

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

همه امتیازهای این پایان‌نامه برای دانشگاه بوعالی‌سینا می‌باشد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعالی‌سینا، استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و با گرفتن مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده کشاورزی

گروه خاکشناسی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته خاکشناسی

عنوان:

تأثیر لجن فاصلاب و مانده های گیاهی بر سیستمیک رهاسازی سرب،
کادمیم، روی، مس و نیکل از خاک های آلوده

استاد راهنما:

دکتر محسن جلالی

استاد مشاور:

دکتر علی اکبر صفری سنجانی

پژوهشگر:

سمانه سجادی تبار

تعدیم به:

پیکاه آخرین حلقة سریل هدایت که از جام نوشین و گهربار فیض وجودش

تا ابد سرمستیم و حشم انتظار آنیم که روزی بساید تا

کتاب ناتمام علم و عرفان از جوهره نافذ

وجودش به تحریر درآید

به امید آن روز...

حمد و سپاس بیکران پروردگاری را که بارگیر مراد از اطاف بیکران خویش به من ساخت و یاریم نمود تا در عرصه علم و دانش گامی دیگر بر جلو ببر
دارم. پس از حمد و تایش بپروردگاری هست، شایسته است از همه عزیزانی که مراد بیمودن این مسیریاری دادند قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر محسن جلالی که راهنمایی های ارزنده شان را شامل حالم نمودند و همراه صبورانه دنیا می مرال این
پایان نامه من را به رای کردند بی نیایت سپاسگزارم و برای ایشان توفیق روز افرون را در تمام زینه ها آرزو مندم.

از استاد مشاور گرامی ام جناب آقای دکتر علی اکبر صفری سجانی به خاطر چگونگی این فخری شان سپاسگزارم. از جناب آقایان دکتر قاسم
رحمی و دکتر حسین بیات که زحمت داوری این پایان نامه را کشیدند بی نیایت ممتنم. از مساعدت ها و زحمات میدر محترم تحصیلات تکمیلی
جناب آقای دکتر فرشاد دشتی مشکر و قدردانی می نمایم.

از خانم مهندس ابو تقاضی کارشناس دستگاه جذب اتمی که در قرائت نهونه ها مرد بسیار یاری کردند بسیار ممتنم. از دوستان بسیار عزیزم خانم ها
کلاچی، ضرابی، میرخپور، مجرمی، نادری، وارت، یوسفی، صابریان، احمدی، گهرپور، سعیدی، دیانی، فرانانی، رشیدی و افضل پور و آقایان
هدوی، فیضی، فخر نیا و حسni پور به خاطر بدی ها و مساعدت هایشان صمیمانه مشکرم.

از پروردگارم که بهمیشه دنیا می مرال نزدیک ام پشتیان و مشوق من بودند و حضور سبزه شان به من دکلمی میداد بسیار سپاسگزارم. از برادر خوبم
که در طی این پژوهش به من امید و شادی می نهاد سپاسگزارم. از زحمات بیدینه بمسرفد کارم که همراه در تمامی سختی ها کنار من بود و صبورانه مرآ
یاری می نمود بسیار سپاسگزارم. از خانواده هم سرم که پیوسته با محبت و آرامش پذیرای گستاخی هایم بودند و دلوزانه مراد ادامه مسیر حیات کردند
کمال اینان و قدردانی را در ارم. در پایان برای تمام این عزیزان سعادت و موفقیت روز افرون را از خداوند متعال خواستارم.

