Extractability of some heavy metals in Slude Amended Calcareous Soils

Afyuni,M., Assist.Prof., Isfahan University of Technology

Noorbakhsh,F., M.Sc., Isfahan University of Technology.

Abstract

Land treatment of sewage sludge provides many of esential nutreints for plant growth. However , plant uptake and plant availability of toxic metals in sewage sludge amended soils is of concern. The obfective of this study was to find a suitable extractant(s) for plant available metals in sewage sludge amended calcareous soils. Soil samples from a greenhouse stud were used.

The soil from each pot was extracted with four extractants: DTPA, EDTA, NH_4OAC , and H_2O . Sorghum (Sorghum bicolor L.) content of Fe, Zn, and Cd was correlated with the amounts of soil Fe,Zn, and Cd removed by each extractant. The NH_4OAC and H_2O extractable metals did not correlate signigicantly with any of the metals in the plant. Correlation of extractable metals in DTPA and EDTA with metal content of the plant were highly significant.

قابلیت جذب برخی عناصر سنگین در خاکهای آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب بوسیله گیاه سورگوم

مجید افیونی* فرشید نوربخش**

چکیده

اضافه کردن لجن فاضلاب به زمینهای کشاورزی بسیاری از عناصر غذایی مورد نیاز گیاه را تامین می‌کند. لیکن ،مقدار قابل جذب و قابلیت استفاده عناصر سنگین موجود در لجن فاضلاب برای گیاه باید مورد پژوهش قرار گیرد. برای برآورد قابلیت جذب عناصر سنگین بوسیله گیاه ، لازم است از عصاره گیرهای مناسب استفاده شود. هدف از این تحقیق یافتن یک یا چند عصاره گیر مناسب جهت برآورد قابلیت جذب فلزات سنگین در خاکهای آهکی است که لجن فاضلاب را به عنوان کود دریافت کرده‌اند. این مطالعه به صورت گلخانه‌ای در قالب طرح بلوکهای کامل تصادفی با چهار تکرار صورت گرفت و از سورگوم به عنوان گیاه شاخص جذب کننده استفاده شد. مواد شیمیایی که به عنوان عصاره گیر استفاده شد، شامل دتپا، ادتا،استات آمونیوم و آب مقطر بودند. همبستگی مقادیر جذب شده آهن ، روی و کادمیوم بوسیله گیاه سورگوم با مقادیر عصاره گیری شده همین عناصر بوسیله عصاره گیرهای فوق ، بررسی شد. مقادیر قابل عصاره گیری فلزات آهن ،روی و کادمیوم بوسیله عصاره گیرهای استات آمونیوم و آب مقطر با مقادیر جذب شده بوسیله گیاه سورگوم همبستگی معنی‌داری نشان نداد. از طرف دیگر مقادیر قابل عصاره گیری این عناصر بوسیله عصاره گیرهای دتپا و ادتا با مقادیر جذب شده آنها بوسیله سورگوم ،همبستگی معنی‌داری نشان می‌دهند.

مقدمه

افزودن لجن فاضلاب به خاک باعث افزایش ماده آلی خاک می‌شود. افزایش ماده آلی خاک از یک طرف باعث بهبود ویژگیهای فیزیکی خاک جهت رشد مطلوب گیاه شده و از طرف دیگر عناصر غذایی مورد نیاز گیاه (نیتروژن،فسفر و عناصر کم نیاز) را تامین می‌کند. ارزش کودی لجن فاضلاب بوسیله کاست، کوکر و ماتیوس [۴و۶] مطالعه گردیده است.با این وجود ، لجن فاضلاب ممکن است حاوی فلزاتی چون کادمیوم و سرب باشد. جذب عناصر سمی نظیر سرب و کادمیوم توسط گیاه،

* استادیار دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان
** مربی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان

از زمینهایی که با لجن فاضلاب کوددهی شده‌اند ممکن است این عناصر را وارد زنجیره غذایی انسان کند[۴،۵و۱۹].

