



دانشگاه گواران و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و پنجم، شماره سوم، ۱۳۹۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2018.14524.2934

ارزیابی تأثیر کاربرد نانوهیدروکسی آپاتیت بر تثبیت کادمیم در یک خاک آهکی آلوده

زهره فرزنانگان^۱، *علیرضا آستارایی^۲، امیر فتوت^۳ و امیر لکزیان^۳

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد، آدانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد،

^۲ آستاد گروه علوم خاک، دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۱۳؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۳/۶

چکیده

سابقه و هدف: کادمیم یکی از متداول‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی است که می‌تواند اثر نامطلوبی بر روی همه ارگانسیم‌های زنده داشته باشد. از این‌رو یک روش پالایشی صحیح برای کاهش فراهمی فلز در خاک مورد نیاز است. از آن‌جا که نانومواد واکنش‌پذیری و ظرفیت جذب سطحی بیشتری نسبت به همان مواد در اندازه معمولی دارند، از این‌رو با گسترش کاربردهای مختلف نانوفناوری در زندگی بشر، ارزیابی کارایی نانوذرات در پالایش خاک‌های آلوده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت. با این‌حال تاکنون در مورد امکان تثبیت فلزات سنگین به‌وسیله نانوهیدروکسی آپاتیت (nHAP) در خاک‌های آهکی گزارشی منتشر نشده است. به این منظور آزمایش حاضر با هدف بررسی تأثیر کاربرد nHAP بر تثبیت کادمیم در یک خاک آهکی آلوده طراحی شد.

مواد و روش‌ها: این آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی به‌صورت آزمایش فاکتوریل با ۳ تکرار انجام شد. ابتدا خاک در سه سطح کادمیم (صفر، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک با استفاده از نمک کلرید کادمیم) آلوده و به‌مدت یک ماه در رطوبت ۷۰٪ ظرفیت زراعی نگهداری شد. سپس nHAP در سه سطح (صفر، ۰/۲۵ و ۱ درصد) به نمونه‌های خاک اضافه شد. پس از ۳۰ روز خواباندن، گونه‌بندی کادمیم با استفاده از عصاره‌گیری متوالی و قابلیت جذب کادمیم در خاک با عصاره‌گیر DTPA مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیر nHAP در شدت پیوند کادمیم با خاک و تحرک کادمیم در خاک از نمایه تفکیک کاهش یافته (IR) و فاکتور تحرک استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که کاربرد nHAP غلظت کادمیم را در بخش تبادل و آلی کاهش و در بخش کربناتی به‌طور معنی‌داری افزایش داد اما بر مقدار کادمیم در بخش باقی‌مانده تأثیر معنی‌داری نداشت. نتایج استخراج کادمیم با DTPA نشان داد که در سطح ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، کاربرد هر دو سطح nHAP غلظت کادمیم قابل جذب را به‌طور معنی‌داری کاهش داد. با افزایش مقدار مصرفی nHAP، کارایی آن در کاهش فراهمی کادمیم افزایش یافت. البته مقدار کاهش کادمیم قابل فراهم در خاک چشمگیر نبود. نتایج همچنین نشان داد که با افزایش سطوح nHAP و کادمیم، مقدار IR افزایش یافت که افزایش IR بیانگر کاهش قابلیت فراهمی و تحرک کادمیم در خاک است. کاربرد nHAP سبب کاهش معنی‌دار فاکتور تحرک یعنی موجب کاهش تحرک و خطر زیست‌محیطی کادمیم گردید.

* مسئول مکاتبه: astaraei@um.ac.ir

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان بیان داشت که اگرچه کاربرد nHAP تا حدودی سبب تثبیت و کاهش تحرک کادمیم در خاک گردید، اما به نظر می‌رسد تأثیر nHAP بر کاهش فراهمی کادمیم چشمگیر نبود. بنابراین باید در مورد امکان استفاده این ماده در سطح گسترده و اقتصادی بودن کاربرد آن بررسی‌های بیش‌تر صورت پذیرد.

واژه‌های کلیدی: خاک، کادمیم، گونه‌بندی، نانو هیدروکسی آپاتیت

مقدمه

آلودگی خاک با فلزات سنگین در بسیاری از کشورهای در حال توسعه تبدیل به یک نگرانی جدی شده است (۹). فلزات سنگین به خاطر این که می‌توانند برای همه موجودات زنده سمی باشند، بسیار پیچیده‌تر از دیگر آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند (۳۶). در میان فلزات سنگین موجود در خاک به کادمیم توجه ویژه‌ای شده است. زیرا آن از رایج‌ترین آلاینده‌های خاک می‌باشد که حتی در غلظت‌های خیلی پایین سمیت خیلی زیادی برای موجودات زنده دارد (۴۵). از آنجایی که فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی، غیرقابل تجزیه هستند (۳۶) و حذف فلزات سنگین از خاک سخت و پرهزینه است از این رو یک روش پالایشی مناسب برای کاهش تحرک و قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک و در نتیجه کاهش خطر زیست‌محیطی آن‌ها ضروری می‌باشد (۴۵) و (۴۸). تکنیک تثبیت فلزات سنگین با استفاده از مواد اصلاحی می‌تواند یک روش مقرون به صرفه و پایدار به لحاظ زیست‌محیطی باشد (۱۵ و ۴۸). در این روش ترکیبات تثبیت‌کننده به خاک آلوده اضافه می‌شود تا تحرک، حلالیت یا سمیت فلزات را کاهش دهد (۲). از آنجا که نانو مواد واکنش‌پذیری و توانایی جذب بیشتری نسبت به همان مواد برای اندازه معمولی دارند، اخیراً استفاده از نانو مواد به عنوان مواد اصلاحی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۱۵). از مواد اصلاحی پیشنهاد شده هیدروکسی آپاتیت (HAP)^۱ یک

عضو از خانواده آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ است (۶ و ۳۴) که ظرفیت جذب سطحی زیادی برای یون‌های فلزی دو ظرفیتی دارد و برای پالایش خاک و آب آلوده به فلزات سنگین استفاده شده است (۷ و ۴۲). به عقیده پژوهشگران نانو هیدروکسی آپاتیت (nHAP) به دلیل ظرفیت زیاد در جذب سطحی فلزات سنگین، حلالیت کم در آب، پایداری زیاد در شرایط اکسیدی و احیایی و در دسترس بودن یک ماده ایده‌آل برای تثبیت فلزات سنگین است (۱۵). ژانگ و همکاران (۲۰۱۰) در آزمایشی امکان تثبیت سرب و کادمیم را با استفاده از nHAP در مقایسه ۰ تا ۱۰ درصد وزنی در رسوبات آلوده بررسی کردند (۴۸). نتایج این مطالعه نشان داد که nHAP می‌تواند سرب و کادمیم محلول و تبادل را در رسوبات آلوده به طور مؤثری کاهش دهد. نتایج آزمایش گلخانه‌ای لی و همکاران (۲۰۱۴) نشان داد که nHAP به کار رفته در سطوح ۱/۵ و ۳ درصد توانست به طور قابل ملاحظه‌ای جذب سرب، روی، مس و کروم را توسط گیاه کلم چینی کاهش دهد (۲۳). نتایج وی و همکاران (۲۰۱۶) نشان داد که nHAP به طور مؤثری غلظت سرب، مس، کادمیم و روی قابل استخراج با کلرید کلسیم را در خاک مزرعه و در گیاه تلخه کاهش داد. بنابراین مطالعات متعددی کارایی nHAP را در تثبیت کادمیم در خاک یا آب آلوده تأیید کرده‌اند (۴۴). با این حال در سطح دنیا در ارتباط با تأثیر nHAP در اصلاح خاک‌های آلوده آهکی مطالعات چندانی صورت نگرفته و بیش‌تر پژوهش‌های انجام شده روی خاک‌های اسیدی کشور

1- Hydroxyapatite

از نمایه فاکتور تحرک استفاده گردید. این پژوهش طراحی شد تا اثر nHAP را بر تغییر شکل‌های کادمیم و نیز فراهمی و تحرک کادمیم در یک خاک آهکی آلوده بررسی کند.