سماز سجادی تبار

۱۳۸۹

چکیده

آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط زیست است که سلامتی انسان‌ها را به خطر می‌اندازد. ترکیبات آلی محلول موجود در مواد آلی ممکن است تحرک فلزات سنگین را افزایش دهد. این پژوهش به منظور بررسی اثر کاربرد لجن فاضلاب و مانده‌های گیاهی بر جزء‌بندی و رهاسازی سرب (Pb)، کادمیم (Cd)، روی (Zn)، مس (Cu) و نیکل (Ni) در ۱۰ خاک‌آهکی آلوده همدان انجام شد. پنج تیمار شامل مانده‌های گیاهی (آفتابگردان، سیب زمینی، مخلوط میوه و گندم) و لجن فاضلاب به میزان ۲ درصد وزنی به خاک‌ها اضافه شد و به مدت دو ماه در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت ظرفیت زراعی انکوباسیون شدند. پس از انکوباسیون خاک‌ها به روش عصاره‌گیری متوالی به اجزای محلول بعلاوه تبادلی (EXCH)، آلی (OM)، کربناته (CARB) و باقیمانده (RES) جزء بندی شدند. مانده‌های آلی انتقال فلزات سنگین را بین فازهای مختلف خاک تحت تأثیر قرار دادند. به طور کلی در اثر افروختن اصلاح کننده‌های آلی اجزای تبادلی و آلی که ضعیفترین پیوندها را با اجزای خاک و مواد آلی دارند افزایش یافتند، و کاهش متناظری در دو جزء دیگر که پیوندهای قوی تری دارند مشاهده شد. در بخش دوم پژوهش، آزمایشات به منظور تعیین سینتیک رهاسازی Zn، Cu، Cd، Pb و Ni در خاک‌های آلوده با عصاره‌گیرهای EDTA، اسید مالیک و کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار انجام شد. به طور کلی اجزای تمام فلزات عصاره‌گیری شده با EDTA بیشتر از عصاره‌گیرهای اسید مالیک و کلرور کلسیم بود. سرعت رهاسازی فلزات سنگین در تمام خاک‌های مورد بررسی ابتدا زیاد بود و به تدریج کاهش یافت و معادله‌های سینتیکی تابع توانی و مرتبه اول بهتر آن را توصیف کردند. در بین فلزات، به طور میانگین مس بیشترین درصد رهاسازی را در خاک‌ها و در تمام عصاره‌گیرها داشت. بنابراین این فلز پتانسیل بالاتری برای آبشویی و آلودگی آبهای زیرزمینی در خاک‌های آهکی آلوده را دارد. پارامترهای مدل‌های سینتیکی در تمام عصاره‌گیرها با رس و سیلت خاک همبستگی معنی داری داشت. اطلاعات انتقال و رهاسازی فلزات سنگین، به سبب کاربرد مانده‌های آلی در این خاک‌های آهکی آلوده به منظور تعیین پیامدهای زیست محیطی کوتاه مدت و بلند مدت مفید است.

واژه‌های کلیدی : فلزات سنگین، جزء بندی، بقایای گیاهی، لجن فاضلاب، خاک‌های آلوده، سینتیک، سرعت رهاسازی.

۱	مقدمه
فصل اول: بررسی منابع	
۲	۱-۱-آلودگی
۴	۱-۲-اصلاح خاکهای آلوده
۵	۱-۳-فلزات سنگین
۶	۱-۳-۱-اشکال فلزات سنگین
۷	۱-۳-۲-جذب و نگهداری فلزات سنگین
۷	۱-۳-۳-تحرک فلزات سنگین
۸	۱-۳-۴-فرآهمی فلزات سنگین
۸	۱-۳-۵-آبشویی فلزات سنگین
۸	۱-۴-منابع آلودگی
۹	۱-۵-مختصری از ویژگیهای Pb , Cu , Ni , Cd , Zn
۹	۱-۵-۱-روی (Zn)
۹	الف) تأثیر Zn بر انسان
۹	ب) واکنش Zn با ترکیبات خاک
۱۱	۱-۵-۲-کادمیوم (Cd)
۱۱	الف) تأثیر Cd بر انسان
۱۱	ب) واکنش Cd با خاک
۱۳	۱-۵-۳-نیکل (Ni)
۱۳	الف) تأثیر Ni بر انسان و محیط زیست
۱۴	ب) واکنش Ni با ترکیبات خاک
۱۴	۱-۵-۴-مس (Cu)
۱۵	الف) واکنش Cu با ترکیبات خاک
۱۵	ب) پ هاش
۱۵	۱-۵-۵-سرب (Pb)
۱۶	الف) تأثیر Pb بر انسان
۱۶	ب) تأثیر Pb بر محیط زیست
۱۶	ج) واکنش Pb با ترکیبات خاک
۱۷	۱-۶-سینتیک
۱۸	۱-۶-۱-معادله های سینتیکی برای توصیف واکنشهای خاک
۱۹	الف) معادله مرتبه اول
۲۰	ب) معادله تابع توانی
۲۰	ج) معادله ایلوویچ

۲۱	د) معادله انتشار پارابولیک.....
۲۲	۷-۱- تأثیر زمان بر توزیع فلزات سنگین
۲۳	۸-۱- عصاره گیرها.....
۲۳	۸-۱-۱- اسید های آلی.....
۲۴	الف) EDTA.....
۲۶	۸-۲- کلرید کلسیم.....
۲۶	۹-۱- اصلاح کننده های آلی
۲۶	۹-۱-۱- بقایای گیاهی.....
۲۸	۹-۲- لجن فاضلاب.....
۳۱	۱۰-۱- گونه بندی فلزات سنگین.....
۳۱	۱۰-۱-۱- انواع گونه بندی.....
۳۲	۱۰-۱-۲- روش های گونه بندی.....
۳۳	۱۰-۱-۳- نحوه توزیع فلزات سنگین

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۳۵	۱-۱- نمونه برداری و آماده سازی نمونه های خاک.....
۳۵	۱-۲- تعیین ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی نمونه های خاک.....
۳۵	۱-۲-۱- بافت.....
۳۵	۱-۲-۲- پ هاش.....
۳۵	۱-۲-۳- هدایت الکتریکی.....
۳۵	۱-۲-۴- کربنات کلسیم معادل.....
۳۵	۱-۲-۵- ماده آلی.....
۳۷	۱-۲-۶- کاتیونهای محلول.....
۳۷	۱-۲-۷- کاتیونهای تبادلی و ظرفیت تبادل کاتیونی
۳۷	۲-۱- تعیین غلظت فلزات سنگین به روش عصاره گیری متوالی
۳۷	۲-۲- آماده سازی مانده های گیاهی و لجن فاضلاب
۳۸	۲-۳- آزمایش‌های انکوباسیون
۳۸	۲-۴- آزمایش‌های سیتیکی
۳۹	۲-۵- آزمایش‌های جزء بندی فلزات سنگین
۴۰	۲-۶- تجزیه و تحلیل داده ها.....

