

تأثیر لجن فاضلاب و کیلیت بر رفتار شیمیایی فلز سنگین نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی

مریم اصفهانی مقدم*، امیر فتوت و غلامحسین حق‌نیا^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۹/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۳/۱)

چکیده

امروزه سمیت نقره و سرنوشت زیست محیطی آن مورد بحث و چالش است. با این‌که مطالعات بسیاری در مورد مقدار کل نقره در خاک صورت گرفته، گونه‌بندی این فلز در خاک به ویژه در خاک آهکی مطالعه نشده است. بنابراین هدف این مطالعه بررسی رفتار شیمیایی این فلز سنگین در دو خاک آهکی و غیرآهکی تعریف شد. آزمایش به شکل فاکتوریل با طرح کاملاً تصادفی با تیمارهای نقره (۰ و ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، لجن فاضلاب (۰ و ۲۰ تن در هکتار) و EDTA (صفر و ۰/۵ درصد) در دو زمان ۳۰ و ۶۰ روز با سه تکرار و عصاره‌گیری پی‌درپی با ۸ مرحله (تبادلی، کربنات، فلز- ماده آلی، اکسید منگنز، آلی، اکسیدهای فلزی بی‌شکل، اکسیدهای آهن کریستالی و باقی‌مانده) انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن نقره به خاک غیرآهکی باعث توزیع دوباره آن در اجزای تبادلی (۳۴٪)، آلی (۳۳٪) و باقی‌مانده (۱۷٪) شد. در خاک آهکی نقره تبادلی و باقی‌مانده پس از ۳۰ روز و نقره آلی در پایان آنکوباسیون افزایش یافت. افزودن نقره به خاک‌ها باعث افزایش تحرک این فلز شد ولی تیمارهای لجن فاضلاب و زمان رفتاری متفاوت نشان دادند. نقره در خاک آهکی تیمار شده با EDTA نسبت به خاک غیرآهکی حلالیت بیشتری نشان داد. به نظر می‌رسد این مشاهده از لحاظ زیست محیطی برای خاک آهکی آلوده به فلز سنگین نقره قابل توجه و بررسی است.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، عصاره‌گیری پی‌درپی، لجن فاضلاب، نقره، EDTA

۱. به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، دانشیار و استاد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: esfahanimoghaddam@gmail.com

مقدمه

نقره، فلزی نرم و قابل انعطاف، فروزنده، سفید رنگ و با قابلیت هدایت زیاد گرما و الکتریسیته می‌باشد (۳۲). بزرگ‌ترین تولیدکننده‌های نقره در جهان کانادا، ایالات متحده آمریکا، مکزیک، سوئد و اسپانیا هستند (۲). نقره اغلب در ترکیبات خود به صورت تک ظرفیتی وجود دارد هر چند اکسید، فلوراید و سولفید نقره دوظرفیتی نیز شناخته شده است (۳). نقره کاربردهای فراوانی دارد که از آن جمله می‌توان به صنعت جواهرسازی، عکاسی، پزشکی، بینایی‌سنجی، دندان‌پزشکی و هم‌چنین در اتصالات الکتریکی، آلیاژها و ساخت آینه اشاره کرد (۲). اخیراً کاربرد نانونقره‌ها نیز در زندگی روزمره بشر به علت خاصیت ضد میکروبی آن افزایش یافته است (۴). پژوهش‌ها نشان داده‌اند که نقره یکی از سمی‌ترین عناصر برای فرآیندهای بیوشیمیایی و میکروارگانیسم‌های خاک می‌باشد (۲).

کاربرد لجن فاضلاب تصفیه شده در زمین‌های کشاورزی به عنوان کود می‌تواند موجب آلودگی فلزات سنگین در خاک شود. در مطالعه جالبورگ و همکاران، فلز سنگین نقره در گروه فلزات سمی قرار نگرفت (۶) زیرا نقره به طور قوی با مواد آلی ترکیب می‌شود و این ترکیبات زیست‌فراهم نبوده و ایجاد سمیت نمی‌کنند (۲۳). منبع دیگر آلوده کننده نقره انتشار آن از نیروگاه فسیلی و تجمع در خاک‌های نزدیک به آن است (۷). در تایلد مسئله آلودگی فاضلاب‌های تولید شده از عکس‌های رادیولوژی حاوی فلز سنگین نقره باعث افزایش مدیریت فاضلاب‌ها در این کشور شده است. این فاضلاب‌ها از لحاظ زیست محیطی به مدت چندین سال خطرناک اعلام شد و بررسی‌ها نشان داد که حجم زیادی از نقره وارد زیست کره شده است (۱۶). هم‌چنین این فلز سنگین از جمله عناصری است که در چند سال اخیر جایگزین سرب، جزء ضروری در بخش اعظمی از صنایع شده است. با توجه به تأثیرات مضر سرب از جمله سرطان‌زایی و سمیتی که برای سیستم عصبی دارد، صنایع مجبور به تولید بدون سرب یا با سرب کمتر شده‌اند. با جایگزینی نقره به جای سرب، در آینده گستره