بیشتر فلزات سنگین که از طریق افزودن لجن فاضلاب به خاک انتقال می‌یابند، به شدت جذب سطحی کلوئیدهای خاک شده و قابلیت جذب آنها برای گیاهان به مقدار زیادی کاهش می‌یابد[۱ و ۷]. افزودن مقادیر زیاد لجن فاضلاب به دلیل محدود بودن ظرفیت جذب سطحی کلوئیدهای خاک ممکن است باعث افزایش قابلیت جذب عناصر سنگین برای گیاه شده و بدین ترتیب این فلزات وارد زنجیره‌های غذایی انسان شود[۱،۴،۵،۱۰و۱۷].

یکی از راههای ورود فلزات سمی به بدن انسان ، مصرف گیاهان روییده بر خاکهای آلوده به عناصر سمی است [۱۵ و ۱۹]. به همین دلیل ، یافتن یک عصاره‌گیر مناسب جهت پیش‌بینی دقیق قابلیت جذب فلزات سنگین حاصل از لجن فاضلاب بسیار ضروری و پراهمیت است زیرا مقدار کل فلزات سنگین موجود در خاک،ارزیابی مناسبی از مقدار قابل جذب این عناصر برای گیاه به دست نمی‌دهد. مقدار قابل جذب فلزات سنگین در خاک توسط گیاه معمولا بخش بسیار کوچکی از مقدار کل فلز موجود در محیط خاک می‌باشد. عناصر سنگین در محیط خاک به شکلهای گوناگون وجود دارند که همه آنها برای گیاه قابل جذب نیستند. لذا برای برآورد مقادیر قابل جذب فلزات می‌توان از برخی عصاره‌گیرها از قبیل دتپا[1] و ادتا[2] استفاده نمود . مطالعات متعددی جهت تعیین عصاره‌گیرهای مناسب برای پیش بینی فلزات سنگین در خاکهای تیمار شده با لجن فاضلاب صورت گرفته است [۲،۳،۹و۱۴] .

هگ و همکاران (۱۹۸۰) ، مقادیر عصاره‌گیری شده عناصر روی ،کادمیوم، نیکل و مس بوسیله ۹ عصاره‌گیر را با مقادیر جذب شده همین عناصر در گیاه چغندر مطالعه کرده و گزارش نمودند که دتپا، ادتا و استات آمونیوم عصاره‌گیرهای مناسبی برای پیش بینی مقادیر قابل جذب فلزات سنگین در خاکهای تیمار شده با لجن فاضلاب می‌باشند[۹] . همچنین والدارز و همکاران (۱۹۸۳) همبستگی معنی داری بین مقدار جذب کادمیوم، مس،نیکل و روی را با مقادیر قابل عصاره‌گیری بوسیله دتپا گزارش کرده‌اند[۱۸] . بیشتر مطالعات فوق در خاکهای اسیدی صورت گرفته است. خاک محیطی ناهمگن است و عوامل متعددی چون pH، مقدار مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی بر قابلیت جذب عناصر سنگین تاثیر می‌گذارند.

هدف از این مطالعه تعیین عصاره‌گیر مناسب برای تعیین قابلیت جذب فلزات آهن ، روی و کادمیوم در خاک آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب است. انتخاب آهن و روی در این مطالعه به دلیل نیاز گیاهان از یک طرف و کمبود شدید آنها در خاکهای آهکی بوده است و لجن فاضلاب مقادیر قابل توجهی از این عناصر را به همراه دارد. انتخاب کادمیوم نیز به دلیل سمی بودن این عنصر برای انسان، دام و گیاهان است.