فصل سوم: نتایج و بحث

۴۱	۳-۱- ویژگی های خاک.....
۴۲	۳-۲- فلزات سنگین
۴۲	۳-۳- روی

الف) جزء‌بندی عنصر روی.....	۴۲
ب) تأثیر بقایای گیاهی و لجن بر توزیع اجزاء روی در خاکها.....	۴۳
۴۷ ۲-۲-۳-کادمیم	۴۷
الف) جزء‌بندی عنصر کادمیم.....	۴۷
ب) تأثیر بقایای گیاهی و لجن بر توزیع اجزاء کادمیم در خاکها.....	۴۸
۵۱ ۲-۳-نیکل	۵۱
الف) جزء‌بندی عنصر نیکل.....	۵۱
ب) تأثیر بقایای گیاهی و لجن بر توزیع اجزاء نیکل در خاکها.....	۵۲
۰۰ ۲-۳-مس	۰۰
الف) جزء‌بندی عنصر مس.....	۰۰
ب) تأثیر بقایای گیاهی و لجن بر توزیع اجزاء مس در خاکها.....	۰۰
۰۹ ۲-۳-سرب	۰۹
الف) جزء‌بندی عنصر سرب.....	۰۹
ب) تأثیر بقایای گیاهی و لجن بر توزیع اجزاء سرب در خاکها.....	۶۰
۶۵ ۳-همبستگی بین اجزای مختلف فلزات سنگین با ویژگیهای خاک	۶۵
۶۵ ۱-۳-۳-همبستگی بین اجزای مختلف روی با ویژگیهای خاک	۶۵
۶۵ ۲-۳-۳-همبستگی بین اجزای مختلف کادمیم با ویژگیهای خاک	۶۵
۶۵ ۳-۳-۳-همبستگی بین اجزای مختلف نیکل با ویژگیهای خاک	۶۵
۶۶ ۴-۳-۳-همبستگی بین اجزای مختلف مس با ویژگیهای خاک	۶۶
۶۶ ۵-۳-۳-همبستگی بین اجزای مختلف سرب با ویژگیهای خاک	۶۶
۷۰ ۴-۳-رهاسازی فلزات سنگین در خاکهای مورد بررسی	۷۰
۷۰ ۴-۱-بررسی رهاسازی روی با عصاره گیرهای مختلف	۷۰
۷۰ الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۷۰
۷۰ ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۷۰
۷۰ ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۷۰
۷۲ ۴-۲-بررسی رهاسازی کادمیم با عصاره گیرهای مختلف	۷۲
۷۲ الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۷۲
۷۲ ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۷۲
۷۳ ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۷۳
۷۵ ۴-۳-بررسی رهاسازی نیکل با عصاره گیرهای مختلف	۷۵
۷۵ الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۷۵
۷۵ ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۷۵
۷۵ ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۷۵
۷۸ ۴-۴-بررسی رهاسازی مس با عصاره گیرهای مختلف	۷۸

الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۷۸
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۷۸
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۷۸
۴-۴-۵-بررسی رهاسازی سرب با عصاره گیرهای مختلف	۸۰
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۰
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۰
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۰
۳-۵-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی فلزات سنگین در خاکهای مورد بررسی	۸۲
۱-۵-۳-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی روی در خاکها	۸۲
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۲
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۳
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۳
۲-۵-۳-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی کادمیم در خاکها	۸۴
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۴
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۴
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۴
۳-۵-۳-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی نیکل در خاکها	۸۵
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۵
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۵
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۵
۴-۵-۳-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی مس در خاکها	۸۷
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۷
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۷
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۷
۵-۵-۳-کاربرد معادله های سینتیکی برای توصیف رهاسازی سرب در خاکها	۸۸
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۸۸
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۸۸
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۸۹
۶-۳-ثابت‌های سرعت معادله های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی فلزات سنگین در خاکها	۹۰
۶-۳-۱-ثابت‌های سرعت معادله های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی روی در خاکها	۹۰
الف) کلرور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۹۰
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۹۰
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار	۹۰
۶-۲-۲-ثابت‌های سرعت معادله های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی کادمیم در خاکها	۹۲