آلودگی این فلز سنگین افزایش خواهد یافت (۲۵). البته اطلاعات در مورد تأثیر این فلزات سنگین بر خاک هنوز کامل نیست و پژوهش‌های بیشتری در این زمینه لازم است (۵). نتایج پژوهش در نیجریه نشان داد که سطوح سرب، کادمیم، نیکل و نقره در گوشی‌های موبایل در صورتی که به درستی مدیریت شوند، آلودگی نخواهند داشت (۲۶). ولی در کشورهای در حال توسعه به علت مدیریت ضعیف ترکیبات فاضلاب‌های الکترونیکی، پتانسیل آلودگی برای محیط زیست و سلامت انسان وجود دارد (۲۶). با توجه به این که در سال‌های اخیر کاربرد نانوذرات نقره به علت خاصیت ضد میکروبی یون نقره در فرآورده‌های مصرفی معمول شده است (۴) و محصولات نانونقره در بازارهای جهانی رشدی چشم‌گیر داشته‌اند (۲۲)، افزایش کاربرد نانوذرات نقره می‌تواند خطر زیست محیطی را به دنبال داشته باشد. نتایج پژوهش بلاسر و همکاران نشان داد که در سال ۲۰۱۰ بیش از ۱۵ درصد مقدار کل نقره موجود در آب اتحادیه اروپا ممکن است از پلاستیک‌ها و پارچه‌های ضد میکروبی منتشر شده باشد (۴). گونه‌های مختلفی از نانومواد مانند مس، روی، تیتانیوم (۲۸)، منیزیم، طلا (۹) و نقره شناخته شده‌اند ولی نانوذرات نقره به عنوان مؤثرترین ضد میکروب علیه باکتری‌ها، ویروس‌ها و دیگر موجودات زنده یوکاریوت ثابت شده‌اند (۸).

امروزه هر چند انتشار فلز سنگین نقره توسط بشر به محیط زیست افزایش یافته است، اما رفتار زیست محیطی این عنصر مورد بررسی زیادی قرار نگرفته زیرا برخلاف جیوه و کادمیم آلودگی فلز سنگین نقره در محیط‌زیست فراوانی کمتری دارد (۲۹). با توجه به افزایش کاربرد فلز سنگین نقره در زندگی بشر، کمبود اطلاعات در مورد آن و هم‌چنین بررسی رفتار نقره در خاک، پژوهش حاضر با اهداف زیر طراحی شد:

۱. مطالعه و بررسی فلز سنگین نقره در فرکشن‌های مختلف خاک
۲. تأثیر ماده آلی و EDTA بر شکل‌های شیمیایی نقره در خاک
۳. تأثیر زمان بر شکل‌های شیمیایی فلز سنگین نقره در خاک

مواد و روش‌ها

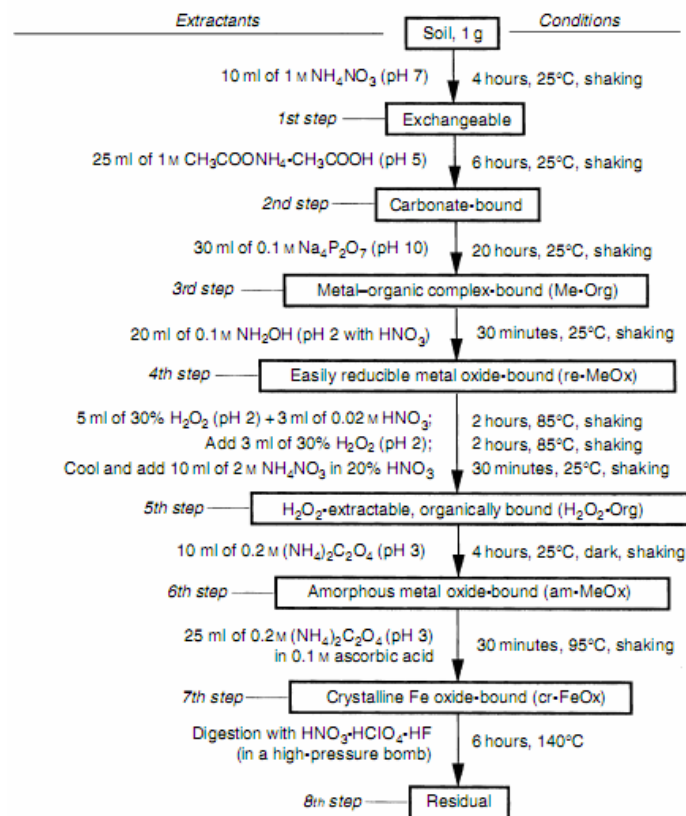
نمونه برداری خاک از دو موقعیت جغرافیایی مختلف ۵۹°۲۳'۱۶" شرقی، ۳۶°۲۹'۰۸" شمالی و ۵۹°۳۶'۳۶" شرقی، ۳۶°۲۷'۵۷/۵" شمالی واقع در دشت مشهد انجام شد. نمونه‌های خاک به مدت ۴۸ ساعت هواخشک، کوبیده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها از جمله بافت، pH، EC، آهک، ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی با روش‌های معمول اندازه‌گیری شد (۱۷). نقره کل خاک با تیزاب سلطانی عصاره‌گیری و با دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670 با طول موج ۳۲۸/۱ نانومتر قرائت شد. سپس آزمایش به صورت فاکتوریل و طرح کاملاً تصادفی با دو خاک آهکی و غیرآهکی و تیمارهای ماده آلی به شکل لجن فاضلاب در دو سطح صفر و ۲۰ تن در هکتار، EDTA در دو سطح صفر و ۰/۵ درصد و نقره در دو سطح صفر و ۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم در دو زمان ۳۰ و ۶۰ روز در شرایط محیطی آزمایشگاه با سه تکرار در آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه فردوسی مشهد انجام گرفت. پس از پایان انکوباسیون نمونه خاک‌ها کوبیده و یک گرم از هر نمونه را درون لوله‌های آزمایش پلاستیکی ریخته و طبق روش اصلاح شده کریشنامورتنی و همکاران (۱۸) (شکل ۱) عصاره‌گیری پی‌درپی انجام شد. این روش دارای هشت مرحله تبدیلی، کربنات، فلز- ماده آلی، اکسید منگنز، آلی، اکسیدهای فلزی بی‌شکل، اکسیدهای آهن کریستالی و باقی‌مانده است. غلظت نقره در عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670 و کوره گرافیتی با کمک اصلاح‌کننده دی‌هیدروفسفات آمونیوم خوانده شد. سپس داده‌ها با نرم‌افزارهای آماری Minitab و MSTATC تجزیه آماری گردید.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه و لجن فاضلاب در جدول ۱ نشان داده شده است. درصد آهک در خاک‌های غیرآهکی و آهکی به ترتیب ۳/۰ و ۲۰/۸ درصد