مواد و روشها

این مطالعه در گلخانه در قالب یک طرح بلوکهای کامل تصادفی با هفت تیمار لجن فاضلاب شامل مقادیر معادل ۰،۱/۱۲،۱/۲۴،۲/۴۸،۴/۷۲،۶/۹۶،۸ و ۱۳/۴۴ تن در هکتار در چهار تکرار انجام گرفت . به هر یک از گلدانها، ۱۷ کیلوگرم خاک Cottonwood, fine Carbonatic, Thermic, Shallow Ustic Torriortent مخلوط شده با مقادیر مختلف لجن فاضلاب اضافه گردید. در هریک از گلدانها ابتدا ۲۰ بذر سورگوم کشت گردید و پس از آنکه ارتفاع گیاهان جوان به ۷ سانتیمتر رسید، با عمل تنک کردن تعداد گیاهان به ۳ گیاه در هر گلدان کاهش یافت. گلدانها به طور تصادفی دو بار در هر هفته جابجا شدند و آبیاری به میزان کافی صورت گرفت. گیاهان پس از ۶۹ روز برداشت شده و قسمت هوایی گیاه در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت خشکانده شدند و سپس وزن خشک آنها تعیین گردید. گیاهان خشک شده به وسیله اسید نیتریک ۴ مولار هضم گردیده و پس از عبور از صافی واتمن ۴۲،

1- Diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)
2- Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)

غلظت آهن ، روی و کادمیوم بوسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

نمونه‌های خاک نیز از هر یک از گلدانها تهیه و پس از خشکاندن در هوا از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند. هریک از خاکها به وسیله مواد زیر عصاره‌گیری شدند:

۱) محلول ۰/۰۰۵ مولار دتپا به نسبت ۱:۲ (محلول : خاک) که به مدت ۲ ساعت به هم زده شد [۱۳]،

۲) محلول ۰/۰۰۵ مولار ادتا به نسبت ۱:۲/۵ (محلول : خاک) که به مدت ۱۶ ساعت به هم زده شد [۸]،

۳) استات آمونیوم یک مولار به نسبت ۱:۱۰ (محلول : خاک) که به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد[۱۲]و

۴) آب مقطر به نسبت ۱:۱ (آب: خاک) که به مدت ۱۶ ساعت به هم زده شد . هر یک از مخلوط های فوق پس از به هم خوردن از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد و غلظت فلزات آهن،روی و کادمیوم به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها به وسیله نرم افزار SAS [۱۶] صورت گرفت.

نتایج و بحث

جدول ۱ مقادیر افزوده شده لجن فاضلاب ، عملکرد محصول ، هدایت الکتریکی خاک و مقادیر عناصر آهن ، کادمیوم و روی در گیاه سورگوم را نشان می‌دهد. افزایش عملکرد محصول سورگوم در سطوح لجن پایین تر از ۲/۲۴ تن در هکتار معنی‌دار نبود. عملکرد تیمارهای ۴/۴۸، ۶/۷۲ و ۸/۹۶ تن در هکتار لجن فاضلاب ، باعث افزایش محصول گردیده به طوریکه با تیمار شاهد، اختلاف معنی‌دار نشان دادند.

افزایش مقدار آهن و کادمیوم در بافتهای گیاهی در سطوح لجن پایین تر از ۲/۲۴ معنی‌دار نبود، ولی مقدار این عناصر در سطوح بالاتر لجن به طور معنی‌داری افزایش یافت. مقدار روی در بافتهای گیاه ، با افزودن مقادیر مختلف لجن تفاوت معنی‌داری نشان نداد.

مقادیر آهن ، روی و کادمیوم عصاره‌گیری شده به وسیله چهار عصاره‌گیر مورد استفاده در این طرح در جدول ۲ مشاهده می‌شوند. غلظت فلزات عصاره‌گیری شده به وسیله ادتا و دتپا بیش از غلظت این فلزات در آب و استات آمونیوم بود. پایین بودن غلظت فلزات مختلف در آب و استات آمونیوم در منابع مختلف گزارش شده است [۱۲] . مقدار آهن و روی قابل جذب گیاه (قابل عصاره‌گیری به وسیله دتپا) در خاک مورد مطالعه به ترتیب کمتر از ۴/۵ و ۰/۶ میلی گرم بر کیلوگرم بوده که نشان دهنده کمبود آهن و روی در این خاک است [۱۳] . افزودن لجن فاضلاب باعث افزایش آهن و روی قابل جذب گردید (جدول ۲). مقدار کادمیوم قابل جذب (قابل عصاره‌گیری به وسیله دتپا) این خاک در حالت طبیعی ۰/۰۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است و افزودن لجن فاضلاب باعث افزایش کادمیوم قابل عصاره‌گیری گردید. روند افزایش غلظت فلزات با افزایش سطوح افزوده شده لجن فاضلاب در عصاره‌گیر ادتا نیز ملاحظه می‌شود(جدول ۲).

