Unscrambler 10.4 منتقل شدند. به دلیل وجود نویزهای زیاد باندهای طیفی ۳۹۹-۳۵۰ و ۲۵۰۰-۲۴۵۱ نانومتر از بازتاب‌های طیفی همه نمونه‌ها حذف شدند تا نسبت سیگنال به نویز بهبود یابد. در این مطالعه از مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی برای برآورد غلظت فلزات سنگین استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی‌های بازتاب ۱۰ نمونه خاک با غلظت‌های مختلف نیکل و مس را نشان می‌دهد. با یک نگاه کلی می‌توان متوجه شد که تفاوت معنی‌داری بین بازتاب طیفی خاک‌ها در غلظت‌های کم و زیاد فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه وجود دارد. به طوری که با افزایش غلظت هر کدام از فلزات مذکور بازتاب کلی کاهش می‌یابد و منحنی‌های بازتاب به ویژه در طول موج‌های بلندتر صاف‌تر شده و تسطیح می‌شوند. علاوه بر این همگام با افزایش غلظت فلزات سنگین برخی خصوصیات جذبی نیز تغییر کرده به گونه‌ای که خصوصیات جذبی بین ۶۰۰ تا ۱۴۰۰ نانومتر پهن شده و عمق نواحی جذب در ۱۴۰۰، ۱۹۰۰ و ۲۲۰۰ نانومتر به شدت کاهش یافته است. این نتایج با نتایج بدست آمده توسط Kemper and Sommer (۲۰۰۲) منطبق است.



شکل ۱. منحنی‌های بازتاب طیفی ۱۰ نمونه خاک با غلظت‌های مختلف نیکل (الف) و مس (ب)

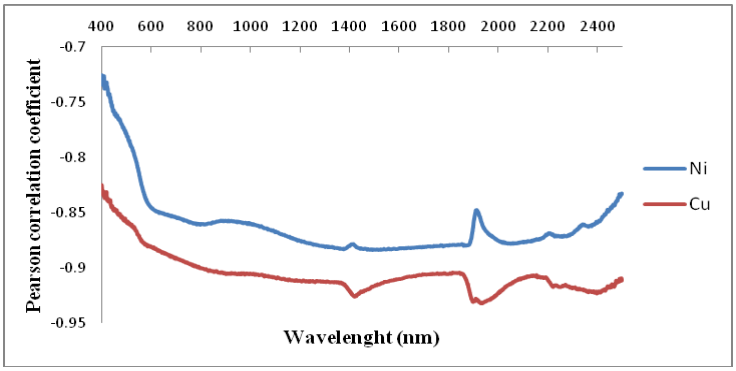
جدول ۱ ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات سنگین و سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده در خاک را نشان می‌دهد. نتایج تست همبستگی نشان داد که مقدار ماده آلی خاک همبستگی مثبت کم تا متوسطی با غلظت نیکل ($r=0.284, p<0.05$) و مس ($r=0.496, p<0.01$) دارد. این نتایج شبیه به نتایج به‌دست آمده از مطالعه Kooistra (2001) می‌باشد. آنها نیز همبستگی مثبت و معنی‌داری را بین غلظت Zn و Cd با ماده آلی خاک یافتند. همچنین همبستگی بین مقدار رس و غلظت مس و نیکل مثبت و معنی‌دار شد. همانطور که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی نسبتاً بالایی ($r=0.576, p<0.01$) بین رس و نیکل به‌دست آمد. مواد آلی و رس‌ها از اجزای مهم فعال طیفی در خاک هستند که هر دو آنها می‌توانند فلزات سنگین را جذب کنند. نهایتاً با ملاحظه مطالعات پیشین مبنی بر مکانیسم شناسایی فلزات سنگین در خاک بر مبنای پیوند آنها با اجزای فعال طیفی و بر اساس نتایج آنالیز همبستگی، می‌توان نتیجه گرفت که همبستگی مس با ماده آلی و همبستگی نیکل با رس در خاک به ترتیب مکانیسم‌های اصلی شناسایی مس و نیکل می‌باشند.

جدول ۱. ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات سنگین و مقدار رس و ماده آلی خاک

ویژگی خاک	Ni	Cu	O.M	Clay
Ni	۱	–	–	–
Cu	۰/۴۴۳*	۱	–	–
O.M	۰/۲۸۴*	۰/۴۹۶**	۱	–
Clay	۰/۵۷۶**	۰/۴۲۳*	۰/۴۲۴**	۱

** همبستگی در سطح معنی‌داری ۱ درصد؛ * همبستگی در سطح معنی‌داری ۵ درصد

در شکل ۲ ضریب همبستگی پیرسون بین مقادیر بازتاب طیفی خاک در هر طول موج از دامنه ۲۴۵۰-۴۰۰ نانومتر با مقادیر غلظت هر کدام از فلزات مس و نیکل نشان داده شده است. الگوی همبستگی غلظت مس و نیکل در طول موج‌های مختلف شبیه به هم بود. همانطور که مشاهده می‌شود همبستگی بالا، منفی و معنی‌داری بین سطوح مختلف مس و نیکل در تمام دامنه VNIR وجود دارد. مقایسه ضرایب همبستگی دو عنصر مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی نشان می‌دهد که عنصر مس همبستگی قوی‌تری با باندهای طیفی نسبت به نیکل در تمام گستره مرئی، مادون قرمز نزدیک و کوتاه داراست. بالاترین ضریب همبستگی منفی برای نیکل (۰/۸۸-) در ۱۳۹۳ نانومتر (نزدیک به باند جذبی آب) واقع در NIR به‌دست آمد. همچنین سطوح مختلف غلظت مس بیشترین همبستگی را با بازتاب طیفی به ازای طول موج‌های ۱۹۵۵-۱۸۹۸ نانومتر نشان دادند. حداکثر همبستگی معنی‌دار غلظت مس با بازتاب طیفی در طول موج ۱۹۲۵ نانومتر (نزدیک به باند جذبی آب) و برابر با ۰/۹۳- به‌دست آمد. همانطور که دیده می‌شود بیشترین همبستگی معنی‌دار بین غلظت هر کدام از فلزات مس و نیکل با بازتاب‌های طیفی به ترتیب در طول موج‌های ۱۹۲۵ و ۱۳۹۳ نانومتر هستند که در حقیقت طول موج‌های نزدیک به مشخصه‌های جذبی آب می‌باشند.



شکل ۲. ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت فلزات مس و نیکل با مقادیر بازتاب طیفی خاک در طول موج‌های مختلف

ساخت و ارزیابی مدل

جدول ۳ مقادیر R^2 و RMSE و RPD حاصل از مدل‌سازی توسط رگرسیون حداقل مربعات جزئی را برای غلظت دو فلز مس و نیکل در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. مقدار ضرایب تبیین برای مس و نیکل به ترتیب ۰/۸۲ و ۰/۹۰ و مقادیر ریشه حداقل مربعات خطا نیز به ترتیب۰/۴۶٪ و ۰/۱۲٪ می‌باشد. علاوه بر دو آماره فوق، دقت مدل تخمینگر توسط شاخص RPD نیز که اصولاً در مطالعات طیف‌سنجی استفاده می‌شود، مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نظر محققین مقادیر RPD کمتر از ۱/۴ نشان‌دهنده تخمین ضعیف، مقادیر بین ۲-۱/۴ پیش‌بینی قابل قبول و بیشتر از ۲ بیانگر توانایی بالای مدل تخمینگر می‌باشد (Chang و همکاران ۲۰۰۱). در مطالعه حاضر مقدار RPD مدل پیش‌بینی کننده PLSR برای دو عنصر مس و نیکل به ترتیب ۲/۰۴ و ۲/۸۰ محاسبه شد. مقایسه سه آماره R^2، RMSE و RPD نشان می‌دهد که مدل PLSR در پیش‌بینی غلظت نیکل نسبت به مس موفق‌تر عمل کرده است.

جدول۳. مقادیر R^2 و RMSE و RPD حاصل از مدل PLSR برای دو عنصر Cu و Ni

عنصر آلاینده	R^2	RMSE	RPD
Cu	۰/۰۰۴۶۷	۰/۸۲۵	۲/۰۴
Ni	۰/۰۰۱۲۳	۰/۹۰۵	۲/۸۰

نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان‌سنجی استفاده از طیف‌های آزمایشگاهی در دامنه مرئی، مادون قرمز نزدیک و مادون قرمز میانی در برآورد غلظت مس و نیکل در خاک‌های منطقه خوزستان که دارای کاربری‌های مختلف صنعتی، کشاورزی، نفتی و ... بودند، مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی میزان ارتباط بین مقادیر بازتاب طیفی با سطوح مختلف فلزات از ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که روش طیف‌سنجی بازتاب در دامنه VNIR دارای پتانسیل بالایی در پیش‌بینی و تخمین غلظت فلزات سنگین در خاک می‌باشد. همچنین می‌توان از این روش به همراه اطلاعات حاصل از عکس‌های هوایی برای پهنه‌بندی مقادیر مس و نیکل استفاده کرده و اقدام به ایجاد نقشه آلودگی منطقه نمود.

منابع

Hansen, E., Lassen, C., Stuer-Lauridsen, F., Kjølholt, J. 2002. Heavy Metals in Waste.

Kemper, T., Sommer, S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. Environmental Science and Technology. 36 (12): 2742-2747.

Guerrero, C., Zornoza, R., Gomez, I., Mataix-Beneyto, J. 2010. Spiking of NIR regionalmodels using samples from targe sites: effect of model size on prediction accuracy. Geoderma, 158: 66-77.

Ben-Dor, E., Chabrillat, S., Demattê, J., Taylor, G., Hill, J., Whiting, M., Sommer, S. 2009. Using imaging spectroscopy to study soil properties. Remote Sensing of Environment, 113: S38-S55.

Winkelmann, K.H. 2005. On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil. Unpublished PhD Thesis. Brandenburg University of Technology.

Pandit, C.M., Filippelli, G.M. Li, L. 2010. Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression. International Journal of Remote Sensing. 31(15): 4111-4123.

Wang, J., Cui, L., Gao, W. Shi, T., Chen, Y., Gao. Y. 2014. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. Geoderma. 216: 1-9.

Sposito, G., Lund, L.J., Chang. A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fields soil amended with sewage sludge. 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal. 46: 260-264.

Viscarra Rossel, R.A. 2008. ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 90: 72-83.

Kooistra, L., Wehrens, R., Leuven, R.S.E.W., Buydens, L.M.C. 2001. Possibilities of visiblenear- infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. Analytica Chimica Acta. 446 (1-2): 97-105.

Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy-principal components regression analyses of soil properties. Soil Science Society of America Journal. 65: 480-490.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The capability of visible and near-infrared reflectance spectroscopy to estimate soil heavy metals concentration

Yousefi[*1], G., Homaee[2], M., Noroozi, A.A.[3]

[1] Former Ph.D Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Iran
[2] Professor., Department of Irrigation and Drainage, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Iran
[3] Associate Prof., Soil Conservation and Watershed Management Research Institute, Tehran, Iran

Abstract

Ongoing monitoring of soil contamination by heavy metals is critical for ecosystem stability and environment protection and food security. The conventional methods of determining of these soil contaminants are time-consuming and costly. Spectroscopy in the VNIR-SWIR region is a new, rapid, non-destructive, noninvasive and cost-effective method for assessment of soil heavy metals concentration by studying the spectral properties of soil constituents. The aim of this study is to assessment of spectroscopy method in estimation of Cu and Ni soil. For this purpose, 325 soil samples were collected and their spectral reflectance curves were evaluated at a range of 350-2500 nm. The results of Pearson correlation test showed that the percentage of OM had a moderate correlation with Cu concentration ($r = 0.496$, $p < 0.01$). While a relatively high correlation ($r = 0.576$, $p < 0.01$) between clay and Ni concentration was obtained. Comparison of correlation coefficients of Cu and Ni elements and spectral reflectance values indicated that Cu had a stronger correlation with spectral bands compared to Ni across the entire visible and near-infrared ranges. Three R^2, RMSE and RPD statistics were used to evaluate the performance of predictive model. The results showed that the PLSR model was more successful in predicting Ni concentrations than Cu.

Keywords: spectroscopy, heavy metals, PLSR

[*] Corresponding author, Email: golayeh.yousefi@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی دو روش استخراج (پیمانه‌ای و ستونی) برای حذف فلزات سنگین از خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA

امیرحسین دانش‌فر[1*]، شاهین اوستان[2]، عادل ریحانی‌تبار[3]، زینب احمدیان[1]

[1] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[2] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

[3] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

چکیده

شستشوی خاک با عوامل متحرک‌کننده یکی از تکنیک‌های درجا برای آلودگی‌زدایی خاک است که در آزمایشگاه به دو صورت پیمانه‌ای و ستونی قابل اجرا می‌باشد. در تحقیق حاضرکارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در سه خاک آلوده اطراف کارخانه سرب و روی زنجان با EDTA به دو روش استخراج پیمانه‌ای (۰/۱ مول EDTA به ازای یک کیلوگرم خاک) و ستونی (پیوسته و پالسی) به‌دست آمد. نتایج نشان داد روی، سرب و سپس کادمیم به ترتیب بیشترین آلودگی را در هر سه خاک داشتند. کارایی حذف روی در روش استخراج ستونی پیوسته بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای (۲۶ درصد) بود. روش ستونی پیوسته در مقایسه با روش پیمانه‌ای به نفع استخراج روی بوده و تأثیری بر استخراج سرب نداشت. در مورد کادمیم نتایج متفاوت بود. علاوه بر این در روش استخراج ستونی پالسی کارایی حذف روی و سرب به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، استخراج پیمانه‌ای، استخراج ستونی، کارایی حذف.

مقدمه

شستشوی خاک با عوامل متحرک‌کننده مانند EDTA یکی از تکنیک‌های درجا برای آلودگی‌زدایی خاک است. استخراج فلزات سنگین خاک به دو روش آزمایشگاهی پیمانه‌ای و ستونی[1] امکان‌پذیر است. هر یک از استخراج‌های پیمانه‌ای و ستونی دارای یک سری مزایا و معایب می‌باشند. در استخراج پیمانه‌ای بهم خوردن ساختمان خاک و نیز سایش ذرات اولیه خاک باعث افزایش سطوح تماس ذرات با محلول می‌گردد (Chaiyaraksa and Sriwiryanuphap, 2003). مهم‌ترین مزیت استخراج ستونی این است که ساختمان خاک دست نخورده باقی می‌ماند و بهتر می‌توان آن را به مقیاس‌های مزرعه‌ای تعمیم داد (Hauser و همکاران ۲۰۰۵). لذا به نظر می‌رسد بتوان با برقراری ارتباط مناسبی بین این دو روش، با صرف وقت و هزینه کمتر به نتایج قابل قبولی دست یافت. روش استخراج ستونی به عنوان روشی سازگار با سینتیک رهاسازی-انحلال فلزات سنگین در شرایط طبیعی خاک شناخته شده است (Kedziorek و همکاران ۱۹۹۸). با این‌حال، بیشتر مطالعات استخراج فلزات سنگین از خاک به دلیل سادگی اجرا، با روش استخراج پیمانه‌ای انجام یافته و روش استخراج ستونی به دلیل مشکلات اجرایی کمتر مورد استفاده قرار گرفته است (Tsang و همکاران ۲۰۱۲، Sun و همکاران (۲۰۰۱) گزارش کرده‌اند که در روش پیمانه‌ای، غلظت زیاد و حجم کمی از محلول استخراج‌کننده به یک‌باره به خاک افزوده می‌شود لذا، برخلاف روش ستونی، همه فلزات سنگین با کارایی یکسانی استخراج می‌شوند. یکی از مشکلات اجرایی روش ستونی و استخراج کننده‌های اسیدی در خاک‌های آهکی، تولید گاز دی‌اکسیدکربن و کاهش هدایت هیدرولیکی خاک است (Heil و همکاران ۱۹۹۹ و Kedziorek and Bourg, 2000). EDTA کمپلکس‌های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می‌دهد. همچنین، این کمپلکس‌کننده قابل بازیافت از خاک می‌باشد. این ترکیب دارای معایبی نیز مانند گرانی، عملکرد غیر انتخابی، تجزیه‌ناپذیری و نهایتاً وابستگی شدید کارایی استخراج به منشاء آلودگی و توزیع فلز در بین شکل‌های آن در خاک، است (Baorna و همکاران ۲۰۰۱). در این تحقیق سعی شده است حذف فلزات روی، سرب و کادمیم توسط EDTA به دو روش استخراج پیمانه‌ای و ستونی (پیوسته[2] و پالسی[3]) مورد بررسی قرار گیرد.

* ایمیل نویسنده مسئول: amirhossein.daneshfar@yahoo.com

[1] Batch and column extractions
[2] Continuous mode
[3] Pulse mode

مواد و روش‌ها

سه نمونه خاک با مقادیر متفاوت فلزات سنگین از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک اطراف کارخانه سرب و روی واقع در ۱۲ کیلومتری جنوب شرقی شهر زنجان تهیه گردید. نمونه خاک‌ها پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند. برخی ویژگی‌های خاک‌ها شامل pH و EC در عصاره اشباع (Richards, 1954)، بافت به روش هیدرومتری (Gee and Or, 2002)، کربن آلی (OC) به روش اکسایش تر (Nelson and Sommers, 1996)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (Allison and Moodie, 1965) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش Chapman (۱۹۶۵) تعیین گردیدند. غلظت کل Zn، Pb و Cd در خاک‌ها با استفاده از روش اسید نیتریک داغ (Sposito و همکاران ۱۹۸۲) تعیین شد. با توجه به مجموع غلظت کل این سه فلز در خاک، مقدار EDTA لازم برای استخراج این فلزات در هر دو روش پیمانه‌ای و ستونی یکسان و برابر ۱۰۰ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک خشک تعیین گردید. به منظور استخراج ستونی از ستون ۵۰۰ میلی‌لیتری به قطر داخلی ۵/۵ و طول ۳۰ سانتی‌متر استفاده شد. این ستون با ۵۷۰ گرم خاک هوا خشک (بر مبنای جرم خاک خشک) عبور کرده از الک ۲ میلی‌متری (به ارتفاع ۲۱ سانتی‌متر) پر شده و سپس از پایین با محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار اشباع گردید. استخراج Zn، Pb و Cd به روش پالسی (۲۸۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار EDTA که pH آن به منظور ممانعت از انحلال کربنات‌های خاک و استمرار جریان در ۸ تنظیم شده بود و سپس آبشویی ستون خاک با محلول نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار) و روش پیوسته (۵۷۰۰ میلی‌لیتر محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار) با شدت جریان Ks ۰/۵ انجام گرفت. برای استخراج پیمانه ای، در دو حالت با و بدون تنظیم pH در ۸ انجام شد. در حالت اول، ۲/۵ گرم از سه نمونه خاک در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن‌ها ۲۵ میلی‌لیتر از محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار که pH آن‌ها توسط KOH ۱۰ مولار در ۸ تنظیم شد، اضافه گردید. سپس لوله‌ها به مدت یک ساعت (زمان تعادل تعیین شده در آزمایشات مقدماتی) در ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه تکان داده شدند و پس از سانتریفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه غلظت فلزات روی، سرب و کادمیم در محلول زلال رویی با دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل ۶۳۰۰ قرائت گردید. کارایی حذف فلزات سنگین با استفاده از رابطه (۱) بر حسب درصد محاسبه شده (Ming و همکاران، ۲۰۰۸) و با نتایج روش ستونی پالسی مقایسه شد. در حالت دوم کلیه مراحل بالا بدون تنظیم pH انجام گرفت و کارایی حذف فلزات سنگین با نتایج حالت اول و روش ستونی پیوسته مقایسه گردید.

$$\text{کارایی حذف } (\%) = \frac{C_R}{C_T} \times 100 \qquad (۱)$$

C_R : مقدار فلز سنگین حذف شده ($mg\ kg^{-1}$)

C_T : مقدار کل فلز سنگین در خاک ($mg\ kg^{-1}$)

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های عمومی سه نمونه خاک در جدول ۱ ارائه شده است. خاک‌های مورد مطالعه نسبتاً ریز بافت و آهکی بودند. به‌علاوه، صرف نظر از خاک شور شماره ۳، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است. جدول ۲ غلظت‌های کل روی، سرب و کادمیم خاک‌ها را که به دو روش اسید نیتریک داغ و آکوارجیا اندازه‌گیری شده‌اند، نشان می‌دهد. مجموع غلظت کل این سه فلز در خاک‌ها (بر حسب واحد میلی مول بر کیلوگرم) از ترتیب خاک ۲> خاک ۱> خاک ۳ پیروی کرد. همچنین، روی، سرب و سپس کادمیم به ترتیب بیشترین آلودگی را در هر سه خاک داشتند.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های سه نمونه خاک مورد مطالعه.

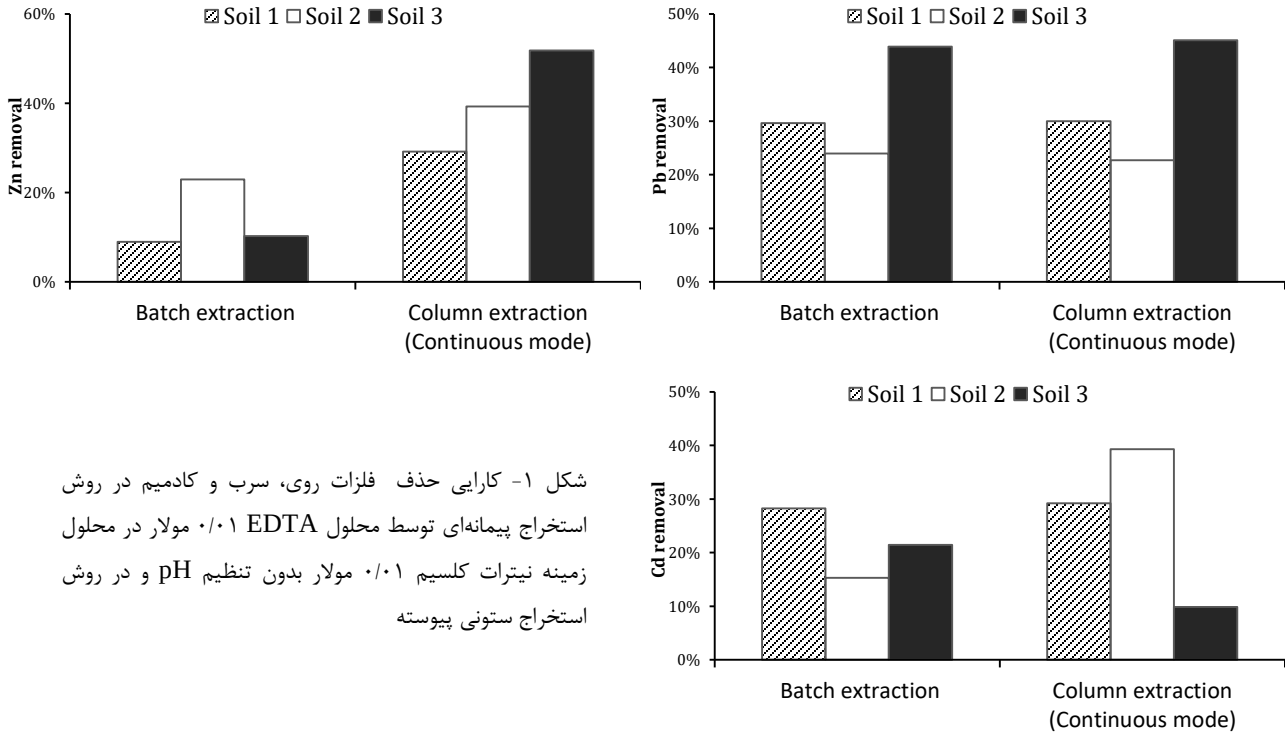
شماره خاک	pH عصاره اشباع	EC عصاره اشباع $dS\ m^{-1}$	کلاس بافت	درصد رس	OC (%)	CCE (%)	CEC $cmol_c kg^{-1}$
۱	۸	۲/۱	SCL	۳۰	۲	۱۱/۱	۲۲
۲	۸	۰/۹	CL	۳٤	۱/۷	۱٤	۲٤
۳	۷/۶	۵	SCL	۲۳	۰/۳	۱۰/۹	۱۵

جدول ۲- غلظت کل روی، سرب و کادمیم به روش اسید نیتریک داغ ($mg\ kg^{-1}$).

