



اثر زمان بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده

قدسیه حسینیان رستمی^{۱*} - احمد غلامعلی زاده آهنگر^۲ - امیر لکزیان^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۳/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۲۸

چکیده

افزودن عناصر سنگین به خاک، باعث تغییر الگوی اصلی توزیع عناصر سنگین در خاک می‌شود و توزیع عناصر سنگین در خاک بستگی به نوع عنصر، سطح کاربرد، زمان افزودن عناصر و ویژگی‌های خاک دارد. این تحقیق، جهت بررسی اثر زمان بر توزیع بخش‌های شیمیایی سرب در خاک انجام گردید. تیمارها شامل کاربرد دو سطح کود گاوی (صفر و ۵ درصد) و دو سطح سرب با استفاده از نمک نیترات سرب (صفر و ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی در سه تکرار بود. نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ روز در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت ۶۰ درصد ظرفیت زراعی، انکوباسیون شدند. و در ۴ بازه زمانی (۰-۳۰، ۰-۶۰، ۰-۹۰، ۰-۱۲۰ روز)، توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، با روش عصاره‌گیری پی در پی تعیین شد. نتایج نشان داد گذشت زمان باعث کاهش بخش سرب تبادل، کربناته و باقیمانده و افزایش سرب متصل به اکسید آهن-منگنز و ماده آلی گردیده است. همچنین در تیمار اثر برهمکنش زمان با کود گاوی، کاهش بخش تبادل و باقیمانده و افزایش بخش سرب کربناته، اکسید آهن-منگنز و ماده آلی مشاهده شد و حاصل برهمکنش زمان با غلظت سرب، منجر به کاهش در بخش سرب تبادل، کربناته و باقیمانده و افزایش در بخش سرب متصل به اکسید آهن-منگنز و ماده آلی گردید. لذا از آنجایی که بیشترین زیست‌فراهمی و بخش بالقوه سمی سرب، در بخش محلول - تبادل است، مزیت این تحقیق کاهش این بخش با گذشت زمان است.

واژه‌های کلیدی: زمان، کود گاوی، عصاره‌گیری پی در پی، سرب

مقدمه

انسان جذب و بطور عمده در استخوان‌ها، کلیه و کبد تجمع می‌یابد. سرب در غلظت‌های بالا، باعث انقباض‌های عضلانی و کم‌خونی می‌شود. همچنین از اثرات مزمن آن، می‌توان به بی‌خوابی، بی‌هوشی، بی‌اشتهایی و دردهای عضلانی اشاره کرد (۳۳). اختلال در سیستم عصبی، مهمترین اثر سوء سرب در اطفال است که از طریق آسیب رساندن به آن، ممکن است سبب تاخیر در رشد فیزیکی، کاهش ضریب هوشی و تغییر رفتار در اطفال شود (۳۹). لذا تحقیقات بسیاری در جهت کاهش این آلودگی‌ها انجام شده است. که از آن جمله، استفاده از مواد آلی، جهت تثبیت فلزات سنگین می‌باشد (۶ ۲۷ و ۵۶). کودهای آلی می‌توانند شکل تبادل و محلول فلزات سنگین را به شکل‌های کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه، تغییر و فراهمی زیستی آنها را کاهش دهند (۵۷). البته این امر بستگی به نوع فلز، نوع خاک، ویژگی‌های کود آلی مخصوصا درجه هوموسی شدن کود، میزان فلزات سنگین، میزان نمک فلز و اثرش بر pH خاک دارد (۵۷). استفاده از کود تازه می‌تواند حلالیت فلزات سنگین را به شکل ترکیبات آلی محلول، که بصورت کمپلکس با فلزات در می‌آید،

