

تأثیر مواد افزودنی شیمیایی بر قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی در خاک

عبدالایمان عمویی^{۱*}، امیرحسین محوی^۲، کاظم ندافی^۲، کریم اله حاجیان^۳

۱- استادیار گروه پزشکی اجتماعی دانشگاه علوم پزشکی بابل ۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- دانشیار گروه پزشکی اجتماعی دانشگاه علوم پزشکی بابل

سابقه و هدف: خطرات ناشی از فلزات سنگین بر سلامت انسان و پاکسازی خاک های آلوده به آنها توسط موجودات میکروسکوپی و گیاهان از موضوعات بسیار مهم می باشد. در این مطالعه قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی در خاک های مناطق صنعتی شهرستان آمل توسط مواد افزودنی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. **مواد و روشها:** نمونه خاک های جمع آوری شده بعد از اختلاط کامل در داخل اجاق خشک گردیده و پس از آسیاب از یک سرند پلی اتیلنی با قطر سوراخ های ۲ میلی متر عبور داده شد. عملیات استخراج فلزات سنگین از خاک با آب مقطر، کلرید کلسیم، نیتрат پتاسیم، سیترات آمونیوم و EDTA در غلظت های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ مولار و به کمک یک شیکر دورانی با ۷۵ دور در دقیقه به مدت ۱۰ ساعت انجام و سپس با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی غلظت هر یک از عناصر اندازه گیری گردید.

یافته ها: در این پژوهش غلظت سرب، کادمیوم و روی در خاک های مورد مطالعه بترتیب: 1241 ± 1251 ، 50 ± 1241 و $127 \pm 16/1351$ و 1180 ± 300 میکروگرم بر گرم خاک بدست آمد. قابلیت دسترسی روی توسط مواد افزودنی مختلف و نیز در آب مقطر بیشتر از سرب و کادمیوم بوده است. میانگین استخراج سرب توسط EDTA، سیترات آمونیوم و نیترات پتاسیم به ترتیب: ۲۱۱۰، ۱۰۲۵ و ۱۹۵ میکروگرم بر گرم می باشد. همچنین میانگین کادمیوم توسط این ترکیبات به ترتیب: ۸۳، ۷۱ و ۵۶ میکروگرم بر گرم و میانگین روی به ترتیب: ۷۸۹۴، ۴۹۸۲ و ۲۷۴۴ میکروگرم بر گرم بوده است. مناسب ترین میزان استخراج روی و کادمیوم خاک توسط نیترات پتاسیم در مولاریته ۲ و توسط EDTA و سیترات آمونیوم در غلظت مولی ۱ بدست آمد. همچنین مناسب ترین میزان استخراج سرب از خاک توسط EDTA و سیترات آمونیوم در مولاریته ۱ و توسط نیترات پتاسیم در غلظتهای بیشتر از یک می باشد.

نتیجه گیری: کاربرد ترکیبات افزودنی به ویژه ترکیبات کمپلکس ساز نظیر EDTA و سیترات آمونیوم نقش موثری را در انحلال فلزات سنگین و در نتیجه افزایش قابلیت دسترسی آنها در خاک دارا می باشد.

واژه های کلیدی: قابلیت دسترسی، فلزات سنگین، خاک، ترکیبات افزودنی.

مجله دانشگاه علوم پزشکی بابل، دوره هفتم، شماره ۴، پاییز ۱۳۸۴، صفحه ۳۱-۲۶

مقدمه

یکی از مشکلات اساسی بر سر راه پاکسازی خاک های آلوده به فلزات سنگین توسط موجودات زنده میکروسکوپی و گیاهان، کاهش میزان قابلیت دسترسی و تماس این عناصر سمی در خاک می باشد (۱و۲). به طور کلی میزان کل فلزات سنگین در خاک به ۳ صورت یافت می شود. جزء قابل دسترس در واقع بخشی از

فلزات سنگین خاک است که به طور طبیعی در دسترس گیاهان و سایر موجودات زنده خاک قرار می گیرد. جزء قابل دسترس بالقوه، درصدی از فلزات سنگین خاک که در صورت فقدان جزء قابل

از [۲۴۰/۷۷۱۹ شماره ۲۴۰/۷۷۱۹ از اعتبارات معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی تهران تامین شده است.