شماره خاک	Zn ($mg\ kg^{-1}$)	Pb ($mg\ kg^{-1}$)	Cd ($mg\ kg^{-1}$)
۱	۳۴۱۲/۴	۳۵۰/۳	۱۸۷/۴
۲	۵۹۱/۲	۸۰/۲	۱۰۲/۹
۳	۴۷۸۰/۹	۱۱۱۷/۴	۱۳۰/۷

مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH با کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج ستونی پیوسته

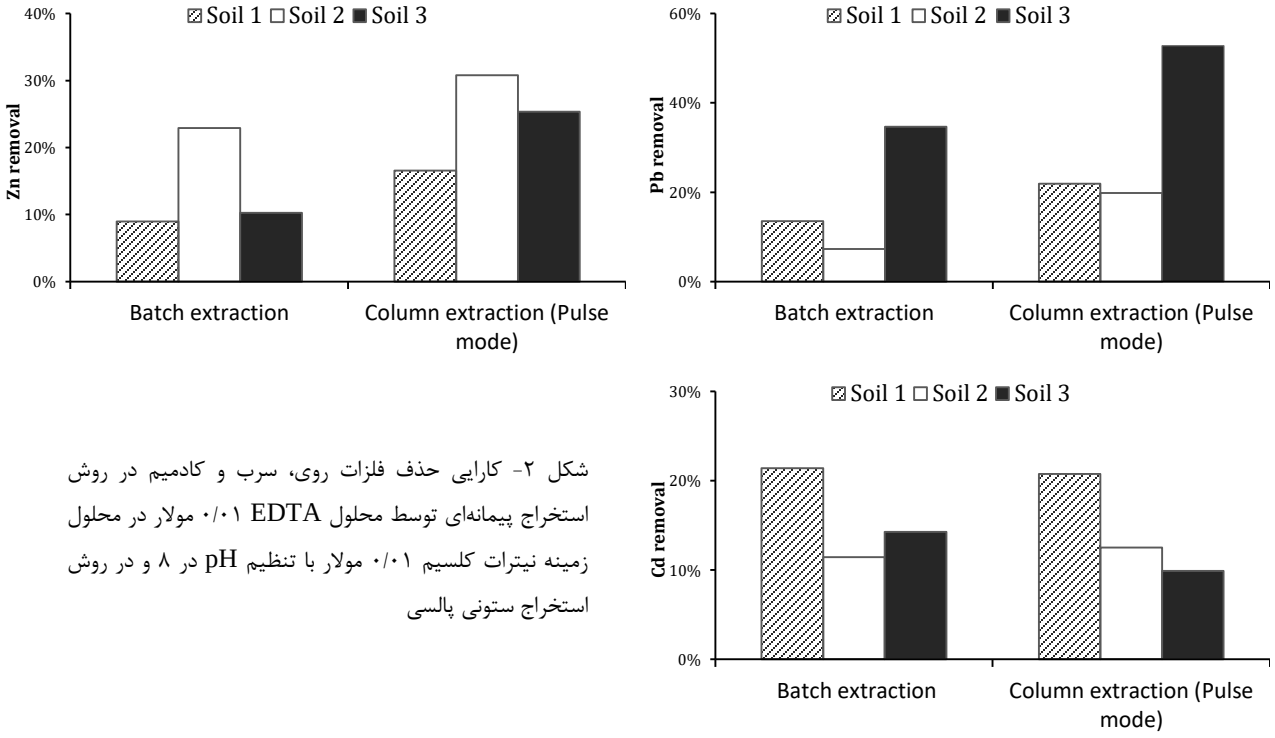
ترسیم مقادیر کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم با روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH و با روش استخراج ستونی پیوسته در سه خاک مورد مطالعه در شکل ۱ ارائه شده است. با توجه به اینکه در این تحقیق روش استخراج ستونی بدون تکرار انجام شده، بنابراین برای مقایسه نتایج روش ستونی و روش پیمانه‌ای تجزیه و تحلیل آماری صورت نگرفت. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود کارایی حذف روی با روش استخراج ستونی پیوسته خیلی بیشتر و به طور متوسط ۲۶ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. همچنین بیشترین تفاوت در حذف روی در خاک شماره ۳ مشاهده شد. کارایی حذف کادمیم در خاک شماره ۲ با روش استخراج ستونی پیوسته به طور متوسط ۲۴ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای اندازه‌گیری شد ولی در خاک شماره ۳ کارایی حذف کادمیم با روش استخراج ستونی پیوسته به طور متوسط ۱۱/۵ درصد کمتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش در خاک شماره ۱ ناچیز بود. همچنین تفاوت کارایی حذف سرب توسط دو روش در سه خاک مورد مطالعه ناچیز بود. لذا به نظر می‌رسد که چنانچه مقدار کل و غلظت EDTA اضافه شده به خاک آلوده ثابت باشد، برقراری یک سیستم باز در مقایسه با یک سیستم بسته به نفع حذف روی بوده و تأثیری بر حذف سرب ندارد. در مورد کادمیم نتایج بر حسب نوع خاک می‌تواند متفاوت باشد. در این خصوص به نظر می‌رسد تفاوت درجه آلودگی خاک تعیین کننده باشد.



شکل ۱- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار بدون تنظیم pH و در روش استخراج ستونی پیوسته

مقایسه کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ با کارایی حذف فلزات سنگین در روش استخراج ستونی پالسی

ترسیم مقادیر کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم با روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ و با روش استخراج ستونی پالسی در سه خاک مورد مطالعه در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، کارایی حذف روی و سرب با روش استخراج ستونی پالسی به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش ناچیز بود. بیشترین تفاوت در حذف روی و سرب در خاک شماره ۳ مشاهده شد.



شکل ۲- کارایی حذف فلزات روی، سرب و کادمیم در روش استخراج پیمانه‌ای توسط محلول EDTA ۰/۰۱ مولار در محلول زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۱ مولار با تنظیم pH در ۸ و در روش استخراج ستونی پالسی

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که کارایی حذف روی با روش استخراج ستونی پیوسته خیلی بیشتر و به طور متوسط ۲۶ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. کارایی حذف روی و سرب با روش استخراج ستونی پالسی به طور متوسط به ترتیب ۱۰/۱ و ۱۳ درصد بیشتر از روش استخراج پیمانه‌ای بود. تفاوت کارایی حذف کادمیم توسط دو روش ستونی و پیمانه‌ای ناچیز بود. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که چنانچه مقدار کل EDTA اضافه شده به خاک آلوده ثابت باشد، غلظت بیشتر EDTA در یک سیستم باز در مقایسه با غلظت کمتر EDTA در یک سیستم بسته به نفع حذف روی و سرب بوده و تأثیر چندانی بر حذف کادمیم ندارد.

منابع

Allison, L. E. and Moodie, C. D. 1965. Carbonate. In: C. A. Black, et al. (Eds) Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 1379-1400.

Baorna, A., Aranguiz, I. and Elías, A. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. Environmental Pollution, 113, 79-85.

Chaiyaraksa, C. and Sriwiryanuphap, N. 2003. Column washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $Na_2S_2O_5$ and Na_2EDTA. Thammasat international journal of science and technology, 8, 1-10.

Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. In: C. A. Black et al. (Eds) Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 891-901.

Gee, G. W. and Or, D. 2002. Particle-size analysis. In: J. H. Dane and G. C. Topp (Eds) Methods of Soil Analysis Part 4, Physical methods. ASA and SSSA, Madison, WI, pp. 255-293.

Hauser, L., Tandy, S., Schulin, R. and Nowack, B. 2005. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science and Technology, 39, 6819-6824.

Heil, D. M., Samani, Z., Hanson, A. T., Hu, S. and Rudd, B. 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. Water, Air, and Soil Pollution, 113, 77-95.

Kedziorek, M. A. M. and Bourg, A. C. M. 2000. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities. Journal of Contaminant Hydrology, 40, 381-392.

Kedziorek, M. A. M., Dupuy, A., Bourg, A. C. M. and Compère, F. 1998. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environmental Science and Technology, 32, 1609-1614.

Ming, L., Bo-han, L., Qing-ru, Z., Pu-feng, Q. and khan, S. 2008. Fraction distributions of lead, cadmium, copper, and zinc in metal-contaminated soil before and after extraction with disodium ethylenediaminetetraacetic acid. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 39, 1963-1978.

Nelson, D. W. and Sommers, L. E. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: D. L. Sparks (Eds) Methods of Soil Analyses, Part 3, Chemical methods. ASA and SSSA, Madison, WI, pp.961-1010.

Richards, L. A. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA ARS Agriculture Handbook No. 60. Government Printing Office, Washington, DC.

Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. 1982. Trace metal chemistry in arid-Zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. Soil Science Society of America Journal, 46, 260-264.

Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. and McGrath, S. P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. Environmental Pollution, 113, 111-120.

Tsang, D. C. W., Lo, I. M. C., Surampalli, R. Y. 2012. Chelating agents for land decontamination technologies. Published by American Society of Civil Engineers. Virginia, USA.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of two extraction methods (modular and columnar) for removal of heavy metals from contaminated soils using EDTA

Daneshfar*[1], A.H., Oustan[2], Sh., Reihanitabar[3], A., Ahmadian[1] Z.

[1] M. Sc. Gradute, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[2] Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

[3] Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

Abstract

Soil washing by mobilizing agents as one of in-situ techniques for soil decontamination is conducting laboratically in two ways: batch and column modes. In the present research, the removal efficiency of Zn, Pb and Cd in three contaminated soils from the zinc-lead smelting plant area in Zanjan were determined using two methods of batch (0.1 mole of EDTA and citric acid per one kilogram of soil) and column (continuous and pulse mode). The results indicated most pollution in all three soil related to pollution of Zn, Pb Cd respectively. The removal efficiency Zn in column extraction (continuous mode) method was more than batch extraction method (26%). The column extraction (continuous mode), compared with the batch extraction, favored removal of Zn but did not affect Pb removal. However, different results were obtained for Cd. In addition removal efficiency of Zn and Pb in column extraction (pulse mode) method was on average 10.1% and 13% more than batch extraction method, respectively.

Keywords: Heavy metals, Batch extraction, Column extraction, Removal efficiency

* Corresponding author, Email: amirhossein.daneshfar@yahoo.com

شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی کارائی جاذب‌های طبیعی و سنتزی در حذف نیترات از پساب روغن‌کشی زیتون

فرناز رمضانی[۱*]، محمود فاضلی سنگانی[۲]، رضا ابراهیمی[۲]

[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

[2] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه گیلان

چکیده

امروزه آلودگی آب و خاک به‌وسیله مواد آلاینده‌ی موجود در پساب‌های صنعتی به یک معضل زیست‌محیطی مهم تبدیل شده است. در این میان پساب زیتون به‌عنوان یک محصول جانبی حاصل از روغن‌کشی زیتون می‌باشد که با توجه به داشتن حجم آلایندگی بالا در صورت ورود به محیط-زیست، می‌تواند باعث به وجود آمدن مشکلات زیست محیطی فراوانی خصوصا بر خاک و محیط‌های آبی گردد که پیامدهای جبران ناپذیری را به همراه دارد. یکی از آلاینده‌های مهم موجود در پساب زیتون نیترات می‌باشد. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و جذب سطحی برای تصفیه و اصلاح پساب زیتون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این مطالعه کارآیی از سه نوع ماده اصلاح‌کننده شامل زئولیت، بیوچار و نانوذرات آهن در حذف نیترات از پساب زیتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تیمارهای زئولیت و زئولیت- بیوچار کارائی قابل قبولی در کاهش غلظت نیترات پساب زیتون دارند. تیمار ترکیبی نانوذره آهن- زئولیت- بیوچار بیش‌ترین راندمان را در حذف نیترات از پساب زیتون داشت.

کلمات کلیدی: بیوچار، پساب زیتون، زئولیت، نیترات، نانوذرات آهن

مقدمه

پساب زیتون در طی فرایند روغن‌کشی زیتون تولید می‌شود (Nassar et al., 2014). از نظر آلایندگی، یک متر مکعب پساب زیتون معادل ۱۰۰-۲۰۰ مترمکعب فاضلاب خانگی است که دفع کنترل نشده‌ی آن باعث بروز مشکلات زیادی برای تمام زیست‌بوم‌ها خصوصاً زیست‌بوم‌های آبی خواهد شد (Fiorentino et al., 2004). بنابراین تصفیه و کاهش آلایندگی پساب حاصل از فرایند روغن‌کشی زیتون برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست ضرورت دارد.

یکی از آلاینده های موجود در پساب زیتون آنیون نیترات می‌باشد که غلظت‌های بالای این یون در آب از طریق بو و مزه قابل تشخیص نیست و به‌دلیل سمی بودن باعث ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی شود (علیدادی و همکاران، ۱۳۹۶). غلظت بالای نیترات در آب آشامیدنی منجر به بروز مشکلاتی برای سلامتی انسان می‌شود که از جمله آن می‌توان به سرطان کبد، بیماری متهموگلوبینمیا، افزایش مرگ و میر نوزادان، دیابت کودکان، تشکیل نیتروزآمین‌های سرطان‌زا در بزرگ‌سالان، احتمال بروز سقط جنین و بیماری‌های دیگر اشاره نمود. علاوه بر این حضور نیترات در آب های سطحی می-تواند موجب یوتریفیکاسیون این منابع گردد و از این طریق حیات آبزیان را به مخاطره اندازد (محمدی و همکاران، ۱۳۹۰). روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب زیتون مورد مطالعه‌گرفته است این روش‌ها شامل استفاده از کربن فعال، استفاده از انواع جاذب‌ها، روش فنتون، اکسیداسیون مرطوب، لخته سازی، اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های غشایی و روش‌های بیولوژیکی می‌باشند (Lakdawala and Patel, 2015). در بین روش‌های تصفیه پساب کاربرد جاذب‌ها و مواد اصلاح‌کننده به دلیل اقتصادی بودن، سهولت عمل و دوست‌دار محیط‌زیست بودن یکی از بهترین شیوه‌ها شناخته می‌شود (I.Ali et al., 2012).

مطالعات بسیاری در مورد استفاده از زئولیت در حذف آلاینده‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌است. این مواد به دلیل ارزان بودن، طبیعی بودن، در دسترس بودن و دوستدار محیط‌زیست بودن مورد توجه می‌باشند (Noroozifar et al., 2008). زئولیت بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشند و ساختمان نامحدودی دارند، از ویژگی‌های این ترکیبات، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، سطح ویژه بالا، چگالی پایین و منافذ فراوان می‌توان اشاره کرد. علیدادی و همکاران در پژوهشی با عنوان بررسی کارایی زئولیت در حذف نیترات از محلول آبی گزارش کردند که کاربرد زئولیت اصلاح شده در حذف آلاینده نیترات و هم‌چنین سایر آلاینده‌های آنیونی بسیار موثر می‌باشد. از دیگر مواد اصلاحی پرکاربرد نانوذرات آهن می‌باشند این مواد نیز دارای سطح ویژه بالایی بوده و با تغییر شکل آلاینده‌ها محصولات جانبی کم خطری تولید می‌کنند. قیمت مناسب

* ایمیل نویسنده مسئول: faren.r.92@gmail.com

نسبت به سایر نانوذرات هم‌چنین توانایی کاهش آلودگی‌های مختلف آب و پساب و رفتارهای سازگار با محیط زیست و خاصیت غیر سمی از دلایل کاربرد نانوذرات آهن در اصلاح آب و پساب است (Watlington, 2005). بیوچار یک ماده متخلل و ریز دانه غنی از کربن است که از بقایای آلی شامل ضایعات گیاهی، کودهای دامی و سایر ضایعات در دمای ۲۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در یک محیط بدون اکسیژن یا با میزان اکسیژن محدود به‌دست می‌آید (Lehmann and Josef, 2015). استفاده از بیوچار به‌عنوان یک جاذب مناسب و کم‌هزینه برای پالایش پساب و حذف آلاینده ها مانند نیترات از محلول‌های آبی توسط محققان مختلف گزارش شده است. مارزی و همکاران، ۱۳۹۵ گزارش کردند که بیوچار جاذب مناسبی برای حذف نیترات از منابع آب است. با توجه به ویژگی‌های خاص این سه ماده جاذب، در پژوهش حاضر کارایی استفاده از این سه ماده در کاهش غلظت نیترات موجود در پساب زیتون مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

پساب خروجی دستگاه یکی از کارخانجات روغن‌کشی زیتون واقع در ۳۰ کیلومتری شهرستان لوشان جمع‌آوری و به آزمایشگاه دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان انتقال داده شد. پس از ته‌نشینی مواد جامد و معلق موجود در پساب و عبور از صافی پارچه‌ای، برخی از خصوصیات شیمیایی پساب شامل اسیدیته (pH) با دستگاه pH متر، هدایت الکتریکی (EC) با EC متر، نیاز اکسیژن زیستی ۵ روزه (BOD_5) با دستگاه BOD متر، نیاز اکسیژن شیمیایی (COD) به روش اکسیداسیون با دی‌کرومات پتاسیم و نیترات با دستگاه یون کروماتوگرافی تعیین شد. سه نوع ماده اصلاح‌کننده شامل زئولیت با میانگین ذرات قطر ۱۰میکرومتر ، نانوذره آهن با قطر۳۰ نانومتر و بیوچار بدست آمده از چوب سرشاخه درختان در دمای ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد برای پالایش پساب مورد استفاده قرار گرفته شد. برای بررسی کارایی این سه ماده در حذف نیترات از پساب زیتون، به ترتیب مقادیر ماده ۱۶، ۲ و ۱ گرم زئولیت (Z) ، بیوچار (B) و نانوذره آهن (I) به ۱۰۰ میلی‌لیتر پساب به صورت جداگانه و مخلوط دو و سه تایی (مجموعا ۸ حالت ترکیبی) افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد شیک گردیدند. سپس نمونه‌ها با کاغذ صافی صاف شده و غلظت نیترات در محلول صاف شده اندازه‌گیری شد. همین مراحل برای نمونه پساب خام بدون افزودن جاذب نیز انجام شد. این مطالعه در قالب طرح کاملا تصادفی با سه تکرار انجام و برای بررسی اثر تیمارها از تجزیه واریانس استفاده شد. مقایسه میانگین‌ها نیز با آزمون دانکن در سطح معنی دار ۵ درصد انجام شد. کارخانه روغن‌کشی زیتون و سه نوع جاذب مورد استفاده در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱. سه نوع ماده جاذب مورد استفاده برای کاهش غلظت نیترات شامل بیوچار (الف)، نانوذره آهن (ب)، زئولیت (ج)

نتایج و بحث

ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در پساب خام در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج این جدول نشان می‌دهد پساب حاصل دارای pH اسیدی، شوری قابل توجه و مقادیر بالای BOD، COD و نیترات است که همه این موارد ضرورت تصفیه و اصلاح پساب را تایید می‌نماید.

جدول ۱- خصوصیات شیمیایی پساب زیتون

پارامتر	علامت	واحد	مقدار
اسیدیته	pH	----	۴/۸۳
هدایت الکتریکی	EC	میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر	۱۲/۳۳
غلظت نیترات	NO_3^-	میلی‌گرم بر لیتر	60
نیاز اکسیژن زیستی	BOD	میلی‌گرم بر لیتر	۲۴۵۰۰
نیاز اکسیژن شیمیایی	COD	میلی‌گرم بر لیتر	۵۲۵۰۰

نتایج تجزیه واریانس اثر جاذب‌های مختلف بر کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون در جدول۲ ارائه شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که اثر تیمارها بر کاهش نیترات پساب زیتون در سطح پنج درصد معنی‌دار می‌باشد. بنابراین مواد جاذب مورد استفاده توانسته به میزان قابل توجهی غلظت نیترات در پساب را کاهش دهد. برای بررسی دقیق‌تر این‌که کدام یک از تیمارها تأثیر بیشتری در کاهش غلظت نیترات داشته است، میانگین غلظت نیترات در پساب پس از اعمال تیمارها با یکدیگر مقایسه شد. نتایج مقایسه میانگین‌ها در شکل۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود تفاوت معنی‌داری بین همه تیمارها با تیمار کنترل وجود دارد که نشان می‌دهد همه تیمارها توانسته‌اند تا حد معنی‌داری غلظت نیترات را کاهش دهند. در این بین کارائی تیمارهای نانوذره آهن، نانوذره آهن- زئولیت و نانوذره آهن- زئولیت- بیوچار تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نشان ندادند اما کارایی چشم‌گیری در کاهش نیترات پساب داشته‌اند. این تیمارها توانستند به میزان حدود 81 درصد غلظت نیترات را کاهش دهند. در مقابل تیمارهای زئولیت و زئولیت- بیوچار تفاوت معنی داری با یکدیگر نشان ندادند اما این تیمارهای هم کارایی مناسبی در کاهش نیترات پساب از خود نشان دادند. این تیمارها توانستند به میزان حدود 58 درصد غلظت نیترات را کاهش دهند. بنابراین با توجه به این نتایج می‌توان از ترکیب نانوذره آهن، زئولیت و بیوچار به‌عنوان مواد اصلاحی برای کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون استفاده نمود.

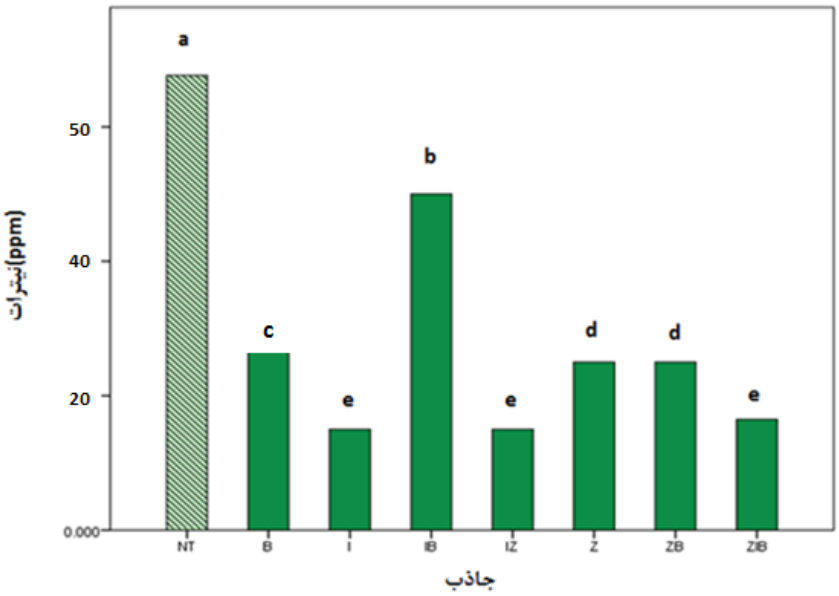
جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر جاذب‌های مختلف بر کاهش غلظت نیترات در پساب زیتون

منبع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات
جاذب	۷	**7292/042
خطا	۱۶	73/5
کل	24	

**: معنی‌دار در سطح احتمال ۱درصد

جذب بر روی زئولیت از طریق پخش در خلل و فرج صورت می‌گیرد بنابراین با افزایش مقدار جاذب، در نتیجه افزایش مساحت سطح فعال و موثر در جذب می‌باشد (Ghanizadeh and Asgari, 2011). نانوذرات آهن نیز دارای سایت‌های جداگانه جذب هستند و می‌توانند انواع مختلف آلاینده‌های آلی را جذب نمایند (Nassr et al., 2014). مطالعات نشان می‌دهند با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذرات کارایی حذف افزایش می‌یابد افزایش کارایی حذف با افزایش زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد خوردگی و حفره در سطح آهن بیش‌تر شده در نتیجه سطح مقطع افزایش می‌یابد و با گذشت زمان جایگاه‌های جذب برای آلاینده‌ها تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی افزایش می‌یابد (دارائی و کمالی، ۱۳۹۲). در پژوهش دیگری هوآن و همکاران انجام شد عمل تصفیه نیترات را با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار نانوذره آهن صفر ۲۰ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار دادند و نتیجه بدین صورت گزارش شده که در pH های ۲، ۳ و ۴ توانسته مقدار ۹۵٪ از نیترات را حذف کند.

استفاده از بیوچار به علت داشتن ساختار فیزیکی بسیار متخلخل و سطح ویژه و پایداری دمایی بالا به‌عنوان یک راهکار نوین توسط بسیاری از محققین پیشنهاد شده است مارزی و همکاران گزارش کردند که بیوچار جاذب مناسبی برای خارج‌سازی نیترات از منابع آب است. فاکتورهای محیطی مثل دما و pH محیط تاثیر زیادی بر بیوچار در جذب نیترات دارند. جذب نیترات بر بیوچار بسیار سریع بوده و در زمان کمتر از 10 دقیقه بخش عمده نیترات موجود در محلول جذب شده و به تعادل می‌رسد.



شکل ۲- مقایسه میانگین کاهش غلظت فنل در اثر استفاده از جاذب‌های مختلف، حروف متفاوت در یک ستون نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

N.T (No treatment) تیمار شاهد می باشد.

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که از میان روش‌های اصلاح پساب، روش جذب سطحی، یک روش کم‌هزینه و عملیاتی و سازگار با محیط زیست می باشد هم‌چنین کاربرد جاذب‌های در دسترس و کم هزینه‌ای چون زئولیت، بیوچار و نانوذره آهن، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های خاصی هم‌چون جذب مواد از طریق خلل و فرج در زئولیت و جذب سطحی در بیوچار و نانوذره آهن، کارایی مناسبی در کاهش نیترات موجود در پساب زیتون را دارد کاربرد این سه ماده در کاهش سایر آلاینده‌ها در پساب زیتون نتیجه قابل قبولی را به همراه داشته است. پیشنهاد می‌شود برای معرفی شرایط مطلوب اصلاح پساب زیتون با استفاده از جاذب‌های طبیعی مطالعات گسترده‌تری بر روی اصلاح‌کننده‌های مختلف، شیوه‌های اختلاط این مواد، زمان تماس و... طراحی شود.

منابع

علیدادی، ح، دولت آبادی، م و مهراب‌پور، م. ۱۳۹۶. بررسی کارایی زئولیت کلینوپتیلولایت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف نیترات از محلول‌های کاتیونی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط، (۱) ۲۹-۲۱

مارزی، م.، م. فرحبخش و ص. خیال. ۱۳۹۵. سینتیک و هم‌دمای جذب نیترات از محلول آبی با استفاده از بیوچار. دانش آب و خاک. ۲۶. صفحه: ۱۴۵ تا ۱۵۸.

محمدی، ع.الف.، مصداقی‌نیا، ع.، محوی، الف.ح.، ناصری، س.، شکرریز، م.، علی‌محمدی، م. (۱۳۹۰). بررسی pH و سولفات در حذف نیترات از آب توسط نانوذره آهن صفر. فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، (۳) صص ۳۲۰-۳۱۳

Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. Journal of environmental management, 113, pp.170-183.

Fiorentino, A., A. Gentili, M. Isidori, M. Lavorgna, A. Parrella and F. Temussi. 2004. Olive oil mill wastewater treatment using a chemical and biological approach, Journal of agricultural food chemistry. 51:5151

Lakdawala, M.M. and Patel, Y.S., 2015. Studies on adsorption capacity of zeolite for removal of chemical and bio-chemical oxygen demands. Chemistry Journal, 1(4), pp.139-143.

Nassar, N. N., L. A. Arar, N. N. Marei, M. M. Abu Ghanim, M. S. Dwekat and S. H. Sawalha. 2014. Treatment of olive mill based wastewater by means of magnetic nanoparticles: Decolourization, dephenolization and COD removal, Environmental nanotechnology, monitoring & management 1–2, 14–23

Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., Gorgij, M.N. and Naderpour, H.R., 2008. Adsorption behavior of Cr (VI) on modified natural zeolite by a new bolaform N, N, N, N′, N′, N′-hexamethyl-1, 9-nonanediammonium dibromide reagent. Journal of hazardous materials, 155(3), pp.566-571.