فعالیت‌های بشر، تغییر شکل مهمی را در بوم نظام‌های آبی و خاکی، در طول ۱۵۰ سال اخیر ایجاد کرده است. امروزه فعالیت‌های صنعتی و افزایش زندگی شهری، به آلودگی‌های زیست محیطی، به ویژه آلودگی با فلزات سنگین منجر می‌شود و میزان تخلیه آلاینده‌های فلزی به محیط و آلودگی زمین‌های کشاورزی به وسیله فلزات سنگین، در حال افزایش است (۲۴). تجمع فلزات سنگین در گیاهان و حیوانات و از طریق آنها به انسان، خسارات احتمالی به دنبال خواهد داشت (۴۷). از جمله‌ای این فلزات سنگین، سرب به دلیل تاثیر زیان‌بار بر بافت‌های بدن موجودات زنده و تجزیه نشدن، حتی در غلظت‌های کم، خطرات جدی دارد (۵۳). سرب به شکل Pb^{+2} در بدن

۱ و ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده آب و خاک، دانشگاه زابل

*- نویسنده مسئول: (Email: gh.hoseinian@gmail.com)

۳- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

مواد معدنی و جزء غیرفعال‌ترین شکل، در نظر گرفته می‌شود. فرم کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط، می‌تواند فعال شوند (۳۸). لذا تحقیق حاضر، با هدف بررسی اثر زمان، بر توزیع بخش‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده طراحی گردیده است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، به منظور بررسی اثر زمان با کود گاوی بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، آزمایشی در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در آزمایشگاه تحقیقاتی کشاورزی دانشگاه ملی زابل انجام شد. تیمارها شامل خاک آلوده شده با نمک نیترات سرب در دو سطح صفر و ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، دو سطح صفر و ۵ درصد کود گاوی و ۳ تکرار بودند. نمونه خاک مورد نظر از مزرعه سد سیستان تهیه و بعد از هوا خشک کردن نمونه‌ها و عبور از الک ۲ میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن شامل بافت خاک به روش هیدرومتری (۳۵)، pH (نسبت ۱:۲/۵ خاک به آب) با دستگاه pH متر دیجیتال مترهم مدل ۸۲۷ (۴۳)، قابلیت هدایت الکتریکی (نسبت ۱:۵ خاک به آب) با دستگاه هدایت سنج الکتریکی مترهم مدل ۷۱۲ (۴۵)، مواد آلی خاک به روش والکی و بلک (۲۹)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از استات آمونیوم (۱۴)، کربنات کلسیم خاک به روش تیتراسیون برگشتی (۵۱) و سرب کل به روش هضم تر (aquaregia) (۴۸) تعیین گردید. (جدول ۱)

کود گاوی مورد استفاده، پس از هوا خشک شدن، به آزمایشگاه منتقل شد و برخی از خصوصیات شیمیایی آن نظیر pH (نسبت ۱:۲/۵ کود گاوی به آب) با دستگاه pH متر دیجیتال مترهم مدل ۸۲۷ (۴۳) و قابلیت هدایت الکتریکی (نسبت ۱:۵ کود گاوی به آب) با هدایت سنج الکتریکی مترهم مدل ۷۱۲ (۴۵)، غلظت سرب کل به روش هضم تر (۵۵) و به وسیله دستگاه جذب اتمی، مدل Konak Won M300 اندازه‌گیری گردید. جهت آلوده کردن خاک به سطوح مختلف سرب، نمک نیترات سرب، از طریق اسپری کردن به نمونه‌های خاک اضافه شده و به مدت دو هفته در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انکوباسیون شد. رطوبت خاک در موقع انکوباسیون، با آب مقطر در حدود ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه نگهداری گردید. بعد از گذشت دو هفته، نمونه‌ها را هوا خشک کرده و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. به منظور آماده کردن تیمارها، نمونه‌های ۱۲۰ گرمی از هر خاک آلوده شده را وزن و کود گاوی در دو سطح، در سه تکرار به آن اضافه و به داخل ظرف‌های پلاستیکی ریخته شد. آنگاه رطوبت خاک داخل ظروف، در طول مدت آزمایش با استفاده از آب دو بار تقطیر شده به حدود ۶۰ درصد ظرفیت مزرعه رسانیده شد و درب ظروف با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب، تعدادی سوراخ به قطر تقریبی چند