۳-۶-۳- ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی نیکل در خاکها.....	۹۳
الف) کلور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۹۳
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۹۳
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار.....	۹۳
۴-۶-۳- ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی مس در خاکها.....	۹۵
الف) کلور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۹۵
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۹۵
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار.....	۹۵
۵-۶-۳- ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی برآش شده برای رهاسازی سرب در خاکها.....	۹۶
الف) کلور کلسیم ۰/۰۱ مولار	۹۶
ب) اسید مالیک ۰/۰۱ مولار	۹۶
ج) EDTA ۰/۰۱ مولار.....	۹۷
۷- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی فلزات سنگین، اجزای فلزات و ویژگیهای خاک..	۹۸
۱-۷-۳- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی روی، اجزای روی و ویژگیهای خاکها.....	۹۸
۲-۷-۳- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی کادمیم، اجزای کادمیم و ویژگیهای خاکها...	۹۸
۳-۷-۳- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی نیکل، اجزای نیکل و ویژگیهای خاکها.....	۹۹
۴-۷-۳- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی مس، اجزای مس و ویژگیهای خاکها.....	۹۹
۵-۷-۳- همبستگی بین ثابت‌های سرعت معادله‌های سینتیکی رهاسازی سرب، اجزای سرب و ویژگیهای خاکها.....	۹۹
۸-۱- بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی بر رهاسازی فلزات سنگین در خاکها.....	۱۰۳
۸-۲- بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی بر رهاسازی روی در خاکها.....	۱۰۳
۸-۳- بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی بر رهاسازی کادمیم در خاکها.....	۱۰۸
۸-۴- بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی بر رهاسازی نیکل در خاکها.....	۱۱۲
۸-۵- بررسی اثر اصلاح کننده‌های آلی بر رهاسازی مس در خاکها.....	۱۱۶
منابع.....	۱۲۱
	۱۲۶

محمد

مقدمه

در دهه گذشته ورود آلاینده‌ها با منشاء انسانی مانند فلزات سنگین به محیط زیست، به مقدار زیادی افزایش یافته است که این به عنوان یک خطر جدی برای حیات زمین به شمار می‌آید. فلزات سنگین در یک مقیاس وسیع، از منابع طبیعی و مصنوعی وارد محیط زیست می‌شوند. میزان ورود این فلزات سنگین به داخل محیط زیست، بسیار فراتر از میزانی است که به وسیله فرایندهای طبیعی برداشت می‌شوند. بنابراین تجمع فلزات سنگین در محیط زیست قابل ملاحظه است. ورود این آلاینده‌ها به ویژه ورود فاضلاب‌ها به خاک باعث انباسته شدن بیش از حد فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، روی، مس و نیکل در خاک می‌گردد. آلودگی خاک به این عناصر موجب ورود آنها به زنجیره‌ی غذایی از راه جذب به وسیله گیاه و ایجاد سمیت می‌گردد (برتی و یاکوب^۱، ۱۹۹۶). بنابراین، آگاهی از چگونگی رفتار شیمیایی آلاینده‌های گوناگون و پاکسازی آنها در محیط‌های گوناگون امری ضروری است.

در ایران سالانه مقادیر زیادی از آلاینده‌ها مانند فاضلاب‌های خانگی و صنعتی وارد خاک می‌شوند و سبب آلودگی خاک می‌گردند. ورود آنها به آب‌های زیرزمینی ممکن است باعث آلودگی این منابع نیز گردد. حرکت فلزات سنگین در خاک در مقایسه با سایر فلزات کمتر است و در نتیجه کانی‌های خاک گنجایش بیشتری در جذب فلزات سنگین دارند. شدت جذب فلزات سنگین تحت اثر فاکتورهای محیطی، ترکیبات و ویژگی‌های خاک و همچنین مقدار فلزات سنگین در خاک می‌باشد. کاربرد زائدات آلی نظیر بقایای گیاهی از نظر منافع کشاورزی و بوم‌شناسی ارزشمند می‌باشد. کاربرد زوائد آلی به عنوان منع مواد آلی در خاک‌های کشاورزی یک روش معمول برای بهبود ویژگی‌های خاک می‌باشد (باران^۲ و همکاران، ۲۰۰۱).

روش سینتیکی بررسی است بر پایه سرعت دفع فلزات از خاک به وسیله واکنش با واکنش گر شیمیایی که به خاک افزوده می‌گردد (فنگوئرو^۳ و همکاران، ۲۰۰۵). عوامل مختلفی مانند اسیدهای آلی در خاک‌ها می‌توانند بر رهاسازی فلزات از خاک یا توزیع آنها در خاک مؤثر باشند. اثرات اسیدهای آلی بر رهاسازی عناصر سنگین مختلف است که در واقع به ساختمان مولکولی و ضریب پایداری کمپلکس‌های فلز- اسید بستگی دارد.