مواد و روش‌ها

روش انجام آزمایش: این پژوهش به صورت آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد اجرا شد. فاکتورها شامل کادمیم در سه سطح صفر، ۲۰ و ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک (Cd_1 تا Cd_3) nHAP در سه سطح صفر، ۰/۲۵ و ۱ درصد وزنی (N_1 تا N_3) با سه تکرار بودند. خاک مورد مطالعه از عمق صفر تا ۳۰ سانتی متری مزرعه تحقیقاتی کشاورزی دانشگاه فردوسی تهیه و پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی متری، جهت اندازه‌گیری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شد. pH در گل اشباع و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع اندازه‌گیری شد (۳۵). بافت خاک به روش هیدرومتری (۱۳)، کربن آلی خاک به روش والکلی و بلاک (۴۱)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی (۲۵) تعیین گردید (جدول ۱). برای آلوده کردن خاک با سطوح ۲۰ و ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم از محلول نمک کلرید کادمیم استفاده گردید که به طور یکنواخت و به صورت لایه لایه در سطح خاک اسپری شد. سپس به منظور این که خاک آلوده شده به تعادل برسد، به مدت یک ماه به روش وزنی در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت زراعی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. سپس سطوح صفر، ۰/۲۵ و ۱ درصد وزنی از nHAP به هر ۵۰ گرم خاک تیمار شده به صورت خشک اضافه گردید. نمونه‌های خاک آماده شده با در نظر گرفتن سه تکرار به ظروف ۵۰ گرمی درب‌دار (دارای منافذی جهت تبادل هوا) منتقل شد.

چین بوده است. در ایران اگرچه در ارتباط با کارایی nHAP در تثبیت فلزات سنگین در محیط آب پژوهش‌هایی انجام شده اما در محیط خاک هنوز گزارشی منتشر نشده است. بنابراین با توجه به اهمیت خاک و آهکی بودن خاک‌های ایران، انجام این پژوهش ضروری به نظر رسید.

عناصر به فرم‌های مختلفی در خاک وجود داشته و زیست‌فراهمی و سمیت همه این شکل‌ها یکسان نیست (۲۸). عصاره‌گیری متوالی یا پی‌درپی تعیین شکل‌های فلز در خاک را امکان‌پذیر می‌سازد و کمک می‌کند تا تحرک و زیست‌فراهمی فلز ارزیابی شود. روش‌های عصاره‌گیری پی‌درپی متعددی برای جداسازی شکل‌های مختلف عناصر در خاک و رسوبات به کار گرفته شده‌اند (۲۶). روش عصاره‌گیری متوالی مک‌گراث و سگارا (۱۹۹۲) که در این پژوهش استفاده شد، فلز را به ۴ شکل محلول و تبدلی، کربناتی، متصل به ماده آلی و باقی‌مانده تفکیک می‌کند (۲۹). به منظور بررسی دقیق‌تر تأثیر عوامل مختلف بر توزیع شکل‌های مختلف عناصر در خاک، از شاخص تفکیک کاهشی و نمایه فاکتور تحرک استفاده گردید. از شاخص تفکیک کاهشی (I_R) جهت کمی کردن شدت پیوند فلز افزوده شده به ذرات خاک استفاده می‌گردد. همان‌طور که هن و همکاران (۲۰۰۳) نشان دادند که با این پارامتر می‌توان شدت نسبی پیوند یک فلز را به خوبی در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک را با یکدیگر مقایسه کرد (۱۴). یکی دیگر از پارامترهایی که در بررسی رفتار عناصر سنگین خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد، فاکتور تحرک عنصر است. زیرا که پتانسیل اثر آلودگی فلزات نه تنها به غلظت کل بلکه به پویایی و تحرک آن‌ها همچنین بستگی دارد (۱). بنابراین برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی غلظت‌های مختلف فلز در یک خاک

1- Reduced partition index

شد. همچنین برای k عدد ۴ و برای مقدار n عدد ۲ در نظر گرفته شد. بنابراین مقدار I_R بین ۰/۰۶ تا ۱ می‌تواند متغیر باشد. مقادیر کم I_R (نزدیک به ۰/۰۶) نشان‌دهنده این است که فلز عمدتاً در بخش‌های محلول و تبادلی متمرکز شده و مقادیر زیاد I_R (نزدیک به ۱) بیانگر سهم بالای فلز در جز باقی‌مانده خاک است. مقادیر میانی I_R نیز نشان می‌دهند که فلز در بین همه بخش‌های فاز جامد خاک توزیع شده است (۱۴). در بین شکل‌های قابل استخراج فلز با عصاره‌گیری متوالی، شکل‌های محلول و تبادلی خیلی پویا و متحرک بوده و زیست‌فراهم‌ترین شکل‌ها برای جذب توسط گیاه محسوب می‌شوند (۴۶). تحرک فلزات در خاک می‌تواند بر اساس مقدار نسبی و مطلق شکل‌هایی از فلز که به‌طور ضعیفی به اجزای خاک متصل شده ارزیابی شود (۱۹). بنابراین برای محاسبه فاکتور تحرک از رابطه زیر استفاده گردید:

$$M = \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3 + F_4} \times 100 \quad (2)$$

که در آن، F_1 غلظت کادمیم در بخش محلول و تبادلی، F_2 غلظت کادمیم در بخش آلی، F_3 غلظت کادمیم در بخش متصل به کربنات‌ها و F_4 غلظت کادمیم در بخش باقی‌مانده می‌باشد.

نمونه‌ها به مدت یک ماه به روش وزنی در ۷۰ درصد رطوبت زراعی قرار گرفتند. در پایان آزمایش کادمیم قابل‌جذب با استفاده از عصاره‌گیر DTPA (۲۴) و کادمیم کل از طریق هضم با اسید نیتریک ۴ مولار (۳۷) استخراج شد. تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم نیز با استفاده از روش عصاره‌گیری پی‌درپی بررسی شد (جدول ۲). غلظت کادمیم در عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی (AA-670 Shimadzu) تعیین گردید. مقدار شاخص تفکیک کاهشی از رابطه ۱ محاسبه شد (۱۴):

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^K (f_i \times (i))^n}{K^n} \quad (1)$$

که در آن، K تعداد مراحل عصاره‌گیری، n عدد صحیح است و مقدار آن ۱ یا ۲ در نظر گرفته می‌شود، f_i نسبت غلظت عنصر عصاره‌گیری‌شده در یک مرحله به کل آن عنصر در خاک و i شماره مرحله عصاره‌گیری که مقدار آن مطابق با قدرت عصاره‌گیر در استخراج عناصر افزایش می‌یابد.

با توجه به این‌که در این مطالعه از روش عصاره‌گیری ۴ مرحله‌ای مک‌گراث و سگارا (۱۹۹۲) استفاده شد (۲۹) برای i در بخش محلول و تبادلی، پیوند یافته با مواد آلی، جذب شده به‌وسیله کربنات‌ها و باقی‌مانده به ترتیب عدد ۱، ۲، ۳ و ۴ در نظر گرفته

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه.

Table 1. Some physical and chemical properties of studied soil.

کادمیم کل Total cadmium	کربنات‌کلسیم معادل Calcium carbonate equivalent	کربن آلی Organic carbon	هدایت الکتریکی EC	اسیدیته pH	بافت خاک Soil texture
(mg/kg)	(%)	(%)	(dS/m)	-	-
1.67	13.75	0.48	1.13	7.59	لوم سیلتی (Silty Loam)

جدول ۲- خلاصه مراحل روش عصاره‌گیری ترتیبی مک‌گراث و سگارا.

Table 2. Summary of the sequential extraction steps by McGrath and Segara (1992).

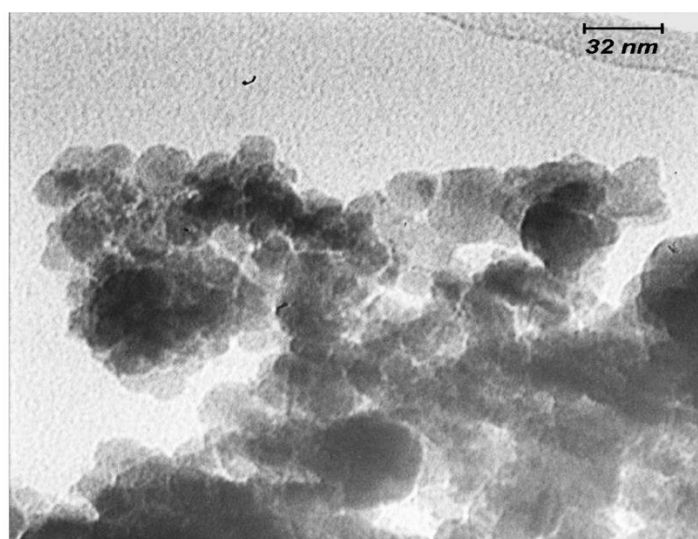
شرایط آزمایش Experiment Condition	عصاره‌گیر Extractant	علامت Symbole	شکل شیمیایی Chemical Form	مرحله Step
۱۶ ساعت تکان دادن + سانتریفیوژ Shake 16 hours + Centrifuge	0.1 M CaCl ₂	EX	تبادلی و محلول Exchangeable + Soluble	1
۱۶ ساعت تکان دادن + سانتریفیوژ Shake 16 hours + Centrifuge	0.5 M NaOH	OM	متصل به ماده آلی Organic-Bound	2*
۱ ساعت تکان دادن + سانتریفیوژ Shake 1 hour + Centrifuge	0.05M Na ₂ EDTA	CB	متصل به کربنات Carbonate-bound	3
هضم + به حجم رساندن با HCl (5%) Digest + Made up in HCl (5%)	HCl+HN0 ₃	RS	باقی مانده Residual	4

* عصاره رویی در ۲۰ میلی‌لیتر تیزاب سلطانی هضم شد.