افزایش دهد (۱۰). اما مواد هومیکی که بخش اصلی مواد آلی را تشکیل می‌دهد می‌تواند حلالیت فلز را به وسیله تشکیل کلیت با فلز، کاهش دهد (۱۶). اثر انواع ماده آلی، بر فراهمی زیستی فلزات، متفاوت است که می‌تواند مربوط به بخش‌های معدنی (pH و میزان نمک فلز) و ظرفیت تبادل کاتیونی آن باشد که عاملی در تغییر شرایط اکسیداسیون-کاهش است (۴۵). طی تحقیقات انجام شده، استفاده از کود کمپوست موجب کاهش فراهمی زیستی سرب می‌شود (۳۱). بکت و همکاران (۱۲) با ارائه نظریه بمب زمانی، به افزایش قابلیت جذب فلزات سنگین بعد از تجزیه کودهای آلی در خاک اشاره نموده و بیان کردند که بعد از تجزیه ترکیبات آلی، روند آزادسازی فلزات سنگین، روندی شبیه افزودن نمک معدنی فلزات به خاک را طی می‌کند. کوری و همکاران (۱۵) اشاره داشتند که خصوصیات جذبی فلزات سنگین در کودهای آلی زمانی که وارد خاک می‌شوند، بیشتر تحت تأثیر بخش معدنی این ترکیبات قرار می‌گیرند. این مطالعات حاکی از آن است که اضافه کردن ترکیبات آلی به خاک باعث افزایش فازهای جذبی خاک شده، و قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک را کاهش می‌دهد (۷ و ۱۵). ابراهیمی (۱) عنوان کرد که اثر باقیمانده تیمارهای مختلف کود آلی بر غلظت قابل جذب عناصر سرب، کادمیوم و کبالت در خاک، با افزایش مقدار وزنی کود، روندی افزایشی داشت، ولی این تغییرات نسبت به شاهد اختلاف معنی‌داری نشان نمی‌دهد. احتمالاً با گذشت زمان این عناصر سنگین به فرم‌های غیر محلول رسوب کرده و یا در ساختار کانی‌ها و ترکیبات آلی پایدار، به دام افتاده‌اند (۱).

اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین در محیط، اطلاعات مفیدی را در مورد فراهمی زیستی و سمیت فلزات سنگین در فاز جامد خاک نمی‌دهد (۱۱). بخش‌های محلول، جزء بخش‌های فراهمی زیستی هستند و بیشترین پویایی را در محیط زیست دارند. و معمولاً با عصاره‌گیری تک مرحله‌ای بررسی می‌شود. در حالی که تقسیم‌بندی بین بخش‌های محلول و رسوبات در خاک، به وسیله عصاره‌گیری پی در پی بررسی می‌شود (۳۶ و ۴۰). اگرچه برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین، مشکلات زیادی وجود دارد اما روش تسیر هنوز هم به عنوان متداولترین روش به منظور تعیین شکل‌های تبدالی، کربناته، اکسید آهن-منگنز، ماده آلی و باقیمانده استفاده می‌شود (۱۰). عصاره‌گیری پی در پی عملی تعریف شده است که اطلاعاتی را در مورد ارتباط فلزات سنگین با فازهای ژئوشیمیایی خاک می‌دهد. در نتیجه کمک می‌کند که توزیع فلزات سنگین در بخش‌ها، ارزیابی پویایی و سمیت فلزات در خاک، آشکار شود (۸). بر این اساس، فلزات در خاک به پنج فاز ژئوشیمیایی تقسیم می‌شوند: تبدالی، کربناته، متصل به هیدروکسید چندگانه، متصل به ماده آلی و باقیمانده.

بطور کلی شکل تبدالی، یک فرم پویا و قابل دسترس است در حالی که شکل باقیمانده، به عنوان فرم متصل به شبکه کریستالی

و (۲۳). این در حالی است که با افزایش کود گاوی به خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی این خاک، ۵/۳ برابر افزایش داشت.