همبستگی مقادیر قابل عصاره‌گیری فلزات آهن ، روی و کادمیوم با سطوح مختلف لجن فاضلاب افزوده شده ، تعیین گردید . با افزایش مقدار لجن فاضلاب به خاک ، مقدار فلزات قابل عصاره‌گیری در هر چهار عصاره‌گیر افزایش پیدا کرد. لیکن ضرایب تشخیص (r^2) در مورد دو عصاره‌گیر دتپا و ادتا عموماً بیشتر است.

همبستگی مقادیر قابل عصاره‌گیری فلزات مختلف با مقدار آنها در گیاه تعیین گردید. مقدار قابل عصاره‌گیری فلزات آهن ، روی و کادمیوم به وسیله آب ، همبستگی معنی‌داری با مقدار آنها در گیاه نشان نداد. انحلال پذیری اندک فلزات فوق در این خاک آهکی ، مهمترین دلیل عدم وجود همبستگی است .

ضریب تشخیص مقادیر قابل عصاره‌گیری آهن بوسیله دتپا و ادتا با مقدار این عنصر در گیاه به ترتیب ۰/۸۸ و ۰/۸ بوده که در سطح یک درصد معنی‌دار است.

ضریب تشخیص این همبستگی برای استات آمونیوم و آب به ترتیب ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲۱ بوده که معنی‌دار نیست . استات آمونیوم آهن محلول و آهن تبادلی را عصاره‌گیری

جدول ۱- مقدار فلزات جذب شده به وسیله گیاه سورگوم، عملکرد سورگوم و هدایت الکتریکی (EC) خاک

لجن‌افزوده‌شده	وزن‌خشک‌گیاه	ECخاک	Fe	Cd	Zn
ton/ha	(g)	(ds/m)	mg/kg	mg/kg	mg/kg
۰/۰۰	۶/۳۶B	۵/۸۸	۲۳/۰C	۰/۱۸C	۷۳/۸A
۱/۱۲	۲۱/۷۵B	۴/۴۲	۲۹/۰C	۰/۲۸C	۹۰/۲A
۲/۲۴	۲۳/۱۷B	۵/۴۲	۳۹/۸C	۰/۳۰C	۱۵۰/۳A
۴/۴۸	۳۴/۶۲A	۴/۱۹	۴۱/۰B	۰/۴۵B	۱۲۰/۳A
۶/۷۲	۳۵/۹۰A	۴/۳۶	۴۶/۳B	۰/۶۵B	۷۳/۳A
۸/۹۶	۲۹/۷۵A	۴/۱۵	۵۲/۵B	۰/۹۳B	۷۵/۸A
۱۳/۴۴	۱۸/۳۷B	۵/۱۲	۸۵/۳A	۱/۷۵A	۸۵/۳A

- اعدادی که در هر ستون دارای حروف مشابه هستند، در آزمون دانکن در سطح ۵ درصد فاقد تفاوت معنی‌دار می‌باشند.