دسترس به آن تبدیل می شود. جزء غیر قابل دسترس، درصد باقیمانده فلزات سنگین در خاک است که در اثر پیوند با ترکیبات آلی یا سیلیکاته خاک بر سطح ذرات خاک تثبیت گردیده و هیچگاه قابل دسترسی و جذب توسط میکرو ارگانیسم های خاک و گیاهان نخواهد بود (۳ و ۴). عوامل گوناگونی نظیر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک (دانه بندی و بافت خاک، رطوبت، اسیدیته و کربن آلی) تولید و ترشح ترکیبات آلی از ریشه گیاهان بر قابلیت دسترسی و جذب فلزات سنگین خاک توسط موجودات زنده و گیاهان موثر می باشند. این ترکیبات تحت نام کلی فیتوسایدروفورها خود به ۲ دسته کیلیت کننده های گیاهی و متالوتینین ها تقسیم می شوند (۷-۵). مناسب ترین روش جهت تعیین و برآورد قابلیت دسترسی فلزات سنگین خاک از طریق استخراج بخش محلول آن توسط ترکیبات شیمیایی می باشد. در این زمینه بهتر است که از ترکیبات شیمیایی طبیعی، ارزان قیمت و کم خطر استفاده نمود (۸). دانشمندان از مواد شیمیایی گوناگونی نظیر نیترات پتاسیم، کلرید کلسیم، کلرید پتاسیم، استات آمونیوم، نیترات آمونیوم، اسیدهای سیتریک و مالئیک، ¹EDTA و ²DTPA جهت انحلال و استخراج فلزات سنگین خاک استفاده می نمایند (۹-۱۲). در این پژوهش تاثیر نوع مواد افزودنی شیمیایی و غلظت هر یک از آنها بر میزان قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی در خاک مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روشها

این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. در این پژوهش به صورت تصادفی ۴۰ نقطه از مناطق آلوده به فلزات سنگین مختلف واقع در شهرک صنعتی امل به عنوان نقاط نمونه برداری انتخاب و از هر نقطه به مقدار ۰/۵ کیلوگرم خاک جمع آوری گردید. سپس به کمک یک دستگاه بتن مخلوط کن دستی نمونه های فوق کاملاً مخلوط شد. مقدار ۵۰۰ گرم خاک از ۳ نقطه توده مزبور جمع آوری و در داخل اجاق با درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. نمونه های خشک شده آسیاب و از

سرنده پلی اتیلنی با سوراخ های به قطر ۲ میلی متر گذرانیده شد. **تعداد نمونه های مورد آزمایش:** عملیات استخراج فلزات سنگین مزبور به کمک آب مقطر و ترکیبات افزودنی شیمیایی گوناگون شامل نیترات پتاسیم، کلرید کلسیم، سیترات آمونیوم و EDTA در غلظت های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ مولار انجام شد. با توجه به تعداد ترکیبات شیمیایی و غلظت مختلف آنها و نیز تعداد ۳ تکرار در هر نمونه، تعداد کل نمونه های مورد مطالعه ۶۰ عدد بوده است.

نحوه آزمایش: جهت آماده سازی هر یک از نمونه ها، مقدار ۰/۵ گرم خاک آماده شده را با ترازوی حساس ۰/۰۰۰۱ گرم توزین و به داخل ظروف پلاستیکی ۱۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و سپس با شیکر مدل "Katterman" آزمایشگاه بیوشیمی دانشگاه علوم پزشکی بابل به مدت ۱۰ ساعت عملیات استخراج ادامه یافت. نمونه های مورد نظر توسط کاغذ صافی واتمن شماره یک صاف و با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی Perkin-Elmer مدل ۶۰۳ آزمایشگاه آنالیز دانشکده علوم دانشگاه تهران، میزان غلظت هر یک از عناصر سنگین مورد نظر اندازه گیری شد. آنالیز هر یک از فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی با تنظیم طول موج مخصوص هر یک از عناصر مزبور (سرب در ۲۸۳/۵ نانومتر، کادمیوم در ۲۲۸ نانومتر و روی در ۲۱۳/۹ نانومتر) و کالیبرا سیون دستگاه با آب مقطر (نمونه Blank) بر روی صفر و نیز با محلول های استاندارد دارای غلظت های معین سرب، کادمیوم و روی انجام شده و سپس میزان جذب هر یک از نمونه های مورد نظر با دستگاه جذب اتمی و انتقال آنها به منحنی کالیبراسیون تهیه شده از محلول استاندارد، تعیین گردید. در این مطالعه به منظور حذف اثر pH هر یک از نمونه ها، از محلول بافری استات آمونیوم استفاده گردیده است.