Watlington, K., 2005. Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment. Environmental Protection Agency

Lehmann, J. and Joseph, S. eds., 2015. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. Routledge.

Ghanizadeh, G. and Asgari, G., 2011. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 102(1), pp.127-142.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The evaluation of removal efficiency of nitrate from olive mill wastewater using natural and synthetic adsorbents

Ramezani*[1], F., Fazeli Sangani[2], M., Ebrahimi, R.[2]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

[2] Assistant Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of guilan, Iran

Abstract

Nowadays Water and soil pollution has become an important environmental problem due to the presence of different pollutants in industrial waste water. Olive mill wastewater is a byproduct of olive oil extraction, which can lead to severe environmental problems because of high amount of pollutant entering the environment can cause many environmental problems, especially Soil and aquatic environments with irreparable consequences. Nitrate is one of the major pollutants in the olive wastewater. Different physical, chemical, biological and adsorption methods have been used for the correction and treatment of olive mill wastewater. This study aimed to investigate the efficieny of three different adsorbents including zeolite, biochar and iron nanoparticles for the removal of nitrate from olive mill wastewater. Results showed that all employed adsorbents had acceptable performance in the reduction of nitrate concentration in olive mill wastewater. However, a combination of iron Nanoparticles- biochar- zeolite was the most efficient treatment for the nitrate removal from olive mill wastewater.

Keywords: Biochar, Iron Nanoparticles, Olive Mill Wastewater, nitrate, Zeolite

* Corresponding author, Email: faren.r.92@gmail.com

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

بررسی تأثیر سطوح آلودگی سرب بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم در چهار رقم گندم

عاطفه توکلی*[۱]، احمد گلچین[۲]، سمانه عبداللهی[۳]

[۱] کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۳] دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

چکیده

خطرات بهداشتی ناشی از تجمع فلزات سنگین در زنجیره غذایی و ورود آن‌ها به بدن انسان و اثراتشان بر روی سلامتی انسان امروزه کاملاً شناخته شده است. به‌منظور بررسی تأثیر سطوح آلودگی سرب بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم چهار رقم گندم یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در شرایط گلخانه به اجرا درآمد. تیمارها شامل شش سطح آلودگی خاک به سرب (صفر، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک از منبع نیترات سرب [$Pb(NO_3)_2$] و چهار رقم گندم (زارع، پیشگام، میهن و اوروم) بودند که در ۳ تکرار مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تیمارها اثر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد ($P<0.01$) بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم گیاه گندم داشتند و کم‌ترین غلظت این عناصر در سطح ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک مشاهده شد. همچنین در رقم پیشگام بیش‌ترین غلظت نیتروژن و فسفر و در رقم میهن بیش‌ترین غلظت پتاسیم مشاهده گردید.

کلمات کلیدی: اوروم، پیشگام، زارع، فلز سنگین و میهن.

مقدمه

هرگونه تغییر در ویژگی‌های اجزای تشکیل دهنده محیط به‌طوری‌که عملکرد طبیعی و تعادل زیستی آن را مختل کند و به شکل مستقیم یا غیرمستقیم حیات موجودات زنده را به خطر اندازد آلودگی محیطزیست نامیده می‌شود (Alloway, 1995). آلوده شدن محصولات کشاورزی با فلزات سنگین از یک‌سو منجر به کاهش کیفیت محصولات کشاورزی و از سوی دیگر تهدیدی جدی برای سلامت انسان است لذا بررسی آلودگی فلزات سنگین از جنبه‌های زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت هستند (Arora et al., 2008; Kabata_Pendias, 2011; Christou et al., 2014). اطلاعات منتشر شده نشان می‌دهد که یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های عموم مردم جهان ایمنی و بهداشت مواد غذایی و اثرات آن بر روی سلامتی انسان می‌باشد و به همین دلیل در گستره جهانی تحقیقاتی که در رابطه با آلودگی مواد غذایی به آفت‌کش‌ها، فلزات سنگین و سموم می‌باشد، افزایش یافته است (Sharma et el., 2007). سرب به‌عنوان یک فلز سنگین در منابع طبیعی جهان به اشکال مختلفی وجود دارد و در حال حاضر یکی از فلزات کمیابی[۲]است که به‌طور گسترده در سطح جهانی، توزیع شده است (Tangahu et al., 2011). سرب زمانی که در مقادیر زیاد در محیط وجود داشته باشد در انسان سمیت شدید ایجاد می‌کند و از آنجا که Pb^{2+} زیست‌تخریب‌پذیر نیست، زمانی که خاک را آلوده کند برای مدت‌زمان طولانی در خاک باقی‌مانده و اثرات زیان‌باری بر سیستم بیولوژیکی می‌گذارد (Pehlivan et al., 2009). سرب به دلیل تحرک بسیار کمی که در خاک دارد بیشتر در لایه سطحی خاک (صفر تا ۲۰ سانتی‌متری) تجمع نموده و دارای آلودگی طولانی‌مدت است و درصورتی‌که اقدامات اصلاحی انجام نگیرد، سطوح بالای سرب هرگز به حالت طبیعی باز نمی‌گردد (Tangahu et al., 2011). سطوح سرب در گیاه، اغلب در ارتباط با مقدار سرب موجود در محیط است (Vesk and Alloway, 1997).

سلیم[۳]و همکاران (۱۹۹۳) گزارش کردند که با افزایش غلظت سرب در خاک، غلظت سرب در گیاه تربچه، نیز افزایش یافت. موضوع آلودگی در اراضی کشاورزی با در نظر گرفتن آلودگی احتمالی محصولات تولید شده، اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. در بین محصولات کشاورزی گندم به علت جایگاه ویژه‌ای که در جیره غذایی بشر دارد، از سوی دیگر خاک‌هایی که تحت تنش فلزات سنگین به‌ویژه سرب و کادمیوم هستند و تحت کشت گندم قرار می‌گیرند می‌توانند باعث انتقال این عناصر به چرخه غذایی انسان شوند و سلامت بشر را به مخاطره بیندازند. هدف از این پژوهش بررسی ارقام مختلف گندم تحت تنش فلز سنگین سرب می‌باشد.

* ایمیل نویسنده مسئول: atefehtavakoli92@gmail.com

[2] Trace Metal

[3].Salim

مواد و روش‌ها

این تحقیق به‌صورت گلخانه‌ای در اوایل تابستان ۱۳۹۶ به مدت شش ماه در گلخانه گروه خاکشناسی دانشگاه زنجان اجرا گردید. برای انتخاب خاک مورد نظر جهت اجرای آزمایش، چند نمونه خاک، از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری اراضی اطراف پژوهشکده دانشگاه زنجان تهیه و به گلخانه منتقل گردید. نمونه‌های خاک ابتدا هوا خشک شده و از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش را در جدول ۱ مشاهده می‌نمایید. به‌منظور ارزیابی مقاومت ارقام مختلف گندم به فلز سنگین سرب یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه زنجان به اجرا درآمد. تیمارها شامل ۶ سطح آلودگی خاک به سرب (صفر، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از منبع نیترات سرب [$Pb(NO_3)_2$] و ۴ رقم گندم (اوروم، پیشگام، زارع و میهن) بودند. نحوه آلوده کردن خاک بدین صورت بود که ابتدا برای هر سطح آلودگی مقدار نمک نیترات سرب محاسبه و پس از توزین، در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و بر روی نمونه خاک ۵ کیلوگرمی به‌طور کامل و یکنواخت اسپری شد. بعد از خشک شدن، نمونه تیمار شده را در گلدان‌های پلاستیکی ریخته و بعد از برچسب زدن، گلدان‌ها با افزودن آب مقطر به رطوبت ظرفیت زراعی (FC) رسانیده شدند و وزن نهایی گلدان‌ها یادداشت گردید. با توجه به این‌که برای آلوده کردن خاک با سرب از نمک نیترات سرب استفاده شده بود میزان نیتروژن کلیه تیمارها با افزودن نیترات آمونیوم (NH_4NO_3) یکسان شدند. سپس برای به تعادل رسیدن خاک‌های تیمار شده در گلدان‌ها به مدت دو ماه دوره‌های تر و خشک شدن اجرا گردید. داده‌های به‌دست آمده از آزمایش به کمک نرم‌افزار آماری SAS در قالب طرح کاملاً تصادفی مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفت و جداول تجزیه واریانس تشکیل شد. مقایسه میانگین داده‌ها نیز به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح ۵ و ۱ درصد و رسم نمودارها به کمک نرم‌افزار Excel صورت پذیرفت.

جدول ۱: نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش

ویژگی	واحد	مقدار
شن	درصد	۶۵/۵
رس	درصد	۱۷/۱
سیلت	درصد	۱۷/۴
بافت خاک	-	Sandy loam
اسیدیته (گل اشباع)	-	۷/۸
هدایت الکتریکی	دسی زیمنس بر متر	۰/۹
رطوبت ظرفیت مزرعه	درصد	۲۱
کربن آلی	درصد	۰/۶۰
کربنات کلسیم معادل	درصد	۱۱/۹۰
نیتروژن کل	درصد	۰/۳
فسفر قابل جذب	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۱۱
پتاسیم قابل جذب	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۴۶۰
سرب قابل جذب	میلی‌گرم بر کیلوگرم	۵/۶۵

نتایج و بحث

تأثیر سطوح مختلف سرب بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم

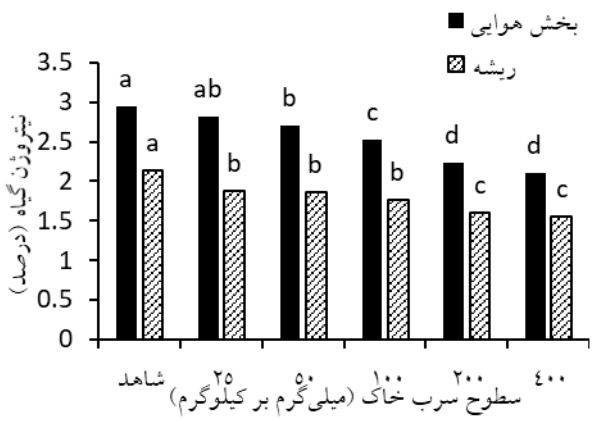
نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها، نشان داد که افزایش سرب خاک، اثر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد ($p < ۰/۰۱$) بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم داشت (جدول ۲). مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که با افزایش غلظت سرب در خاک، غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم کاهش یافت. به‌طوری‌که در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک غلظت نیتروژن بخش هوایی و ریشه به ترتیب ۲۸/۲۳ و ۲۷/۵۷ درصد نسبت به تیمار شاهد (بدون سرب) کاهش داشتند (شکل ۱). البته همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود تفاوت معنی‌داری در غلظت نیتروژن بخش هوایی و ریشه گندم بین سطوح ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک وجود ندارد. همچنین در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک غلظت فسفر بخش هوایی و ریشه به ترتیب ۶۰/۷۱ و ۶۴/۵۸ (شکل ۲) و غلظت پتاسیم بخش هوایی و ریشه به ترتیب ۳۱/۰۳ و ۴۶/۷۷ درصد (شکل ۳) نسبت به تیمار شاهد (بدون سرب) کاهش یافتند.

جدول ۲: نتایج تجزیه واریانس تأثیر تیمارهای آزمایشی بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم

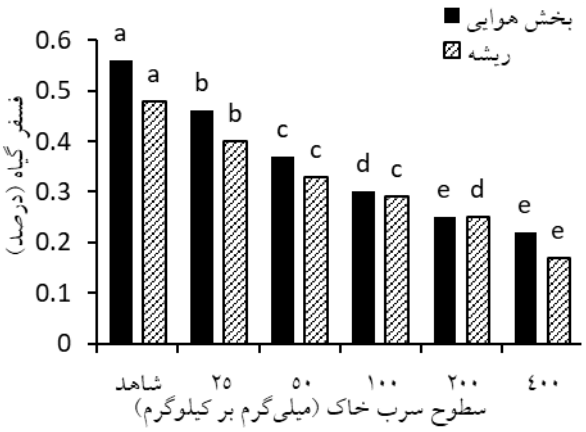
منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات					
		غلظت نیتروژن		غلظت فسفر		غلظت پتاسیم	
		بخش هوایی	ریشه	بخش هوایی	ریشه	بخش هوایی	ریشه
سطوح سرب	۵	۱/۳**	۰/۵۵**	۰/۲۱**	۰/۱۵**	۱/۶۷**	۰/۴۹**
نوع رقم گندم	۳	۰/۲۳**	۰/۰۶**	۰/۰۲**	۰/۰۳**	۰/۶۲**	۰/۱۴**
سطوح سرب × نوع رقم گندم	۱۵	۰/۰۲^{ns}	۰/۰۳*	۰/۰۰۴**	۰/۰۰۲^{ns}	۰/۰۴^{ns}	۰/۰۱**
خطا آزمایش	۴۸	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۲	۰/۰۰۴
ضریب تغییرات درصد	-	۴/۵۱	۶/۵۴	۸/۵۸	۱۲/۴۳	۵/۹۶	۶/۶۱

**و * به ترتیب در سطح یک و پنج درصد معنی‌دار و ns اختلاف معنی‌دار نیست.

علی پاداش و همکاران (۱۳۹۵) کمبود نیتروژن در اثر افزایش غلظت سرب در محیط را در گیاه ریحان گزارش کردند. شارما و دوبی[1](۲۰۰۵) گزارش کردند که غلظت‌های بالای سرب در خاک باعث عدم تعادل عناصر غذایی در گیاه می‌گردد. به‌طوری‌که سرب مانع از ورود کاتیون‌ها (پتاسیم، کلسیم، منیزیم، منگنز، روی، مس و آهن) و آنیون‌ها (نیترات‌ها) به درون ریشه و انتقال آن به بخش هوایی گیاه می‌شود. کاهش مقدار پتاسیم گیاه در محیط حاوی سرب به این علت است که شباهت این دو یون در اندازه شعاع هیدراته و رقابت برای ورود به داخل سلول، باعث می‌شود پروتئین‌های انتقال دهنده آن‌ها در تشخیص دچار اشتباه شوند، بنابراین سرب به‌راحتی از طریق ناقل‌های با تمایل کم نسبت به پتاسیم وارد سلول می‌شود و جذب پتاسیم کاهش می‌یابد (Molassiotis et al., 2006).

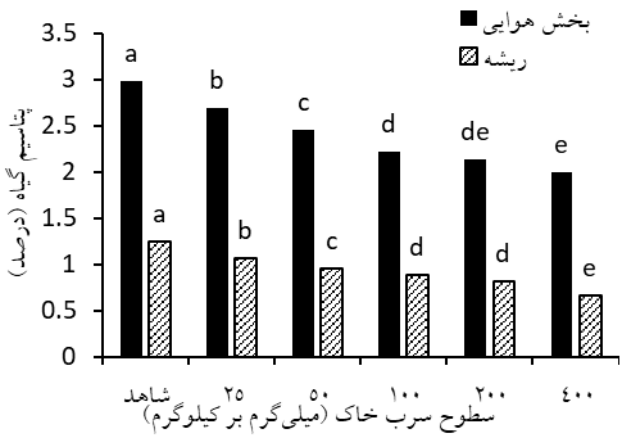


شکل ۱ـ تأثیر سطوح مختلف سرب بر غلظت نیتروژن بخش هوایی و ریشه گیاه گندم



۲ـ تأثیر سطوح مختلف سرب بر غلظت فسفر بخش هوایی و ریشه گیاه گندم

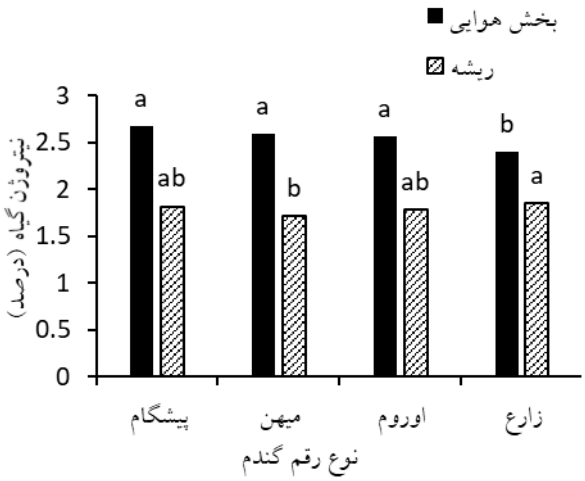
[1] Sharma and Dubey



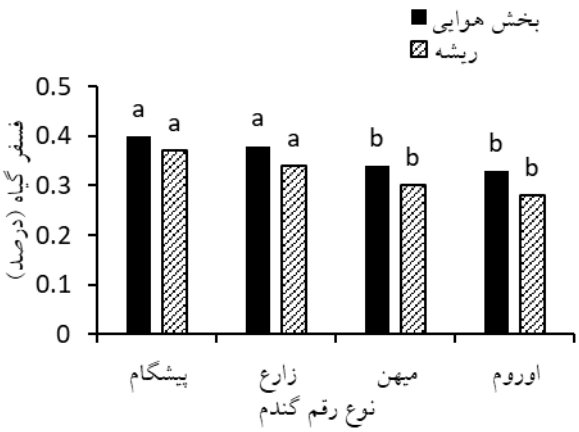
شکل ۳ـ تأثیر سطوح مختلف سرب بر غلظت پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم

تأثیر رقم گندم بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم

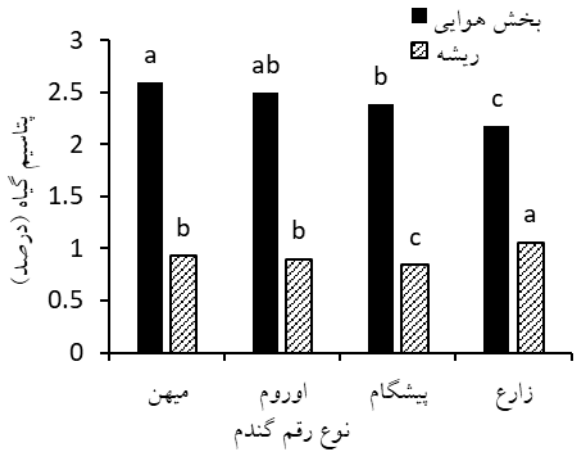
نتایج حاصل از تجزیه واریانس داده‌ها، نشان داد که رقم گندم، اثر معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد ($p < ۰/۰۱$) بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم داشت (جدول ۲). بیش‌ترین و کم‌ترین غلظت نیتروژن بخش هوایی به ترتیب مربوط به ارقام پیشگام (۲/۶۷ درصد) و زارع (۲/۴ درصد) بود. هم‌چنین رقم زارع (۱/۸۶ درصد) و رقم میهن (۱/۷۲درصد) به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین غلظت نیتروژن ریشه را نشان دادند (شکل ۴). بیش‌ترین غلظت فسفر بخش هوایی و ریشه به ترتیب با میانگین‌های ۰/۴ و ۰/۳۷ درصد متعلق به رقم پیشگام و کم‌ترین غلظت فسفر بخش هوایی و ریشه به ترتیب با میانگین‌های ۰/۳۲ و ۰/۲۸ درصد متعلق به رقم اوروم بود. هرچند تفاوت معنی‌داری از نظر آماری بین ارقام پیشگام و زارع و بین ارقام میهن و اوروم در غلظت فسفر بخش هوایی و ریشه مشاهده نگردید (شکل ۵). همچنین بیش‌ترین غلظت پتاسیم بخش هوایی از رقم میهن (۲/۶ درصد) و کم‌ترین غلظت پتاسیم بخش هوایی از رقم زارع (۲/۱۷ درصد) به دست آمد. هم‌چنین بیش‌ترین و کم‌ترین غلظت پتاسیم ریشه نیز به ترتیب در رقم زارع (۱/۰۶ درصد) و رقم پیشگام (۰/۸۵ درصد) اندازه‌گیری شد (شکل ۶).



شکل ۴- تأثیر ارقام مختلف گندم بر نیتروژن بخش هوایی و ریشه



شکل ۵- تأثیر ارقام مختلف گندم بر فسفر بخش هوایی و ریشه



شکل ۶- تأثیر ارقام مختلف گندم بر پتاسیم بخش هوایی و ریشه

اثرات متقابل سطوح مختلف سرب و نوع رقم گندم بر غلظت نیتروژن، فسفر و پتاسیم بخش هوایی و ریشه گیاه گندم

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها، نشان داد که اثر متقابل سطوح سرب خاک و نوع رقم گندم بر غلظت نیتروژن و پتاسیم بخش هوایی و غلظت فسفر ریشه معنی‌دار نبود. درحالی‌که بر غلظت نیتروژن ریشه در سطح احتمال پنج درصد ($p < ۰/۰۵$) و بر غلظت فسفر بخش هوایی و پتاسیم ریشه در سطح احتمال یک درصد ($p < ۰/۰۱$) معنی‌دار شد (جدول ۲). بیش‌ترین غلظت نیتروژن ریشه با میانگین ۲/۲۷ متعلق به رقم زارع و تیمار شاهد (بدون سرب) بود. درحالی‌که کم‌ترین غلظت نیتروژن ریشه از ارقام میهن و زارع و سطح ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک به ترتیب با میانگین‌های ۱/۵۱ و ۱/۴۹ درصد به دست آمد (جدول ۳). بیش‌ترین غلظت فسفر بخش هوایی از رقم پیشگام و تیمار شاهد (بدون سرب) به میزان ۰/۷ درصد و کم‌ترین غلظت فسفر بخش هوایی از ارقام میهن و اوروم و سطح ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک به میزان ۰/۲ درصد به دست آمد (جدول۳). بیش‌ترین غلظت پتاسیم ریشه در رقم زارع و تیمار شاهد (بدون سرب) به میزان ۱/۴۳ درصد و کم‌ترین غلظت پتاسیم ریشه در رقم پیشگام و سطح ۴۰۰ میلی‌گرم سرب بر کیلوگرم خاک به میزان ۰/۴۴ درصد مشاهده گردید. (جدول۳).

جدول ۳: مقایسه میانگین‌های اثر متقابل سطوح مختلف سرب خاک و نوع رقم گندم بر غلظت نیتروژن و پتاسیم ریشه و فسفر بخش هوایی در ارقام مختلف گندم

سطوح سرب	نوع رقم گندم	غلظت نیتروژن ریشه	غلظت فسفر بخش هوایی	غلظت پتاسیم ریشه
میلی‌گرم بر کیلوگرم		درصد		
شاهد	زارع	۲/۲۷ a	۰/۵۵ b	۱/۴۳ a
	پیشگام	۲/۰۵ bc	۰/۷ a	۱/۱۸ b
	میهن	۲/۰۱ cd	۰/۵ bc	۱/۲۳ b
	اوروم	۲/۲۳ ab	۰/۵۱ bc	۱/۱۱ bc
۲۵	زارع	۱/۹۵ cde	۰/۴۸ bcd	۱/۲۳ b
	پیشگام	۱/۸۰ defg	۰/۵۱ bc	۱ cd
	میهن	۱/۷۹ defg	۰/۴۵ cde	۱/۱ bc
	اوروم	۱/۹۷ cde	۰/۴۱ def	۰/۹۸ cde
۵۰	زارع	۱/۹۳ cde	۰/۴۰ efg	۱/۰۹ bc
	پیشگام	۱/۹۴ cde	۰/۳۸ efg	۰/۹۲ defg
	میهن	۱/۷۶ efg	۰/۳۴ fgh	۰/۸۸ defgh
	اوروم	۱/۸۲ def	۰/۳۴ fgh	۰/۹۳ def
۱۰۰	زارع	۱/۹۷ cde	۰/۳۳ gh	۰/۹۷ cdef
	پیشگام	۱/۸۱ efg	۰/۳۰ hi	۰/۸۳ efghi
	میهن	۱/۶۸ fgh	۰/۳۰ hi	۰/۸۶ defghi
	اوروم	۱/۶۱ fgh	۰/۲۷ hij	۰/۸۷ defgh

۲۰۰	زارع	۱/۵۸ gh	۰/۲۷ hij	۰/۸۸ defgh
	پیشگام	۱/۷۰ fgh	۰/۲۵ ij	۰/۷۳ hi
	میهن	۱/۶۰ fgh	۰/۲۵ ij	۰/۸۳ efghi
	اوروم	۱/۵۶ gh	۰/۲۴ ij	۰/۸۲ fghi
۴۰۰	زارع	۱/۴۹ h	۰/۲۴ ij	۰/۷۷ ghi
	پیشگام	۱/۷۰ fgh	۰/۲۴ ij	۰/۴۴ j
	میهن	۱/۵۱ h	۰/۲ j	۰/۷۰ i
	اوروم	۱/۵۸ gh	۰/۲ j	۰/۷۳ hi

میانگین‌هایی که حداقل یک حرف مشترک دارند از نظر آماری با هم اختلاف معنی‌داری ندارند.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل نشان داد که غلظت‌های بالای سرب خاک برای گیاه گندم سمی بود و باعث کاهش غلظت عناصر غذایی (نیتروژن، فسفر، پتاسیم)، گیاه گندم گردید. همچنین در رقم پیشگام غلظت بیش‌تری از عناصر نیتروژن و فسفر مشاهده گردید که نشان‌دهنده کارا بودن این رقم نسبت به ارقام دیگر در جذب نیتروژن و فسفر در شرایط تنش سرب است و رقم میهن بیش‌ترین جذب پتاسیم در شرایط تنش آلودگی خاک به سرب را نشان داد.

منابع

پاداش، ع.، قنبری، ا. و اصغری پور، م. ۱۳۹۵. اثر سالیسیلیک اسید بر غلظت برخی عناصر غذایی، پروتئین و آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی ریحان (Ocimum basilicum) تحت تنش سرب. *زیست‌شناسی گیاهی ایران*. ۸ (۲۷)، ۱۷-۳۲.

Alloway, B. J. 1995. Heavy metals in soil. Blackie Academic and Professional. London. England.

Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B. and Mittal, N. 2008. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. Food Chemistry, 111(4): 811-815.