* The supernatant was digested in 20 cm³ of aqua regia.

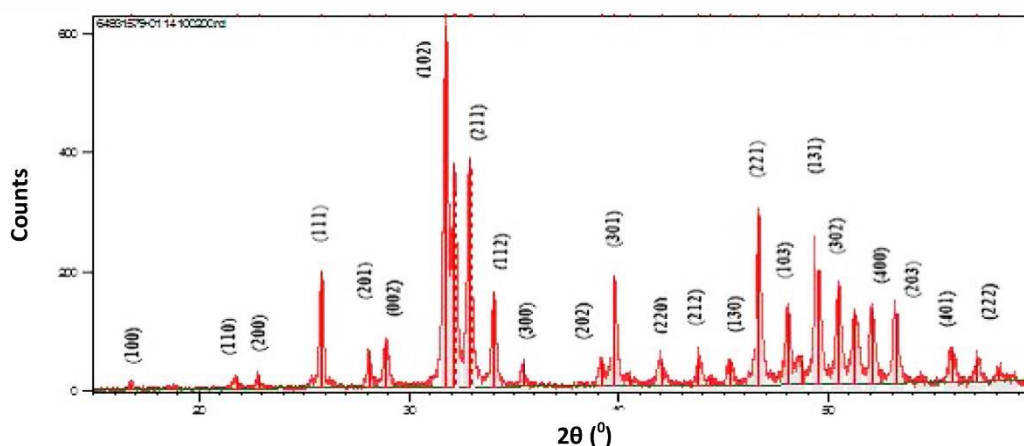
(XRD) استفاده شد (شکل ۲). برخی خصوصیات nHAP در جدول ۳ نشان داده شده است. تجزیه آماری داده‌ها توسط نرم‌افزار Minitab، مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال ۵ درصد و رسم نمودارها با برنامه Excel صورت گرفت.

تعیین مشخصات nHAP: پودرهای nHAP از شرکت ابزار پزشکی اسوه آسیا خریداری شد. بررسی ساختار میکروسکوپی و اندازه نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۱ انجام شد (شکل ۱). میانگین اندازه نانوذرات ۲۲/۳۹ نانومتر بود. جهت مطالعه ساختار بلوری از روش پراش پرتو ایکس



شکل ۱- تصویر TEM نانو هیدروکسی آپاتیت.

Figure 1. The TEM image of nHAP.



شکل ۲- الگوی XRD نانوهیدروکسی آپاتیت.

Figure 2. XRD pattern of nHAP.

جدول ۳- برخی مشخصات نانوهیدروکسی آپاتیت.

Table 3. Some of properties of nHAP.

نسبت مولی کلسیم / فسفر Ca/P molar ratio	درصد خلوص (%) Percentage Purity (%)	اندازه (نانومتر) Size (nm)	فرمول شیمیایی Chemical Formula
1.67	99.99	22.39	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$

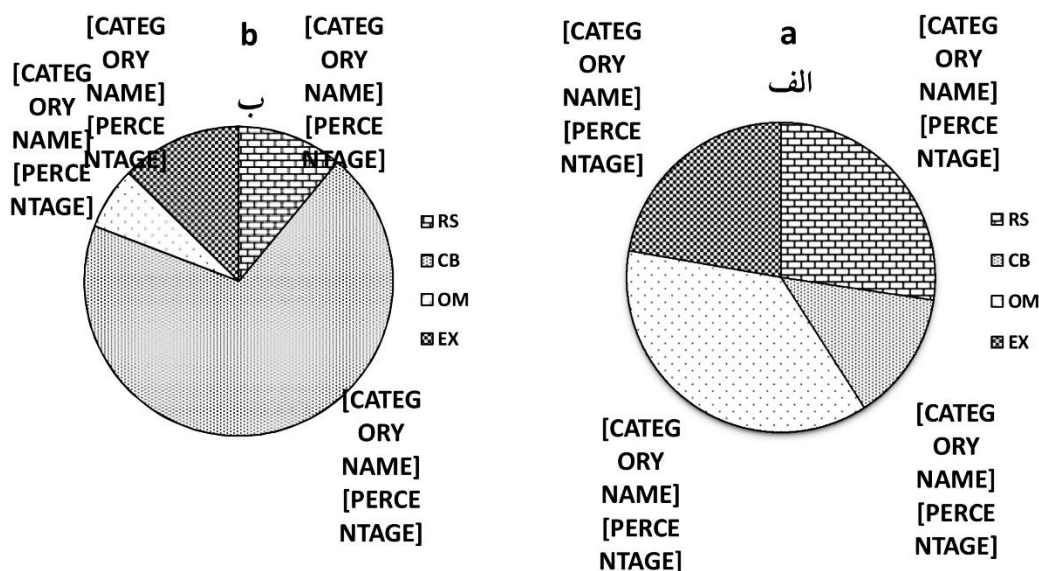
افزودن کادمیم به خاک غیرآلوده غلظت کادمیم را در تمامی بخش‌ها افزایش داد و همچنین الگوی توزیع کادمیم در خاک را به صورت کربناتی < باقی‌مانده > محلول و تبدلی < آلی تغییر داد (شکل ۳). به این ترتیب در هر دو غلظت کادمیم، بخش کربناتی خاک بیش‌ترین و بخش آلی کم‌ترین سهم نسبی کادمیم را به خود اختصاص داد. به‌طور مشابه در مطالعه استایتیا و همکاران (۲۰۱۴) نیز توزیع کادمیم بومی با توزیع کادمیم افزوده شده به خاک متفاوت بود و افزودن کادمیم به خاک آهکی موجب توزیع کادمیم در بخش‌های تبدلی و کربناتی گردید (۳۸). تانگ و همکاران (۲۰۰۶) عنوان کردند به‌طور کلی الگوی توزیع کادمیم بومی با کادمیم اضافه شده به خاک متفاوت است (۳۹). جلالی و عرفانیا (۲۰۱۱) بیان کردند کادمیم اضافه شده به خاک احتمالاً با پیوند ضعیفی

نتایج و بحث

تأثیر تیمارهای آزمایشی بر توزیع شیمیایی کادمیم در خاک: بر اساس روش عصاره‌گیری مک‌گراث و سگارا (۱۹۹۲) که در اجرای این آزمایش از آن استفاده شد (۲۹)، غلظت کادمیم در ۴ بخش محلول و تبدلی (EX)، کربنات (CB) متصل به مواد آلی (OM) و باقی‌مانده (RS) اندازه‌گیری شد. توزیع کادمیم بومی خاک که در شکل ۳ نشان داده شده است، به صورت آلی < باقی‌مانده > محلول و تبدلی < کربناتی بود. در مطالعه میرزتکی و همکاران (۲۰۱۱) نیز فرم آلی کادمیم بومی خاک آهکی بیش‌ترین کادمیم را به خود اختصاص داد و ترتیب فراوانی کادمیم بومی خاک به صورت آلی < کربناتی > متصل به اکسیدها < تبدلی > باقی‌مانده بود (۳۰) اما در پژوهش فو و همکاران (۲۰۱۸) عمده کادمیم خاک آهکی به شکل تبدلی و محلول بود (۱۲).

افزودن کادمیم به خاک با مشاهده‌های برخی پژوهشگران که بر روی خاک‌های آهکی مطالعه کرده‌اند، مطابقت دارد (۳۳، ۴۰ و ۴۳). این در حالی است که جلالی و خانبلوکی (۲۰۰۸) بیش‌تر کادمیم اضافه شده به خاک آهکی را در بخش آلی و زو و همکاران (۲۰۱۴) در بخش تبدلی مشاهده نمودند (۱۸ و ۴۹).