مواد هوموسی از تجزیه مواد آلی خاک در افق‌های بالایی، از تراوش ریشه گیاه و سوخت و ساز میکروبی تولید می‌شوند (رجایی و کریمیان، ۲۰۰۶). مانده‌های آلی تازه، غنی از ترکیبات آلی حلال هستند که می‌توانند حلالیت فلزات را در مدت کوتاهی پس از اضافه شدن مواد آلی به

1 - Berti and Jacobs

2 - Baran

3 - Fangueiro

خاک افزایش دهنده. پژوهش‌های نوین نشان می‌دهند که افزایش زمان اقامت، رهاسازی فلزات از خاک و پتانسیل فراهمی آنها را کاهش می‌دهد (هودا و آلووی^۱، ۱۹۹۳).

آلودگی خاک به فلزات سنگین در مناطقی که لجن فاضلاب استفاده کرده‌اند معمول است. در مطالعه مناطقی از خاک زیمبابوه که از مخلوط پساب فاضلاب و لجن برای آبیاری مراجع استفاده شده بود مشخص شد که سطح فلزات سنگین در مقایسه با خاکهای شاهد بالاتر رفته است (مانگوایانا^۲، ۱۹۹۵؛ نیامانگارا^۳، ۱۹۹۹؛ ماپاندا^۴، ۲۰۰۳؛ انجایا^۵، ۲۰۰۵).

بنابراین یکی از مسائلی که امروزه در دنیا بسیار مهم است، تخلیه حجم زیادی از پساب‌های جامد و مایع با منشأ صنعتی یا خانگی می‌باشد. آلودگی خاک‌های شهری به عناصر سنگین برای گیاهان، سلامتی بشر و رشد رستنی‌ها مضر است (لو و گانگ^۶، ۲۰۰۳). نیاز به حفظ و استفاده مجدد از آب و مواد غذایی برای گیاه و مسائل مربوط به آلودگی‌های آب و خاک انسان را واداشته است که ورود آلاینده‌ها به خاک را کنترل کند و در صورت آلودگی خاک با این آلاینده‌ها به اصلاح آنها پردازد. در بررسی آلودگی خاک غلظت کل عناصر سنگین در خاک تعیین می‌شود اما با این روش مقدار این عناصر در اجزائی که برای گیاه فراهم است مشخص نمی‌شود. برای تعیین این اجزا از روش عصاره‌گیری متوالی استفاده می‌شود. بنابراین آزمایش‌های تأثیر زمان، بر روی رهاسازی فلزات سنگین برای فهمیدن رفتارهای محتمل محیطی فلزات سنگین و پیش‌گویی درست و دقیق پتانسیل قابل دسترس آنها در خاک‌ها لازم و ضروری است

اهداف این تحقیق عبارتند از:

- ۱) بررسی رهاسازی فلزات سنگین با استفاده از عصاره‌گیرهای EDTA، کلرور کلسیم و اسید مالیک از برخی از خاک‌های آلوده با گذشت زمان
- ۲) بررسی تأثیر مانده‌های گیاهی با نسبت C/N مختلف و لجن فاضلاب بر سینتیک رهاسازی عناصر سنگین

1 - Hooda and Alloway

2 - Mangwayana

3 - Nyamangara

4 - Mapanda

5 - Njaya

6 - Lu and Gong

فصل اول:

بررسی منابع

۱- بررسی منابع

۱-۱-آلودگی

آلودگی آب و خاک در اثر استفاده نادرست از فاضلاب‌های شهری و صنعتی پر خطر به عنوان یک موضوع زیست محیطی مورد توجه همگان قرار گرفته است. مصرف این فاضلاب‌های آلوده باعث ایجاد بیش از ۸۰۰۰ محل آلوده شده در استرالیا (ناتوچ^۱، ۱۹۹۷) و بیش از ۳ میلیون نقطه مشابه در منطقه آسیا (نایدو^۲ و همکاران، ۲۰۰۳) شده است. در ایالات متحده حدود ۴۰۰۰۰۰ منطقه مصرف کننده زائدات تخمین زده شده است که دچار آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی می‌باشد که انواع فعالیت‌های اصلاحی برای تضمین حفظ سلامت عمومی و حداقل کردن خطرات زیست محیطی و آثار زیست شناسی در آنها انجام می‌شود (راو^۳ و همکاران، ۱۹۹۶).

آلودگی خاک خطرات روزافروزی برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست دارد. عناصر سنگین از جمله مهمترین آلینده‌های محیط زیست به شمار می‌آیند که در چند دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. تجمع عناصر سنگین در خاک، به ویژه در زمین‌های کشاورزی، امری تدریجی بوده و غلظت عناصر سنگین می‌تواند به سطحی برسد که امنیت غذایی بشر را تهدید نماید. سالانه هزاران تن از این عناصر که ناشی از فعالیت‌های شهری، صنعتی و کشاورزی است، وارد خاک می‌شود.