تجزیه و تحلیل آماری این پژوهش با کمک نرم افزار آماری SPSS انجام گرفت. به طوری که میانگین غلظت استخراجی فلزات سنگین مزبور در خاک و در شرایط مختلف غلظت و نوع ترکیبات افزودنی توسط Anova با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفت.

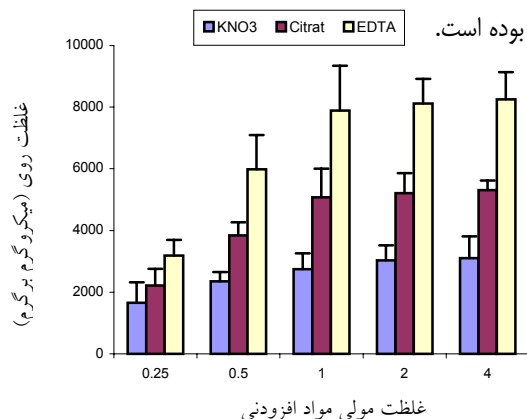
یافته ها

در این پژوهش میزان غلظت فلزات سنگین روی، کادمیوم و

¹ Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid

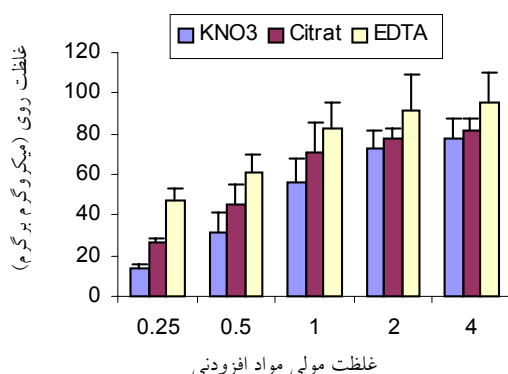
² Diethylene Teriamine Penta Acetic Acid

طبق نمودار ۱، قابلیت دسترسی فلز روی خاک توسط نیترات پتاسیم با افزایش مولاریته به صورت خطی افزایش یافته اما این افزایش در غلظت های مولی بالاتر از ۲ چندان قابل توجه نبوده است. همچنین این مقدار با افزایش غلظت مولی سیترات آمونیوم و EDTA نیز افزایش یافته اما این افزایش در مولاریته بالاتر از یک اندک بوده است.



نمودار ۱. میزان فلز روی استخراجی بر حسب میکروگرم بر گرم خاک نمونه در غلظت های مختلف مواد افزودنی

در نمودار ۲ میزان استخراج کادمیوم خاک با افزایش غلظت نیترات پتاسیم به صورت خطی افزایش یافته است. به طوری که این افزایش در غلظت مولی ۲ حداکثر ($73 \pm 5/50$ میکروگرم بر گرم) بوده است. همچنین میزان قابلیت دسترسی کادمیوم با افزایش غلظت مولی سیترات آمونیوم و EDTA افزایش یافته و این میزان تا مولاریته ۱ رشد چشمگیری داشته است.



نمودار ۲. میزان فلز کادمیوم استخراجی بر حسب میکروگرم بر گرم خاک نمونه در غلظت های مختلف مواد افزودنی

مطابق نمودار ۳ همچنین قابلیت دسترسی فلز سرب در خاک با افزایش مولاریته مواد افزودنی مختلف افزایش یافته به طوری که