گزارش شد. pH خاک‌ها در حد خنثی و هدایت الکتریکی خاک‌ها و لجن فاضلاب کمتر از ۴ دسی‌زیمنس بر متر بود. توزیع نقره در خاک غیرآهکی پس از ۳۰ روز انکوباسیون به ترتیب در اجزای کربنات > باقی‌مانده > فلز- ماده آلی > آلی > ۵ درصد بوده (شکل ۲)، به طوری که نقره آلی بیش از ۴۰ درصد کل نقره خاک را به خود اختصاص داده بود. در خاک آهکی نیز بیشترین درصد نقره در اجزای آلی (آلی، ۳۵/۵٪؛ فلز- ماده آلی، ۲۶/۸٪) و پس از آن در بخش کربناتی (۲۰ درصد از نقره کل) اندازه‌گیری شد. در خاک آهکی نقره باقی‌مانده درصد کمتری نسبت به خاک غیرآهکی داشت. مقدار نسبی این فلز سنگین در دیگر جزءها کمتر از ۵ درصد بود. هو و همکاران گزارش کردند که توزیع نقره در Fluvisol (pH=۶/۶) به ترتیب در اجزای باقی‌مانده، ۶۵؛ آلی، ۳۰ و اکسیدهای فلزی بی‌شکل، ۵ درصد می‌باشد (۱۰). در خاک‌های مورد مطالعه توسط جونز و پترسون نیز بیشترین درصد نقره در جزء باقی‌مانده گزارش شد (۱۵). در مطالعه حاضر برخلاف نتایج دیگران جزء آلی بیشترین درصد نقره بین بخش‌های مختلف در دو خاک آهکی و غیرآهکی را داشت.

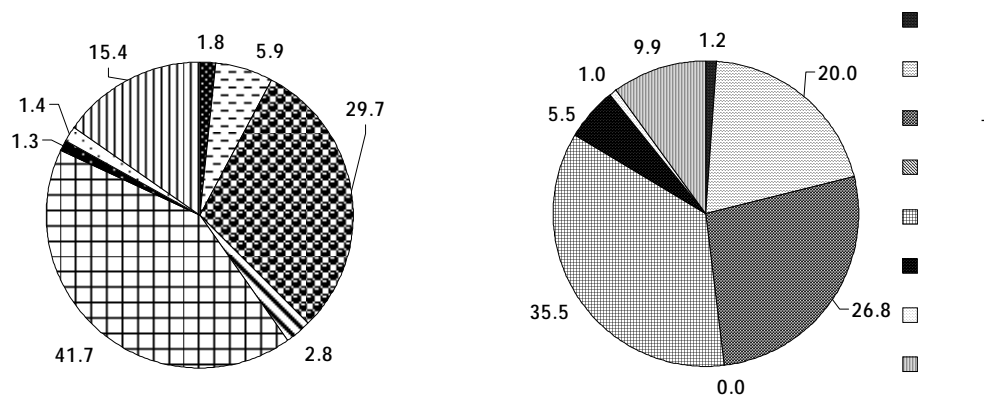
شکل ۳ توزیع نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی را تحت تأثیر دو تیمار فلز سنگین نقره و زمان نشان می‌دهد. در خاک غیرآهکی آلوده کردن خاک به فلز سنگین نقره باعث افزایش معنی‌دار نقره تبدیلی و کاهش آن در اجزای کربنات، فلز- ماده آلی و آلی نسبت به شاهد (بدون افزودن فلز سنگین نقره) شد (۰/۰۵ ≤ P). در خاک آهکی نیز همین روند مشاهده شد با این تفاوت که علاوه بر افزایش نقره تبدیلی، سهم جزء باقی‌مانده نیز افزایش معنی‌داری داشت. در پژوهش هو و همکاران نقره در خاک‌های آلوده به این فلز سنگین بیشتر در اجزای باقی‌مانده، آلی، فلز- ماده آلی و اکسیدهای فلزی بی‌شکل گزارش شده است (۱۰). درحالی‌که در این مطالعه نقره در خاک غیرآهکی آلوده به ترتیب در اجزای تبدیلی، آلی، باقی‌مانده و فلز- ماده آلی دارای بیشترین درصد بود. در مطالعه جونز و همکاران تقریباً نیمی از نقره کل در جزء باقی‌مانده حضور داشته است