به طور کلی پذیرفته شده است که تجمع فلزات سنگین مقدار زیاده میکروبی خاک را کاهش می‌دهد (بروکس و مک گراد^۴، ۱۹۸۴؛ چندر^۵ و همکاران، ۱۹۹۵) و با کاهش فعالیت‌های آنزیمی مختلف سبب اختلال در وظایف در سیستم خاک می‌شود (کندلر^۶ و همکاران، ۱۹۹۶) و ساختار جامعه میکروبی را تغییر می‌دهد (فراستگارد^۷ و همکاران، ۱۹۹۳؛ پنانن^۸ و همکاران، ۱۹۹۸). مهمترین مشکل در ارتباط با آلودگی فلزات سنگین این است که بر خلاف آلودگی‌های آلی، نمی‌توانند تجزیه شوند. این حقیقت آنها را به یکی از خطرناک‌ترین گروه‌های آلینده محیط زیست تبدیل کرده است (کاباتا - پندیاس^۹، ۲۰۰۱).

مطالعه پژوهشگران مختلف در داخل کشور نشان می‌دهد که تشدید فعالیت‌های صنعتی در کشور از یک سو و عدم رعایت مسائل و استانداردهای زیست محیطی از طرف بعضی از صاحبان صنایع از سوی دیگر موجبات آلودگی محیط زیست بعضی از مناطق کشور را فراهم ساخته است

1 - Natusch

2 - Naidu

3 - Rao

4 - Brookes and McGrath

5 - Chander

6 - Kandeler

7 - Frostegard

8 - Pennanen

9 - Kabata-Pendias

(اسدی و آذری، ۱۳۸۲). گزارش ارائه شده از بعضی از استان‌های کشور حاکی از آلودگی خاک‌های کشاورزی در اثر فعالیت کارخانه‌های ذوب فلز، جنگ تحمیلی و استفاده از پسماندهای صنعتی به ترتیب در استان‌های زنجان، خوزستان و همدان است (افیونی و همکاران، ۱۳۸۰؛ چرم و قبری زاده، ۱۳۸۲؛ گلچین، ۱۳۸۲).

تخلیه بی رویه فاضلاب‌های صنعتی به آب‌های پذیرنده، اثرات زیانباری را به محیط زیست به ویژه اراضی کشاورزی که با این آب‌ها مشروب می‌شوند، وارد می‌سازد. از جمله مسائلی که اخیراً توجه عده زیادی از پژوهشگران و صاحب‌نظران به مسائل زیست محیطی را جلب نموده است، وجود فلزات سنگین در پساب‌های کاربردی و تأثیر آن بر خاک‌های زراعی پذیرنده و گیاهان کشت شده در آن منطقه می‌باشد. هیتلزی در این راستا اظهار می‌دارد که اگرچه دفع فاضلاب در زمین در حال حاضر از کمترین هزینه برخوردار است ولی اثرات سوء آن می‌تواند تجمع فلزاتی نظیر کروم (Cr)، نیکل (Ni) و کادمیم (Cd) باشد که این عناصر در وهله نخست خاک را آلوده خواهند ساخت (ترابیان و بغوری، ۱۳۷۵). در تایوان بسیاری از اراضی کشاورزی تحت آبیاری پساب صنعتی آلوده شده و غیر قابل استفاده گشته‌اند. مقدار Cd در دانه برنج این مزارع به طور متوسط ۲/۵ میلی گرم بر کیلو گرم اندازه گیری شده است (چن^۱، ۱۹۹۲؛ چن و همکاران، ۱۹۹۴). همچنین بیش از ۴۰ درصد رودخانه‌ها در این کشور آلوده شده‌اند (چن و همکاران، ۱۹۹۴). نتایج بررسی‌ها در یک تحقیق بر پساب صنایع نساجی شهر یزد نشان داد که غلظت هیچ یک از عناصر Cd و سرب (Pb) فراتر از حد مجاز نبودند بلکه محدودیت این پساب‌ها شوری، پ‌هاش و غلظت بالای برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها ذکر شده است (رحمانی، ۱۳۸۲).

۱-۲-اصلاح خاک‌های آلوده

بسیاری از مناطق جهان با فلزات سنگین آلوده شده‌اند و برای انسان و محیط زیست خطرساز شده‌اند، که باید این مکان‌ها را اصلاح نمود. اصلاح فرآیند پیچیده‌ای است که شامل شناسایی محل آلوده، شناخت خطرات احتمالی، حذف آلاینده‌ها و یا کمینه کردن ورودی آنها به زنجیره غذایی از محل آلوده شده می‌باشد (نایدو و بولان^۲، ۲۰۰۸). اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات سنگین فقط به وسیله روش‌های استخراج یا تثبیت آلودگی امکان‌پذیر است. روش‌های استخراجی عموماً باعث تخریب خاک شده و بسیار پر هزینه است که کاربرد این روش‌ها را در مناطق وسیع آلوده محدود می‌کند. برای اصلاح این مکان‌ها می‌توان خاک را با یک سری عوامل کلات کننده نظیر اتین دی آمین تترا استیک اسید^۳ EDTA شستشو داد. عوامل کلات کننده با فلزات یک