سرب در خاک های مناطق مختلف مورد مطالعه به ترتیب: 13510 ± 1241 ، $127 \pm 16/50$ و 3000 ± 1780 میکروگرم بر گرم خاک بدست آمد. مطابق جدول ۱، میزان استخراج و قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی خاک توسط مواد افزودنی گوناگون، متفاوت می باشد. در این پژوهش قابلیت دسترسی فلز روی توسط آب مقطر بیشتر از فلزات سرب و کادمیوم بوده است ($p < 0/05$). قابلیت دسترسی فلز روی توسط آب مقطر حداقل (210 ± 74 میکروگرم بر کیلوگرم) و توسط EDTA حداکثر (7892 ± 71 میکروگرم بر کیلوگرم) بوده است. همچنین میزان انحلال فلز روی در EDTA، سیترات آمونیوم، نیترات پتاسیم و کلرید کلسیم ۱ مولار بیشتر از نمونه شاهد (آب مقطر) می باشد ($p < 0/05$). میزان قابلیت دسترسی فلز کادمیوم در خاک توسط آب مقطر اندک ($1/50 \pm 0/50$ میکروگرم بر گرم) بوده در حالی که این مقدار در ترکیبات کلرید کلسیم، نیترات پتاسیم، سیترات آمونیوم و EDTA تفاوت زیادی با نمونه های شاهد داشته است ($p < 0/05$). در این بررسی میزان قابلیت دسترسی کادمیوم توسط EDTA بیشتر از سایر ترکیبات شیمیایی بوده اما این تفاوت بین ترکیبات شیمیایی نیترات پتاسیم، سیترات آمونیوم و EDTA از لحاظ آماری معنی دار نمی باشد ($p > 0/05$). در این پژوهش میانگین قابلیت دسترسی سرب خاک توسط آب مقطر حداقل ($4 \pm 1/50$ میکروگرم بر گرم) و توسط EDTA حداکثر (2110 ± 618 میکروگرم بر گرم) بدست آمد. همچنین این مقدار در سیترات آمونیوم و نیترات پتاسیم ۱ مولار نسبت به نمونه شاهد قابل توجه بوده است ($p < 0/05$).

جدول ۱. مقایسه میزان استخراج روی، کادمیوم و سرب از خاک بر حسب میکروگرم بر گرم توسط مواد افزودنی مختلف

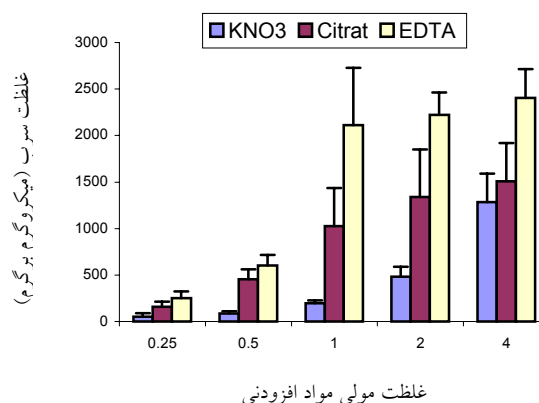
ترکیب افزودنی	نوع فلز	روی	کادمیوم	سرب
آب مقطر		210 ± 74	$1/50 \pm 0/50$	$4 \pm 1/50$
کلرید کلسیم ۱ مولار		1725 ± 358	25 ± 8	53 ± 8
نیترات پتاسیم ۱ مولار		2744 ± 511	56 ± 12	195 ± 33
سیترات آمونیوم ۱ مولار		4982 ± 407	72 ± 15	1125 ± 410
EDTA ۱ مولار		7892 ± 71	83 ± 11	2110 ± 618

کمی در آب مقطر و کلرید کلسیم برخوردار بوده در حالی که در محلول های EDTA و سیترات آمونیوم قابلیت دسترسی آن بسیار زیاد بوده است. مطابق تحقیقات سایر دانشمندان، قابلیت دسترسی ترکیبات سرب در خاک به علت تشکیل مواد "نامحلول پیرو مورفیت سرب و کلروپیرومورفیت سرب و نیز کربنات سرب نامحلول بسیار اندک می باشد، به طوری که علیرغم ازدیاد این فلز در خاک، میزان آن در گیاهان و آب های زیرزمینی همواره ناچیز می باشد (۱۶ و ۱۷). یکی از راههای افزایش قابلیت تماس و دسترسی سرب خاک در گیاهان جهت پاکسازی خاک های آلوده، استفاده از ترکیبات کیلیت کننده نظیر EDTA و اسیدهای آلی می باشد (۱۷).