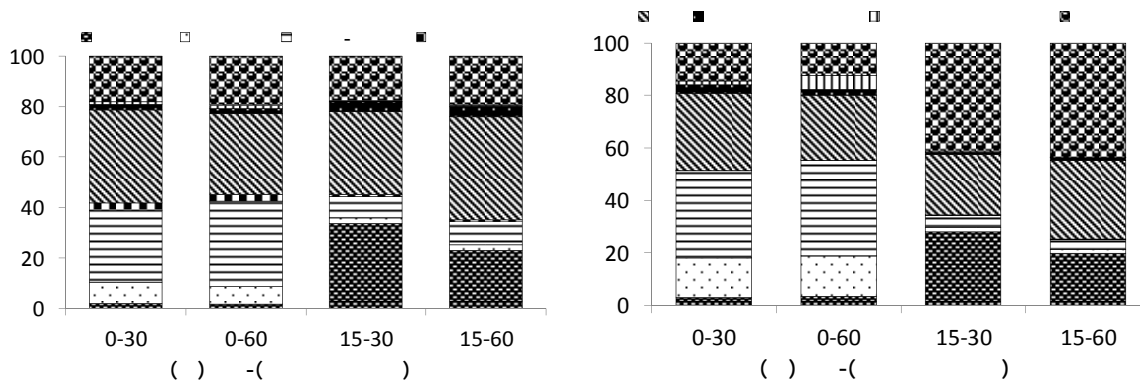
شکل ۱. مراحل عصاره‌گیری پی‌درپی با روش اصلاح شده کریشنامورتی و همکاران (۱۸)

جدول ۱. ویژگی‌های لیجن فاضلاب و دو خاک آهکی و غیرآهکی

لیجن فاضلاب	خاک آهکی	خاک غیرآهکی	واحد	
-	۰-۳۰	۰-۳۰	cm	عمق
-	۳۶°۲۷'۵۷/۵" شمالی ۵۹°۳۶'۳۶" شرقی	۳۶°۲۹'۰/۸" شمالی ۵۹°۲۳'۱۶" شرقی	-	موقعیت جغرافیایی
-	Typic Haplocalcid	Typic Haplocambid	-	طبقه بندی خاک
۷/۰	۷/۶	۷/۱	-	pH
-	۱۱/۱	۱۳/۹	cmol (+) kg^{-1}	ظرفیت تبادل کاتیونی
۲/۴	۲/۵	۳/۶	dS m^{-1}	هدایت الکتریکی
-	۲۰/۸	۳/۰	%	کربنات کلسیم معادل
۷/۴۱	۰/۴۷	۰/۵۵	%	کربن آلی
-	۵۲	۵۰	%	شن
-	۲۳	۲۸	%	سیلت
-	۲۵	۲۲	%	رس
-	لوم رس شنی	لوم رس شنی	-	کلاس بافت خاک
۹/۱	۰/۶	۰/۲	mg kg^{-1}	نقره کل



شکل ۲. مقادیر نسبی نقره در اجزای خاک‌های مورد مطالعه. الف) خاک غیرآهکی ب) خاک آهکی



شکل ۳. مقادیر نسبی نقره در اجزای مختلف در دو خاک آهکی و غیرآهکی با افزودن نقره (۱۵ و ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به خاک در زمان (۳۰ و ۶۰ روز)

غلظت کل نقره در خاک انجام شده است (۱۵) مطالعات در مورد توزیع نقره ناچیز می‌باشد. همین علت امکان مقایسه نتایج مطالعه حاضر با دیگران را دشوار می‌سازد. ولی برای مقایسه رفتار نقره با عناصر سنگین دیگر در اجزای خاک می‌توان به مطالعه شومن (۳۰) و تحقیقات دیگر اشاره نمود. بر این اساس شومن در تحقیقات خود در مورد روی نتیجه گرفت که این فلز بیشتر در اجزای تبادل‌ی و ماده‌آلی وجود دارد (۳۰). کیو و همکاران توزیع فلزات کادمیم، روی و مس را در نزدیکی یک منبع آلودگی بررسی کرده و نتیجه گرفتند که ۶۰-۳۰ درصد