Christensen, T. H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. Water, Air, and Soil Pollution, 21(1-4): 105-114.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants. CRC press.

Molassiotis, A. N., Sotiropoulos, T., Tanou, G., Kofidis, G., Diamantidis, G. and Therios, E. 2006. Antioxidant and anatomical responses in shoot culture of the apple rootstock MM 106 treated with NaCl, KCl, mannitol or sorbitol. Biologia Plantarum, 50(3), 331-338.

Pehlivan, E., Ozkan, AM., Dinc, S. and Parlayici, S. 2009. Adsorption of Cu2+ and Pb2+ ion on dolomite powder,"Journal of Hazard Materi. Vol, 167(3) 1044–1049.

Salim, R., Al-Subu, MM. and Attallahm A. 1993. Effects of root and foliar treatments with lead, cadmium and copper on the uptake, distribution and growth of radish plants. Environmen International, 19(4): 393-404.

Sharma, P. and Dubey, R. S. 2005. Lead toxicity in plants. Brazilian Journal of Plant Physiology, 17(1), 35-52.

Sharma, R. K., Agrawal, M. and Marshall, F. 2007. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. Ecotoxicology and Environmental Safety, 66(2), 258-266.

Tangahu, BV., Sheikh Abdullah, SR., Basri, H., Idris, M., Anuar, N. and Mukhlisin, M. 2011. A Review on HeavyMetals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation. Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering Volume.

Vesk, P. A. and Allaway, W. G. 1997. Spatial variation of copper and lead concentrations of water hyacinth plants in a wetland receiving urban run-off. Aquatic Botany, 59(1-2), 33-44.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Effect of lead pollution on nitrogen, phosphorus and potassium concentrations in four wheat cultivars

Tavakoli*[1], A., Golchin[2], A., Abdollahi[3], S.

[1] M.Sc. Graduate, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

[2] Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

[3] Ph.D. Graduate, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

Abstract

The health risks associated with the accumulation of heavy metals in the food chain and their entry into the human body and their effects on human health are well known today. In order to investigate the effect of lead contamination levels on nitrogen, phosphorus and potassium concentrations of four wheat cultivars, a factorial experiment was conducted in a completely randomized design in greenhouse conditions. The treatments included six levels of soil contamination to lead (0, 25, 50, 100, 200 and 400 mg/kg soil) from lead nitrate source [$Pb(NO3)_2$] and four wheat cultivars (Zare, Pishgam, Mihan and Uroum) Which were studied in three replications. The results of the analysis of variance showed that the treatments had a significant effect on the concentration of nitrogen, phosphorus and potassium of wheat plant at a probability level of 1%. The lowest concentration of these elements was observed at the level of 400 mg/kg of soil. Also, the highest concentrations of nitrogen and phosphorus were observed in Pishgam cultivar, and the highest concentration of potassium was observed in Mihan cultivar.

Keywords: Heavy metal, Mihan, Pishgam, Uroum and Zare

* Corresponding author, Email: atefehtavakoli@gmail.com

شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

تاثیر آلودگی ریزوسفر برتغییر و تبدیل کانی‌های رسی خاک

پریسا کبیری*[۱]، محمد حسن صالحی[۲]

[۱] دانشجوی دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

چکیده

محیط ریزوسفر گیاهان، باعث رهاسازی عناصر از کانی‌های خاک، تغییر و تبدیل کانی‌ها می‌شود. آلودگی به فلزات سنگین منجر به کاهش فعالیت ریزوسفر خاک می‌گردد. این مطالعه با هدف بررسی تأثیر ریزوسفر گندم و آلودگی آن به کادمیم در کشت گندم برتغییر و تحول کانی‌های رسی خاک شهرکرد اجرا گردید. بدین منظور پژوهش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار و سطوح کادمیم (۰، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از منبع کلرید کادمیم) در شرایط گلخانه به مدت ۱۶ هفته با استفاده از ریزوباکس اجرا گردید. در خاک‌های آلوده مقدار کربن‌آلی‌محلول به طور معنی‌داری کمتر از خاک‌های غیر آلوده بود. نتایج نشان داد که در بخش رس، کانی ورمی‌کولیت از محیط ریزوسفر حذف و به اسمکتایت، کلریت و میکا تبدیل شده است. همچنین کانی میکا در ریزوسفر شدت بیشتری نسبت به توده خاک داشت. مقایسه نتایج کانی‌شناسی خاک آلوده به کادمیم و غیرآلوده در محیط ریزوسفری خاک شهرکرد بیانگر تشکیل کانی اسمکتایت در خاک ریزوسفری غیر آلوده می‌باشد در صورتی که در نمونه آلوده، شواهدی مبنی بر تشکیل این کانی وجود ندارد.

کلمات کلیدی: هوادیدگی، کادمیم، گندم

مقدمه

هوادیدگی کانی‌ها فرایندی است که نه تنها منجر به عرضه عناصر غذایی پرنیاز مانند کلسیم، منیزیم، پتاسیم و گوگرد می‌شود، بلکه عناصر غذایی کم نیاز هم طی عمل انحلال کانی‌ها تولید می‌شوند (Birkeland, 1999). مطالعات مختلفی اثر فرایندهای بیولوژیکی و مواد مترشحه از ریشه گیاهان و قارچ‌ها را بر روی هوادیدگی کانی‌ها در ناحیه ریزوسفر بیان کرده‌اند (Tadano and Yoshida, 1978؛ خیامیم و همکاران، ۱۳۸۹). ریزوسفر به عنوان ناحیه دربرگیرنده ریشه‌های فعال مؤثر برخصوصیات شیمیایی و زیستی خاک درنظرگرفته می‌شود. در ریزوسفر تغییراتی مانند اسیدی شدن، افزایش مقدار مواد آلی، تغییر در فعالیت و زیست توده ریزجانداران اتفاق می‌افتد. بنابراین ویژگی‌های شیمیایی وبیولوژیکی خاک ریزوسفر متفاوت از توده خاک هستند. این ویژگی‌های متفاوت، برجذب عناصر بوسیله گیاهان مؤثر بوده و به دلیل مجاورت خاک در این ناحیه با ریشه پدید آمده‌اند. هوادیدگی کانی‌ها در ریزوسفر می‌تواند با یکسری فرایندها مثل آزادسازی یون هیدروژن، دی‌اکسید کربن و ترشحات اسیدهای آلی مرتبط باشد (Wallander, 2000). پس از ورود کادمیم به خاک و تجمع آن، اولین اثری که ممکن است برخاک داشته باشد، تغییر ویژگی‌های مختلف بیولوژیکی و سرعت فرایندهای بیوشیمیایی آن می‌باشد. نتایج اغلب مطالعات نشان داده‌اند که افزایش غلظت کادمیم قابل جذب درخاک سبب کاهش فعالیت میکروبی، جمعیت میکروبی (زیست توده)، گوناگونی زیستی میکروبی، تجزیه مواد آلی و فعالیت آنزیمی خاک می‌گردد (Karaca و همکاران ۲۰۰۲). عمده مطالعات در ارتباط با تأثیر ریزوسفر برتغییر کانی‌ها با استفاده ازکانی‌های خالص انجام پذیرفته است (خیامیم و همکاران، ۱۳۸۹؛ صالحی و تهمتنی، ۲۰۱۲) ولی تاکنون مطالعه‌ای درمورد نقش آلودگی خاک برتغییر کانی‌ها صورت نگرفته است. مطالعه حاضر با هدف بررسی اثر ریزوسفر و آلودگی آن به کادمیم برروی تغییر کانی‌های رسی خاک‌های غالب دشت شهرکرد انجام شده است.

مواد و روش‌ها

نمونه خاک مورد نظر از عمق صفر تا بیست و پنج سانتی‌متری یکی از خاک‌های غالب دشت شهرکرد بر اساس نقشه خاک موجود برداشت شد. آزمایش در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه شهرکرد در سال ۹۵-۱۳۹۴ به منظور بررسی تأثیر محیط ریزوسفر و آلودگی آن به کادمیم بر تغییر و تبدیل کانی‌ها، انجام شد. این تحقیق براساس آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار و سه سطح کادمیم (۰، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)

* ایمیل نویسنده مسئول: parisak69@yahoo.com

صورت گرفت. برای آلوده‌کردن خاک‌ها به کادمیم، از منبع کلرید کادمیم استفاده و به نمونه‌ها اضافه و به مدت ۳۰ روز در ظرفیت زراعی مزرعه‌ای خوابانده شد. بدلیل این‌که سایر عناصر غذایی باید به مقدار کافی در اختیار گیاه باشند، به هر ریزوباکس ۱۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم نیتروژن از منبع اوره به صورت تقسیط در سه مرحله (ابتدا، میانه و انتهای دوره رشد)، ۱۰ میلی‌گرم آهن در کیلوگرم خاک از منبع سکوسترین ۱۳۸، ۵ میلی‌گرم مس در کیلوگرم خاک از منبع سولفات مس، ۵ میلی‌گرم منگنز در کیلوگرم خاک، از منبع سولفات منگنز و ۵ میلی‌گرم در کیلوگرم روی از منبع سولفات روی اضافه شد.

در این تحقیق برای کشت گندم از ریزوباکس (Wang و همکاران ۲۰۰۲ و متقیان و حسین‌پور، ۱۳۹۳) استفاده گردید. رایزوباکس شامل دو بخش، خاک ناحیه ریزوسفری و توده خاک می باشد و در هر رایزوباکس، تعداد ۳ بذر گندم رقم بک کراس‌روشن در عمق دو سانتی‌متری کاشته شد. سعی شد که رطوبت رایزوباکس‌ها با آب معمولی در طول دوره آزمایش در حد ۷۰ درصد ظرفیت زراعی ثابت بماند. پس از پایان سه ماه کشت، خاک محیط ریزوسفری و توده به منظور آزمایشات بعدی جداسازی گردید و پس از هوا خشک کردن از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند.

برای تعیین کربن آلی محلول (DOC) از نسبت ۱ به ۲ خاک به آب مقطر استفاده شد، محلول صاف رویی با استفاده از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر صاف گردید و در عصاره تهیه شده، مقدار کربن آلی محلول با روش سوزاندن‌تر تعیین شد.

مطالعات کانی‌شناسی در این پژوهش برای خاک مورد مطالعه قبل از کشت و بعد از برداشت گیاه (شامل خاک ریزوسفری و توده) در بخش رس خاک به روش کیتریک و هوپ (۱۹۶۳) انجام شد. برای جداسازی رس نمونه‌ها از روش کیتریک و هوپ (۱۹۶۳) استفاده گردید. بدین منظور پیش تیمارهای لازم، از جمله حذف آهک با استات‌سدیم (pH برابر پنج)، حذف مواد آلی با آب اکسیژنه ۳۰ درصد و حذف اکسیدهای آهن با بافر دی‌تیونات، سیترات و بی‌کربنات‌سدیم با pH برابر ۷/۳، انجام شد. بخش رس خاک‌ها با هفت تیمار جداگانه، شامل اشباع با منیزیم، اشباع با پتاسیم، اشباع با منیزیم و اتیلن‌گلیکول و اشباع با منیزیم و گلیسرول به مدت یک شبانه روز و اشباع با پتاسیم و دمای ۵۵۰، ۳۳۰، ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد هرکدام به مدت دو ساعت تهیه، سپس نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه X مدل بروکر D8 تحت زاویه 2θ، ۴ تا ۴۰ درجه برای نمونه‌های اشباع شده با کلریدمنیزیم و ۴ تا ۱۵ درجه برای سایر تیمارها، مورد تجزیه قرارگرفتند و نتایج کانی‌شناسی ریزوسفر و توده خاک و همچنین ریزوسفر آلوده و غیرآلوده مقایسه شدند.

نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که اثر محیط (ریزوسفر و توده) بر pH معنی‌دار بوده ولی اثر آلودگی بر pH معنی‌دار نبوده است (جدول ۱). متقیان و حسین‌پور (۱۳۹۳) در مطالعه‌ای که برروی گیاه لوبیا قرمز داشتند به این نتیجه رسیدند که میانگین pH کاهش معنی‌داری ($p< ۰/۰۱$) در خاک‌های ریزوسفر نسبت به خاک‌های توده داشت.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس (میانگین مربعات) اثر آلودگی، محیط بر pH، کادمیم قابل استفاده خاک،pH، کربن‌آلی‌محلول(DOC)

منبع تغییرات	درجه آزادی	pH	کادمیم قابل استفاده	DOC
آلودگی	۲	۰/۰۲۱^{ns}	۱۵/۶۱۳***	۱۳۹۲۶/۶***
محیط	۱	۰/۰۴۸**	۰/۰۰۹^{ns}	۷۸۰۱۲/۴***
محیط× آلودگی	۲	۰/۰۰۵^{ns}	۰/۰۴۷^{ns}	۱۲۱۷/۷**
خطا	۲۴	۰/۰۰۶	۰/۰۷۸	۱۹۶/۵

^{ns}، *، ** و *** به ترتیب به مفهوم غیر معنی‌دار و معنی‌دار در سطوح ۵، ۱ و ۰/۱ درصد می‌باشد.

در ریزوسفر گندم در مقایسه با توده خاک، مقدار pH کاهش یافت. نتایج جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهدکه اختلاف مقدار pH دو محیط ریزوسفر و توده خاک معنی‌دار می‌باشد ($p<۰/۰۱$). این نتایج با گزارش متقیان و حسین‌پور (۱۳۹۲)، مطابقت داشت. Li و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه ریزوسفر گیاه لوبیا مشاهده کردند که pH در ریزوسفر لوبیا ۱/۶۶ واحد نسبت به خاک کشت نشده (شاهد) کاهش یافت. نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که برهمکنش محیط و آلودگی بر میزان کربن آلی محلول معنی‌دار بوده ($p<۰/۰۱$) و مقدار کربن آلی محلول خاک را تحت تاثیر قرار می‌دهد (جدول۱). میانگین مقدار کربن آلی محلول در خاک شهرکرد ۱۳۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. مقدار کربن آلی محلول در ریزوسفر با مقدار ۲۰۸/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشتر از مقدار مقدار کربن آلی محلول در توده خاک با میانگین ۱۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود.

جدول ۲. اثر محیط و آلودگی بر میزان کربن آلی محلول (DOC) خاک

		آلودگی ($mg\ kg^{-1}$)		
		۰	۵	۱۰
محیط	ریزوسفر	۲۵۵/۵^{A}	۱۹۸/۷^{B}	۱۷۰/۲^{C}
	توده	۱۴۴/۲^{D}	۱۰۲^{E}	۹۸/۸^{E}
		۱۹۹/۸^{A}	۱۵۰/۳^{B}	۱۳۴/۵^{C}
		۲۰۸/۱^{A}	۱۱۵^{B}	

حروف مشابه بزرگ، نشان دهنده عدم اختلاف معنی‌دار ($p<0/001$) بین محیط وسطوح آلودگی براساس آزمون LSD می‌باشد.

مقدار کربن آلی محلول توده خاک با رساندن سطح آلودگی به ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، ۱۹ درصد کاهش و با رسیدن سطح آلودگی به ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم این کاهش به ۲۳ درصد رسید. ریزوسفر خاک شهرکرد با افزایش سطح آلودگی به ۵ میلی گرم بر کیلوگرم ۱۹ درصد کاهش و با رسیدن سطح آلودگی به ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم این کاهش به ۲۰ درصد رسید. نتایج نشان داد مقدار کربن آلی محلول خاک ریزوسفر نسبت به خاک توده بیشتر بود به طوری که کربن آلی محلول در خاک ریزوسفر ۶۳ درصد بیشتر از خاک توده بود. Cattani و همکاران (۲۰۰۶) مقدار کربن آلی محلول در ریزوسفر را سه برابر توده خاک گزارش کردند. متقیان و همکاران (۱۳۹۲) دریافتند که کربن‌آلی‌محلول در ریزوسفر لوبیا قرمز نسبت به توده افزایش معنی‌داری نشان می‌دهد. پس از ورود کادمیم به خاک و تجمع آن، اولین اثری که ممکن است بر خاک داشته باشد، تغییر ویژگی‌های مختلف بیولوژیکی و سرعت فرایندهای بیوشیمیایی آن می‌باشد. نتایج اغلب مطالعات نشان داده‌اند که افزایش غلظت کادمیم قابل جذب در خاک سبب کاهش فعالیت میکروبی، زیست توده، گوناگونی زیستی میکروبی، سرعت بازچرخ عناصر، تجزیه مواد آلی و فعالیت آنزیمی خاک می‌گردد (Karaca و همکاران ۲۰۰۲).

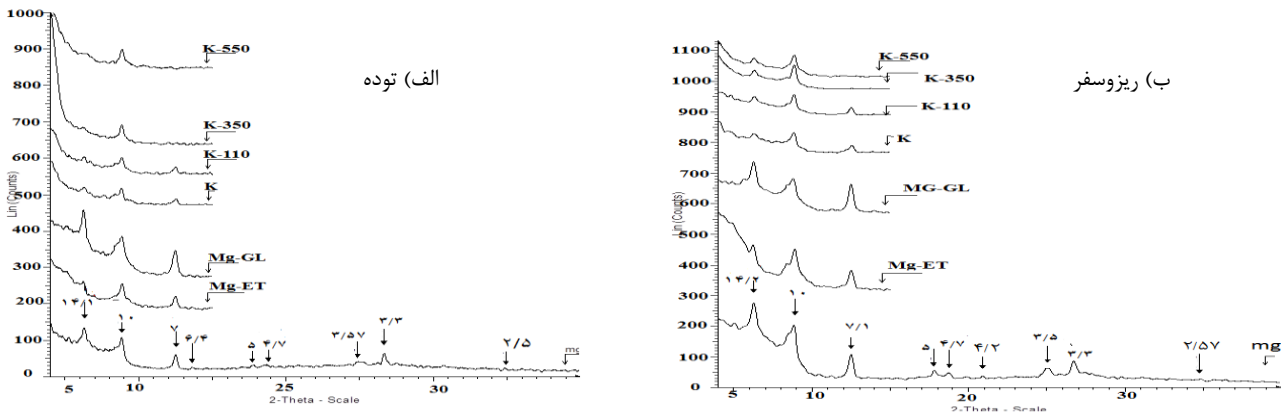
نتایج کانی شناسی بخش رس خاک شهرکرد

دیفراکتوگرام‌های مربوط به خاک شهرکرد (ریزوسفر و توده خاک)، به ترتیب در شکل‌های ۱و ۲، نشان داده شده است. دیفرکتوگرام مربوط به نمونه‌ها حاکی از آن است که کانی‌های میکا، اسمکتایت، کلریت، کائولینیت، ورمی‌کولیت و پالیگورسکایت در بخش رس خاک در نمونه‌های قبل از کشت (توده خاک) وجود داشته‌اند. وجود نقطه فراز ۱۰ آنگستروم در تمامی تیمارها در تمامی نمونه‌های ریزوسفری و توده، حاکی از وجود کانی میکا در خاک می‌باشد. وجود نقطه فراز ۱۴ آنگستروم در تیمار اشباع با منیزیم و ثابت ماندن این نقطه فراز در تیمار اشباع با گلیسرول و عدم افزایش این نقطه فراز به ۱۷/۱-۱۵/۶ در تیمار منیزیم اشباع با اتیلن‌گلیکول دلیل بر وجود کانی ورمی‌کولیت در توده خاک شهرکرد می‌باشد (Dixon and weed, 1989). وجود نقاط فراز ۱۴، ۷، ۴/۷ و ۳/۵ آنگستروم در تیمار اشباع با منیزیم و وجود نقطه فراز ۱۴ آنگستروم در تیمار اشباع با پتاسیم و حرارت ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت، حاکی از وجود کانی کلریت در ریزوسفر و توده خاک می‌باشد. وجود نقطه فراز ۷/۱۳ آنگستروم در تیمار اشباع با منیزیم و حذف این نقطه فراز در تیمار اشباع با پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه به مدت دو ساعت می‌تواند دلیلی بر وجود کانی کائولینایت در توده و ریزوسفر خاک می‌باشد. از آنجایی‌که برخی از کانی‌های کلریت (کلریت غنی از آهن) نیز در حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، نقطه فراز رده دوم (۷ آنگستروم) آن‌ها حذف می‌گردد، برای تشخیص دقیق‌تر این دو کانی از یکدیگر نیاز به تیمارهای اضافی از جمله تیمار HCl و دی متیل سولفوکساید (DMSO) می‌باشد (De Coninck, 1989). وجود حالت دو دندانه‌ای در نمونه‌های بخش رس در تمامی تیمارها تحت زاویه 2θ، ۴ تا ۴۰ درجه برای نمونه‌های اشباع شده با کلرید منیزیم و ۴ تا ۱۵ درجه برای سایر تیمارها، حاکی از وجود کانی پالیگورسکایت می‌باشد.

مقایسه نتایج کانی شناسی بخش رس ریزوسفر و توده خاک

مقایسه نقاط فراز در محیط ریزوسفری و توده در شکل ۱ نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌های شهرکرد شدت نقطه فراز ۱۰ در ریزوسفر نسبت به توده خاک افزایش یافته است. در اثرکشت در نمونه خاک شهرکرد کانی ورمی‌کولیت از محیط ریزوسفر خاک حذف و به اسمکتایت، میکا و کلریت تبدیل شده است. Barre و همکاران (۲۰۰۸) نیز در آزمایشات و بررسی‌های خود به این نتیجه رسیدند که وقتی ورمی‌کولیت در نتیجه جذب

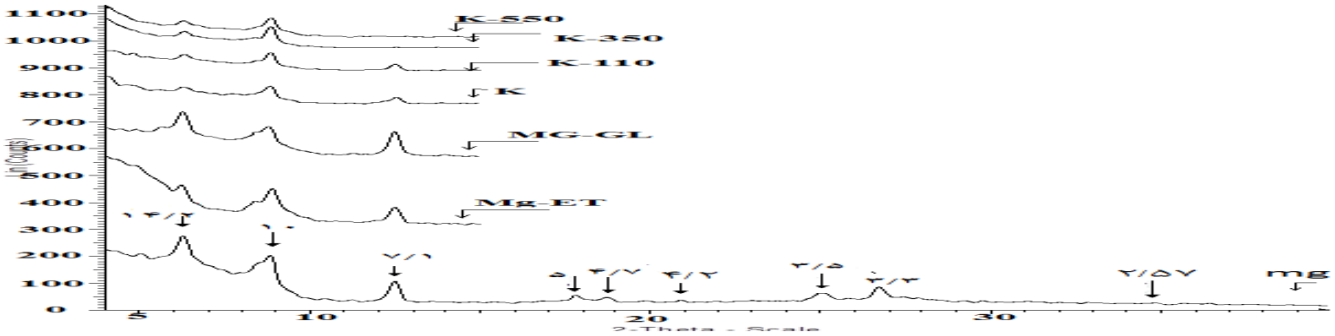
پتاسیم توسط گیاه کاهش می‌یابد، مقدار ایلایت خوب کریستال شده افزایش می‌یابد. ایلایت با کریستال‌های ضعیف و کانی‌های رسی مخلوط نیز به وسیله جذب پتاسیم توسط گیاه تحت تاثیر قرار می‌گیرند. Ross و همکاران (۱۹۸۵) کاربرد کود دامی را بر تغییر و تحول کانی‌ها مورد بررسی قرار دادند و تشکیل پدوژنیک میکا را از کانی ورمی‌کولیت به دلیل تثبیت پتاسیم و آمونیوم گزارش کردند. در تمامی نمونه‌های ریزوسفری شدت پیک ۱۴ مربوط به کانی کلریت بیشتر از توده خاک مشاهده شد؛ که احتمالاً به دلیل تبدیل کانی ورمی‌کولیت به کلریت یا تبدیل کانی میکا به کلریت است (Kamada,1974). کاهش شدت پیک ۱۴ در تیمار منیزیم اشباع با اتیلن گلیکول نسبت به تیمار منیزیم بیانگر وجود اسمکتایت‌های بیشتر در محیط ریزوسفری نسبت به توده می‌باشد.



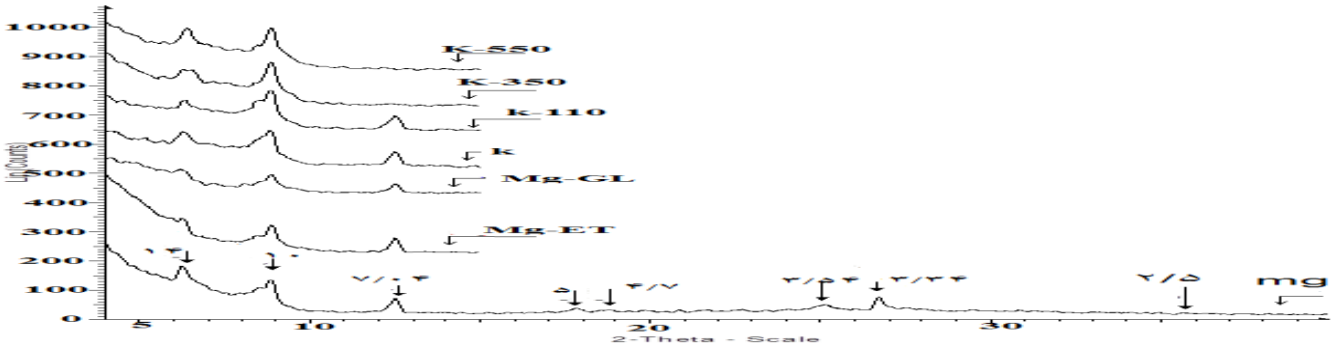
شکل۱. دیفرکتوگرام مربوط به بخش رس خاک شهرکرد در خاک غیرآلوده دو محیط توده (الف) و ریزوسفر (ب). Mg: نمونه اشباع با منیزیم، Mg–ET: نمونه اشباع با منیزیم و اتیلن گلیکول،Mg –GL: نمونه اشباع با منیزیم و گلیسرول، K : نمونه اشباع با پتاسیم، K -110 : پتاسیم و حرارت ۱۱۰ درجه، K-350 : پتاسیم و حرارت ۳۵۰ درجه ، K-550 : پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد.