اثر تیمارهای مختلف بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک

اثر زمان بر توزیع شکل‌های سرب

نتایج حاصل از تغییر روند توزیع سرب، در ۴ بازه‌ی زمانی، نشان داد که با گذشت زمان (۰-۳۰، ۰-۶۰، ۰-۹۰ و ۰-۱۲۰ روز) بخش تبدیلی، کربناته و باقیمانده بطور معنی‌داری کاهش یافته است ($P \leq 0.05$). روند این کاهش در بخش تبدیلی در ماه دوم، سوم و چهارم نسبت به ماه اول به ترتیب در حدود ۱۴/۵، ۳۳ و ۴۲ درصد و در بخش کربناته به ترتیب ۹، ۲۱/۵ و ۳۲ درصد و برای بخش باقیمانده به ترتیب ۴، ۶ و ۸ درصد مشاهده شد که این تغییرات معنی‌دار بود. اگرچه روند کاهش بخش باقیمانده کم بوده است اما این کاهش نشان‌دهنده اثر گذشت زمان بر سرب تثبیت شده است. محققان علت این کاهش را به‌طور عموم، کاهش انتقال سرب به دلیل پیوندهای قوی این فلز از طریق فرایندهای جذب سطحی، رسوب، تشکیل کمپلکس با مواد آلی و تبادل کاتیونی دانستند (۴۴). اثر زمان بر بخش‌های اکسید آهن_منگنز و ماده آلی، افزایش معنی‌داری را نشان داد. این افزایش در بخش اکسید آهن_منگنز در ماه دوم، سوم و چهارم نسبت به ماه اول به ترتیب ۱۶، ۳۹/۵ و ۶۳ درصد و روند این افزایش در بخش ماده آلی به ترتیب ۱۹/۷، ۴۰/۷ و ۵۷ درصد محاسبه گردید (نمودار ۱). حضور بیشتر سرب در بخش اکسید آهن_منگنز در مقایسه با بخش ماده آلی، نشان‌دهنده این است که بخش معدنی کود گاوی در مقایسه با بخش آلی آن، از اهمیت بیشتری برخوردار است.

میلی‌متر جهت تهویه و ایجاد شرایط هوازی تعبیه گردید و نمونه‌ها تا ۱۲۰ روز پس از شروع آزمایش نگهداری شد. اولین مرحله انجام آزمایش، جهت تعیین تغییر شکل‌های شیمیایی سرب، ۳۰ روز پس از شروع آزمایش، بوده است که یک گرم نمونه از خاک موجود در ظرف برداشته و به روش تسیر وهمکاران (۵۶) (جدول ۲)، شکل‌های شیمیایی سرب عصاره‌گیری شد. مرحله دوم، ۶۰ روز، مرحله سوم ۹۰ روز و مرحله آخر ۱۲۰ روز بعد از شروع آزمایش بوده است. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد.

نتایج و بحث

اثر کاربرد کود گاوی بر ویژگی‌های شیمیایی خاک

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ارائه شده خاک در جدول ۱، در این آزمایش، بعد از گذشت ۴ ماه، کود گاوی باعث کاهش pH خاک گردید که این کاهش معنی‌دار نبوده است ($P \leq 0.05$) (۴۱). گوپتا و همکاران (۱۸) عنوان کردند گاهی تولید دی اکسید کربن، آمونیوم و اسیدهای آلی در اثر فعالیت‌های میکروبی باعث کاهش اسیدیته خاک می‌شود. اندازه‌گیری قابلیت هدایت الکتریکی تیمارهای شاهد و خاک‌های آلوده به سرب تیمار شده با کود گاوی، در بازه‌های زمانی نامبرده، نشان داد که به‌طور معنی‌داری نسبت به خاک شاهد افزایش یافته بود و گذر زمان تاثیری بر این افزایش نداشت. اِپستین (۱۷) نیز به نتیجه مشابهی دست یافت و عنوان کرد که با افزایش ۵٪ وزنی لجن فاضلاب به خاکی با بافت لوم سیلتی، هدایت الکتریکی اشباع افزایش یافت. از جمله پارامترهایی که در کاهش فراهمی زیستی فلزات سنگین و ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط خاک نقش اساسی دارد ظرفیت تبادل کاتیونی است (۳)