جذب سطوح رس و مواد آلی شده است بنابراین به همین دلیل نسبت به کادمیم مادری خاک پویاتر است (۱۷). وترلات و همکاران (۲۰۱۷) بیان داشتند رفتار فلزات سنگین در خاک اساساً بستگی به مقدار pH، کربنات و سطح آلودگی دارد (۴۳). در خاک‌های قلیایی کادمیم می‌تواند جذب سطحی سطح کانی‌های کربناتی بشود و یا در ساختار کریستالی آن‌ها جای گیرد (۴). غالب شدن سهم کادمیم کربناتی پس از



شکل ۳- توزیع شیمیایی کادمیم قبل و بعد از آلودگی با کادمیم. الف) خاک غیرآلوده ب) خاک آلوده. EX (شکل محلول و تبدلی)، OM (شکل متصل به مواد آلی)، CB (شکل متصل به کربنات)، RS (باقی‌مانده).

Figure 3. Cd partitioning before and after pollution with Cd. a) non Cd-polluted soil b) Cd-polluted soil. EX (Exchangeable form), OM (Organic Matter-bound form), CB (Carbonate-bound form), RS (Residual form).

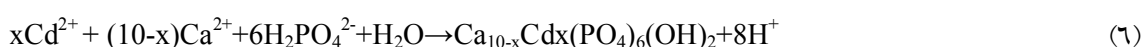
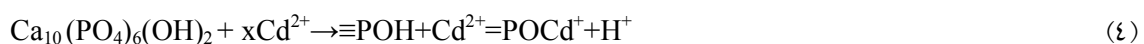
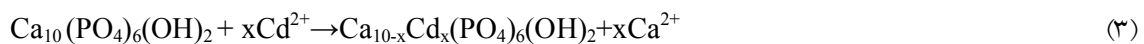
تیمارهای آزمایشی بر توزیع کادمیم خاک در جدول ۴ نشان می‌دهد که اثر کادمیم بر شکل محلول و تبدلی، کربناتی، آلی و باقی‌مانده و اثر nHAP به‌جز شکل متصل به ماده آلی در بقیه شکل‌ها در سطح ۱ درصد معنی‌دار شده است. همچنین طبق جدول ۴ برهمکنش nHAP و کادمیم بر توزیع تمامی شکل‌ها معنی‌دار شده است. برهمکنش کادمیم و nHAP بر فراوانی

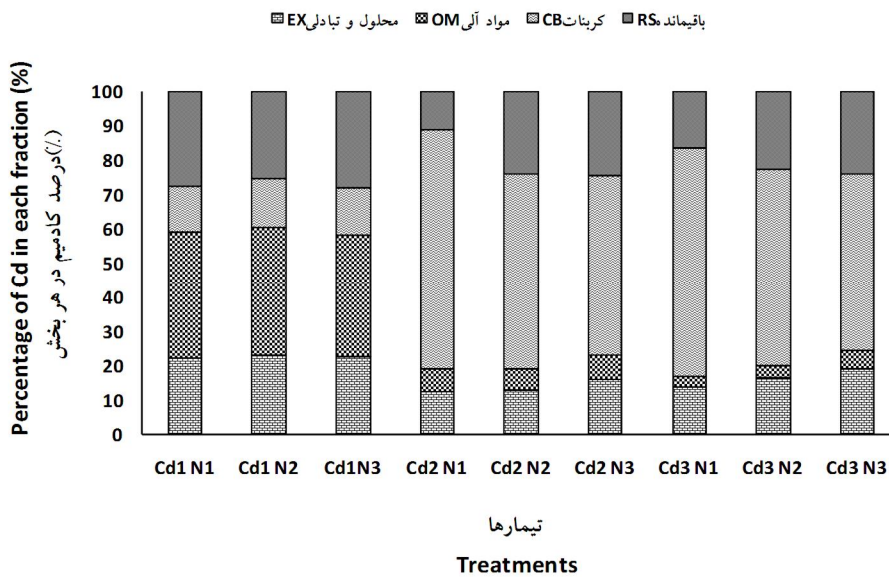
تفاوت‌های زیاد گزارش شده در ارتباط با گونه‌بندی کادمیم در هر مطالعه یا در میان مطالعات مختلف ممکن است نه تنها مربوط به منشأ آلودگی (طبیعی یا مصنوعی)، منبع آلودگی و خصوصیات خاک (pH خاک، ماده آلی و میتراوژی رس) باشد، بلکه مربوط به روش به‌کار گرفته برای عصاره‌گیری متوالی هم باشد (۳۹). نتایج تجزیه واریانس تأثیر

کربناتی هم بدون تغییر باقی بماند (۸). در حالی که در پژوهش انجام شده توسط هی و همکاران (۲۰۱۳) با کاربرد nHAP کاهش مقدار نسبی کادمیم نه تنها در فرکشن‌های محلول و تبادل، بلکه در بخش کربناتی و متصل به اکسیدها نیز مشاهده گردید اما از سوی دیگر سهم نسبی کادمیم در بخش باقی مانده افزایش یافت و در بخش آلی بدون تغییر باقی ماند (۱۵). لی و همکاران (۲۰۱۴) نیز در پژوهش خود به نتیجه مشابهی دست یافتند و عنوان کردند که افزودن nHAP در سطوح ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کارایی زیادی را در کاهش بخش‌های زیست‌فراهم کادمیم و افزایش فرم‌های غیرزیست‌فراهم از خود نشان داد (۲۳).

طبق گزارش پژوهشگران مکانیسم‌های احتمالی برای تثبیت فلز شامل (۱) تبادل یونی در سطح هیدروکسی‌آپاتیت (جایگزینی همشکل) (رابطه ۳؛ ۳۱)، (۲) کمپلکس سطحی (رابطه ۴؛ ۵ و ۴۷)، (۳) جایگزینی کلسیم در هیدروکسی‌آپاتیت با دیگر فلزات در طی کریستالیزه شدن مجدد (رابطه‌های ۵ و ۶؛ ۴۷) و (۴) رسوب بعضی آمورف‌ها به صورت فسفات‌های فلزی با کریستالیزه ضعیف (۲۷) می‌باشد.

کادمیم در هر بخش در شکل ۴ نشان می‌دهد که به‌طور کلی با کاربرد nHAP در خاک آلوده، کادمیم در بخش تبدالی و محلول و بخش متصل به مواد آلی کاهش و در بخش‌های کربناتی نسبت به شاهد افزایش معنی‌داری نشان داد و در بخش باقی‌مانده تفاوت معنی‌داری نداشت. به‌طوری‌که مقایسه میانگین‌ها نشان داد که مقدار نسبی کادمیم در Cd_2N_2 و Cd_3N_3 در بخش محلول و تبدالی نسبت به شاهد به‌ترتیب ۱۳/۶۷ درصد و ۴۰/۶۸ درصد و در بخش متصل به مواد آلی ۸۵/۳۸ درصد و ۸۲/۹۵ درصد کاهش معنی‌دار یافت. از سوی دیگر سهم نسبی کادمیم در Cd_2N_2 و Cd_3N_3 در بخش کربناتی نسبت به شاهد ۳۷ و ۴۳ برابر افزایش معنی‌داری نشان داد. در مطالعات انجام شده توسط دیگر پژوهشگران روی تأثیر nHAP در مقدار نسبی کادمیم در بخش تبدالی و محلول نتایج مشابهی وجود دارد اما در ارتباط با سایر بخش‌ها با توجه به شرایط آزمایش نتایج مختلفی به‌دست آمده است. به‌طور مثال در مطالعه سوی و همکاران (۲۰۱۳) افزودن nHAP در سطح ۱، ۳ و ۵ درصد به خاک اسیدی سبب گردید که کادمیم در بخش تبدالی کاهش و در بخش آلی و اکسیدهای آهن و منگنز مقدار آن افزایش یابد و در بخش باقی‌مانده و