مقایسه نتایج کانی‌شناسی خاک آلوده به کادمیم و غیرآلوده در محیط ریزوسفری خاک

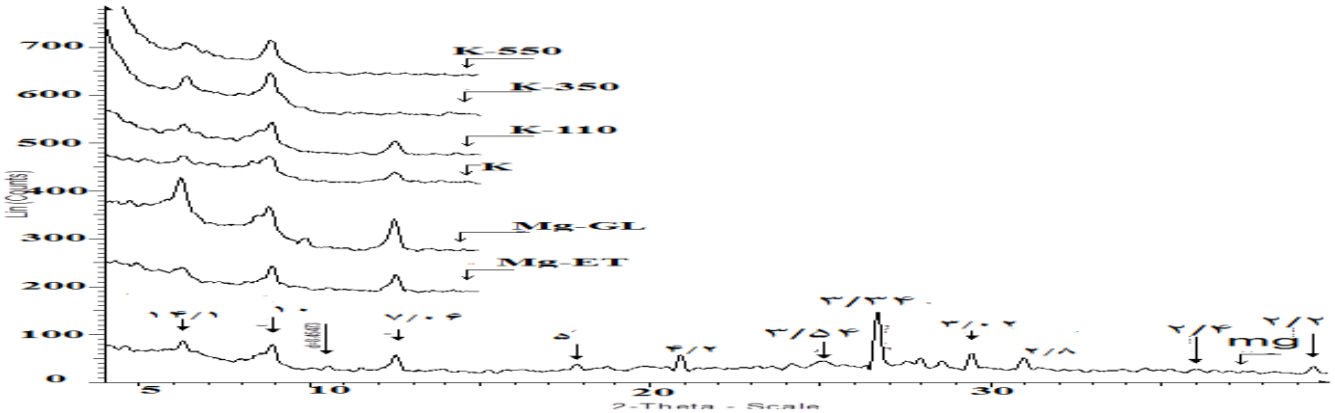
کاهش شدت پیک ۱۴ آنگسترم در تیمار منیزیم اشباع با اتیلن گلیکول نسبت به تیمار منیزیم اشباع که بیانگر کانی اسمکتایت می‌باشد نشان می‌دهد که در سطح غیرآلوده بیشترین مقدار کانی اسمکتایت و در سطح با آلودگی ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، شواهدی مبنی بر تشکیل این کانی وجود ندارد (شکل ۲). از آنجایی که افزایش غلظت کادمیم قابل جذب در خاک سبب کاهش فعالیت میکروبی، جمعیت میکروبی (زیست توده)، تجزیه مواد آلی و فعالیت آنزیمی خاک می‌گردد. سطح غیر آلوده شرایط بهتری برای هوادیدگی کانی‌ها نسبت به سطوح آلوده دارد به طوری که کانی اسمکتایت در آن تشکیل شده است در صورتی که در سطوح آلوده شواهدی مبنی بر تشکیل این کانی وجود ندارد. نادری‌زاده و همکاران (۱۳۸۹) نشان دادند که تجزیه مواد آلی و فعالیت‌های ریشه، قدرت اسیدی ریزوسفر را افزایش داده و رهاسازی پتاسیم را از کانی سه جایی فلوگوپیت تسهیل کرده و در نهایت باعث تبدیل این کانی به کانی ورمی‌کولیت و تا حدی اسمکتایت و نیز تشکیل جزئی کلریت شده است.



الف) غیر آلوده



ب) خاک با آلودگی ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم



ب) خاک با آلودگی ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم

شکل۲. دیفرکتوگرام بخش رس ریزوسفر خاک شهرکرد در خاک با سطوح آلودگی ۰، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم الف) ریزوسفر خاک غیرآلوده شهرکرد ، ب) خاک با آلودگی ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم. پ) خاک با آلودگی ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم. Mg: نمونه اشباع با منیزیم، Mg–ET: نمونه اشباع با اتیلن گلیکول، Mg –GL: نمونه اشباع با گلیسرول، k : نمونه اشباع با پتاسیم، k -110 : پتاسیم و حرارت ۱۱۰ درجه، k -350 : پتاسیم و حرارت ۳۵۰ درجه ،k -550 : پتاسیم و حرارت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که محیط ریزوسفری گندم قادر است تغییراتی را در ویژگی‌های خاک ایجاد نماید به طوری که تفاوت مقدار کربن آلی محلول در محیط ریزوسفر و توده خاک معنی‌دار بود ($p<۰/۰۰۱$). در خاک‌های آلوده در هر دو محیط ریزوسفری و توده میزان کربن آلی محلول کمتر از غیر آلوده و برهم‌کنش آلودگی و محیط، در مقدار کربن آلی محلول در خاک معنی‌دار بود ($p<۰/۰۱$). براساس نتایج کانی‌شناسی، در خاک شهرکرد

کانی‌های میکا، اسمکتایت، کلریت، کائولینیت و ورمی‌کولیت تشخیص داده شد. ریزوسفر گندم قادر است تغییراتی در کانی‌های بخش رس خاک شهرکرد ایجاد نماید، به طوری که در نمونه خاک شهرکرد کانی ورمی‌کولیت از محیط ریزوسفر خاک حذف و به اسمکتایت، میکا و کلریت تبدیل شده است. مقایسه نتایج کانی‌شناسی خاک آلوده به کادمیم و غیرآلوده در محیط ریزوسفری خاک شهرکرد بیانگر تشکیل کانی اسمکتایت در خاک ریزوسفری غیر آلوده می‌باشد در صورتی که در نمونه آلوده، شواهدی مبنی بر تشکیل این کانی وجود ندارد. نتایج نشان داد که آلودگی محیط ریزوسفر به کادمیم تاثیر قابل توجهی در کانی‌های بخش رس خاک نداشته است.

منابع

خیامیم، ف.، خادمی، ح. و صالحی، م. ح. ۱۳۸۹. تغییرات کانی‌شناسی فلوگوپیت و موسکویت در اندازه رس در اثر همزیستی قارچ آندوفایت با فیسکوی بلند. نشریه آب و خاک، ۲۴ (۳)، ۵۵۶ -۵۴۵.

متقیان، ح.، حسین پور، ع. ۱۳۹۲. اثر فرا ریشه لوبیا قرمز (*Phaseolus vulgaris* L.) بر قابلیت استفاده و شکل‌های مس در تعدادی از خاک‌های آهکی ایران. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، (۵)، ۱۰۲۲ -۱۰۰۹.

مصلح، ز.، صالحی، م.ح. و رفیعی الحسینی، م. ۱۳۹۳. تأثیر کشت گیاه بابونه آلمانی و کاربرد کود دامی بر تغییر و تحولات کانی‌های بخش رس و سیلت خاک. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۸ (۶۸)، ۲۱-۱۱.

Barré, P., Velde, B., Fontaine, C., Catel, N. and Abbadie, L. 2008. Which 2: 1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. Geoderma, 146, 216-223.

Birkeland, P. W. 1990. Soil-geomorphic research—a selective overview. Geomorphology, 3, 207-224.

Dixon, J. B., Weed, S. B. and Parpitt, R. L. 1990. Minerals in soil environments. Soil Science, 150, 562.

Karaca, A., Naseby, D. C. and Lynch, J. M. 2002. Effect of cadmium contamination with sewage sludge and phosphate fertiliser amendments on soil enzyme activities, microbial structure and available cadmium. Biology and Fertility of Soils, 35, 428-434.

Khormali, F., Rezaei, F., Rahimzadeh, N., Hosseinifard, S. J. and Dordipour, E. 2015. Rhizosphere-induced weathering of minerals in loess-derived soils of Golestan Province, Iran. Geoderma Regional, 5, 34-43.

Kittrick, J. A. and Hope, E. W. 1963. A procedure for the particle-size separation of soils for X-ray diffraction analysis. Soil Science, 96, 319-325.

Li, T., Di, Z., Islam, E., Jiang, H. and Yang, X. 2011. Rhizosphere characteristics of zinc hyperaccumulator Sedum alfredii involved in zinc accumulation. Journal of hazardous materials, 185, 818-823.

Salehi, M. H. and Tahamtani, L. 2012. Magnesium uptake and palygorskite transformation abilities of wheat and oat.Pedosphere, 22, 834-841.

Tadano, T. and Yoshida, S. 1978. Chemical changes in submerged soils and their effect on rice growth. Soils and Rice, 399-420.

Wallander, H. 2000. Uptake of P from apatite by Pinus sylvestris seedlings colonised by different ectomycorrhizal fungi. Plant and Soil, 218, 249-256.

Wang, Z., Shan, X. Q. and Zhang, S. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. Chemosphere, 46, 1163-1171.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

The Effect of Rhizosphere Contamination on Clay Minerals Transformation

Kabiri*[1], P., Salehi[2], M.H.

[1] Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahrekord, Iran

[2] Professoro., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Shahrekord, Iran

Abstract

plants in rhizosphere medium by influencing the soil, release components from soil minerals and finally their absorbtion. Therefore, they change and convert minerals. When the soil is polluted by heavy metals, root exudates will be influenced and lead to decreased microbial activity in soil. This study was conducted to investigate the effect of wheat rhizosphere and its contamination by cadmium in wheat cultivation on the transformation of clay minerals in Shahrekord soils. A completely randomized design with three replications and three cadmium levels (0, 5, and 10 mg/kg from cadmium) was performed in greenhouse for 16 weeks using rhizobox. The results showed that in polluted soils, DOC was significantly lower than the unpolluted soils. The results showed that wheat rhizosphere medium cause clay minerals transformations In Shahrekord soil, vermiculite has been removed from the rhizosphere and converted to smectite, chlorite and mica. The peak intensity of chlorite, smectite and mica in rhizosphere medium was higher than the bulk. The results of clay minerals polluted surfaces compared to unpolluted surfaces soil in rhizosphere of shahrekord soil showed The formation of mineral smectite is polluted surfaces soils if there is no evidence of the formation of this mineral in the polluted surfaces.

Keywords: Weathering, cadmium, wheat

* Corresponding author, Email: parisak69@yahoo.com

محور مقاله: رفع و یا تثبیت فلزات سنگین در آب آلوده

مقایسه توان جذب اصلاح‌کننده‌های مختلف معدنی و آلی بر حذف سرب از محلول‌های آبی

مریم شکوری[۱*]، محمد بابا اکبری ساری [۲]، اکبر حسنی[۲]، سمانه عبدوسی[۳]

[۱] دانش آموخته دانشگاه زنجان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۳] محقق بخش تحقیقات آب و خاک، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان تهران،سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ورامین، ایران

چکیده

امروزه با توجه به تاثیر آلاینده‌ها بر سلامت عمومی موجودات زنده و انسان‌ها، شناسایی و حذف آلاینده‌های سمی از آب ضروری است. استفاده از مواد جاذب در دسترس به عنوان جایگزینی مناسب روش‌های پرهزینه برای حذف فلزات سنگین از آب متداول شده است. از جمله این مواد می‌توان به جاذب‌های معدنی و آلی اشاره کرد. هدف از این پژوهش بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی توسط ۱۰ نوع جاذب مختلف معدنی و آلی است. جاذب‌های کیتوسان، نانو ذرات سیلیس، تیتانیوم، مگنتیت، میکرو سیلیس، فروسیلیس، فروسیلیس منیزیم‌دار، خاک آهن و خاک فسفات معدن از نظر توان جذب سرب آب با یکدیگر مقایسه شدند. مطالعات جذب توسط مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین انجام شد. نتایج نشان داد از ۱۰ اصلاح کننده مورد آزمایش، کیتوسان (۹۴ درصد) و فروسیلیس‌منیزیم (۵۱ دزصد) باعث بیشترین میزان حذف سرب از آب و به ترتیب نشاسته و خاک فسفات (۵ درصد) باعث کمترین میزان حذف سرب آب شدند. سایر اصلاح‌کننده‌ها (نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) باعث کاهش سرب محلول در مقادیر نسبتا یکسان (۲۵ - ۱۴ درصد) شدند.

کلمات کلیدی: اصلاح‌کننده ، کیتوسان، فروسیلیس منیزیم، ایزوترم، سرب.

مقدمه

فلزات‌سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که در تمامی جوامع صنعتی یافت می‌شوند (Lasat, 2002). آلودگی آب توسط فلزات‌سنگین یک مساله زیست‌محیطی جهانی است که به واسطه فعالیتهایی مانند بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن و شهر نشینی در سرتاسر کره-زمین افزایش یافته است(Barakat و همکاران۲۰۱۶). یون‌های فلزات‌سنگین در محیط زیست قابلیت تجمع زیستی دارندو در طول زنجیره غذایی نیز بزرگ‌نمایی زیستی[۱]دارند، بنابراین اثر سمیت آنها در جانوران سطوح بالاتر غذایی بیشتر نمایان می‌شود(Ahluwalia & Goyal, 2007). از میان فلزات سنگین سرب دارای سمیت شدیدی است و جزءخطرناک‌ترین فلزات‌سنگین می‌باشد، زیرا موجب صدمات مغزی و آسیب به سیستم عصبی، کلیه و دستگاه گوارش به خصوص در کودکان می‌شود(Moore و همکاران۱۹۸۶).دفع فلزات سنگین به محیط زیست یک تهدید جدی بر سلامت انسان و نیز اکوسیستم تلقی میگردد(Kumar & Bandyopadhyay, 2006). برای پاکسازی و کاهش عناصر سنگین از فاضلاب روش‌های مختلفی استفاده می-شود که از میان آنها میتوان به روشهایی نظیر اسمزمعکوس[۲] اکسیداسیون شیمیایی[۳]یا احیاء[۴] کربن فعال[۵] انعقاد[۶] ته‌نشینی، تبادل یونی، فرآیندهای غشایی[۷] تکنیک‌های الکترولیتی[۸] تصفیه الکتروشیمیایی[۹]و جذب سطحی نام برد (Yunus Pamukoglu& Kargi, 2006). روش جذب‌سطحی به دلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، ظرفیت جذب زیاد و کارایی بالا برای تصفیه آب و فاضلاب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است(Zhouو همکاران۲۰۰۴). بررسی منابع علمی نشان می دهد که کاربردنانو ذرات آهن و سایر نانو ذرات فلزی، نسل جدید تکنولوژی پاکسازی محیط زیست است و می‌تواند برخلاف روش‌های سنتی راه حل اقتصادی برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد. مکانیسم حذف کاتیون-های فلزی توسط نانو ذرات آهن تا حدودی پیچیده است و هنوز به درستی شناخته نشده است (Zhang, 2003). تاکنون نانو جاذب‌های فلزی و غیر

* ایمیل نویسنده مسئول: M_shakoori@znu.ac.ir

[1] Magnify bio
[2] Reverse Osmosis
[3] Chemical Oxidation
[4] Reduction
[5] Activated Carbon
[6] Coagulation
[7] Membrane Processing
[8] Electrolytic Technologies
[9] Electrochemical Treatment

فلزی مختلفی برای کاهش فراهمی عناصر سنگین استفاده شده‌اند که عبارتند از: نانو لوله[1] نانو صفحه و نانو ذرات کربنی[2] نانو ذرات سیلیسی[3] علاوه بر آن از انواع نانو رس‌های پلیمری و اصلاح شده برای حذف عناصر سنگین استفاده شده است. اکسیدهای فلزی مختلف مانند آهن، منیزیم، منگنز، سیلیس و تر کیبات اصلاح شده آن‌ها نیز برای کاهش فراهمی عناصر استفاده شده است (El sabily و همکاران۲۰۰۸). در این تحقیقات، پارامترهای مختلفی مانند اندازه، شیمی سطح، ساختار بلوری، پایداری و انحلال‌پذیری و استحکام اصلاح کننده‌ها در میزان جذب آلاینده موثرند به‌طوری‌که اندازه کوچک، سطح ویژه بالا و فعالیت و بار سطحی مهمترین عوامل در جذب آلاینده‌ها هستند (Diallo and Savage, 2005). مهمترین شاخص برای انتخاب جهت اصلاح کننده ها، قیمت مناسب، دسترسی آسان و زیست سازگار بودن جاذب ها برای انتخاب بهترین آن مدنظر است (Diallo and Savage, 2005). در این تحقیق جاذب های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عبارتند از نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، فروسیلیس منیزیم، مگنتیت، اکسید تیتانیوم، کیتوسان، خاک‌فسفات و نشاسته ذرت.

مواد و روش‌ها

به منظور ارزیابی توانایی جذب سرب توسط برخی از اصلاح کننده‌های معدنی از محیط آبی، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با ۳ تکرار در شرایط آزمایشگاه انجام گردید. عوامل آزمایشی شامل اصلاح کننده کیتوسان[4]، نانوسیلیس[5]، میکرو سیلیس[6]، فرو سیلیس[7] و فرو سیلیس منیزیم‌دار[8] که از شرکت فرو سیلیس ایران تهیه شد و آلودگی سرب در ۶ سطح صفر، ۰/۵، ۲/۵، ۵، ۲۵، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم سرب در لیتر بود.کلرید کلسیم و نیترات سرب جهت تهیه سطوح آلودگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول‌های یون‌های فلزی سرب با رقیق سازی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از نیترات سرب در کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار شده تهیه شد. ۰/۲ گرم از هرکدام از اصلاح کننده ها را همراه ۲۵ میلی لیتر از محلول سرب که در غلظت های ۰، ۰/۵، ۲/۵، ۵، ۲۵، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید تهیه شده به فالکون‌ها اضافه شد و با دور ۲۰۰ RPM (دور متوسط) به مدت هشت ساعت، شیک شد. سپس فالکون‌ها سانتریفیوژ و محلول رویی را صاف نموده و غلظت سرب آن با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. میزان جذب سرب توسط جاذب‌ها با فرمول شماره (۱) محاسبه شد. جذب تعادلی سرب توسط ۱۰ اصلاح کننده مورد نظر با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین محاسبه شد.

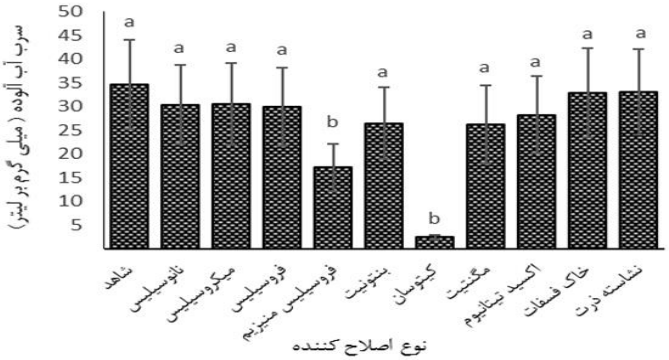
$$q_e = \frac{(C=C_e)v}{m} \quad (1)$$

نتایج و بحث

بررسی درصد حذف سرب توسط اصلاح کننده‌های مختلف

اثر نوع اصلاح‌کننده بر میزان جذب سرب آب در شکل ۱ نشان داده شده است. کیتوسان (۹۴ درصد) و فروسیلیس منیزیم (۵۱درصد) باعث بیشترین میزان حذف سرب از آب و به ترتیب نشاسته و خاک فسفات (۵ درصد) باعث کمترین میزان حذف سرب آب شدند. سایر اصلاح‌کننده‌ها (نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) باعث کاهش سرب محلول در مقادیر نسبتا یکسان (۱۴ - ۲۵ درصد)شدند.

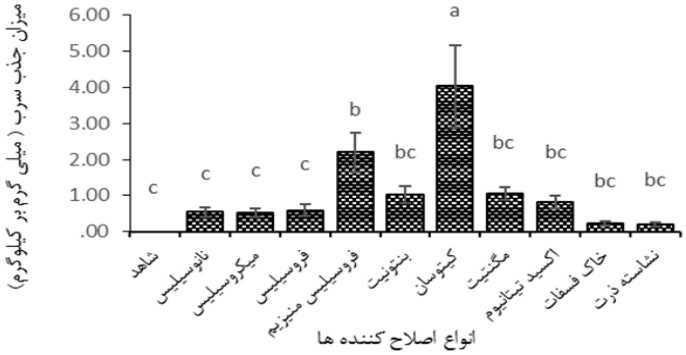
[1] Nano tube
[2] Carbon nanoparticles
[3] Silica nanoparticles
[4] Chitosan
[5] Nano silica
[6] Micro silica
[7] Ferrosilicon
[8] Magnesium ferrosilicon



شکل ۱ – تاثیر نوع اصلاح کننده بر غلظت سرب قابل جذب آب آلوده

مقدار جذب سرب توسط جاذب‌ها (qe)

میانگین مقدار جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف در شکل ۲ ارایه شده است. بیشترین میانگین میزان جذب مربوط به کیتوسان (۳/۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و فروسیلیس منیزیم (۱/۸۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کمترین میزان جذب به نشاسته (۰/۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و خاک فسفات (۰/۱۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) تعلق داشت. سایر اصلاح‌کننده‌ها (نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) در مقادیر نسبتا یکسان (۰/۸۸- ۰/۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) سرب محلول را جذب کردند.



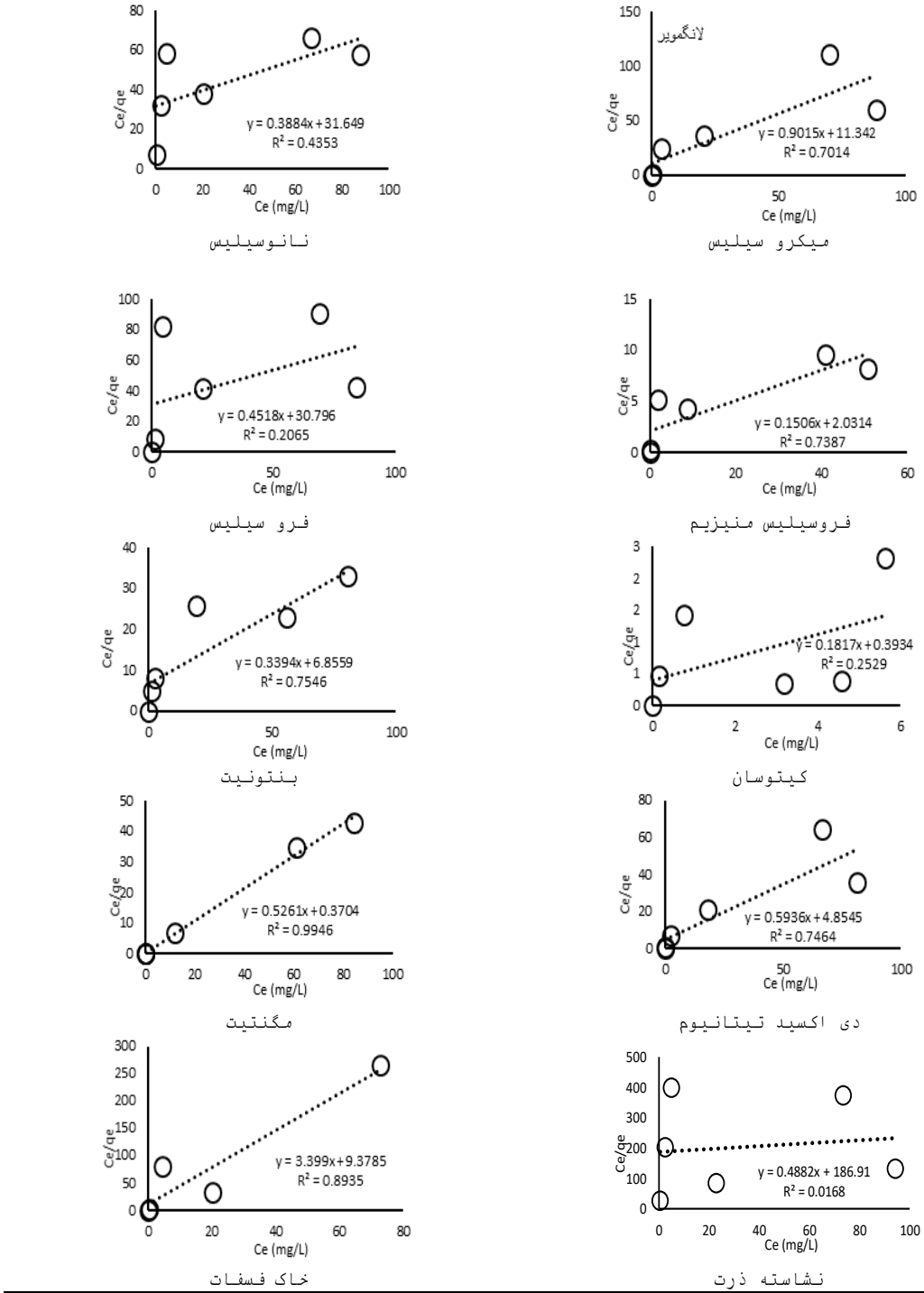
شکل۲- تاثیر نوع اصلاح‌کننده بر میزان جذب سرب آب آلوده