در این پژوهش مناسب ترین غلظت ترکیبات افزودنی EDTA و سیترات آمونیوم جهت افزایش قابلیت دسترسی سرب خاک در مولاریته ۲ بوده است. در حالی که اثر این ترکیبات بر قابلیت انحلال روی و کادمیوم تا غلظت ۱ مولار چشمگیر بوده و در غلظت های مولی بالاتر چندان قابل ملاحظه نمی باشد. بنابراین غلظت های مولی ۱ تا ۲ مولار ترکیبات EDTA و سیترات آمونیوم مناسب ترین مقادیر به لحاظ صرفه اقتصادی و ملاحظات زیست محیطی جهت استخراج فلزات روی، کادمیوم و سرب در خاک خواهد بود.

مطالعات عده ای از دانشمندان در زمینه کاربرد EDTA به منظور افزایش جذب روی و کادمیوم در گیاهان، مبین عدم تاثیر این ماده افزودنی می باشد (۱۸). در حالی که تحقیقات بسیاری از دانشمندان نشانگر اثر افزایشی EDTA بر جذب این دو عنصر در خاک و در گیاهان می باشد (۱۹). لازم به ذکر است که عوامل دیگری مثل ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک و یا نوع گیاهان نیز در این زمینه موثر می باشند. در رابطه با تاثیر سیترات آمونیوم و EDTA بر میزان قابلیت انحلال سرب خاک و افزایش میزان جذب آن توسط گیاهان بحث و گفتگوهای زیادی توسط دانشمندان شده است. Blaylock و Huang تاثیر همزمان سیترات آمونیوم و EDTA را در افزایش جذب سرب توسط گیاه ذرت به اثبات رساندند (۱۶ و ۱۷). اما Baker و همکارانش، نقش سیترات آمونیوم را در این زمینه موثر ندانسته و عامل اصلی این پدیده را به کاهش اسیدیته خاک نسبت می دهند (۲۰).

این مقدار در غلظت مولی ۱ برای ترکیبات سیترات آمونیوم و EDTA حداکثر (۱۱۲۵ و ۲۱۱۰ میکروگرم بر گرم) بوده است. همچنین با افزایش غلظت مولی نیترات پتاسیم قابلیت دسترسی سرب خاک در مولاریته ۴ حداکثر شده است.



نمودار ۳. میزان فلز سرب استخراجی بر حسب میکروگرم بر گرم خاک نمونه در غلظت های مختلف مواد افزودنی

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه فلز روی بیشترین میزان قابلیت دسترسی و جذب را توسط ترکیبات افزودنی مختلف و حتی آب مقطر دارا بوده است. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که فلز روی از قابلیت جذب و تماس زیاد با موجودات زنده میکروسکوپی خاک و گیاهان برخوردار بوده و یکی از دلایل عمده و اصلی بالا بودن غلظت این فلز نسبت به سایر فلزات سنگین در داخل گیاهان و آب های زیرزمینی می باشد. تحقیقات سایر دانشمندان نیز موید این موضوع بوده که فلزات روی و کادمیوم از قابلیت انحلال طبیعی زیادی برخوردار بوده و حضور عوامل کیلیت کننده و اسیدی نظیر EDTA و اسیدهای آلی تاثیر زیادی بر افزایش انحلال آنها در خاک نخواهد داشت (۱۳ و ۱۴). البته قابل ذکر است که در زمینه اثرات ترکیبات کیلیت کننده بر قابلیت دسترسی فلز روی نظرات گوناگونی ارائه گردیده است. به طوری که در بعضی از مطالعات نقش ماده EDTA بر افزایش قابلیت انحلال روی در خاک بسیار چشمگیر گزارش گردیده است (۱۵ و ۳). در مطالعه حاضر نیز ترکیبات EDTA و سیترات آمونیوم حداکثر قابلیت انحلال روی و کادمیوم را باعث گردیده اند. با توجه به نتایج این مطالعه فلز سرب از قابلیت انحلال و دسترسی

به ویژه EDTA و سیترات آمونیوم دارا بوده در حالی که فلز سرب تنها به همراه EDTA و سیترات آمونیوم بیشترین میزان قابلیت دسترسی را نسبت به سایر افزودنی های خاک دارا بوده است. فلز کادمیوم نیز حداکثر قابلیت دسترسی را توسط EDTA در خاک داشته است.

تقدیر و تشکر

در اینجا لازم است که از مساعدت های مدیریت محترم گروه بیوشیمی - بیوفیزیک دانشگاه علوم پزشکی بابل، آقای دکتر مهدی پورامیر و کارشناسان آزمایشگاه بخش بیوشیمی خانم سعیدزاده و آقای جعفری تشکر و قدردانی گردد.