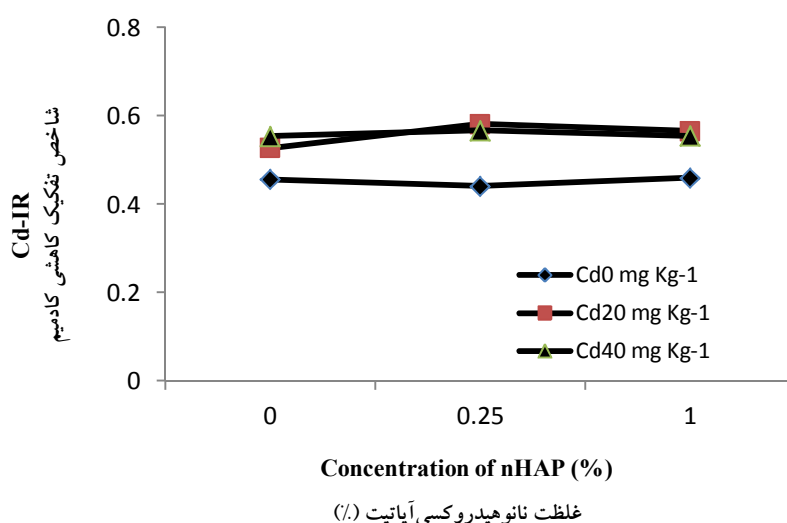
شکل ۴- درصد کادمیم در هر بخش در تیمارهای مورد مطالعه. Cd₁ (بدون کادمیم)، Cd₂ (۲۰ میلی‌گرم کادمیم بر کیلوگرم خاک)، Cd₃ (۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک)، N₁ (بدون nHAP)، N₂ (۰/۲۵ گرم nHAP در ۱۰۰ گرم خاک)، N₃ (۱ گرم nHAP در ۱۰۰ گرم خاک). توصیف علائم داخل نمودار در شکل ۳ آورده شده است.

Figure 4. Percentage of Cadmium in each fraction of studied treatments. Cd₁ (without Cd), Cd₂ (20 mg Cd per kg soil), Cd₃ (40 mg Cd per kg soil), N₁ (without nHAP), N₂ (0.25 g 100 soil), N₃ (1g nHAP per 100 g soil). Symbols description are available in Figure 3.

معنی‌دار است (شکل ۶) به طوری که افزودن کادمیم در هر سطح nHAP، فاکتور تحرک کادمیم را به طور معنی‌داری افزایش داد اما کاربرد nHAP سبب کاهش معنی‌دار این فاکتور در خاک آلوده گردید. با توجه به شکل ۶، فاکتور تحرک در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، با افزودن nHAP به ترتیب ۱۵/۲ و ۱۷/۲ درصد و در سطح ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، ۸/۳ و ۱۲/۱ درصد کاهش یافت. کاهش فاکتور تحرک با کاربرد ماده اصلاحی nHAP بیانگر تأثیر آن در کاهش تحرک نسبی کادمیم و بنابراین کاهش خطر زیست‌محیطی این فلز می‌باشد. افزایش فاکتور تحرک کادمیم با افزایش غلظت ورودی کادمیم به خاک به علت تمایل زیاد کادمیم در حضور به شکل‌های محلول و تبادل‌پذیر است (۲۶).

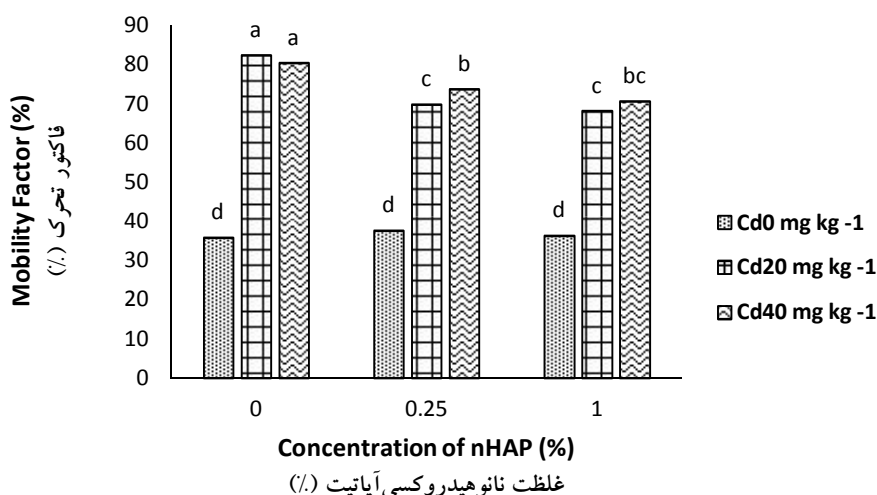
شکل ۵ تغییرات مقادیر شاخص I_R را در سطوح مختلف nHAP خاک با سطوح مختلف کادمیم نشان می‌دهد که برهمکنش nHAP و کادمیم بر مقدار شاخص I_R کادمیم در خاک در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود. به طوری که در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم با افزایش سطح nHAP، میزان I_R به ترتیب ۱۵/۶، ۲۵/۷ و ۲۴ درصد و در سطح ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، میزان I_R به ترتیب ۲۱/۵، ۲۴ و ۲۱/۶ درصد نسبت به شاهد افزایش معنی‌داری یافت. افزایش شاخص تفکیک کاهشی نشان‌دهنده تأثیر nHAP در تمرکز کادمیم در شکل‌های کم‌فراهم‌تر و بنابراین کاهش قابلیت دسترسی کادمیم و کاهش خطر زیست‌محیطی می‌باشد.

نتایج آماری نشان داد که برهمکنش کادمیم و nHAP بر فاکتور تحرک کادمیم در سطح ۱ درصد



شکل ۵- تغییرات شاخص IR در برهمکنش کادمیم و nHAP.

Figure 5. Interaction of Cd and nHAP on changes of index IR.



شکل ۶- برهمکنش کادمیم و nHAP بر فاکتور تحرک.

Figure 6. Interaction of Cd and nHAP on mobility factor.

DTPA-Cd در سطوح ۰/۲۵ و ۱ درصد بر nHAP نشان داد که مقدار کادمیم قابل جذب به ترتیب ۴/۳ و ۱۰/۷ درصد کاهش معنی‌داری داشته است. بررسی‌های آماری نشان داد که برهمکنش سطوح مختلف کادمیم و nHAP سبب افزایش معنی‌دار DTPA-Cd در سطح اطمینان ۱ درصد نسبت به

تأثیر تیمارهای آزمایشی بر کادمیم قابل استخراج با DTPA (DTPA-Cd): نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر کادمیم بر مقدار DTPA-Cd در سطح ۱ درصد معنی‌دار بود (جدول ۵). به طوری که با افزایش سطح آلودگی میزان کادمیم قابل جذب خاک به طور معنی‌داری نسبت به شاهد افزایش یافت. اثر افزودن

اسیدی (pH~5) اثر بیش‌تری دارد. آن‌ها علت کارایی کم nHAP در تثبیت سرب در پژوهش خود را قلیایی بودن خاک مورد مطالعه (pH~8) دانستند. چنان‌چه بررسی منابع نیز نشان داد در پژوهش‌های انجام‌شده توسط دیگر پژوهشگران که nHAP کارایی بالایی در کاهش فراهمی کادمیم داشته، خاک مورد مطالعه اسیدی بوده است. دلیل احتمالی دیگر کارایی کم nHAP آهکی بودن خاک مورد مطالعه است. طبق پژوهش‌ها، حضور کربنات کلسیم در خاک آهکی موجب تثبیت فلزات سرب، روی و کادمیم می‌شود (۲۰). با این‌حال مقایسه نتایج عصاره‌گیری کادمیم با DTPA و نتایج I_R در این پژوهش نشان داد که این نتایج به‌دست آمده با هم تطابق دارند که بیانگر زیاده‌تر شدن سهم بخش‌های غیرقابل جذب کادمیم با کاربرد nHAP می‌باشد. مقایسه نتایج عصاره‌گیری کادمیم با DTPA و عصاره‌گیری پی‌درپی مک‌گراث در این پژوهش نشان داد مقدار DTPA-Cd در خاک آلوده از مقدار کادمیم استخراج‌شده از بخش محلول و تبدالی در عصاره‌گیری پی‌درپی بیش‌تر بود. ژو و همکاران (۱۹۹۴) عنوان کردند که شکل‌های متصل به کربنات، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی فلزات سنگین به‌طور بالقوه برای گیاهان و میکروارگانیسم‌ها قابل‌دسترس هستند (۴۷). بنابراین می‌توان بیان داشت که در این مطالعه DTPA علاوه بر استخراج شکل‌های محلول و تبدالی که به آسانی متحرک و قابل‌دسترس هستند بعضی شکل‌های دیگر کادمیم را نیز استخراج کرده است.