جدول ۲- غلظت آهن،روی و کادمیوم عصاره‌گیری شده از خاک به وسیله عصاره‌گیرهای مختلف

لجن‌اضافه شده	DTPA			EDTA			NH_4OAC			H_2O		
ton/ha	Fe	Zn	Cd	Fe	Zn	Cd	Fe	Zn	Cd	Fe	Zn	Cd
۰/۰۰	۲/۶	۱/۲	۰/۰۶	۰/۶	۱/۲	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۰۰۲
۱/۱۲	۳/۷	۱/۴	۰/۲	۰/۹	۱/۵	۰/۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۷	۰/۰۲	۰/۰۰۳
۲/۲۴	۴/۰	۱/۷	۰/۲	۱/۲	۲/۵	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۰۰۳
۴/۴۸	۷/۲	۳/۳	۰/۳	۲/۹	۴/۶	۰/۲	۰/۰۱	۰/۱	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۰۴
۶/۷۲	۹/۲	۴/۶	۰/۳	۳/۶	۶/۵	۰/۴	۰/۰۱	۰/۱	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۰۷	۰/۰۰۳
۸/۹۶	۱۵/۲	۵/۲	۰/۵	۵/۶	۸/۵	۰/۶	۰/۰۳	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۰۸	۰/۰۰۶
۱۳/۴۴	۲۳/۴	۸/۰	۰/۸	۱۰/۲	۱۰/۵	۰/۹	۰/۰۳	۰/۲	۰/۲	۰/۲	۰/۰۹	۰/۰۰۷

می‌نماید و عصاره‌گیری با آب تنها آهن محلول را نشان می‌دهد. در خاکهای آهکی (مانند خاک مورد مطالعه) مقدار آهن محلول و تبادلی پایین است .

ضریب تشخیص مقادیر قابل عصاره‌گیری کادمیوم به وسیله دتپا و ادتا و استات آمونیوم با مقدار این عنصر در گیاه به ترتیب ۰/۶۶ ، ۰/۶۲ و ۰/۵۸ بوده که در سطح یک درصد معنی‌دار است. ضریب تشخیص این همبستگی برای عصاره‌گیر آب ۰/۱ است که معنی‌دار نیست . از آنجا که عصاره‌گیر دتپا در مقایسه با سایر عصاره‌گیرها، ضریب تشخیص بیشتری نشان می‌دهد لذا به نظر می‌رسد استفاده از این عصاره‌گیر جهت پیش بینی مقدار قابل جذب کادمیوم به وسیله سورگوم مناسبتر است.

همبستگی بین روی قابل عصاره‌گیری و مقدار روی در گیاه برای هیچیک از عصاره‌گیرها معنی‌دار نبود. این

همبستگی‌های ضعیف با نتایج فوجی و کری [۸] و هگ و همکاران [۹] مغایر است .

به طور خلاصه ، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که دتپا و ادتا جهت پیش بینی مقادیر قابل جذب آهن و کادمیوم در خاکهای آهکی ، عصاره‌گیرهای مناسبی هستند. نتایج این مطالعه در مورد روی نشان می‌دهد که هیچیک از عصاره‌گیرها برای پیش بینی مقدار روی قابل جذب گیاه مناسب نیست ولی کلیه عصاره‌گیرهای مورد مطالعه ، افزایش مقدار روی در خاک را هنگام افزودن لجن فاضلاب نشان می‌دهند. این نتیجه در مورد فلزات آهن و کادمیوم نیز مشاهده گردید. با توجه به سطح گسترده خاکهای آهکی در ایران و افزایش روز افزون استفاده از لجن فاضلاب به عنوان کود در زمینهای کشاورزی ، نیاز به استفاده از یک عصاره‌گیر مناسب به چشم می‌خورد. با توجه به قیمت گران عصاره‌گیر دتپا و نتایج مشابه این عصاره‌گیر با عصاره‌گیر ادتا، استفاده از عصاره‌گیر ادتا توصیه می‌گردد.

منابع و مراجع :

1- Backer, D.E., Amacher, M.C.,and Leach R.M.(1979). " *Sewage Sludge as a Source of Cadmium in Soil-Plant-Animal System.*", J.Environ. Health Perspect.,28:45-49.

2-Bierman, P.M. and Rosen ,C.J.(1994). " *Phosphate and Trace Metal Availability from Sewage Sludge Incinerator Ash.* ", J.Environ.Qual., 23:822-830.