رسم همدماهای جذب سطحی جاذب‌های مورد بررسی

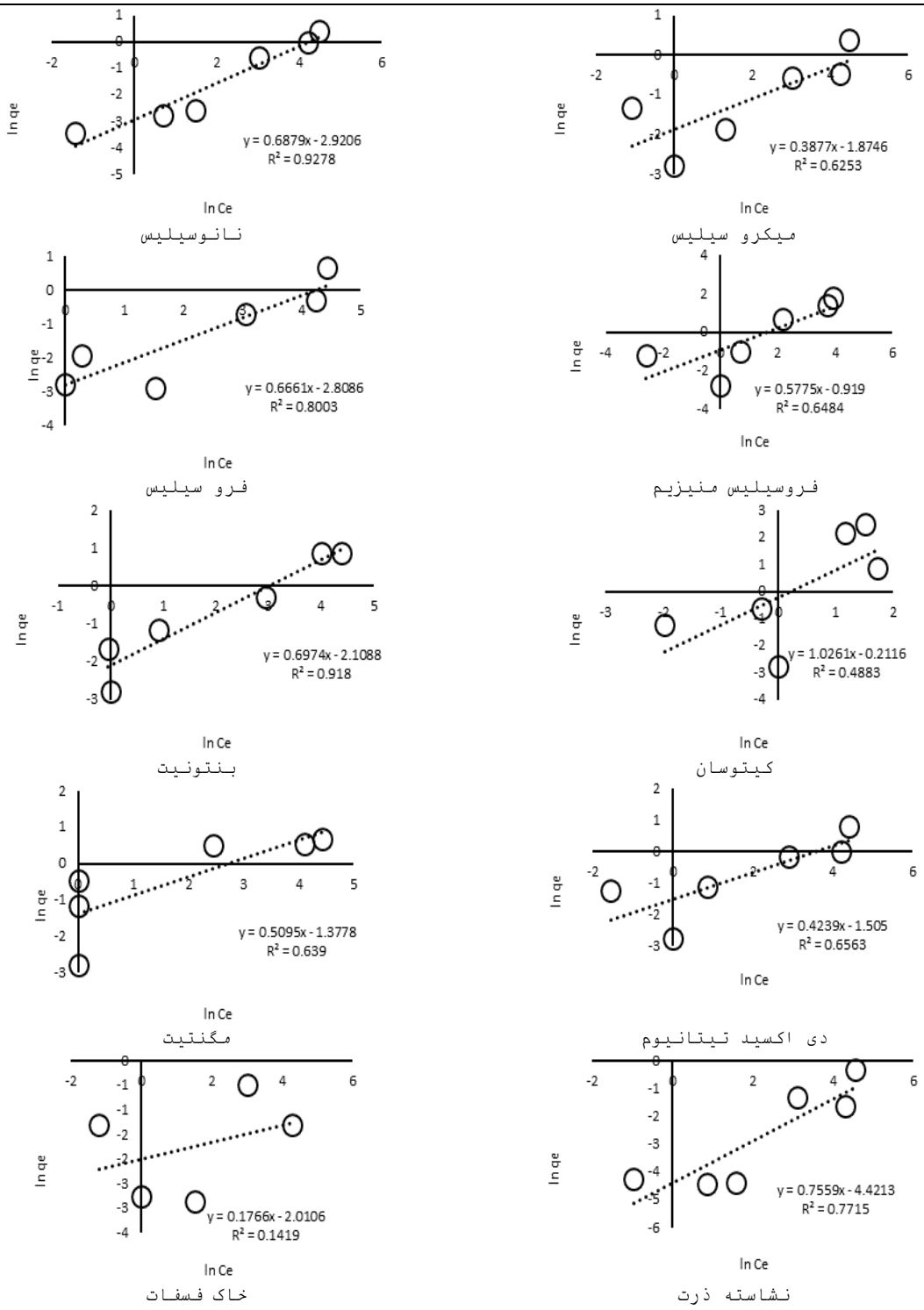
جدول ۲ – پارامترهای ایزوترم‌های جذب جذب سطحی لانگمویر، فرندلیچ و تمکین

نوع اصلاح کننده	ایزوترم لانگمیر			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم تمکین		
	R^2	B	qmax	R^2	n	Kf	R^2	At	Bt
نانوسیلیس	۰/۴۳۵	۰/۰۱۲	۲/۵۷	۰/۹۲۷	۱/۴۵	۰/۰۵۴	۰/۷۶	۱/۲۶	۰/۲۳۴
میکروسیلیس	۰/۷۰۱	۰/۰۷۹	۱/۱۱	۰/۶۲۵	۲/۵۸	۶/۴	۰/۶۰۹	۲/۷۴	۰/۱۷۴۳
فروسیلیس	۰/۲	۰/۰۱۵	۲/۲۱	۰/۸	۱/۵	۰/۰۶	۰/۶۴۲	۰/۷۱	۰/۳۰۶۲
فروسیلیس منیزیم	۰/۷۴	۰/۰۷۴	۶/۶۴	۰/۶۴۸	۱/۷۳	۰/۳۹۸	۰/۷۲۹	۳/۴۴	۰/۸۶۲
بنتونیت	۰/۷۵۴	۰/۰۵	۲/۹۵	۰/۹۱۸	۱/۴۳	۰/۱۲۱	۰/۸۶۵	۰/۹۵	۰/۵۱۴
کیتوسان	۰/۲۵۲	۰/۴۶۲	۵/۵	۰/۴۸۸	۰/۹۷	۰/۸۰۹	۰/۴۲	۳/۸۴	۲/۳۶۹
مگنتیت	۰/۹۹۴	۱/۴۲	۱/۹	۰/۶۳۹	۱/۹۶	۳/۹۶۶	۰/۹	۲/۸۳	۰/۳۶۹
دی اکسید تیتانیوم	۰/۷۴۶	۰/۱۲۲	۱/۶۸	۰/۶۵۶	۲/۳۶	۰/۲۲۲	۰/۶۶۱	۳/۱۱	۰/۲۷۵
خاک فسفات	۰/۸۹۴	۰/۳۶۲	۰/۲۹	۰/۱۴	۵/۶۶	۰/۱۳۳	۰/۱۶۹	۹۴/۸۳	۰/۰۴۲
نشاسته ذرت	۰/۰۱۶	۰/۰۰۳	۲/۰۵	۰/۷۷۱	۱/۳۲	۰/۱۲	۰/۵۷۳	۰/۸۶	۰/۰۹۶

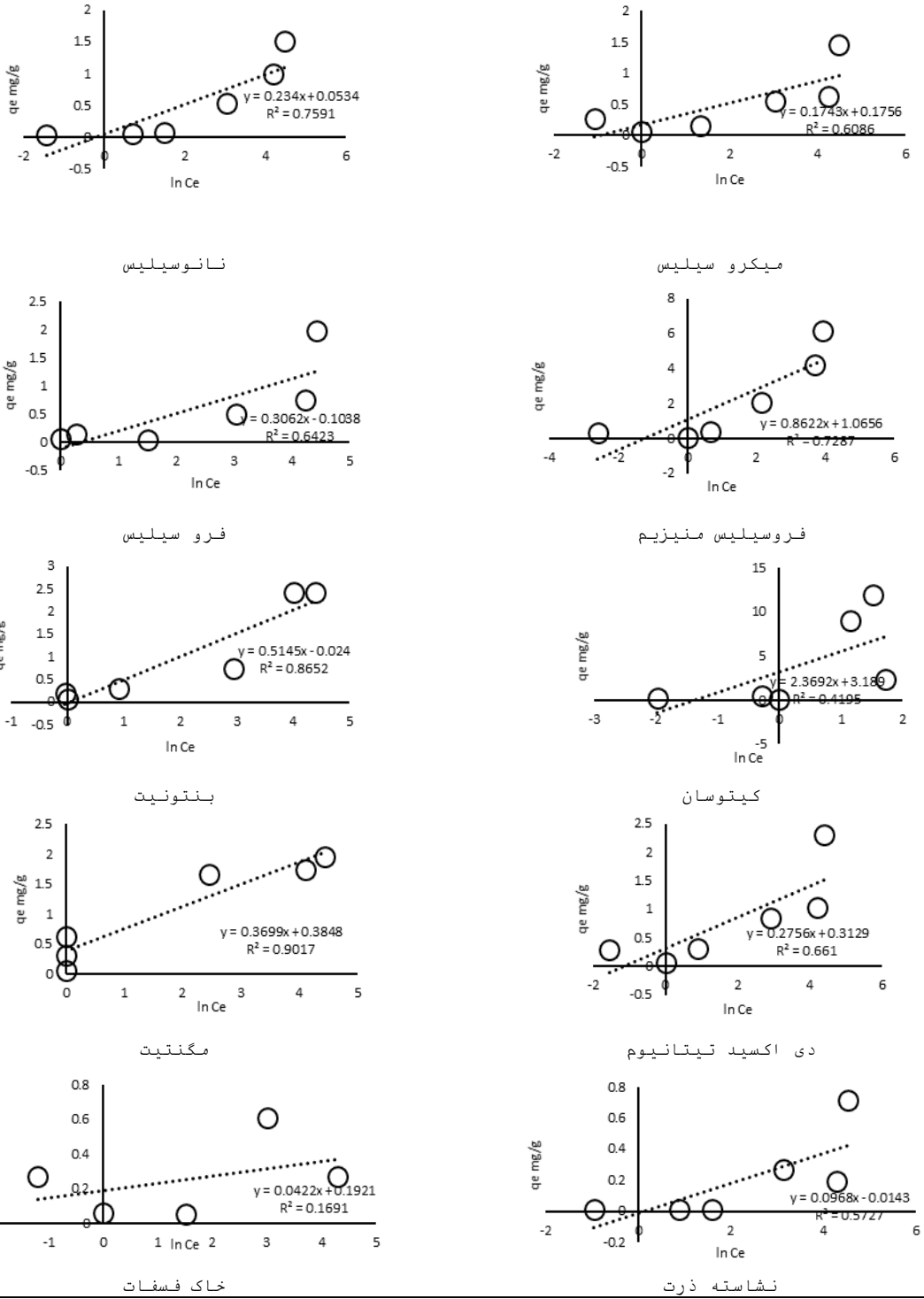
ایزوترم لانگمویر جذب سرب برای انواع جاذب‌های معدنی و آلی در شکل ۳ همدمای جذب سطحی فرندلیچ سرب در شکل ۴ و همدمای جذب سطحی تمکین سرب در شکل ۵ رایه شده است.



شکل ۳- هم‌دماهای جذب سطحی لانگمویر سرب برای جاذب‌های مختلف



شکل ۴- هم‌دماهای جذب سطحی فروندلیچ سرب برای جاذب‌های مختلف



شکل ۵- هم‌دماهای جذب سطحی تمکین سرب برای جاذب‌های مختلف

براساس ضریب همبستگی ایزوترم‌ها R^2 به ترتیب اصلاح کننده‌های نانوسیلیس (R^2=۰,۹۲۷)، فروسیلیس(R^2=۰,۸)، بنتونیت (R^2=۰,۹۱۸)، کیتوسان (R^2=۰,۴۸۸) و نشاسته ذرت (R^2=۰,۷۷۱) بهترین همبستگی را با ایزوترم فرندلیچ و اصلاح کننده‌های میکروسیلیس (R^2=۰,۷۰۱)، فروسیلیس منیزیم (R^2=۰,۷۴)، مگنتیت (R^2=۰,۹۹۰)، دی‌اکسیدتیتانیوم (R^2=۰,۷۴۶) و خاک فسفات (R^2=۰,۸۹۴) بهترین همبستگی را با ایزوترم لانگمیر نشان دادند (جدول۲). در برخی جاذب‌ها همچون کیتوسان ضریب همبستگی (R^2) در هر سه مدل پایین بوده که با حذف نقاط با غلظت‌های پایین ضریب همبستگی برای ایزوترم فرندلیچ به ۰/۷۴ می‌رسد. ضریب همبستگی ایزوترم لانگمویر برای دی اکسید تیتانیوم در صورت حذف غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۰/۹۹ خواهد شد. در مطالعه گارسیا و همکاران (۲۰۱۰) تحت عنوان جذب زیستی نیکل بر روی پوست میوه گونه‌های بلوط، داده‌های جذب با ایزوترم فرندلیچ تطابق بیشتری داشت. اما در مطالعات مالارویزی و همکاران (۲۰۱۳) داده‌های حاصل با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری نشان داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اصلاح کننده‌های موثر بر جذب فلز سرب از محلول‌های آبی بررسی و مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهد که کتیوسان به عنوان جاذب آلی با کاهش ۹۴ درصد و فروسیلیس منیزیم به عنوان جاذب معدنی با کاهش ۵۱ درصد نسبت به سایر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی مورد بررسی موثرتر بودند. در نتیجه می توان از دو جاذب فوق به عنوان جاذب‌های موثر برای حذف سرب در محلول‌های آبی استفاده نمود.

منابع

Ahluwalia, S.S., and Goyal, D. (2007). “Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater.” J. of Bioresource Technology, 98(12), 2243-2257.

Aranda-García E, Cristiani-Urbina M, Pineda- Camacho G, Cristiani-Urbina E. Nickel (II) biosorption by acorn shell of Quercus crassipes humb & bonpl. J Biotechnol 2010; 150:233.

Barakat, M.A. Gehany, F. Waqas, M. Miandad, R. Anjum, M. 2016. Remediation of wastewater using various nanomaterials. Arabian Journal of Chemistry. 2-15.

Diallo, M.S. Savage, N. 2005. Nanoparticles and water quality. J.Nano. Res. Pages 325–330.

El Saliby, I.J., Shon, H., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2008.Nanotechnology for wastewater treatment: in brief. Encyclopedia of Life Support Syst. (EOLSS).

Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2006). “Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk.” J. of Bioresource Technology, 97(1), 104-109

Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals – A review of biological mechanisms. Journal of Environmental Quality, vol 31. Pages 109-120.

Malarvizhi TS, Santhi T. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution onto lignite fired fly ash. Res J Chem Environ 2013; 17: 10-8.

Moore, PD. Chapman, SB. 1986. Methods in Plant Ecology. London: Blackwell Scientific Publication.

Yunus Pamukoglu, M., and Kargi, F. (2006). “Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge.” J. of Process Biochemistry, 41(5), 1047-1054.

Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticles Research, 5:323–332.

Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., and Guo, S. (2004). “Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution.” J. of Water Research, 38(11), 2643-2650.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Comparison of the absorption capacity of various mineral and organic modifiers for the removal of lead from aqueous solutions

Shakoori*[1], M., Babaakbari [2], M., Hasani, A.[2] Abdoosi, S. [3]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

[2] Assistant Professor., Department of Soil Science, University of Zanjan, Iran.

[3] Researcher for Water and Soil Research, Tehran Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREOO, Varamin, Iran.

Abstract

Today, due to the impact of pollutants on the general health of living organisms and humans, identification and elimination of toxic pollutants from water is essential. The use of absorbent materials available as a convenient substitute for expensive materials for the removal of heavy metals from water is common. These materials include organic and inorganic absorbents. The purpose of this study was to investigate the absorption of lead from aqueous solutions by 10 different organic and inorganic absorbents. Chitosan adsorbents, silica nanoparticles, titanium, magnetite, microsilica, ferrosilicon, magnesium ferrocylide, iron and soil phosphate minerals were compared in terms of water absorption capacity. Absorption studies were performed by Langmuir, Freundlich, and Tamkin companion models. The results showed that from the 10 modifiers tested, chitosan (94%) and fosiliceminism (51 ns) caused the highest removal rate of lead from water and starch and phosphate soil (5%), respectively. Other modifiers (Nanosilica, Microsilicon, Ferrosilicon, Bentonite, Magnetite and Titanium oxide) reduced the soluble lead in relatively equal amounts (14-25%).

Keywords: Reagent, Chitosan, Magnesium Ferrocyanide, Isotherm, Lead.

* Corresponding author, Email: M_shakoori@znu.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

تاثیر برخی اصلاح‌کننده‌های معدنی پوشش‌دار شده با کیتوسان بر فراهمی سرب، روی و کادمیوم در یک خاک آلوده

مریم شکوری[۱*]، محمد بابا اکبری ساری [۲]، اکبر حسنی[۲]، سمانه عبدوسی[۳]

[۱] دانش آموخته دانشگاه زنجان

[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

[۳] محقق بخش تحقیقات آب و خاک، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان تهران،سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ورامین، ایران

چکیده

آلودگی خاک یک مشکل جدی بوده و در سال‌های اخیر به‌خاطر تاثیرآن بر سلامتی انسان و زیست بوم، مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. فرآیند انباشت عناصر در خاک یک فرایند برگشت‌ناپذیر است که در دراز مدت موجب کاهش کیفیت خاک و در نهایت تخریب اراضی کشاورزی می‌شود. هدف از این مطالعه مقایسه جاذب‌های مختلف در کاهش فراهمی فلزات سرب، روی و کادمیوم خاک است. تأثیر انواع و سطوح مختلف اصلاح‌کننده‌ها بر فراهمی سرب در یک خاک آلوده در گلخانه دانشگاه زنجان به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملا تصادفی اجرا شد. تیمارهای آزمایش سوم شامل ۱۰ نوع اصلاح کننده (نانوسیلیس، میکروسیلیس و فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم دار با و بدون پوشش کیتوسان، کیتوسان و بنتونیت) در پنج سطح (صفر، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ و یک درصد) بود. نتایج نشان داد همه اصلاح کننده‌ها باعث کاهش غلظت سرب، روی، کادمیوم استخراج شده با DTPA خاک شدند که اصلاح کننده میکروسیلیس، نانوسیلیس، بنتونیت، کیتوسان و نانو و میکرو سیلیس پوشش‌دار شده با کیتوسان بیشترین اثر کاهشی را داشتند. میکروسیلیس با میانگین‌های ۲۴۳، ۱۵۴، ۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم باعث بیشترین کاهش میزان روی، سرب و کادمیوم استخراج شده با DTPA خاک گردید. همچنین کمترین میزان هدایت الکتریکی و پی اچ خاک به ترتیب با میانگین های ۲/۷ دسی‌زیمنس بر متر و ۷ در اصلاح کننده‌های فروسیلیس منیزیم و میکروسیلیس به دست آمد.

کلمات کلیدی: سرب، کیتوسان، نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، فروسلیس منیزیم.

مقدمه

خاک اساس هستی، تولید و انبار مواد خام است و نقش بسیار مهمی در زندگی انسان ایفا میکند. هرگونه تغییر در ویژگی‌های اجزاء تشکیل دهنده خاک، به نحوی‌که استفاده از آن ناممکن گردد، آلودگی خاک نامیده می‌شود. از آنجا که، خاک منبع درآمد و تولید محصولات کشاورزی است، لذا حفظ خاک همانند حفظ آب و هوا ضروری است (عرفان‌منش و افیونی، ۱۳۷۹). آلودگی خاک‌های کشاورزی و هوا توسط فلزات سنگین یکی از مهمترین مشکلات زیست محیطی در سطح جهانی می‌باشد و بر اساس گزارش آژانس حفاظت محیط زیست[1](EPA) سرب شایع‌ترین فلز سنگین آلاینده در محیط زیست می‌باشد (Islam و همکاران، ۲۰۰۷). آلودگی فلزات‌سنگین اثرات مضری بر روی سیستم های بیولوژیکی دارند که دستخوش تجزیه زیستی قرار نمی‌گیرند و مانع از انجام وظایف خاک می‌شوند. فلزات‌سنگین سمی از قبیل سرب، کبالت و کادمیوم می‌توانند متفاوت از سایر آلاینده‌ها باشند، به این دلیل که نمی‌توانند دچار تخریب‌زیستی شوند با این وجود می‌توانند در موجودات زنده تجمع یابند و در نتیجه موجب ایجاد اختلالات و بیماری‌های گوناگون حتی در غلظت‌های پایین گردند (Pehlivan و همکاران، ۲۰۰۹). آلودگی خاک به وسیله فلزات‌سنگین نسبت به آلودگی آب یا هوا متفاوت است، زیرا فلزات‌سنگین در داخل خاک دوام و بقای بیشتری دارند (Lasat, 2002). این آلایندگی‌های غیرآلی بر خلاف آلاینده‌های آلی تجزیه‌پذیر نمی‌باشند. این واقعیت فلزات‌سنگین را به یکی از خطرناک‌ترین گروه آلاینده‌های زیست محیطی مبدل نموده است (Kabata-pendias, 2001). منشاء عناصر سنگین در خاک شامل منشاء طبیعی زمین‌ساخت (ناشی از مواد مادری) و فعالیت‌های انسانی (منشاء انسانی) می‌باشد (Bilos و همکاران، ۲۰۰۱)، علاوه بر مواد مادری خاک، از طریق فعالیت‌های انسانی مانند سوخت‌های فسیلی، دود خروجی از اگزوز، فعالیت کارخانجات صنعتی و معادن، کودها و سموم، فاضلاب‌ها و لجن موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. این منابع آلاینده با منشاء انسانی، با توجه به تغییر در شرایط فیزیکوشیمیایی خاک‌ها، مانند پ‌هاش، ماده‌آلی، تحرک و زیست‌فراهمی فلزات‌سنگین، میزان جذب و تجمع فلزات سنگین در گیاهان را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Sharma و همکاران، ۲۰۰۹).

* ایمیل نویسنده مسئول: M_shakoori@znu.ac.ir

[1] Environmental Protection Agency

تجمع پسماندها و مواد معدنی دارای فلزات‌سنگین باعث افزایش آلودگی منابع خاک شده است (Alloway & Jackson, 1990). بیشتر آلودگی به فلزات‌سنگین در خاک‌های سطحی مشاهده شده است. برخی محققین نشان دادند که ته‌نشست‌های اتمسفری صنایع نیز از منابع مهم آلاینده خاک اطراف کارخانجات صنعتی و ذوب و فرآوری فلزات می‌باشد (Alloway & Jackson, 1990). برای پاکسازی و کاهش عناصر سنگین از خاک روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که از میان آن‌ها میتوان به روش‌هایی نظیر متصاعدسازی[1] آبشویی[2] آهک‌دهی، تجزیه‌زیستی[3] شیشه‌کردن[4] جداسازی – دربرگیری، پالایش صحرایی، پالایش حرارتی، درآمیختن با آسفالت، تثبیت – سخت‌سازی[5]، عصاره‌گیری شیمیایی، خاک‌برداری و گیاه‌پالایی نام برد(تابنده، ۱۳۹۴). روش جذب‌سطحی به دلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، ظرفیت جذب زیاد و کارایی بالا برای تصفیه آب و فاضلاب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است(Zhou و همکاران، ۲۰۰۴). بررسی منابع علمی نشان می دهد که کاربردنانو ذرات آهن و سایر نانوذرات‌فلزی، نسل جدید تکنولوژی پاکسازی محیط زیست است و می‌تواند برخلاف روش‌های سنتی راه حل اقتصادی برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد. مکانیسم حذف کاتیون‌های فلزی توسط نانوذرات‌آهن تا حدودی پیچیده است و هنوز به درستی شناخته نشده است (Zhang, 2003).
تاکنون نانوجاذب‌های فلزی و غیر فلزی مختلفی برای کاهش فراهمی عناصر سنگین استفاده شده‌اند که عبارتند از: نانو لوله، نانو صفحه و نانو ذرات کربنی، نانو ذرات سیلیسی. علاوه بر آن از انواع نانو رس‌های پلیمری و اصلاح شده برای حذف عناصر سنگین استفاده شده است. اکسیدهای فلزی مختلف مانند آهن، منیزیم، منگنز، سیلیس و ترکیبات اصلاح شده آن‌ها نیز برای کاهش فراهمی عناصر استفاده شده است (Elsabily و همکاران، ۲۰۰۸). در این تحقیقات، پارامترهای مختلفی مانند اندازه، شیمی سطح، ساختار بلوری، پایداری و انحلال‌پذیری و استحکام اصلاح کننده‌ها در میزان جذب آلاینده موثرند به‌طوری‌که اندازه کوچک، سطح ویژه بالا و فعالیت و بار سطحی مهمترین عوامل در جذب آلاینده‌ها هستند (Diallo and Savage, 2005). مهمترین شاخص برای انتخاب جهت اصلاح کننده‌ها، قیمت مناسب، دسترسی آسان و زیست‌سازگار بودن جاذب‌ها برای انتخاب بهترین آن مدنظر است (Diallo and Savage, 2005). در این تحقیق جاذب‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عبارتند از نانوسیلیس، میکروسیلیس و فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم دار با و بدون پوشش کیتوسان، کیتوسان و بنتونیت.

مواد و روش‌ها

روش پوشش‌دار کردن جاذب ها باکتیوسان :کیتوسان تولید شده در شرکت نانو ذره زرافشان از پوست میگوی خلیج فارس به دست می‌آید . پودر کیتوسان در اسید استیک دو درصد برای ساخت محلول چهار درصد کتیوسان حل شد، و محلول در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس همزده شد تا شفاف گردد. سپس حدود۶۰ گرم از هر کدام از جاذب‌ها را جداگانه به تدریج به محلول کیتوسان چهار درصد افزوده وحدود دو ساعت تکان داده شد. پس از اطمینان از تکمیل واکنش کیتوسان و جاذب‌های معدنی سود ۰/۰۱ مولار به تدریج به محلول اضافه شد تا کیتوسان روی سطح ذره رسوب کند. در نهایت جاذب با آب مقطر شست وشو داده شده و به مدت ۲۴-۴۸ ساعت در آون با دمای ۷۰ درجه سلیسیوس خشک و به اندازه مورد نظر پودرشد (Asere و همکاران ۲۰۱۷).

تأثیر اصلاح‌کننده‌ها بر فراهمی سرب خاک

برای بررسی تأثیر انواع و سطوح مختلف اصلاح‌کننده بر فراهمی سرب، ابتدا از بین خاک‌های مختلف، خاک با آلودگی بالاتر از اطراف شهرک تخصصی زنجان به گلخانه منتقل شد. بر اساس قیمت و توان جذب، ۱۰ نوع جاذب به خاک آلوده اضافه شد. این جاذب‌ها عبارتند از: کیتوسان[6] نانوسیلیس، میکرو سیلیس، فرو سیلیس، فرو سیلیس منیزیم‌دار و بنتونیت[7] تهیه شده از شرکت فرو سیلیس ایران با و بدون پوشش کیتوسان (10 نوع جاذب).آزمایش به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملا تصادفی اجرا شد. تیمارهای آزمایش شامل ۱۰ نوع اصلاح کننده (نانوسیلیس، میکروسیلیس و فروسیلیس و فروسیلیس منیزیم دار با و بدون پوشش کیتوسان، کیتوسان و بنتونیت) و سطوح اصلاح کننده در پنج سطح (صفر، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵، ۰/۵ و

[1] Volatilization
[2] Leaching
[3] Biodegradation
[4] Vitrification
[5] Stabilization / Solidification
[6] Chitosan
[7] Bentonit

یک درصد) بود. کیتوسان به مقدار مصرف شده برای پوشش‌دهی جاذب‌ها، استفاده شد. عملیات داشت به مدت دو ماه و در نهایت غلظت سرب، روی و کادمیوم قابل استخراج با DTPA در خاک اندازه‌گیری شد. عناصر سرب، روی و کادمیوم قابل‌دسترس با DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) عصاره‌گیری و با استفاده از دستگاه جذب‌اتمی اندازه‌گیری شد. قابلیت هدایت الکتریکی خاک در عصاره اشباع با EC متر، pH عصاره اشباع با pH متر (Burt, 2004) اندازه گیری شد.