شاهد شد اما در هر سطح آلودگی کادمیم، افزایش nHAP باعث کاهش کادمیم گردید (شکل ۷). به‌طوری‌که در سطح ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، با کاربرد ۰/۲۵ و ۱ درصد از nHAP میزان DTPA-Cd به‌ترتیب ۸/۲۵ و ۱۲/۵۲ درصد کاهش معنی‌دار یافت. در حالی‌که در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم، تنها نانو‌هیدروکسی‌آپاتیت ۱ درصد موجب ۶/۸۶ درصد کاهش معنی‌دار DTPA-Cd گردید. بنابراین می‌توان بیان داشت nHAP در سطح ۱ درصد کارایی بیش‌تری در کاهش کادمیم قابل‌جذب دارد. اعتقاد بر این است با افزایش غلظت نانوذرات در خاک، میزان جذب کادمیم روی سطح نانوذرات به‌دلیل افزایش سطح تماس جذب‌کننده نیز بیش‌تر شده و بنابراین فراهمی فلز کاهش می‌یابد (۳) وی و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهشی که بر روی تأثیر کاربرد nHAP در سطوح ۳ و ۵ تن بر هکتار بر مقدار کادمیم قابل‌جذب با استفاده از کلرید کلسیم انجام دادند، به نتیجه مشابهی دست یافته و عنوان کردند که کادمیم قابل‌جذب تحت‌تأثیر nHAP به‌طور معنی‌داری نسبت به شاهد کاهش داشت (۴۴). باید بیان نمود که مقدار کاهش کادمیم قابل‌فراهم در خاک توسط nHAP در این مطالعه چندان چشمگیر نیست. در حالی‌که در پژوهش انجام‌شده توسط هی و همکاران (۲۰۱۳) کاربرد nHAP در خاک اسیدی سبب گردید مقدار کادمیم قابل‌فراهم ۶۴/۶ درصد کاهش یابد (۱۵). به‌نظر می‌رسد کارایی کم nHAP در مطالعه حاضر را بتوان به شرایط خاک نسبت داد. زیرا که طبق گزارش دینگ و همکاران (۹) هیدروکسی‌آپاتیت در خاک

جدول ۴- تجزیه واریانس اثر غلظت nHAP و کادمیم بر شکل‌های مختلف کادمیم.

Table 4. Analysis of variance of nHAP and Cd on different forms of Cd.

باقی مانده Residual form	شکل متصل به مواد آلی Organic matter-bound form	شکل متصل به کربنات Carbonate-bound form	شکل تبدیلی و محلول Exchangeable form	درجه آزادی Degree of freedom	منابع تغییرات Sources of variations
130.60**	2915.25**	6109.83**	183.47**	2	کادمیم Cd
130.22**	0.86 ^{ns}	276.54**	21.58**	2	نانوهیدروکسی آپاتیت nHAP
49.14**	2.69**	75.72**	5.66**	4	کادمیم * nHAP Cd*nHAP
4.14**	0.48**	460.90**	1.02**	16	خطا Error
9.05	5.03	4.38	5.69		ضریب تغییرات Coefficient of variation

***، ** و * به ترتیب نشانه وجود اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، ۵ درصد و عدم اختلاف معنی‌دار می‌باشد.

***, * and ^{ns} represent 1% and 5% levels of significance and no significant difference, respectively.

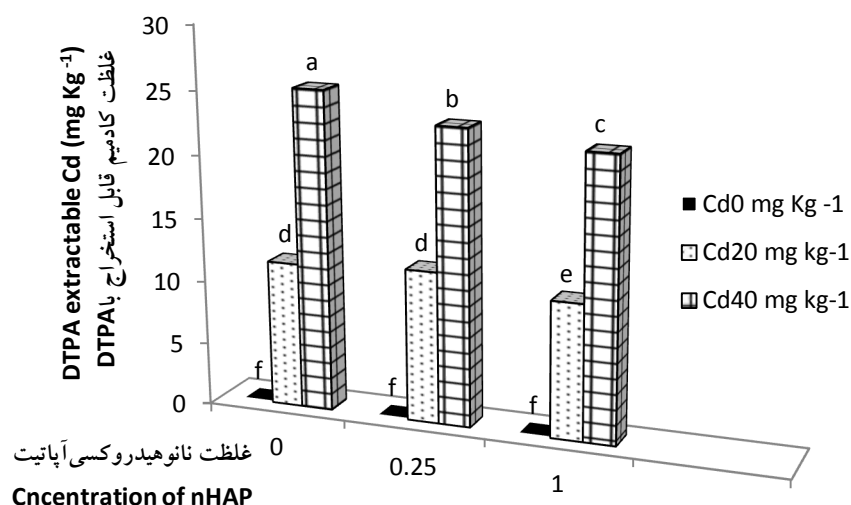
جدول ۵- تجزیه واریانس اثر سطوح nHAP و کادمیم بر کادمیم قابل استخراج با DTPA.

Table 5. Analysis of variance of nHAP and Cd on DTPA extractable Cd.

کادمیم قابل استخراج با DTPA DTPA extractable Cd	درجه آزادی Degree of freedom	منابع تغییرات Sources of variations
1242.03**	2	کادمیم Cd
3.95**	2	نانوهیدروکسی آپاتیت nHAP (B)
2.53**	4	نانوهیدروکسی آپاتیت * کادمیم nHAP*Cd
0.09**	18	خطا Error
	2.57	ضریب تغییرات Coefficient of variations

توصیف علائم در جدول ۴ آورده شده است.

Symbols description are available in Table 4.



شکل ۷- اثر تیمارهای آزمایشی بر کادمیم قابل استخراج با DTPA. میانگین‌های دارای حروف مشابه در هر تیمار بر اساس آزمون LSD در سطح احتمال ۵ درصد تفاوت معنی‌داری ندارند.

Figure 7. The Effects of concentration of Cd and nHAP on DTPA extractable Cd. Means followed by the same letter within each treatment shows no significant differences among treatments at probability level of 0.05 % by LSD test.

همخوانی دارد (۲۲). خدیوی بروجنی و همکاران (۲۰۰۷) که شکل‌های مختلف سرب، نیکل و کادمیم را در یک خاک آهکی تیمار شده با لجن فاضلاب بررسی نموده، گزارش کردند که بین کادمیم محلول و تبدلی با DTPA-Cd همبستگی مثبت وجود داشت که البته این همبستگی برای کادمیم محلول معنی‌دار نبود (۲۱). همان‌طور که جدول ۵ نشان می‌دهد بین DTPA-Cd و کادمیم کربناتی نیز همبستگی مثبت و معنی‌داری (P<۰/۰۱، r²=۰/۹۳) مشاهده شد. از بالا بودن ضریب همبستگی بین DTPA-Cd و کادمیم کربناتی، می‌توان چنین استنباط کرد که احتمالاً کادمیم کربناتی در این مطالعه بخشی از کادمیم قابل جذب خاک محسوب می‌گردد. به عبارتی دیگر می‌توان بیان داشت که در خاک مورد مطالعه کربنات‌ها نه تنها تأثیر منفی بر قابلیت استفاده کادمیم ندارند، بلکه احتمالاً می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای کادمیم قابل جذب باشند. فیلگورز و همکاران (۲۰۰۲) در مطالعه خود به این

همبستگی شکل‌های مختلف کادمیم با یکدیگر: به‌منظور بررسی ارتباط بین اشکال شیمیایی کادمیم با یکدیگر ضرایب همبستگی مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۶). همان‌طور که جدول ۶ نشان می‌دهد بیش‌ترین ضریب همبستگی (r²=۰/۹۸، P<۰/۰۱) بین DTPA-Cd و کادمیم محلول و تبدلی مشاهده شد. وجود همبستگی مثبت بین کادمیم محلول و تبدلی و DTPA-Cd که شکل زیست‌فراهم کادمیم می‌باشد، نشان می‌دهد که با افزایش کادمیم محلول و تبدلی، زیست‌فراهمی آن برای گیاه افزایش می‌یابد. شکل محلول و تبدلی فلزات از جمله کادمیم اگرچه درصد کمی از مقدار کل فلز را در بین سایر فرم‌های شیمیایی در خاک شامل می‌شود، اما یک شکل پویا و ناپایدار بوده که زیست‌فراهم‌ترین فرم برای جذب توسط گیاه است (۱۱). خانمیرزایی (۲۰۱۱) نیز بین کادمیم محلول و تبدلی و DTPA-Cd رابطه مثبت و معنی‌داری مشاهده کرده که با نتیجه این مطالعه

که گونه‌بندی سرب، کادمیم، روی و مس را ۶۵ روز پس از کشت سورگوم-سودان در یک خاک آلوده به لجن فاضلاب انجام دادند به نتایج مشابهی دست یافتند (۳۲). آن‌ها بیان داشتند که توزیع کادمیم در بخش‌های مختلف خاک بستگی به مقدار کل کادمیم دارد. به طوری که کادمیم وقتی در همه بخش‌ها پراکنده بود که غلظت کل کادمیم بیش‌تر از ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. به‌طور مشابه اریکسون (۱۹۸۹) دریافت که یکی از فاکتورهای تعیین‌کننده در مقدار فرم محلول و تبدلی فلز، مقدار کل آن می‌باشد (۱۰). هودجی و افیونی (۲۰۰۹) و خدیوی بروجنی و همکاران (۲۰۰۷) در ارتباط با همبستگی بین کادمیم کل و DTPA-Cd نتایج مشابهی گزارش کردند (۱۶ و ۲۱). در مطالعه حاضر در بین شکل‌های مختلف کادمیم، DTPA-Cd ($r^2=0/97$) و پس از آن فرم محلول و تبدلی ($r^2=0/94$) بیش‌ترین ضریب همبستگی را با کادمیم کل نشان دادند.