3- Boon, D.Y., and Soltanpour,P.N.(1992). "*Lead, Cadmium, and Zinc Contamination of Aspen Garden Soils and Vegetation.*", J.Environ.Qual., 21: 82 - 86

4- CAST (1980). " *Effects of Sweage Sludge on the Cadmium and Zinc Content of Crops.*" Report No.83. Counc. for Agri. Sci. and Tech.,Iowa State Univ.,Ames, Iowa.

5- Chang , A.C., Page,A.L., Warneke , J.E. and Jabanson, J.B. (1982). " *Effects of Sludge Application on the Cd, Pb, and Zn Levels of Selected Vegetable Plants.* ", Hilgardia. No.7, November.

6- Coker, E.G., and Matthews ,P.J. (1983). " *Metals in Sewage Sludge and Their Potential Effects in Agriculture.* ", Water Sci. Res., 15: 209-225.

7- Elrashidi , M. A. and O'Conner, G.A. (1982). " *Influence of Solution Composition on Sorption of Zinc by Soils.* ", Soil Sci. Soc. Am.J., 46:1153-1158.

8- Fuji,R., and Corey , R. B.(1986). " *Estimation of Isotopically Exchangeable Cadmium and Zinc in Soils.*", Soil Sci. Soc. Am.J., 50:306-308.

9- Hag,A.U., Bates T.E., and Soon,Y.K.(1980). " *Comparison of Extractants for Plant Available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in Contaminated Soils.*", Soil Sci. Soc. Am. J., 44:772-777.

10- Handreck , K.A.(1994). " *Effect of pH on the Uptake of Cadmium, Copper, and*

Cadmium and Zinc in Soils.", Soil Sci. Soc. Am.J., 50:306-308.

9- Hag,A.U., Bates T.E., and Soon,Y.K.(1980). " *Comparison of Extractants for Plant Available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in Contaminated Soils.*", Soil Sci. Soc. Am. J., 44:772-777.

10- Handreck , K.A.(1994). " *Effect of pH on the Uptake of Cadmium, Copper, and Zinc from Soil less Media Containing Sewage Sludge.* ", Commun Soil Sci. Plant Anal., 25:1913-1927.

11- Hodgson, J.F.,Lindsay, W.L., and Trierweiler, J.F.(1966). " *Micronutrients Cation Complexing in Displacing Solutions from Calcareous Soils.*", Soil Sci. Soc.Am. Proc., 30:723-726.

12-John,M.K.,Van Laerhoven , C.J., and Chah, H.M.(1972). " *Factors Affecting Plant Uptake and Phtotoxicity of Cadmium Added to Soils.* ", Environ. Sci. Tech., 6:1005-1009.

13-Lindsay, W.L., and Norvel, W.A.(1978). " *Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper.*", Soil Sci. Soc. Am. J., 42:421-428.

14- Mahler, R. L., Bingham, F.T., Sposito, G., and Page, A.L.(1982). " *Cadmium Enriched Sewage Sludge Application to Acid and Calcareous Soils: Relation Between Treatment Cadmium in Saturation Extracts and Cadmium Treatments.* ", J.Environ. Qual. 9:354-359.

15- Pierzynski , G.M., Sims, J.T., and Vance, G.F.(1994). " *Soils and Environmental Quality.*" CRC Press, Inc.

16- SAS (1985). " *SAS User's Guide : Statistics* ", SAS Institute, Cary, North Carolina.

17- Singh, R.S.,Singh, R.P., and Rai , R.K. (1994). " *Relationship Between Soil Test Methods and Uptake of Copper and Zinc by Grasses on Polluted Soils.* ", Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25:1313-1321.

18- Valdares , J.M., Gal, S.M., Mingelgrin, U., and Page, A.L.(1983). " *Some Heavy Metals in Soils Treated With Sewage Sludge, Their Effects on Yield and Their Uptake by Plants.* ", J.Environ. Qual., 12:49-57.

19- Wallace, A., and Wallace, G.A. (1994). " *A Possible Flaw in EPA's 1993 New Sludge Rule Due to Heavy Metal Interactions.* " Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25: 129-135.