در یک مطالعه با افزایش EDTA در خاک آلوده به سرب، میزان جذب این فلز در گیاه ذرت از میزان ۵۵۰ میکروگرم بر گرم خاک (بدون EDTA) به ۳۳۵۰ میکروگرم بر گرم خاک در نمونه حاوی EDTA افزایش یافت (۱۷). البته در زمینه تاثیر عوامل کیلیت کننده EDTA و DTPA بر قابلیت دسترسی و جذب سرب در گیاهان نظرات گوناگونی وجود داشته ولی شمار زیادی از دانشمندان بر نقش مثبت این مواد در افزایش قابلیت دسترسی سرب تاکید دارند (۱۶ و ۱۷). قابلیت دسترسی فلزات سنگین سرب، کادمیوم و روی در خاک با توجه به نوع و غلظت هر یک از آنها و نیز نوع و غلظت مواد افزودنی متفاوت خواهد بود. به طوری که فلز روی در این زمینه حداکثر قابلیت انحلال و دسترسی را در کنار مواد افزودنی مختلف و

References

1. Ernst WH. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl Geochem* 2000; 11: 163-7.
2. Kabata PA, Pendias H. Trace elements in the soil and plants. CRC Press, Boca Raton, FL 2000; pp: 23-5.
3. Iskandar IK, Kirkham MB. Trace elements in soil, bioavailability, flux and transfer. Lewis Publisher 2002; pp: 46-8.
4. Robinson BH. The phytoextraction of metals from metalliferous soils. New Zealand, Massey University 2000; pp: 19-30.
5. Goldsborough PB, Cobett CS. Phytochelatins and metallothioneines, In *phytoremediation of toxic metals*. John Wiley & Sons Inc 1999; pp: 269-77.
6. Grill E, Winnaker EL. Phytochelatins, A class of heavy metal binding peptides from plants. *Proc Natl Acad Sci* 1997; 84: 439-43.
7. Salisbury FB, Ross CW. Plant physiology. Belmont, California, Wads Worth Publishing Co 1998; pp: 56-68.
8. Chen H, Zhang C, Shen Z. Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals. *Chemosphere* 2003; 41: 229-34.
9. Gupter SK, Allen C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soils. *Int J Environ Anal Chem* 2001; 51: 25-46.
10. Whitten MG, Ritchie GS. Calcium chloride extractable cadmium as an estimate of cadmium uptake by subterranean clover. *Aus J Soil Res* 1999; 29: 221-5.
11. Haq AU, Bates TE, Soon YK. Comparison of extractants for plant available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated Soils, *Soil Sci Soc Am J* 1999; 44: 772-7.

12. Li Z, Shuman LM. Extractability of zinc, cadmium and nickel in soils amended with EDTA. *Soil Sci* 1999; 161: 226-41.
13. Mc Grath SP, Shen ZG, Zhao FJ. Heavy metals uptake and chemical changes in the rhizosphere of *thlaspy ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant and Soil* 2003; 161: 226-41.
14. Lee J, Reeves RD, Brooks R. The relation between nickel and citric acid in some nickel accumulating plants. *Phytochemistry* 1998; 17: 1033-8.
15. Singh BR, Narwall RP. Plant availability of heavy metals in a sludge- treated soil. *J Environ Qual* 2002; 7: 344-9.
16. Huang JW, Cunningham SD. Lead phytoextraction: Species variation in lead uptake and translocation, *New Phytol* 2000; 134: 75-84.
17. Blaylock MJ, Salt DE, Dushenkov S, Rashkin I. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ Sci Technol* 2003; 31: 860-5.
18. Channey RL, Baker AJM, Malik YM, Brown JS, Li SL. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology* 2001; 36: 115-21.
19. Lasat MM. The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soil. *Env Pullution* 2003; 113: 121-7.
20. Baker AJM, Reeves RD, Hajar ASM. Heavy metals accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *thlaspi caerulescent*. *New Phytol* 2003; 147: 41-9.

*آدرس نویسنده مسئول: بابل، دانشگاه علوم پزشکی، گروه پزشکی اجتماعی، تلفن: ۴-۲۲۲۹۵۹۱-۰۱۱۱.

imnamou@yahoo.com