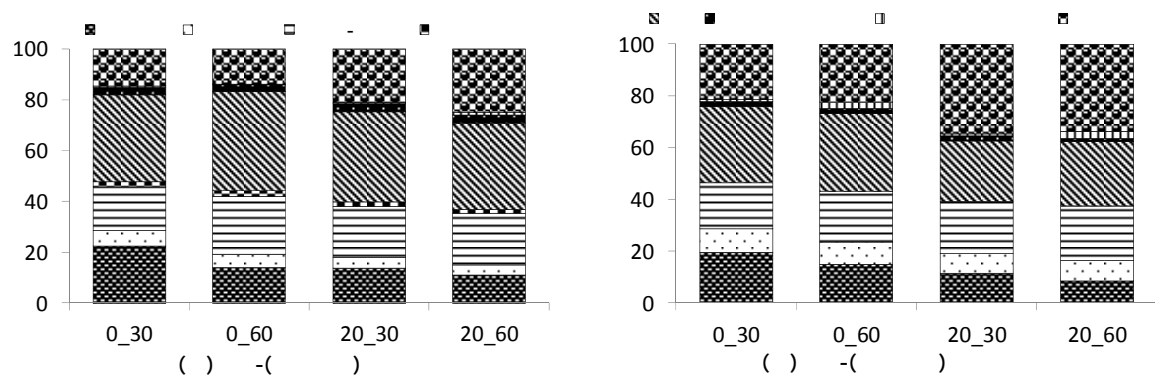
(۱۵). در خاک آهکی نقره باقی‌مانده، تبدلی و آلی مهم‌ترین جزءها بودند. مقدار نسبی نقره در اجزای دیگر کمتر از ۵ درصد بود. مطالعات بسیاری بر رابطه بین نقره و مواد آلی اشاره دارند به عنوان مثال جاکوبسون و همکاران معتقدند که جذب نقره در خاک توسط مواد آلی به واسطه تبادل یا ترکیب صورت می‌گیرد (۱۳). مورال و همکاران گزارش کردند که در توزیع نقره مهم‌ترین جزءها ماده آلی و باقی‌مانده بود (۲۴). هو و همکاران نیز در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که نقره آلی از جمله اجزای مهم بوده است (۱۱). با این که چندین مطالعه در مورد

نظر می‌رسد که فلز سنگین نقره در کوتاه مدت می‌تواند برای موجودات زنده خطرناک باشد زیرا در جزء تبادل و به شکل محلول وجود دارد (۳۳). اجزای تبدلی، فلز- ماده آلی، آلی و باقی‌مانده بیشترین درصد نقره را در خاک‌های آهکی و غیرآهکی بدون لجن فاضلاب و تیمار شده با آن به خود اختصاص داده‌اند (شکل ۴).

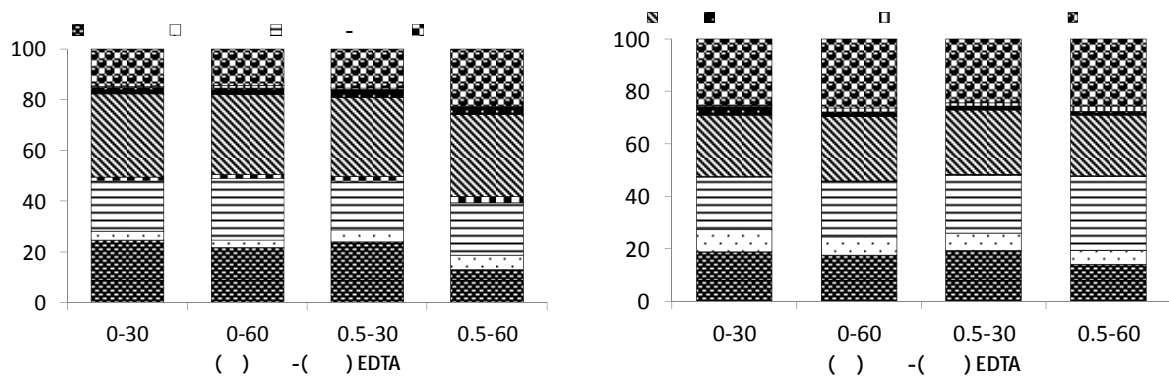
فلز سنگین نقره در خاک غیرآهکی تیمار شده با لجن فاضلاب در جزء تبدلی و آلی به طور معنی‌داری کاهش و در بخش باقی‌مانده افزایش نشان داد. توزیع نقره در خاک آهکی تیمار شده با لجن نیز مانند خاک غیرآهکی بود. با توجه به این موضوع که مطالعه‌ای مبنی بر تأثیر ماده آلی (لجن فاضلاب و کیلیت) بر گونه‌بندی فلز سنگین نقره در خاک مشاهده نشد و به نظر می‌رسد مطالعه حاضر نخستین تحقیق انجام شده در این زمینه باشد، نتایج این تحقیق برای فلز سنگین نقره با نتایج دیگران در مورد دیگر فلزات سنگین مقایسه شده است. شومن گزارش کرد افزایش ماده آلی باعث تحرک منگنز و آهن از شکل‌های با حلالیت کمتر به شکل‌های محلول‌تر (تبدلی و آلی) شد (۳۱)، وی معتقد است مکانیسم‌های اکسید و احیا دلیل این تبدیل‌ها می‌باشند. اسپوزیتو و همکاران گزارش کردند که مس آلی پس از افزودن ماده آلی به خاک جزء غالب بوده است (۳۳). ایلرا و همکاران گزارش کردند که بیشترین مقدار فلز روی در خاک‌های با $\text{pH} > 8$ یک سال پس از افزودن بیوسالید در جزء باقی‌مانده و آلی بوده است (۱۲). هر چند در مطالعه حاضر افزودن لجن فاضلاب باعث کاهش نسبی نقره تبدلی و آلی شده است، اما مقدار نسبی نقره در اجزای آلی نسبت به بخش‌های دیگر خاک بیشتر است. این رفتار فلز سنگین نقره با رفتار مس در مطالعه اسپوزیتو و همکاران (۳۳) مطابقت داشت. نقره باقی‌مانده در این مطالعه در دو خاک آهکی و غیرآهکی افزایش داشت و با نتایج ایلرا و همکاران (۱۲) در مورد فلز روی مطابقت داشت. با توجه به نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، افزودن لجن فاضلاب باعث کاهش تحرک نسبی نقره در دو خاک آهکی و غیرآهکی شده است.