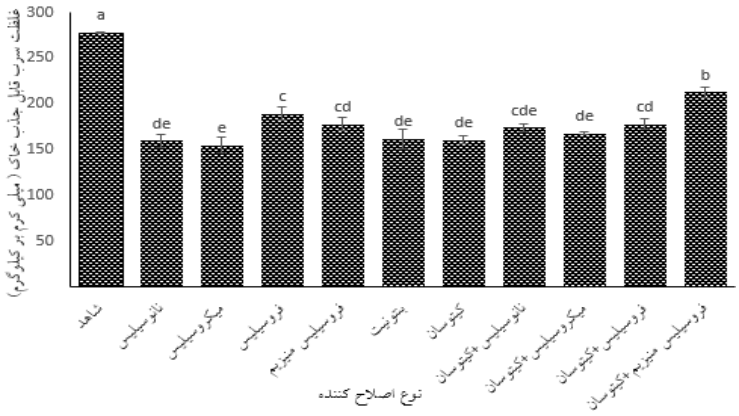
نتایج و بحث

نتایج تجزیه واریانس اثر اصلاح کننده‌ها بر میزان جذب سرب، روی، کادمیوم، هدایت الکتریکی و پی اچ خاک در جدول ۱ ارایه شده است. نوع اصلاح کننده بر غلظت عناصر استخراج شده با DTPA و هدایت الکتریکی تاثیر معنی داری در سطح احتمال یک درصد ($P<0/01$) داشت ولی بر پی اچ خاک تاثیر معنی دار نداشت. مقایسه میانگین اثرات ساده نشان داد تمام اصلاح کننده‌ها غلظت سرب، روی و کادمیوم استخراج شده با DTPA خاک را به طور معنی داری کاهش دادند. میکروسیلیس با میانگین‌های ۲۴۳، ۱۵۴، ۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم باعث بیشترین کاهش میزان روی، سرب و کادمیوم استخراج شده با DTPA خاک گردید (شکل‌های۱، ۲ و ۳). همچنین مقایسه میانگین اثرات ساده اصلاح کننده‌ها نشان داد که کمترین میزان هدایت الکتریکی و پی اچ خاک به ترتیب با میانگین های ۲/۷ دسی‌زیمنس بر متر و۷ در اصلاح کننده‌های فروسیلیس منیزیم و میکروسیلیس به دست آمد (شکل ۴ و۵).

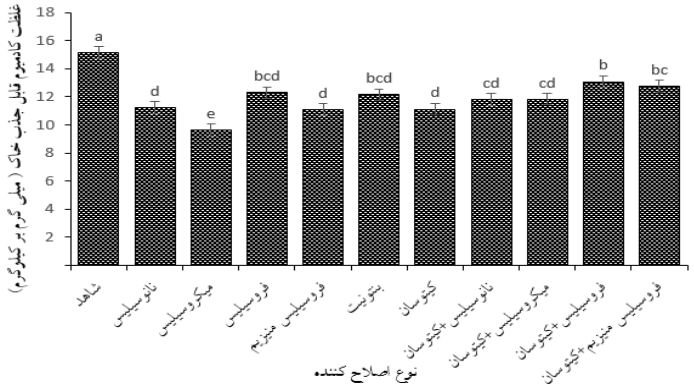
جدول۱- نتایج تجزیه واریانس اثرات تیمارهای آزمایشی بر غلظت سرب، روی، کادمیوم پی‌اچ و هدایت الکتریکی خاک

منابع تغییرات	درجه آزادی	سرب	روی	کادمیوم	هدایت الکتریکی	پی اچ
نوع اصلاح کننده	۹	۱۱۴۹۰۸**	۲۸۷۸**	۹/۳۳۸**	۰/۲۹۴**	۰/۱۳۹ ns
سطح اصلاح کننده	۴	۷۰۱۶۲۰**	۷۶۳۴۱/۹۶۷**	۱۰۳/۴۸۲**	۲/۵۰۶**	۰/۶۹۲**
نوع × سطح اصلاح کننده	۳۶	۷۸۶۳**	۴۶۲/۳۱۸**	۱/۲۹۱*	۰/۱۱۶**	۰/۱۱۷ ns
خطا	۱۰۰	۸۲/۴	۱۷/۰	۰/۷۷۷	۰/۰۰۵	۰/۱۲۸
ضریب تغییرات	-	۰/۳۷	۰/۲۵	۰/۱۶	۰/۱	۰/۰۵

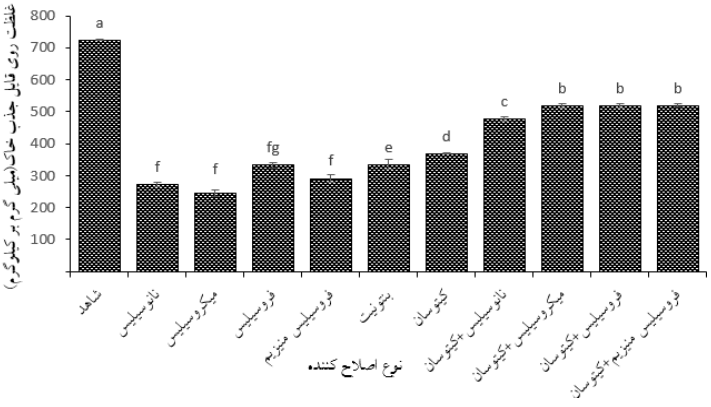
**، *، ns، به ترتیب معنی دار در سطح احتمال یک و پنج درصد و غیر معنی دار



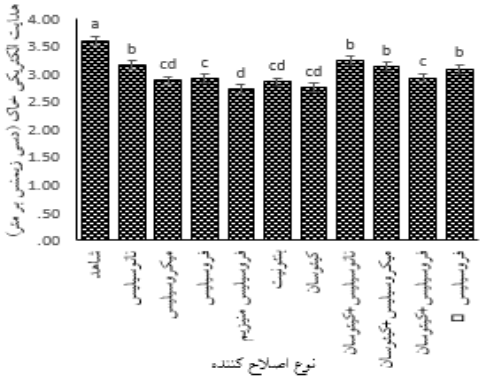
شکل ۱– تاثیر نوع اصلاح کننده بر غلظت سرب قابل جذب آب آلوده



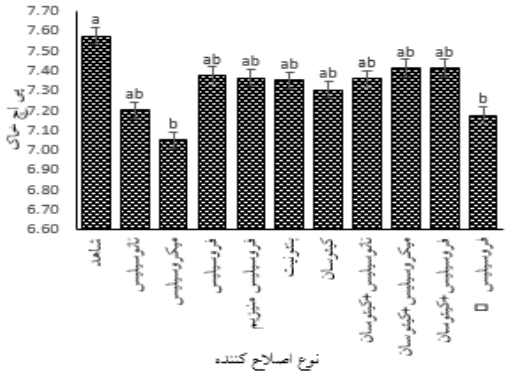
شکل۲- تاثیر نوع اصلاح کننده بر غلظت کادمیوم قابل جذب خاک



شکل ۳- تاثیر نوع اصلاح کننده بر غلظت روی قابل جذب خاک



شکل٤- تاثیر نوع اصلاح کننده بر هدایت الکتریکی خاک



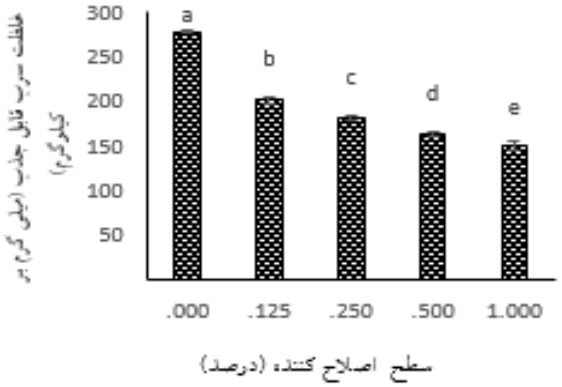
شکل۵-تاثیر نوع اصلاح کننده بر پی اچ خاک

نتایج تجزیه‌واریانس نشان داد، اثر سطوح مختلف اصلاح‌کننده‌ها بر جذب سرب، روی، کادمیوم توسط اصلاح‌کننده‌ها ، هدایت‌الکتریکی و پی‌اچ خاک در سطح احتمال یک درصد ($P<0/01$) معنی‌دار بود (جدول ۱). مقایسه میانگین اثرات ساده سطوح مختلف اصلاح کننده نشان داد کمترین میزان روی، سرب و کادمیوم قابل جذب خاک به ترتیب با میانگین‌های ۳۵۶ ، ۱۴۹ و ۱۰ میلی گرم بر کیلوگرم به سطح ۱ درصد و بیشترین مقادیر ۷۲۴، ۲۷۷ و ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به سطح صفر درصد اصلاح کننده‌ها تعلق داشت (شکل ۷،۶ و ۸). کمترین مقدار هدایت‌الکتریکی و پی‌اچ خاک به ترتیب با میانگین‌های ۲/۹ دسی‌زیمنس بر متر و ۷/۱۴ مربوط به سطوح ۰/۲۵ و ۰/۱۲۵و بیشترین مقدار بامیانگین‌های ۳/۶، ۵۷/ در سطح صفر درصد مشاهده شد (شکل ۹، ۴-۱۰).

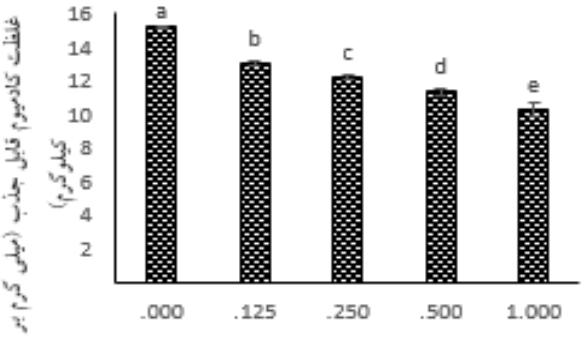
جدول۲-: مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح اصلاح کننده بر غلظت سرب، روی، کادمیوم، پی‌اچ و هدایت الکتریکی خاک

نوع‌اصلاح‌کننده	سطوح	روی	سرب	کادمیوم	هدایت‌الکتریکی	پی‌اچ
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳۱۲op	۱۹۷ef	۱۲/۱۹b-k	۳/٤bc	۷/۱۵a
نانو سیلیس	۰/۲۵	۲٦٤st	۱۵٤p-s	۱۱/۰۲h-m	۲/۹۸h-n	۷/۲۲a
	۰/۵	۲٦۵st	۱٤۸st	۱۰/۹٦i-m	۳/۳٦cd	۷/۱۹a
	۱	۲۵۱tu	۱۳۷v	۱۰/۷۵k-m	۲/۹۱j-p	۷/۲۱a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳۰۲pq	۱۹۳fg	۱۱/٤۱f-l	۲/۹٤i-o	٦/٤b
میکرو سیلیس	۰/۲۵	۲۳۰v	۱٦۲l-p	۱۰/۱۹l-n	۲/۹۲i-o	۷/۳۳a
	۰/۵	۲۲۷v	۱۳۹uv	۸/۹۳no	۲/۸۵m-q	۷/۲۳a
	۱	۲۱۵v	۱۲٤w	۸o	۲/۸۳o-q	۷/۲۱a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳٦۱kl	۲۲۷g	۱۳/۱۱a-e	۲/۹۸g-l	۷/۲۳a
فرو سیلیس	۰/۲۵	۳۵۱lm	۱۹۰f-h	۱۲/۵٤b-j	۳/۰۱g-k	۷/٤۳a
	۰/۵	۳۲۷no	۱۷٦j	۱۲/۰۹c-k	۳/۰۳g-j	۷/۳٦a
	۱	۲۸۸qr	۱٦۲i-o	۱۱/٤۱f-l	۲/٦٦st	۷/٤۷a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳۳۹mn	۲۰۵d	۱۲/۸۵b-g	۲/٦۷st	۷/٤۱a
فرو سیلیس منیزیم	۰/۲۵	۳۱۹op	۱۹٦ef	۱۱/۵٤e-l	۲/۷٤q-s	۷/۳۷a
	۰/۵	۲۵۷tu	۱۵۸n-q	۱۰/۳۲l-n	۲/۹۷h-n	۷/۳۱a
	۱	۲٤۷u	۱۵۰rst	۹/٦٦mn	۲/۵٦t	۷/۳۳a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳۸۷i	۱۹۷ef	۱۳/۷۸a-c	۲/۸۷l-p	۷/۳۷a
بنتونیت	۰/۲۵	۳۸۰ij	۱۸۱ij	۱۲/۵b-j	۲/٦۹h-o	۷/۳۳a
	۰/۵	۲۹٤qr	۱۵۸n-q	۱۱/۵۱e-l	۳/۰۱g-k	۷/۳٤a
	۱	۲۷٤rs	۱۰۸x	۱۰/۸j-m	۲/۸۷l-p	۷/۳٤a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
	۰/۱۲۵	۳۷۸ij	۱۷۷j	۱۲/۸b-g	۳/۱۱fg	۷/۳۷a
کیتوسان	۰/۲۵	۳۷۰ij	۱٦۸k-m	۱۱/۸٦d-l	۲/۵۵t	۷/۳٤a
	۰/۵	۳٦۷j-l	۱۵۱q-s	۱۰/۲۷l-n	۲/۷۳q-s	۷/۲۲a
	۱	۳٦۰kl	۱٤٤tu	۹/۵۳m-o	۲/٦۷st	۷/۲٦a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a

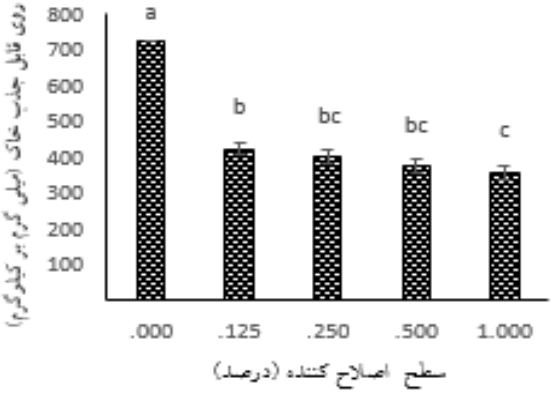
نانو سیلیس+کیتوسان	۰/۱۲۵	۵۰۲ef	۱۸۸g-i	۱۳/۱۳b-f	۲/۸٤n-q	۷/۲۷a
	۰/۲۵	٤۸۵f	۱۸۵hi	۱۲/۷۳b-h	۳/۲٦de	۷/۳a
	۰/۵	٤٦۸g	۱٦٤l-n	۱۲/۵b-j	۳/۳۷cd	۷/۳٦a
	۱	٤۵۱h	۱۵۷n-r	۸/۸۵no	۳/۵a	۷/٤۷a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
میکرو سیلیس+کیتوسان	۰/۱۲۵	۵٤٤b	۱۷۵jk	۱۳/٤b-d	۲/۹۵h-o	۷/۳٤a
	۰/۲۵	۵۲٦c	۱٦۸kl	۱۲/۵۹b-i	۳/۱۸ef	۷/۳۸a
	۰/۵	۵۰٤ef	۱٦٤l	۱۱/۲۳g-m	۳/٤٤bc	۷/٤۲a
	۱	٤۷۸f	۱٦۰m-p	۱۰/۱۳l-n	۳g-l	۷/٤۸a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
فرو سیلیس+کیتوسان	۰/۱۲۵	۵٤۷b	۲۰۲de	۱۳/۹۱ab	۲/۹۸h-m	۷/٤٤a
	۰/۲۵	۵۳۵bc	۱۸٦g-i	۱۳/۲٤b-e	۲/۸۸k-p	۷/٤٦a
	۰/۵	٤۹۹ef	۱٦٤l-n	۱۲/۸۲b-g	۲/۸٤o-q	۷/٤۸a
	۱	٤۸۷f	۱۵۸o-s	۱۲/۳٤b-k	۳/۰٤g-i	۷/۲٤a
	۰	۷۲٤a	۲۷۷a	۱۵/۱۵a	۳/٦۱a	۷/۵۷a
فرو سیلیس منیزیم+کیتوسان	۰/۱۲۵	۵٤٤b	۲٤۵b	۱۳/۹٤ab	۲/۹٦rs	٦/٤b
	۰/۲۵	۵۲۳cd	۲۰۷d	۱۳/۵۳b-d	۲/۸۱p-r	۷/۱۱a
	۰/۵	۵۱۰de	۲۰۲de	۱۲/۵b-j	۳/۰۸fgh	۷/۵٤a
	۱	٤۹۸ef	۱۹۵ef	۱۰/۹۷i-m	۳/۵۲a	۷/٦۱a



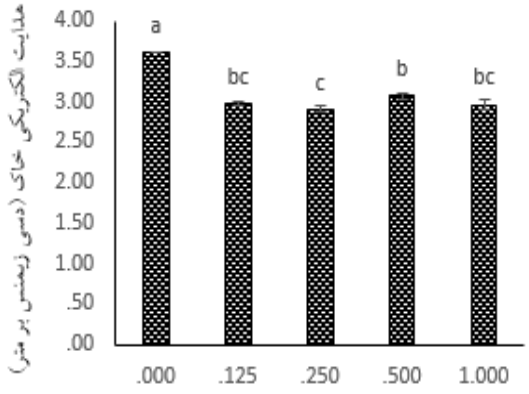
شکل۶- تاثیرسطح اصلاح کننده بر غلظت سرب قابل جذب خاک



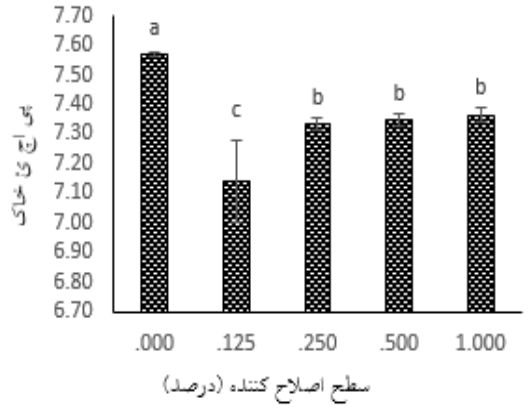
شکل۷- تاثیرسطح اصلاح کننده بر غلظت کادمیوم قابل جذب خاک



شکل۸-تاثیر سطح اصلاح کننده بر غلظت روی قابل جذب خاک



شکل۹-تاثیر سطح اصلاح کننده بر هدایت الکتریکی خاک



شکل۱۰-اثر سطح اصلاح کننده بر پی اچ خاک

نتایج تجزیه واریانس نشان داد اثر متقابل نوع و سطح اصلاح کننده بر غلظت روی و سرب استخراج شده با DTPA و هدایت الکتریکی در سطح یک درصد و بر میزان کادمیوم استخراج شده با DTPA در سطح پنج درصد معنی دار بود اما بر پی اچ خاک معنی دار نبود (جدول۴-۲۵). مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع و سطوح اصلاح کننده بر میزان جذب سرب، روی و کادمیوم نشان داد در اصلاح کننده میکروسیلیس کمترین میزان روی، سرب و کادمیوم استخراج شده با DTPA به ترتیب با میانگین‌های ۳۴۰، ۱۷۹ و ۱۰/۷ میلی‌گرم در گلدان مشاهده شد. همچنین اصلاح کننده‌های فروسیلیس منیزیم و کیتوسان به ترتیب با میانگین‌های۲/۹۱ و ۲/۹۳ دسی‌زیمنس بر متر، کمترین قابلیت هدایت‌الکتریکی و اصلاح کننده‌های میکروسیلیس و

فروسیلیس منیزیم پوشش داده شده با کیتوسان به ترتیب با میانگین‌های ۷/۱۵ و ۷/۲۰ کمترین پی اچ را نشان داد (جدول ۲) بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که اصلاح کننده میکروسیلیس در سطح یک درصد، کاهش بیشتری در میزان روی، سرب و کادمیوم استخراج شده با DTPA خاک نشان داده است. همچنین اصلاح کننده‌های فروسیلیس منیزیم و کیتوسان در سطح ۰/۱۲۵ و ۰/۲۵ درصد کمترین هدایت الکتریکی و اصلاح کننده-های میکروسیلیس و فروسیلیس منیزیم پوشش داده شده با کیتوسان در سطح ۰/۵ و ۰/۱۲۵ درصد کمترین پی اچ خاک را داشتند. به علت مثبت بودن بار فلزات سرب، روی و کادمیوم این امکان وجود دارد که توسط سیلیس کانی‌های سیلیس‌داری چون فروسیلیس و فروسیلیس‌منیزیم که دارای بار سطحی منفی هستند جذب شوند (Zhang و همکاران، ۲۰۱۲). همچنین در کیتوسان حضور گروه‌های عاملی ممکن است در جذب فلزات تاثیر گذار باشد (Asere و همکاران ۲۰۱۷). همانطور که نتایج نشان داد اصلاح کننده‌های پوشش دار شده با کیتوسان تاثیر کمتری نسبت به کیتوسان و سایر اصلاح کننده‌ها داشتند که با تحقیقات انجام شده مغایرت داشت (Asere و همکاران ۲۰۱۷).

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد نوع اصلاح کننده بر غلظت عناصر استخراج شده با DTPA و هدایت الکتریکی تاثیر معنی داری در سطح احتمال یک درصد ($P<0/01$) داشت ولی بر پی اچ خاک تاثیر معنی دار نداشت. همچنین سطوح مختلف اصلاح‌کننده‌ها بر جذب سرب، روی، کادمیوم توسط اصلاح-کننده‌ها ، هدایت‌الکتریکی و پی‌اچ خاک در سطح احتمال یک درصد ($P<0/01$) معنی‌دار بود در صورتی که اثر متقابل نوع و سطح اصلاح کننده بر غلظت روی و سرب استخراج شده با DTPA و هدایت الکتریکی در سطح یک درصد و بر میزان کادمیوم استخراج شده با DTPA در سطح پنج درصد معنی دار بود اما بر پی اچ خاک معنی دار نبود. کلیه اصلاح کننده‌ها در کاهش سرب، روی و کادمیوم موثر بودند ولی به طور کلی اصلاح کننده میکرو سیلیس تاثیر مناسب‌تری نسبت به سایر اصلاح کننده‌ها در کاهش غلظت سرب، کادمیوم و روی قابل جذب خاک نشان داد. میزان هدایت‌الکتریکی و پی‌اچ خاک تقریبا در کلیه اصلاح کننده‌ها حتی در سطوح مختلف یکسان بوده به این مفهوم که پی‌اچ تحت تاثیر اصلاح کننده‌ها متغیر نبوده و همچنین مصرف اصلاح کننده‌ها به مقدار مناسب بر هدایت‌الکتریکی اثر نخواهد داشت .

منابع

عرفان منش، م.، و افیونی، م. (۱۳۷۹). آلودگی محیط زیست (آب، خاک و هوا)، انتشارات اردکان، ۱۴۷.

Alloway, BJ. Jackson, AP.Morgan, H. 1990. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. Sci Total Environ. Pages 223-236.

Asere, T.G. Mincke, S. Clercq, J D. Verbeken, K. Tessema, D A. Fufa, F. Stevens, C V. Laing, G D. 2017. Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan–Red Scoria and Chitosan–Pumice Blends. Environ Res Public Health(MDPI). 14, 895.

Bilos, C. Colombo, J. C. Skorupka, C. N. Presa, M. R. 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. Environmental Pollution. Pages 149-158.

Diallo, M.S. Savage, N. 2005. Nanoparticles and water quality. J.Nano. Res. Pages 325–330.۲-

Burt, R. 2004. Soil survey laboratory methods manual, soil survey investigations, report No. 42, Version 4.0, USDA, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE, USA.

El Saliby, I.J., Shon, H., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2008.Nanotechnology for wastewater treatment: in brief. Encyclopedia of Life Support Syst. (EOLSS).

Islam E. Yang Xli., Liu T., Jin D., Meng XF. 2007. Effect of Pb toxicity on root morphology, physiology and ultrastructure in the two ecotypes of Elsholtzia argyi. Jour of Hazard. Materi. 147:806–816.

Kabata-Pendias, A. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, FL. pp.413.

Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals – A review of biological mechanisms. Journal of Environmental Quality, vol 31. Pages 109-120.

Lindsay, WL and Norvell, WA. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Science.

Pehlivan E., Ozkan AM., Dinc S and Parlayici S. 2009. “Adsorption of Cu2+ and Pb2+ ion on dolomite powder,”Jour of Hazard Materi. vol. 167, no. 1–3, pp. 1044–1049.

Sharma, R.K. Agrawal, F.M. and Madhoolika, M. 2009. Heavy metals in vegetables collected fromproduction and market sites of a tropical urban area of India. Environmental Pollution. Pages 583-591.

Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticles Research, 5:323–332.

Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., and Guo, S. 2004. “Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution.” J. of Water Research, 38(11), 2643-2650.

Zhang, D. Ma, Y. Feng, H. Hao, Y. 2012. Adsorpyion of Cr(VI) from aqueous solution using carbon-microsilica composite adsorbent. Page 964-968.

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Effect of Nano, Micro, Ferrosilicon, Magnesium Ferosilicon with and without Coating with Chitosan, Chitosan and Bentonite on lead, zinc and cadmium in a contaminated soil

Shakoori*[1], M., Babaakbari [2], M., Hasani, A.[2] Abdoosi, S. [3]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran
[2] Assistant Professor., Department of Soil Science, University of Zanjan, Iran.
[3] Researcher for Water and Soil Research, Tehran Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREOO, Varamin, Iran.