نتیجه رسیدند که جزء کربناتی شکل پیوندی سستی است که به تغییر pH حساس است و به‌طور بالقوه برای گیاه قابلیت دسترسی دارد (۱۱). اگرچه این نکته قابل ذکر است که در pH بیش‌تر از ۷/۵، کادمیم جذب‌شده در خاک پویا نیست و مقدار قابل‌ملاحظه‌ای از آن به شکل کربنات کادمیم رسوب می‌کند. در مطالعه حاضر بین تمامی اشکال کادمیم با کادمیم کل همبستگی مثبت و معنی‌داری مشاهده شد که نشان می‌دهد توزیع کادمیم در خاک مورد مطالعه متأثر از مقدار کل آلودگی است. چنان‌چه به‌طور مشابه ما و رائو (۱۹۹۷) با عصاره‌گیری متوالی ۹ خاک مختلف در آمریکا دریافتند که فراوانی فرم‌های کادمیم به غلظت کل بستگی داشت. به این ترتیب که در غلظت کل بیش‌تر از ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، کادمیم در همه بخش‌ها پراکنده بود ولی در غلظت کم‌تر از ۵۰ میلی‌گرم، کادمیم در بخش‌های آلی و کربناتی وجود نداشت (۲۶). پاراماسیوام و همکاران (۲۰۱۴)

جدول ۶- ضرایب همبستگی بین شکل‌های مختلف کادمیم.

Table 6. Correlation coefficients between different cadmium forms.

کادمیم کل Total Cd	کادمیم قابل‌استخراج با DTPA DTPA Cd	شکل باقی‌مانده Residual form (RS)	شکل متصل به کربنات‌ها Carbonate form (CB)	شکل متصل به ماده آلی Organic Matter- bound form (OM)	شکل محلول و تبدلی Exchangeable form (EX)	
0.94**	0.985**	0.94**	0.91**	0.81**	1	EX
0.82**	0.84**	0.69**	0.81**	1		OM
0.9**	0.93**	0.84**	1			CB
0.92**	0.93**	1				RS
0.97**	1					DTPA-Cd
1						Total Cd

توصیف علائم در جدول ۴ آورده شده است.

Symbols description are available in Table 4.

کاهش درصد کادمیم در بخش‌های محلول و تبادل‌ی و آلی و تجمع آن در بخش کربناتی گردید. به‌نظر می‌رسد مقدار تأثیر nHAP در کاهش فراهمی کادمیم چشم‌گیر نبود و شرایط خاک مورد مطالعه در کارایی nHAP مؤثر بوده است. به‌منظور شناخت و درک بیش‌تر از رفتار nHAP در خاک و بررسی عوامل مؤثر بر کارایی nHAP در خاک، پژوهش‌های تکمیلی بیش‌تری از جمله بررسی رفتار nHAP در حضور گیاه، بررسی مکانیسم‌های تعیین‌کننده در تثبیت کادمیم توسط nHAP و مطالعه میکروسکوپی و ساختاری نانوذرات بعد از افزوده شدن به خاک ضروری به‌نظر می‌رسد.

نتیجه‌گیری کلی

این پژوهش کارایی nHAP را در دو سطح مختلف در امر تثبیت کادمیم در یک خاک آلوده آهکی بررسی کرد. نتایج حاصل از عصاره‌گیری با DTPA نشان داد که با افزایش سطوح nHAP در هر دو سطح آلودگی، مقدار کادمیم قابل‌جذب کاهش یافت. بنابراین می‌توان بیان داشت که nHAP به شرط مناسب بودن مقدار مصرفی می‌تواند در امر تثبیت کادمیم در این خاک آهکی مورد مطالعه مؤثر باشد. همچنین نتایج حاصل از عصاره‌گیری متوالی نشان داد که کاربرد nHAP تغییر معنی‌داری در مقدار نسبی کادمیم در بخش باقی‌مانده ایجاد نکرد اما موجب

منابع

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., and Mentasti, E. 2005. The use of sequential extraction procedures for the characterization and management of contaminated soils. *Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*. 95: 527-538.
2. Basta, N.T., Gradwohl, R., Sneath, K.L., and Schroder, L. 2001. Chemical Immobilization of Lead, Zinc and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate. *Environmental Quality*. 30: 1222-1230.
3. Boparai, H.K., Joseph, M., and O'Carroll, D.M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 186: 458-65.
4. Buekers, J., Van Laer, L., Amery, F., Van Buggenhout, S., Maes, A., and Smolders, E. 2007. Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils. *Europ. J. Soil Sci.* 58: 1514-1524.
5. Cao, X.D., Ma, L.Q., Rhue, D.R., and Appel, C.S. 2004. Mechanisms of lead, copper and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*. 131: 435-444.
6. Chen, J.H., Wang, Y.J., Wang, H.W., Zhou, D.M., and Yang, J.H. 2009. Assessment of remediation of soil heavy metals with nano-particle hydroxyapatite by toxicity characteristic leaching procedure. *J. Agro-Environ. Sci.* 28: 645-648.
7. Chen, S.B., MA, Y.B., Chen, L., and Xian, K. 2010. Adsorption of aqueous Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical*. 44: 233-239.
8. Cui, H., Zhou, J., Zhao, Q., Shi, Y., Mao, J., Fang, G., and Liang, J. 2013. Fractions of Cu, Cd and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite. *J. Soil Sed.* 13: 742-752.
9. Ding, L., Li, J., Liu, W., Zuo, Q., and Liang, S.X. 2017. Influence of Nano-Hydroxyapatite on the Metal Bioavailability, Plant Metal Accumulation and Root Exudates of Ryegrass for Phytoremediation in Lead-Polluted Soil. *Inter. J. Environ. Res. Pub. Health*. 14: 532-540.
10. Eriksson, J.E. 1989. The influence of pH, soil type and time on adsorption and uptake by plants of Cd added to the soil. *Water, Air and Soil Pollution*. 48: 317-335.
11. Filgueiras, A.V., Lavilla, I., and Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monitor.* 4: 823-857.