1 - Chen

2 - Naidu and Bolan

3 - ethylene diamine tetraacetic acid

پیوند کوئور دینانس برقرار می‌کنند و حل شدن آنها را از فاز جامد که بیشتر فلزات سنگین در آنجا اقامت کردنده به محلول شستشو دهنده آسان می‌کند. روش‌های تثبیت ارزان‌ترند و بر اساس کاربرد اصلاح کننده‌ها و یا گیاهان و ریزجنداران می‌باشند که با تغییر شکل فیزیکی فلزات سنگین حلایق و قابلیت دسترسی به آنها را کاهش می‌دهند (وانگرانسولد و کانیگام^۱، ۱۹۹۸؛ ونzel و همکاران^۲، ۱۹۹۹).

۳- فلزات سنگین^۳

اولین عامل آلودگی فلزات در یک محیط، وجود فلزات سنگین در زیست توده یک منطقه آلوده است که سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. تجمع فلزات سنگین در آب، هوا و خاک یک مشکل زیست محیطی بسیار مهم می‌باشد. در جدول تناوبی به آن تعداد از عناصر که وزن اتمی بالایی داشته و در درجه حرارت اتاق خاصیت فلزی دارند فلز سنگین اطلاق می‌شود. از آنجایی که تعاریف مختلفی برای این عناصر شده و در این طبقه عناصر مختلفی قرار داده شده اند باید تنها از واژه فلزات و یا شباهه فلزات استفاده نمود. بر اساس این تعاریف فلزات مس تا بیسموت (Bi) در جدول تناوبی که دانسیته بیشتر از ۴ دارند به عنوان فلزات سنگین تعریف شده اند. در جدول تناوبی به فلزات گروه ۳ تا ۱۶ در تناوب ۴ و ۴ به بعد فلزات سنگین می‌گویند. بر این اساس مهمترین فلزات سنگین آلاینده عبارتند از: کادمیم(Cd)، کروم(Cr)، جیوه(Hg)، سرب(Pb)، کبات(Co)، آلمینیوم(Al)، آرسنیک(As)، مس(Cu)، آهن(Fe)، منگنز(Mn)، نیکل(Ni)، سلنیوم(Se)، تالیوم(Tl)، قلع(Sn)، تیتانیوم(Ti) و روی(Zn).

بسیاری از این عناصر نه تنها برای حیات بیولوژیکی ضروری نیستند بلکه بسیار هم خاصیت سمی دارند. ریزجنداران به مقادیر بسیار کمی از فلزات سنگین برای ادامه رشد و زندگی نیاز دارند که به آنها عناصر کمیاب می‌گویند مثل Fe، Co، Cu، Fe، Sr، Va، Mo، Mg و اگر Zn از آن حداقل مورد نیاز و ضروری افزایش یابند باعث اختلال در رشد می‌گردد.

ساختمانی فلزات سنگین مانند Hg، Pb و Cd عناصر حیاتی نبوده و اثرات سودمندی بر حیات موجودات ندارند، به طوری که تجمع آنها در بدن موجودات زنده به خصوص پستانداران باعث بیماری‌های خطرناکی می‌گردد. مسیرهای ورود به بدن پستانداران به طور معمول از طریق هوای آلوده که در مناطق صنعتی پس از بارندگی وارد خاک و آب زیرزمینی می‌شوند و همچنین از طریق دریاهای و اقیانوس‌ها می‌باشد.

1- Vangronsveld and Cunningham

2 - Wenzel

3 - Heavy Metal

به عبارت دیگر فلزات سنگین ترکیبات طبیعی پوسته زمین هستند و امکان تجزیه و تخریب ندارند. بعضی از این فلزات در کشاورزی عناصر کم مصرف نامیده می‌شوند، زیرا مقدار آنها در خاک کم است و مقدار کمی از آنها برای رشد گیاه ضروری است، مانند Zn، Cu و Mo وجود بعضی دیگر از این عناصر برای رشد گیاه مفید تشخیص داده شده است، مانند Co و Va. دسته دیگر عناصری هستند که دارای اثرات سمی بیشتری می‌باشند و اثر مفیدی برایشان شناخته نشده است، مانند Ni، Cr، Se، Pb و Cd (عرفان منش و افیونی، ۱۳۸۱؛ مک براید^۱، ۱۹۹۴). غلظت بحرانی این فلزات و اطلاع از توان آلایندگی آنها در خاک، دارای اهمیت بسیاری است. متأسفانه به دلیل ماهیت متغیر این عناصر در خاک و پیچیدگی خاک، اعداد دقیقی برای غلظت بحرانی آنها ارائه نشده است. در جدول (۱-۱) میزان غلظت طبیعی عناصر Zn، Cd، Pb، Ni و Cu در خاک نشان داده شده است.