کادمیم کل در جزء تبدلی بود (۱۹). به نظر می‌رسد رفتار فلز سنگین نقره در مطالعه حاضر پس از آلوده کردن خاک مشابه رفتار کادمیم در خاک‌های آلوده بود زیرا افزودن فلز به خاک باعث افزایش آن در جزء تبدلی شد. علاوه بر افزایش نقره در جزء تبدلی مقدار نسبی این فلز در اجزای آلی و باقی‌مانده نیز در خاک‌های آلوده بیشترین بود.

توزیع نقره در خاک غیرآهکی پس از ۶۰ روز انکوباسیون در جزء تبدلی کاهش و در بخش آلی افزایش یافت. در خاک آهکی نیز همین روند مشاهده شد. جلالی و خانلاری نشان دادند که پس از ۲۸ روز انکوباسیون هر چند کادمیم تبدلی کاهش یافت، ولی جزء تبدلی برای کادمیم به عنوان جزء غالب در تمام خاک‌های مورد آزمایش باقی ماند (۱۴). لو و همکاران گزارش کردند که فلزات پیوند شده با ماده آلی به طور یکسان در ۸ هفته انکوباسیون افزایش یافتند (۲۱). جلالی و خانلاری مشاهده کردند که در خاک‌های شاهد (بدون افزودن فلزات سنگین) سرب، روی و مس باقی‌مانده نسبت به اجزای دیگر بیشتر بوده است در حالی که کادمیم باقی‌مانده کمترین بوده است (۱۴). آنها مشاهده کردند که پس از ۳ ساعت انکوباسیون جزء تبدلی جزء غالب بوده و افزایش در دیگر جزءها به جز باقی‌مانده دیده شده است و این توزیع سریع فلزات در اجزای مختلف در طول ۳ روز را نشان می‌دهد. از ۳ روز تا ۴ هفته فلزات در جزء تبدلی کاهش و در دیگر جزءها افزایش و یا کاهش ثابتی داشته است. در مطالعه حاضر نیز مانند نتایج به دست آمده از تحقیق جونز و همکاران (۱۵) تقریباً نیمی از نقره کل در جزء باقی‌مانده حضور داشته است. به نظر می‌رسد که پس از آلوده‌سازی خاک آهکی به نقره، جزء باقی‌مانده از جمله اجزای مهم بوده و نقره در زمان انکوباسیون در این جزء تثبیت شده است. ولی نقره در این جزء در خاک غیرآهکی در محدوده زمانی مورد مطالعه در این تحقیق تغییر قابل توجهی نشان نداد. نتایج نشان داد که با آلوده کردن خاک به فلزات سنگین اغلب این فلزات در جزء تبدلی تجمع می‌کنند که با گذشت زمان فلز از شکل تبدلی به شکل‌های با حلالیت کمتر تبدیل می‌شود. به



شکل ۴. مقادیر نسبی نقره در اجزای مختلف در دو خاک آهکی و غیرآهکی با افزودن لجن فاضلاب (۲۰ و ۳۰ تن در هکتار) به خاک در زمان (۳۰ و ۶۰ روز)



شکل ۵. مقادیر نسبی نقره در اجزای مختلف در دو خاک آهکی و غیرآهکی با افزودن EDTA (۰/۵ و ۰/۱۰ درصد) به خاک در زمان (۳۰ و ۶۰ روز)

کاهش نیکل در جزء آلی و اکسیدها و افزایش آن فلز در جزء تبدلی می‌شود (۲۰). پانوار و همکاران مشاهده کردند که پس از یک ماه انکوباسیون با افزودن EDTA به خاک، کادمیم در جزء اکسید منگنز کاهش یافت ولی معنی‌دار نبود (۲۷). هم‌چنین این فلز سنگین در جزء اکسید آهن کریستالی در خاک‌های دارای EDTA و بدون آن پس از یک ماه بدون تغییر بوده است. در مورد نیکل افزودن EDTA تغییری در نیکل متصل به اکسید منگنز نداشت. نتایج مطالعات خانلری و جلالی نشان داد که EDTA باعث افزایش حلالیت و تحرک فلزات روی، کادمیم، نیکل، مس و سرب در خاک شده است (۱). نتایج این مطالعه

با توجه به شکل ۵ افزودن EDTA در خاک غیرآهکی باعث کاهش نقره تبدلی و افزایش این فلز سنگین در اجزای کربنات، اکسید منگنز و اکسیدهای فلزی بی‌شکل شد. با گذشت زمان مقدار نسبی نقره تبدلی کاهش و نقره باقی‌مانده افزایش یافت. در حالی‌که در خاک آهکی تیمار شده با EDTA نقره تبدلی و اکسیدهای فلزی بی‌شکل کاهش و مقدار نسبی این فلز سنگین در جزء اکسیدهای آهن کریستالی افزایش یافت ($P \leq 0.05$). گذشت زمان نیز باعث کاهش نسبی نقره تبدلی و افزایش آن فلز در اجزای فلز- ماده آلی و اکسیدهای آهن کریستالی شد. لی و شومن گزارش کردند که افزودن کیلیت EDTA باعث