Abstract

Soil contamination has been a serious problem and has been given more attention in recent years due to its impact on human health and ecosystems. The process of accumulation of heavy elements in the soil is very slow and its effects can be detected even after decades. On the other hand, the process of accumulation of elements in the soil is an irreversible process, which in the long term reduces the quality of soil and ultimately destroys agricultural land. Not be The purpose of this study was to compare the various adsorbents in decreasing the amount of lead, zinc and cadmium in soil. The effect of various types and levels of modifiers on lead volatility in a contaminated soil in greenhouse of Zanjan University was factorial in a completely randomized design. The third experiment treatments consisted of 10 types of modifiers (Nanosilica, Microsilica, Ferrocylizum and magnesium Ferrocylice with and without chitosan, chitosan and bentonite) at five levels (0, 0/125, 0/25, 0/5 and 1 percent). The results showed that all modifiers reduced the concentration of lead, zinc, and cadmium extracted with DTPA soil, which had the most decreasing effect on microsilicon, nano-silica, bentonite, chitosan and nanosilver and micro-silica coated with chitosan. Microsilica (243, 154, 9/6 mg / kg) caused the highest reduction of zinc, lead and cadmium extracted with DTPA. Also, the lowest electrical conductivity and pH were obtained with mean values of 2/7 dS / m and 7 in Magnesium Ferrosilicon and Microsilicon correction, respectively.

Key words: Lead, Chitosan, Nanosilica, Microsilicon, Ferrosilicon, Magnesium Ferrocyan.

* Corresponding author, Email: M_shakoori@znu.ac.ir

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

ارزیابی شاخص های آلودگی زیست محیطی در خاک‌های شهرستان زنجان

لیلا قربانلو[۱*]، محمد بابا اکبری ساری[۲]، مهدی طاهری [۳]، سمیرا واحدی[۴]
[۱] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان
[۲] استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان
[۳]دانشیار بخش تحقیقات خاک وآب،مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان
[۴]محقق بخش تحقیقات خاک وآب،مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان

چکیده

آلودگی محیط زیست و منابع تولید عناصر سنگین در خاک یکی از مهمترین تهدیدات سلامت و امنیت غذایی جامعه است. هدف از این مطالعه ارزیابی میزان خطر زیست‌محیطی عناصر سنگین با استفاده از شاخص‌های آلودگی در شهرستان زنجان می‌باشد. برای این منظور، ۲۴ نمونه مرکب خاک سطحی کشاورزی از ۱۲ منطقه تهیه شد. مقدار کل و قابل جذب عناصرسنگین با روش تیزاب سیطانی و DTPA استخراج و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. شاخص‌های زمین‌انباشتگی، فاکتور آلودگی و نسبت قابل جذب محاسبه شد. میانگین غلظت کل مس، روی،سرب کادمیوم و نیکل، به ترتیب برابر ۲۶/۲۸، ۹۰/۰۰، ۱۷/۳۹، ۰/۲۹ و ۴۰/۷۷ و مقادیر قابل جذب این عناصر ۱/۸۲، ۵/۵۱، ۲/۴۱، ۰/۰۸، ۰/۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شدند. میانگین مقدار شاخص زمین‌انباشتگی، شاخص آلودگی و شاخص نسبت‌های قابل جذب به ترتیب ۰/۵۳، ۲/۶۹ و ۱۳/۸۲ بود. میانگین شاخص بار آلودگی کل (۲/۲۲) در محدوده آلودگی متوسط قرار گرفت. غلظت کل سرب در منطقه کمتر از حد بحرانی (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) بود و غلظت قابل جذب در بیشتر مناطق کمتر از حد بحرانی (۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) بدست آمد. سرب در مناطق مطالعه شده انسانی و حاصل از فعالیت‌های صنعتی و معدن‌کاوی است.

کلمات کلیدی: آلودگی خاک، شاخص آلودگی، شاخص زمین انباشتگی، شاخص نسبت قابل جذب، فلزات سنگین

مقدمه

آلودگی خاک متاثر از عوامل طبیعی و یا انسانی، کیفیت محیط‌زیست را کاهش می‌دهد. خطرات زیست محیطی آلودگی خاک از مواردی همچون رانش زمین، منابع آلوده، کاهش ماده آلی و فرسایش ناشی می‌گردد. منشاء عناصر سنگین و کمیاب[۱](TEs) در خاک، طبیعی لیتوگرافی[۲] غیر انسانی[۳]یا منشا انسانی است. هوازدگی مواد معدنی، آتشفشان و فرسایش منابع طبیعی این عناصر می‌باشد. (Toth *et al*, 2016).

بررسی نسبت فلزات سنگین ناشی از فعالیت‌های انسانی به غلظت زمینه فلزات مشتق شده از عوامل طبیعی، در قالب شاخص غنی‌شدگی و عامل آلودگی[۴]از رایج‌ترین راهکارهای بررسی آلاینده‌های خاک محسوب می‌شود (Doležalová Weissmannová and Pavlovský, 2017). فعالیت‌های کشاورزی، عبور ماشین‌آلات و و مصرف فاضلاب موجب افزایش غلظت فلزات سنگین (به‌خصوص سرب و روی) در نمونه‌های خاک سطحی می‌شود (Taghipour *et al*, 2010). میانگین‌های بالاتر از مقدار زمینه نشان‌دهنده منابع ورودی انسانی در منطقه دارد (Shi *et al*, 2010).

تحرک و زیست‌فراهمی عناصر سنگین در میزان جذب توسط گیاه و خطرات زیستی آن مهم می‌باشد. زیست فراهمی زیاد عناصر سنگین در خاک‌ها برای سلامتی انسان مضر شناخته شده است (Sun *et al*, 2010) زیرا از طریق گیاهان مختلف، وارد زنجیره غذایی شده (Teng *et al*, 2010) و یا از روش‌های مختلف مانند آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی سلامتی انسان‌ها را به مخاطره می‌اندازد (Sun *et al*, 2010).

* ایمیل نویسنده مسئول: l.ghorbanloo@yahoo.com

[1] Trace elements in soil
[2] Lithogenic
[3] non-anthropogenic
[4] Contamination Factor (CF)

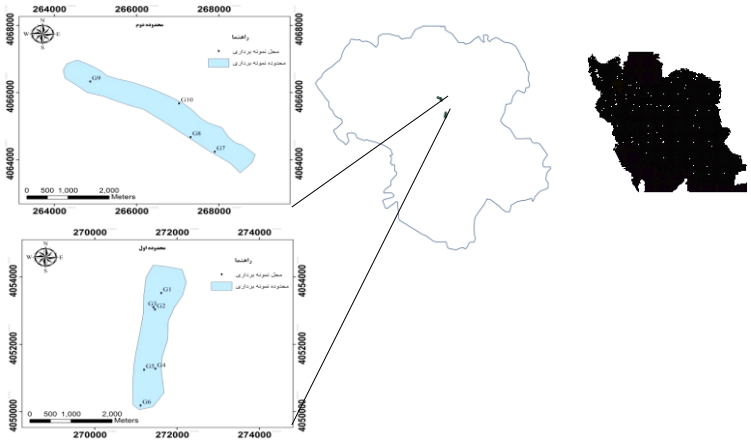
زنجان یکی از قطب‌های معدن کاوی و استخراج سرب و روی در کشور می‌باشد. سبزیجات کشت شده در خاک‌های اطراف کارخانجات صنعتی به طور مستقیم و یا غیرمستقیم خوراک روزانه افراد را تشکیل می‌دهد و بالا بودن غلظت عناصر سنگین در خاک و گیاه ممکن است منجر به بروز ناهنجاری‌های تغذیه‌ای شود، لذا مطالعه این خاک‌ها از نظر آلودگی به فلزات سنگین ضروری می‌باشد.

هدف از این مطالعه تعیین غلظت فلزات سنگین شامل کادمیوم، سرب، روی، مس و نیکل در بخشی از اراضی کشاورزی زنجان و ارزیابی میزان خطر زیست‌محیطی آنها با استفاده از شاخص‌های خاکی آلودگی شاخص زمین‌انباشتگی (Igeo)[1]، شاخص آلودگی(PI)[2] و نسبت قابل جذب (IR)[3] می‌باشد.

مواد و روش‌ها

موقعیت منطقه مطالعاتی و نمونه‌برداری

منطقه مطالعاتی شامل خاک مناطق عمده سبزیکاری شهرستان زنجان که در جنوب غربی زنجان (اطراف شهرک تخصصی روی) ،غرب شهرستان(اطراف جاده زنجان- تبریز) (اراضی پایین دست تصفیه خانه فاضلاب زنجان) می‌باشد. (شکل ۱). نمونه‌برداری به صورت تصادفی از نقاط صورت گرفت. تعداد ۲۴ نمونه مرکب از ۱۲ منطقه برداشت و موقعیت جغرافیایی آنها با دستگاه GPS تعیین شد. برای نمونه‌برداری در هر قطعه، در منطقه‌ای به شعاع ۱۰ متر، چند نمونه تصادفی از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر برداشته شد و پس از مخلوط کردن آنها یک نمونه مرکب یک کیلوگرمی تهیه شد. نمونه‌های خاک در آزمایشگاه هوا خشک و سپس از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. مقدار کل روی، مس، کادمیوم، سرب، روی، نیکل و کبالت با روش تیزاب سلطانی و با استفاده از اسید کلریدریک و اسید نیتریک غلیظ و با نسبت سه به یک (Sposito *et al*, 1982) عصاره‌گیری و شکل محلول عناصر به روش DTPA پنج هزارم مولار (Lindsay, 1978) استخراج شد. غلظت فلزات در محلول صاف شده به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. آنالیز آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS و Excel انجام شد.



شکل۱ : منطقه مطالعاتی و موقعیت نقاط نمونه‌برداری

[1] Geoaccumulation Index (Igeo)
[2] Pollution Index (PI)
[3] Availibility Ratio (AR)

روش‌های ارزیابی میزان آلودگی

تعیین شاخص زمین انباشتگی[1] (Igeo)

شاخص زمین‌انباشتگی (Muller, 1969) از دیگر معیارهای ژئوشیمیایی ارزیابی آلودگی عناصر سنگین در خاک می‌باشد که در این پژوهش بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید :

$$I_{geo} = Log_2 (C_n/1.5B_n) \quad (۱)$$

که در آن، C_n غلظت فلزات مورد آزمون در نمونه‌های خاک، B_n غلظت زمینه‌ای ژئوشیمیایی فلز و عدد ۱/۵ نیز ضریب تصحیح تأثیر لیتوژنیکی مقدار غلظت زمینه می‌باشد. ضریب ۱/۵ برای به حداقل رساندن تأثیر نواسانات احتمالی در مقدار زمینه است. این ضریب با تفکیک نوسانات طبیعی موجود در غلظت یک ماده معین در محیط، تغییرات حتی اندک ناشی از اثرات انسان‌زاد را نمایان می‌سازد (Shomali & Khodaverdilo, 2012). نتایج به‌دست آمده در کلاس‌های مختلف از غیر آلوده تا آلودگی خیلی شدید طبقه بندی می‌شود (جدول ۱)

جدول ۱: کلاس و سطح آلودگی مربوط به شاخص زمین‌انباشتگی مولر

کلاس	سطح آلودگی
I_{geo} <0	غیر آلوده
0<I_{geo}<1	غیر آلوده تا آلوده متوسط
1<I_{geo}<2	آلودگی متوسط
2<I_{geo}<3	آلودگی متوسط تا شدید
3<I_{geo}<4	آلودگی شدید
4<I_{geo}<5	آلودگی شدید تا غیر شدید
5<I_{geo}	آلودگی خیلی شدید

تعیین شاخص آلودگی[2] (PI)

برای تعیین پتانسیل آلودگی فلزات از شاخص آلودگی (PI) و براساس معادله $PI_i = \frac{C_i}{B_i}$ استفاده شد (Massas et al, 2013)، که در آن Ci غلظت فلز در محیط و Bi مقدار زمینه‌ای همان فلز می‌باشد. شاخص جامع آلودگی[3](IPI)، مقدار میانگین شاخص آلودگی (PI) تمام فلزات مورد بررسی در منطقه مطالعاتی است و طبقه‌بندی کیفی آن در جدول ۲ دیده می‌شود:

جدول ۲: کلاس و سطح آلودگی مربوط به شاخص جامع آلودگی

کلاس	سطح آلودگی
IPI≤ 1	سطح آلودگی کم
1< IPI≤ 2	سطح آلودگی متوسط
2 < IPI ≤ 5	سطح آلودگی بالا
IPI >5	سطح آلودگی در سطح خیلی بالا

[1] Geoaccumulation Index
[2] Pollution index (PI)
[3] Integrated pollution index (IPI)

شاخص نسبت قابل جذب (AR) و **شاخص بار آلودگی** (**LPI**)

بر حسب تعریف، مقادیر AR عبارتند از شاخص‌های قابلیت جذب فلزات که بر اساس غلظت‌های کل هر فلز نرمال‌سازی شده‌اند و در نتیجه درصد قابل جذب از مقدار غلظت کل هر فلز را در خاک نشان می‌دهند. همین مساله اثر عوامل زمینی[2] را بر روی شاخص‌های نسبت قابل جذب فلزات کاهش‌داده و آنها را نسبت به آلودگی‌های با منشا انسانی[3] حساس‌تر می‌سازد (Massas et al, 2010). شاخص نسبت قابل جذب از طریق رابطه زیر (۶) برآورد می‌شود:

$$AR=(\frac{C_{ia}}{C_{it}})\times 10^2 \quad (۲)$$

در این معادله: C_{ia}، غلظت قابل جذب فلز در نمونه i ام و C_{it}، غلظت کل فلز در نمونه i ام می باشد.

این شاخص بیانگر کیفیت نمونه خاک بر مبنای غلظت تمام عناصر آلاینده مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (رابطه۳)

$$PLI = \sqrt[n]{(PI_1 * PI_2 * ... PI_n)} \quad (۳)$$

که در رابطه فوق PI شاخص آلودگی هر عنصر و n تعداد عناصر آلاینده است.

نتایج و بحث

برای بررسی شدت آلودگی خاک از شاخص ضریب آلودگی، بارآلودگی، نسبت قابل جذب و ژئو انباشتگی استفاده شد و برای محاسبه این شاخص‌ها، غلظت زمینه در عمق دو متری منطقه غیرآلوده با همان ویژگی خاکی منطقه آلوده استفاده می شود.که مقدار آن برای مس، روی، سرب، کادمیوم، و نیکل به ترتیب۹ ،۵۳ ،۱۱ ،۰/۲ ، و۷/۰۱ به دست آمد. میانگین غلظت کل مس، روی،سرب کادمیوم و نیکل، به ترتیب برابر ۲۶/۲۸، ۹۰/۰۰، ۱۷/۳۹، ۰/۲۹ و ۴۰/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. که از مقدار زمینه ای بالاتر بود. میانگین غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک سطحی در جدول شماره سه ارایه شده است.

مقادیر غلظت‌های کل فلزات، ضریب تغییرات بالاتری نسبت به مقادیر قابل جذب نشان داد (جدول ۳). مقادیر میانگین قابل جذب عناصر روی، سرب ، مس و نیکل به ترتیب نسبت به بقیه عناصر بیشتر بود. غلظت قابل جذب کادمیوم دارای مقادیر کمتر از ۰/۱ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و ناچیز بودند. ماسا و همکاران (Massa *et al*, 2013) بیان نمود که مقادیر بالای غلظت قابل جذب فلزات در خاک ممکن است نشانه‌ای از غنی‌سازی جدید خاک با فلزات سنگین باشد که هنوز فرصت جداسازی و تثبیت توسط کلوئیدهای خاک را پیدا نکرده است.

جدول۳: میانگین غلظت کل و قابل جذب عناصر سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم)

	قابل جذب					غلظت کل				
	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
حداقل	۲۰/۵۰	۶۶/۰۰	۹/۲۰	۰/۱	۲۸/۷۰	۰/۹۴	۱/۸۲	۱/۱۸	۰/۰۴	۰/۳۸
حداکثر	۳۲/۵۰	۱۲۶/۰۰	۲۵/۰۰	۰/۷۰	۵۶/۹۰	۳/۶۰	۱۴/۷۰	۴/۴۶	۰/۱۳	۱/۹۸
میانگین	۲۶/۲۸	۹۰/۰۰	۱۷/۳۹	۰/۲۹	۴۰/۷۷	۱/۸۲	۵/۵۱	۲/۴۱	۰/۰۸	۰/۷۸
ضریب تغیرات	۴/۱۰	۱۵/۱۶	۴/۶۹	۰/۲۰	۸/۳۸	۰/۷۷	۲/۸۳	۱/۰۱	۰/۰۳	۰/۳۹

از شاخص زمین‌انباشتگی (*Igeo*) نیز به‌عنوان مرجع برای برآورد وسعت آلودگی فلزات استفاده شد (جدول ۴).

[1] Availibility ratio
[2] Geogenic
[3] Anthropogenic

جدول ۴: شاخص های زمین‌انباشتگی(Igeo), آلودگی و نسبت قابل جذب فلزات سنگین در اراضی مورد مطالعه

پارامتر	شاخص زمین‌انباشتگی(Igeo)					شاخص آلودگی (PI) و شاخص آلودگی کل(IPI)						شاخص نسبت‌های قابل جذب				
	Cu	Zn	pb	Cd	Ni	IPI	Cu	Zn	pb	Cd	Ni	Cu	Zn	pb	Cd	Ni
حداقل	۰/۶۰	۰/۲۷ −	۰/۸۴ −	۱/۵۸ −	/۴۵ ۱		/۲۸ ۲	/۲۵ ۱	/۸۴ ۰	/۵۰ ۰	/۰۹ ۴	۴/۳۲	۲/۳۶	۸/۶۳	/۳۳ ۱۱	/۰۴ ۱
حداکثر	۱/۲۷	۰/۶۶	۰/۶۰	۱/۲۲	/۴۴ ۲	/۳۱ ۲	/۶۱ ۳	/۳۸ ۲	/۲۷ ۲	/۵۰ ۳	/۱۲ ۸	/۴۳ ۱۱	/۶۷ ۱۱	/۴۸ ۲۱	/۰۰ ۸۴	/۴۸ ۴
میانگین	۰/۹۴	۰/۱۶	۰/۰۲	۰/۳۸ −	/۹۳ ۱		/۹۲ ۲	/۷۰ ۱	/۵۸ ۱	/۴۴ ۱	/۸۲ ۵	۶/۸۱	۵/۹۷	/۷۵ ۱۳	/۶۷ ۴۰	/۹۰ ۱

میـــانگین شـــاخص زمین‌انباشتگی عناصر کادمیوم در اراضی مورد مطالعه منفی می‌باشد که نشان دهنده این است که منطقه مطالعاتی از لحاظ ایـن عناصـر در دامنـــه خـــاک‌هـــای غیرآلـــوده قـــرار مـــی‌گیرنـــد ($Igeo \leq 0$). همچنین مقادیر $Igeo$ نیکل ، سرب ، مس و روی بین صفر و یک می‌باشد که نشان می‌دهد منطقه مطالعاتی از لحاظ این عناصر در دامنه خاک‌های غیر آلوده تا آلودگی متوسط قرار می‌گیرد ($0 < Igeo < 1$). با توجه به شاخص زمین‌انباشتگی، غلظت کل روی، نیکل ،مس، سرب و کادمیوم بسیار بیشتر از غلظت زمینه و طبیعی بوده است،، بنابراین افزایش شاخص زمین‌انباشتگی این عناصر را می توان به فعالیت های با منشاء انسانی مانند معدن کاوی و ذوب فلزات نسبت داد.

برای بررسی بهتر کیفیت خاک از شاخص آلودگی (PI) استفاده شد (جدول ۴). در اراضی مورد مطالعه شـاخص آلـودگی نیکل< مس< روی < سرب <کادمیوم می باشد.. میانگین مجمـوع شـاخص آلـودگی فلـزات (IPI) در اراضی مورد مطالعه ۲/۳۱ بدست آمد که در کلاس $2 \leq IPI \leq 5$ قرار گرفت که در سطح آلودگی بالا می‌باشد. بنابراین این شاخص نیز مانند شاخص زمین‌انباشتگی بیانگر افزایش غلظت نیکل مس و روی سرب و کادمیوم تحت تاثیر فعالیتهای صنعتی (معدن کاوی) وذوب فلزات در منطقه است.

بیشترین مقدار میانگین شاخص نسبت‌های قابل جذب به ترتیب مربوط به کادمیوم (۴۰/۶۷)، سرب (۱۳/۷۵)، مس (۶/۸۱)، روی (۵/۹۷)، نیکل (۱/۹۰) محاسبه شد به عبارتی نسبت قابل جذب کادمیوم و سرب بیشترین و نیکل کمترین مقدار بود و عناصر سرب، روی و کادمیوم تحـت تـاثیر فعالیـت‌هـای صنعتی (معدن کاوی) و ذوب فلزات در منطقه بوده است، هرچند غلظت کل و قابل جذب کادمیوم بسیار پایین (۰/۱ >) بوده و احتمالا بخشی از نتـایج کادمیوم مربوطه به خطای اندازه گیری بود. با توجه به شاخص نسبت‌های قابل جذب و زیست فراهمی بالای این عناصر و همچنین شاخص آلودگی بالا، احتمال جذب سرب، روی و کادمیوم توسط گیاهان کشت شده در خاک این مناطق بیشتر است. میانگین شاخص بار آلودگی کل (۲/۲۲) محاسبه گردید که در محدوده آلودگی متوسط قرار گرفت. باتوجه به موارد ذکر شده، احتمالا منشا آلودگی نقاط G1 تا G6 مربوط به فعالیت شهرک صنعتی روی و ته نشست های اتمسفری شهرک صنعتی روی بوده و آلودگی مناطق G7 تا G10 تحت تاثیر فاضلاب شهری و تصفیه خانه زنجان می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

پراکنش متفاوت در میزان غلظت کل و قابل جذب عناصر و همچنین شاخص‌های آلودگی مورد بررسی در این مطالعه نشان داد منشاء ورود آلودگی و انباشت فلزات به خاک‌ها یکسان نبوده و منشاء و عوامل متفاوتی در آلودگی خاک منطقه به عناصر سنگین وجود دارد. میانگین غلظت کل مس، روی، سرب، کادمیوم و نیکل، به ترتیب برابر ۲۶/۲۸، ۹۰/۰، ۱۷/۳۹، ۰/۲۹ و ۴۰/۷۷ و مقادیر قابل جذب این عناصر ۱/۸۲، ۵/۵۱، ۲/۴۱، ۰/۰۸، ۰/۷۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شدند که بالاتر از مقادیر زمینه ای می باشد. غلظت کل سرب در منطقه کمتر از حد بحرانی (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) بود. غلظت قابل جذب سرب در بیشتر مناطق کمتر از حد بحرانی (۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) بدست آمد. به عبارت دیگر منشا سرب در مناطق مطالعه شده انسانی و حاصل از فعالیت‌های صنعتی و معدن‌کاوی در اطراف شهرک صنعتی روی و در اطراف جاده زنجان –تبریز احتمالا مربوط به رفت وآمد زیاد ماشین است. میانگین مقدار شاخص زمین‌انباشتگی، شاخص آلودگی و شاخص نسبت‌های قابل جذب به ترتیب ۰/۵۳، ۲/۶۹ و ۱۳/۸۲ بود. میانگین شاخص بار آلودگی کل (۲/۲۲) در محدوده آلودگی متوسط قرار گرفت.

منابع

Baize D., and Sterckeman T. 2004. On the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment*, 264: 127-139.

Kabata-Pendias A., and Pendias H. 1984. Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC press.

Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America, Proceedings*, 42: 421–428.

Massas I., Ehaliotis C., Kalivas D., and Panagopoulou G. 2010. Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; the case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece). *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1–4): 51 –63.

Massas I., Kalivas D., Ehaliotis C., and Gasparatos D. 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environmental Monitoring Assessment*, 185: 6751 - 6766.

Shi G., Chen Z., Bi, C., Li Y., Teng J., Wang L., and Xu S. 2010. Comprehensive assessment of toxic metals in urban and suburban street deposited sediments (SDSs) in the bioggestmetrolitan area of China. *Environmental Pollution*, 158: 694-703.

Shomali A.R., and Khodaverdilo H. 2012. Contamination of soils and plants along Urmia Salmas highway (Iran) to some heavy metals. *Journal of Water and Soil Science*, 22: 157-172. (In Persian)

Sposito G., Land L. J., and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in aird-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of American Journal*, 46:2. 260-264.

Sun Y., Zhou Q., Xie X., and Liu R. 2010. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials*,174: 455-462.

Taghipour M., Khademi H., and Ayoubi Sh. 2010. Spatial variability of Pb and Zn concentration and its relationship with land use and parent materials in selected surface soils of Hamadan province. *Journal of Water and Soil*, 24: 132-144. (In Persian)

Teng Y., Shijun N.I., Wang J., Zuo R., and Yang J. 2010. A geochemical survey of trace elements in agricultural and non-agricultural topsoil in Dexing area, *China Journal of Geochemical Exploration*, 104: 118-127

Toth G., Hermann T., Szatmari G., Pasztor L., 2016. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the Total Environment*, 565, 1054 –1062.

16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019

Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Evaluation of environmental pollution indices in Zanjan city soils

ghorbanloo*[1], l.,Babaakbari [2], M., Taheri, M.[3] S.Vahedi[3]

[1] M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran
[2] Assistant professor Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran
[3] Soil and Water Department, Agricultural and Natural Resources Research and Education Center of Zanjan province, Zanjan

Abstract

Environmental pollution and sources of heavy metals in soil is one of the most important threats to the health and food security community. The aim of this study was to evaluate the risk of environmental contamination of heavy metals in city of Zanjan using indices respectively. For this purpose, 24 composite plots of agricultural soil were prepared from 12 regions. The total and absorbent concentrations of extracts were measured by DTPA and solvent extraction methods and measured by atomic absorption spectrometry. Landslide indexes, pollution factor and absorbent ratio were calculated. The average concentration of total copper, zinc, cadmium and nickel lead was 27.49, 17.99, 30.30, 28.8 and 41.26, respectively, and the absorbable amounts of these elements were 1.79, 5.14, 2, 0.08, 0.71 mg / kg were measured. The average value of land cover index, pollution index and absorption ratio index were 53/0, 2/73 and 12/63 respectively. The average of total pollution index (2.23) was in the medium level of pollution. The concentration of total lead in the region was lower than the critical level (100 mg / kg soil), but the absorption concentration in most areas was less than the critical level (10 mg / kg soil). The source of lead in the studied areas is human and is derived from industrial and mining activities.

Key words: Contamination Factor, Enrichment factor, Geo accumulation index, Potential ecological risk.

* Corresponding author, Email: l.ghorbanloo@yahoo.com