12. Fu, H., Zhang, B., Yang, J., Liu, H., Yang, S., and Zhao, P. 2018. Cadmium and Lead Speciation as Affected by Soil Amendments in Calcareous Soil. *Environmental Engineering Science*.
13. Gee, G.W., and Bauder., J.W. 1982. Hydrometer Method. P 383-314, In: Klute, A. (ed), *Methods of Soil Analysis: Physical Properties, Part 1*, second ed. Agron Monogr, No 9, Madison WI: ASA and SSSA.
14. 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: 113-120.
15. He, M., Shi, H., Zhao, X., Yu, Y., and Qu, B. 2013. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nanocrystallite hydroxyapatite. *Procedia Environmental Sciences*. 18: 657-665.
16. Hoodji, M., and Afyuni, M. 2009. The Effect of Sewage Sludge and CdCl₂ Application on Cadmium Transport in Soil and Plant Uptake', *J. Environ. Sci. Technol.* 11: 2. 47-58. (In Persian)
17. Jalali, M., and Arfania, H. 2011. Distribution and fractionation of cadmium, copper, lead, nickel and zinc in a calcareous sandy soil receiving municipal solid waste. *Environmental Monitoring and Assessment*. 173: 241-250.
18. Jalali, M., and Khanboluki, G. 2008. Redistribution of zinc, cadmium and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter. *Environmental Monitoring and Assessment*. 136: 327-335.
19. Kabala, C., and Singh, B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.* 30: 485-492.
20. Kabata-Pendias A., and Pendias H. 2010. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press. Boca Raton. Florida. 548p.
21. Khadivi Borujeni, E., Nourbakhsh, F., Afyuni, M., and Shariatmadari, H. 2007. Forms of Pb, Ni and Cd in a Sewage Sludge - treated Calcareous Soil. *J. Water Soil.* 11: 1. 41-54. (In Persian)
22. Khanmirzaee, A., Bazargan, K., Moezzi, A., and Shahbazi, K. 2011. The relationship between the chemical forms of Cd concentration in wheat grain in some soils of Golestan province. *J. Soil Sci. (Soil and Water)*. 26: 347-357.
23. Li, Zh., Zhou, M.M., and Lin, W. 2014. The research of nano particle and micro particle hydroxyapatite amendment in multiple heavy metals contaminated soil remediation. *J. Nanomater.* 2014.
24. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society American*. 42: 421-428.
25. Loepfert, R.H., and Suarez, L. 1996. Carbonate and gypsum. In 'Methods of soil 10 analysis. Part 3. Chemical methods'. (Ed. D.L. Sparks). P 437-474, Soil Science Society of 11 America: Madison, WI.
26. Ma, L.Q., and Rao, G.N. 1997. Chemical fractions of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26: 259-264.
27. Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., and Ryan, J.A. 1994. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*, 28: 1219-1228.
28. McBride, M.B. 1995. Toxic Metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.* 24: 5-18.
29. McGrath, S.P., and Segara, J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during after and long-term applications of sewage sludge to soil. *Soil Science*. 43: 313-321.
30. Miretzky, P., and Rodriguez Avendano, M., Munoz, C., and Carrillo-Chavez, A. 2011. Use of partition and redistribution indexes for heavy metal soil distribution after contamination with a multi-element solution. *Soils Sediments*. 11: 619-627.

31. Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. 2011. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination*. 266: 142-148.
32. Paramasivam, S., Lettimore, J.M., Alva, A.K., Jayaraman, K., and Harper, L.M. 2014. Chemical fractionation of Cu, Zn, Cd, Cr and Pb in sewage sludge amended soils at the end of 65-d sorghum-sudan grass growth. *Environmental Science and Health*. 49: 1304-1315.
33. Rajaie, M., Karimian, N., Maftoun, M., Yasrebi, M., and Assad, M.T. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma*. 136: 533-541.
34. Ramesh, S.T., Rameshbabu, N., Gandhimathi, R., Srikanth Kumar M., and Nidheesh. P.V. 2013. Adsorptive removal of Pb (II) from aqueous solution using nano-sized hydroxyapatite. *Applied Water Science*. 3: 105-113.
35. Rhoades, J.D. 1982. Soluble salts. P 167-179, In: Page, A.L. (ed), *Methods of Soil Analysis: Chemical and microbiological properties, Part 2*. 2nd Ed. Agron. Monogr. No.9, ASA and SSSA, Madison WI.
36. Shrivastava, R., Upreti, R.K., and Chaturvedi, U.C. 2003. Various cells of the immune system and intestine differ in their capacity to reduce hexavalent chromium. *FEMS Immunology & Medical Microbiology*. 38: 65-70.
37. Sposito, G., Lund, J., and Change, 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 Sci. Soc. Amer. J.* 46: 260-264.
38. Stietiya, M.H., Duqqah, M., Udeigwe, T., Zubi, R., and Ammari, T. 2014. Fate and distribution of heavy metals in wastewater irrigated calcareous soils. *Sci. World J.* 2014.
39. Tang, X.Y., Zhu, Y.G., Cui, Y.Sh., Duan, J., and Tang, C. 2006. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environment International*. 32: 682-689.
40. Varasteh Khanlari, Z., and Jalali, M. 2008. Concentrations and chemical speciation of five heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu and Pb) in selected agricultural calcareous soils of Hamadan Province, western Iran. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 54: 19-32.
41. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-38.
42. Wang, Y.J., Chen, J.H., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Zhou, D.M. 2009. Effect of low-molecular-weight organic acids on Cu (II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *Hazardous Materials*. 162: 1135-1140.
43. Waterlot, C., Pruvot, C., Marot, F., and Douay, F. 2017. Impact of a phosphate amendment on the environmental availability and phytoavailability of Cd and Pb in moderately and highly carbonated kitchen garden soils. *Pedosphere*. 27: 588-605.
44. Wei, L., Wang, S., Zuo, Q., Liang, S., Shena, S., and Zhao, C. 2016. Nano-hydroxyapatite alleviates the detrimental effects of heavy metals on plant growth and soil microbes in e-waste-contaminated soil. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 18: 760-767.
45. Wu, C., Yan, S., Zhang, H., and Luo, Y. 2015. Chemical forms of cadmium in a calcareous soil with different levels of phosphorus-containing acidifying agents. *Soil Research*. 53: 105-111.
46. Xian, X. 2003. Effect of chemical forms of Cadmium, Zinc and Lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil*. 113: 257-264.
47. Xu, Y., Schwartz, F.W., and Traina, S.J. 1994. Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science Technology*. 28: 1472-1480.
48. Zhang, Z.Z., Li, M.Y., Chen, W., Zhu, S.Z., Liu, N.N., and Zhu, L.Y. 2010. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Environmental Pollution*. 158: 514-519.
49. Zhao, X., Jiang, T., and Du, B. 2014. Effect of organic matter and calcium carbonate on behaviors of cadmium adsorption-desorption on/from purple paddy soils. *Chemosphere*. 99: 41-48.



Evaluation of influence of nano-hydroxyapatite application on the cadmium immobilization in a contaminated calcareous soil

Z. Farzanegan¹, *A.R. Astarai², A. Fotovat³ and A. Lakzian³

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, University of Mashhad, ²Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Mashhad, ³Professor, Dept. of Soil Science, University of Mashhad

Received: 01.03.2018; Accepted: 05.27.2018

Abstract

Background and Objectives: Cadmium (Cd) is one of the most common soil pollutants that can adversely affect all living organisms. Therefore, proper remediation is necessary to reduce metal availability in soil. Considering higher reactivity and adsorption capacity of nano-material compared to ordinary-sized materials, with the development of various nanotechnology applications in human life, the evaluation of the effectiveness of nanoparticles in remediation of polluted soils has been considered by researchers. However, up to now, there is no reported information about heavy metal immobilization by nHAP in calcareous soils. This experiment was conducted to investigate efficiency of nHAP on stabilization of Cd in polluted soil.

Materials and Methods: This experiment was conducted in a completely randomized design with factorial experiment and three replications. First, the soils were contaminated with Cd at three levels (0, 20 and 40 mg kg⁻¹ using CdCl₂) and then were incubated for one month in 70% field capacity. Then, nHAP was applied to soils at three levels (0, 0.25 and 1%). After 30 days incubation, Cd was fractionated by sequential extraction and analyzed for DTPA extractable form. To quantify the effect of nHAP in binding intensity and mobility of loaded Cd, the reduced partition index (I_R) and mobility factor were used.

Results: The results of sequential extraction showed that nHAP application significantly reduced concentration of Cd in the exchangeable and organic fraction and increased in the carbonate fraction, while there was no change for Cd in the residual fraction. The results of extraction with DTPA experiment indicated that at 40 mg kg⁻¹ of Cd both of the levels of nHAP application decreased DTPA-extractable Cd, but at 20 mg kg⁻¹ of Cd, addition of nHAP at 0.25% level did not significantly reduced concentration of DTPA extractable Cd. It was also found that efficiency of nHAP increased when Cd loading quantities to soils increased. However, the role of nHAP in the reducing of bioavailability was not very large. The results also illustrated that the I_R value increased when Cd and nHAP loading quantities to soils increased, demonstrating a decrease of availability and mobility of Cd in soil. Application of nHAP caused reduction of the mobility factor of Cd indicating decreasing availability and environmental risk of Cd.

Conclusion: On the basis of results obtained in this study, it can be stated that although the nHAP addition has somewhat stabilized and reduced the mobility of Cd in the soil, it seems that the effect of nHAP on decreasing Cd was not considerable. Therefore, further studies should be carried out more on the feasibility of application of nHAP at the widespread level and the economic status of its application.

Keywords: Cadmium, Fractionation, Immobilization, Nano-hydroxyapatite, Soil

* Corresponding Author; Email: astaraei@um.ac.ir