کاهش نقره در اجزای تبادل و آلی و افزایش آن در بخش باقی مانده شد. با این حال مقدار نسبی این فلز در جزء آلی بیشتری بود. در خاک آهکی نیز همین رفتار برای نقره مشاهده شد با این تفاوت که نقره باقی مانده بیشترین سهم را از مقدار کل نقره به خود اختصاص داده بود. همچنین با گذشت زمان نیز نقره در جزء تبادل کاهش یافت. بنابراین می توان نتیجه گرفت که با افزودن لجن فاضلاب به خاک از تحرک و پویایی نقره کاسته شده ولی تثبیت این فلز در خاک آهکی سریع تر اتفاق افتاد. به نظر می رسد استفاده از لجن فاضلاب در خاک های آلوده به نقره به خصوص در خاک آهکی از لحاظ آلودگی برای محیط زیست و موجودات زنده مشکل ساز نباشد. EDTA در خاک غیرآهکی باعث توزیع دوباره نقره از جزء تبادل به باقی مانده شد درحالی که در خاک آهکی نقره از بخش تبادل به جزء فلز- ماده آلی پخشیده شد. همین روند پس از ۶۰ روز انکوباسیون نیز برای هر دو خاک مشاهده شد. به نظر می رسد EDTA نتوانسته بر توزیع این فلز سنگین اثر بگذارد. بنابراین استفاده از فاضلاب های حاوی این کیلیت در خاک های دارای نقره مشکل ساز به نظر نمی رسد.

سپاسگزاری

هزینه این طرح از سوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد تأمین شده است که بدین وسیله سپاسگزاری می گردد.

در مورد تأثیر EDTA بر رفتار نقره در خاک با نتایج مطالعات دیگران در مورد دیگر فلزات سنگین مغایرت داشت. EDTA در کوتاه مدت اثر چندانی بر توزیع نقره در خاک های آهکی و غیرآهکی نداشته است. این کیلیت پس از ۶۰ روز باعث تحرک نقره از جزء تبادل به اجزای کربنات و باقی مانده در خاک غیرآهکی و به جزء فلز- ماده آلی در خاک آهکی شده است.

نتیجه گیری

در خاک غیرآهکی نمک نیترات نقره باعث افزایش این فلز در جزء تبادل و کاهش آن در بخش های فلز- ماده آلی و کربنات شد. حلالیت و تحرک نقره با افزودن فلز به خاک افزایش یافت. در حالی که زمان انکوباسیون باعث کاهش نقره در بخش تبادل و افزایش آن در جزء آلی شد. بنابراین به نظر می رسد این موضوع از جنبه زیست محیطی دارای اهمیت باشد زیرا نتایج نشان داد که نقره در خاک غیرآهکی پویاست هر چند با گذشت زمان تحرک و پویایی آن کم می شود. کاربرد فلز در خاک آهکی نیز باعث کاهش نقره کربناتی و فلز- ماده آلی شد در حالی که علاوه بر افزایش نقره در جزء تبادل، نقره باقی مانده نیز افزایش یافت و تقریباً نیمی از نقره کل در این بخش جای گرفت. در پایان انکوباسیون مقدار نسبی نقره در جزء تبادل کاهش و در بخش آلی افزایش یافت. نقره در خاک آهکی پس از افزودن فلز پایدار شده و از نظر آلودگی زیست محیطی چندان نگران کننده به نظر نمی رسد. کاربرد لجن فاضلاب در خاک غیرآهکی باعث

منابع مورد استفاده

۱. خانلری، ز.و. و م.، جلالی. ۱۳۸۵. بررسی تأثیر EDTA بر توزیع مجدد گونه های مختلف عناصر سنگین در برخی از خاک های آلوده همدان. مجموعه مقالات همایش خاک، محیط زیست و توسعه پایدار، ۱۷ و ۱۸ آبان، کرج.
2. Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. 2nd ed., Blackie Academic and Professional, London.
3. ATSDR. 1990. Toxicological Profile for Silver. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
4. Blaser, S.A., M. Scheringer, M. MacLeod and K. Hungerbühler. 2008. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. Sci. Total Environ. 390: 396-409.
5. Cornfield, A.H. 1977. Effects of addition of 12 metals on carbon dioxide release during incubation of an acid sandy soil. Geoderma 19: 199-203.