جدول ۱-۱- غلظت طبیعی برخی عناصر کمیاب در خاک (کاباتا-پندیاس، ۲۰۰۰)

عنصر	غلظت طبیعی (میلی گرم بر کیلوگرم)
Cd	< ۱-۲
Cu	۶-۶۰
Ni	۲-۱۰۰
Pb	۱۰-۱۰۰
Zn	۱۷-۱۲۵

۱-۳-۱- اشکال فلزات سنگین

در بیشتر موارد فلزات سنگین به شکل‌های فیزیکو شیمیایی زیر وجود دارد (کاباتا-پندیاس، ۲۰۰۰).

الف) جزء آزاد یا محلول: یون‌های آزاد یا کمپلکس شده در محلول که با فاز تبادلی و سایر فازها در تعادلند.

ب) جزء تبادلی: این جزء شامل یون‌های با جذب غیر اختصاصی و جذب شده بر سطوح ترکیبات مختلف خاک مثل کربنات‌ها، ماده آلی، اکسیدهای آهن، منگنز، سیلیسیوم، آلومینیوم و کانی‌های رسی می‌شود.

ج) جذب شده در مکان‌های آلی: این جزء شامل فلزات سنگین جذب شده روی ماده آلی خاک می‌باشد. بنابراین این بخش تحت تأثیر تولید و تجزیه ماده آلی است.

د) جزء پیونده شده با کربنات‌ها: این جزء به تغییرات پ هاش خاک حساس است.

(۵) جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز آمورف و کریستالی: که به صورت گره و پوشش‌های روی ذرات نمایان می‌شوند. این بخش با تغییرات پتانسیل اکسید و احیاء (Eh) تغییر می‌کند و شامل سه قسمت است. قسمت اول فلزات پیوند شده با اکسیدهای منگنز یا اکسیدهایی که به راحتی احیاء می‌شوند دومین قسمت فلزات پیوند شده با اکسید آهن آمورف و قسمت سوم فلزات پیوند شده با اکسید آهن کریستالی می‌باشد. دو جزء آخر جزء اکسیدهای قابل احیاء نامیده می‌شوند.

(۶) جزء باقیمانده: این جزء شامل کانی‌های اولیه و ثانویه که عناصر را درون ساختمان کریستالی خود جا داده‌اند.

۲-۳-۱- جذب و نگهداری فلزات سنگین

نگهداری فلزات سنگین در خاک‌ها از جنبه تغذیه گیاه و آلودگی آب‌های زیرزمینی مهم می‌باشد. روی، Pb و Cd در اشکال پایداری نگه داشته شدن (جزء باقیمانده) که حرکت این عناصر را در پروفیل خاک کم می‌کند. خاک‌های آهکی قادرند Zn، Pb و Cd حاصل از لجن تزریق شده را نگه دارند. مقدار فلزات سنگین جذب شده با نوع خاک و گونه‌های فلزی تغییر می‌کند (جلالی و وارسته، ۲۰۰۶).

۲-۳-۲- تحرک فلزات سنگین

شاخص تحرک که از مجموع جزء تبادلی و کربناته به دست می‌آید به علت تغییر توزیع فلزات در اجزای مختلف تغییر می‌کند (سانچز- مارتین^۱ و همکاران، ۲۰۰۷). در آزمایشی که توسط سانچز- مارتین و همکاران (۲۰۰۷) به منظور تعیین توزیع فلزات سنگین در خاک‌های اصلاح شده با لجن فاضلاب در طول دوره انکوباسیون انجام شد به این نتیجه رسیدند که شاخص تحرک در ابتدا برای فلزات به این ترتیب بود $Zn > Cd \approx Cu \approx Ni \approx Cr > Pb$ و ۱۸ ماه بعد در آخرین زمان به این صورت شد $Cd > Pb > Ni > Cu \approx Zn > Cr$. این نتایج نشان داد که وقتی محتوای مواد آلی خاک افزایش یابد آلودگی حاصل از فلزات سنگین در خاک‌های اصلاح شده با لجن ناچیز می‌شود. اما در صورتی که لجن به طور پی در پی به خاک اضافه شود این نتایج نمی-تواند تجمع فلزات سنگین را در خاک پیشگویی کند. جزء باقیمانده در تمام فلزات با زمان انکوباسیون کاهش یافت. در آزمایشی که دی‌پالما و مکوزی^۲ (۲۰۰۷) انجام دادند تحرک فلزات با عصاره‌گیری متوالی به این صورت ارزیابی شد: انحلال Cu و Pb و Zn از جزء کربناته رسوبات و همینطور تحرک Pb و Zn از جزء اکسیدها و هیدروکسیدهای Fe و Mn تقریباً کامل بود. با این حال بعد از شستشو حدود ۱۷٪ Cu و ۱۰٪ Zn در جزء تبادلی باقی ماندند.

1 - Sanchez-Martin

2 - Di Palma and Mecozzi