6. Fjallborg, B., G. Ahlberg, E. Nilsson and G. Dave. 2005. Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate. *Environ. Intl.* 31:25-31.
7. Fowler, B. and G. Nordberg. 1986. Silver. *In*: Friberg L, Nordberg G, Vouk V, eds. Handbook on the toxicology of metals. Volume II. Specific metals. Elsevier, New York.
8. Gong, P., H. Li, X. He, K. Wang, J. Hu and W. Tan *et al.* 2007. Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄ and Ag nanoparticles. *Nanotechnology* 18:604-611.
9. Gu, H., P.L. Ho, E. Tong, L. Wang and B. Xu. 2003. Presenting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities. *Nano Letter* 3:1261-1263.
10. Hou, H., T. Takamatsu, M.K. Koshikawa and M. Hosomi. 2005. Migration of silver, Indium, Tin, Antimony and Bismuth and variations in their chemical fractions on addition to uncontaminated soils. *Soil Sci.* 170: 624-639.
11. Hou, H., T. Takamatsu, M.K. Koshikawa and M. Hosomi. 2006. Concentrations of Ag, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan. *Eur. J. Soil Sci.* 57: 214-227.
12. Illera, V., I. Walter, P. Souza and V. Cala. 2000. Short term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi arid environment. *Sci. the Total Environ.* 255: 29-44.
13. Jacobson, A.S., M.B. McBride, P. Baveye and T. S. Steenhuis. 2005. Environmental factors determining the trace level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. the Total Environ.* 345: 191-205.
14. Jalali, M. and Z.V. Khanlari. 2008. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma* 143: 26-40.
15. Jones, K.C. and P.J. Peterson. 1986. The influence of humic and fulvic acids on silver uptake by perennial ryegrass, and its relevance to the cycling of silver in soils. *Plant and Soil* 95:3-8.
16. Khunprasert, P., N. Grisdanurak, J. Thaveesri, V. Danutra and W. Puttitavorn. 2008. Radiographic film waste management in Thailand and cleaner technology for silver leaching. *J. Cleaner Prod.* 16: 28-36.
17. Klute, A. 1986. *Methods of Soil Analysis Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* 2nd ed. American Society of Agronomy, Monographs 9, Madison, Wisconsin.
18. Krishnamurti, G.S.R., P.M. Huang, K.C.J. Van Rees, L.M. Kozak and H.P.W. Rostad. 1995. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *Analyst* 120: 659-665.
19. Kuo, S., P.E. Heilman and A.S. Baker. 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135: 101-109.
20. Li, Z. and L.M. Shuman. 1996. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA. *Sci. Total Environ.* 191: 95-107.
21. Lu, A., S. Zhang and X. Shan. 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125: 225-234.
22. Markarian J. 2006. Steady growth predicted for biocides. *Plastics Additional Compound* 8: 30-33.
23. McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils.* Oxford University Press, New York.
24. Moral, R., R.J. Gilkes and M.M. Jorda. 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and noncalcareous soils in Spain. *Water, Air and Soil Pollut.* 162: 127-142.
25. Murata, T., M. Kanao-Koshikawa and T. Takamatsu. 2005. Effects of Pb, Cu, Sb, in and Ag contamination on the proliferation of soil bacterial colonies, soil dehydrogenase activity, and phospholipid fatty acid profiles of soil microbial communities. *Water, Air, and Soil Pollut.* 164: 103-118.
26. Nnorom, I.C. and O. Osibanjo. 2008. Toxicity characterization of waste mobile phone plastics. *J. Hazardous Mat.* 161(1): 183-188.
27. Panwar, B.S., K.S. Ahmed, D. Sihag and A.L. Patel. 2005. Distribution of cadmium and nickel among various forms in natural and contaminated soils amended with EDTA. *Environ., Develop. and Sustainab.* 7:153-160.
28. Retchkiman-Schabes, P.S., G. Canizal, R. Becerra-Herrera, C. Zorrilla, H.B. Liu and J.A. Ascencio. 2006. Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. *Opt. Mat.* 29: 95-99.
29. Saeki, K., M. Nakajima, T.R. Loughlin, D.C. Calkins, N. Baba, M. Kiyota and R. Tatsukawa. 2001. Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds. *Environ. Pollut.* 112: 19-25.
30. Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140: 11-22.
31. Shuman, L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.* 146: 192-198.
32. Smith, I.C. and B.L. Carson. 1977. *Trace Metals in the Environment.* Silver. Annual Arboretum Science Pub., USA.
33. Sposito, G., J. Lund and A.C. Chang. 1983. 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 Sci. Soc. Amer. J.* 46: 260-264.

Effects of Sewage Sludge and Synthetic Chelates on Distribution of Silver in Calcareous and Noncalcareous Soils

M. Esfahani Moghaddam*, A. Fotovat and GH. Haghnia¹

(Received : Nov. 22-2010 ; Accepted : May 21-2011)

Abstract

Silver toxicity and its fate in the environment are currently being debated and are important as challenging research topics. Even though there are several studies on its total content in soils, fractionation of Ag especially in calcareous soils has not been investigated. Therefore, to provide fundamental information on the chemical behavior of Ag in calcareous and noncalcareous soils, we studied 8-step chemical fractions of Ag (i.e., EXCH, CARB, Me-Org, re-MeOx, H₂O₂-Org, am-MeOx, cr-FeOx, and RES) after 30 and 60 days of incubation in soils amended with Ag (0 and 15 mg kg⁻¹), sewage sludge (0 and 20 t ha⁻¹) and EDTA (0 and 0.5%). Experimental results showed that redistribution of Ag in spiked noncalcareous soils was EXCH (34%), H₂O₂-Org (33%) and RES (17%). In calcareous soils, after 30 days, EXCH- and RES-Ag increased but at the end of 60 days H₂O₂-Org-Ag increased. Based on our data, we could conclude that addition of Ag results in an increase of Ag mobility in soils but incubation and sewage sludge may have adverse effect on its mobility. In contrast to noncalcareous soil, EDTA in calcareous soil resulted in higher Ag mobility. This may have environmental implications in Ag polluted calcareous soils.

Keywords: Pollution, Sequential extraction, Sewage sludge, Ag, EDTA.

1. Former MSc. Student, Assoc. Prof. and Prof. of Soil Sci., Respectively, College of Agric., Ferdowsi Univ. of Mashhad, Mashhad, Iran.

*: Corresponding Author, Email: esfahanimoghaddam@gmail.com