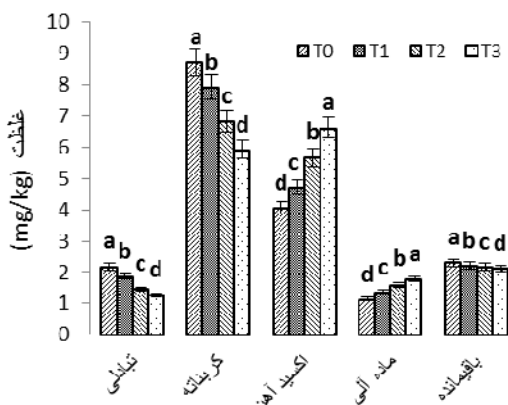
جدول ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک و کود گاوی مورد آزمایش

بافت	ماده آلی (%)	آهک (%)	EC (dS m ⁻¹)	pH	CEC (cmol kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)
خاک لوم	۱۶۷	۲۰	۱/۴۵	۷/۴۳	۱۲/۸۷	۳/۹۸	۲۱/۵۸
کود گاوی	۱۲/۵	-	۱۱	۷/۵	-	۲/۵۵	۲۶/۷۲

جدول ۲- روش عصاره‌گیری پی در پی

مرحله	شکل شیمیایی عنصر	عصاره‌گیر	درجه حرارت (°C)	pH	زمان
۱	تبدیلی	MgCl ₂ , ۱M	۲۵	۷	۱ ساعت
۲	کربناته	Na OAc, ۱M	۲۵	۵	۵ ساعت
۳	متصل به اکسید آهن_منگنز	NH ₂ OH_HCl, ۰/۰۴M	۹۶	۲	۶ ساعت
۴	متصل به ماده آلی	H ₂ O ₂ , ۳۰٪	۸۵	۲	۳ ساعت
۵	باقیمانده	HNO ₃ -HCl	۱۲۰	-	۲ ساعت

افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و وجود مواد هومیکی دانستند (۴۳). در پژوهشی لونگ و همکاران (۳۱) دریافته‌اند که استفاده از کود کمپوست، موجب کاهش فراهمی زیستی سرب نسبت به شاهد می‌گردد. والکر و همکاران (۵۶) در بررسی تاثیر اصلاح کننده‌های آلی بر فراهمی فلزات در دو خاک آلوده، طبیعت آهکی خاک‌ها را از عوامل کاهش غلظت عناصر عصاره‌گیری شده با DTPA با تیمار کود گاوی دانسته‌اند. آنها عنوان کردند که طبیعت آهکی خاک و کاهش pH بر اثر کاربرد کود آلی، شاید یکی دیگر از دلایل تشکیل هم‌تافت‌های محلول آلی-فلزی باشد. همچنین بیان داشتند که فلزات گوناگون، واکنش یکسانی در برابر تغییرات pH ندارند به گونه‌ای که در مقایسه عناصر مس، سرب و کادمیوم در دو خاک با و بدون تیمار لجن فاضلاب، مس با دو عنصر دیگر واکنش زیادی به تغییرات pH خاک نشان نداد.



شکل ۱- نمودار تاثیر زمان بر توزیع بخش‌های مختلف سرب. زمان ۰-۳۰ روز (T₀)، زمان ۶۰-۹۰ روز (T₁)، زمان ۹۰-۱۲۰ روز (T₂)، زمان ۱۲۰-۱۵۰ روز (T₃). حروف (d, c, b, a) در هر ستون، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال پنج درصد آزمون دانکن است

قابل ذکر است که در این تحقیق، کسر کربناته با افزایش سطح کود گاوی، نسبت به شاهد افزایش داشته است که این افزایش در سطح ۵ درصد، ۲۵/۵ درصد بوده است (شکل ۱). عباسپور و گلچین (۵) نیز با اضافه کردن کمپوست به نتیجه مشابهی دست یافتند که با افزایش ورمی کمپوست به خاک بخش کربناته افزایش یافت. همچنین اسپوزیتو و همکاران (۵۴) گزارش کردند که کاربرد لجن فاضلاب باعث افزایش فلزات روی، کادمیوم و سرب در بخش کربناته می‌شود. همزمان با افزایش بخش کربناته، افزایش سطح کود گاوی باعث افزایش بخش اکسید آهن-منگنز و بخش ماده آلی شده است که این افزایش در سطح ۵٪، در بخش اکسید آهن-منگنز ۳۵ درصد و در بخش ماده آلی، ۳۵/۷ درصد بوده است. بخش باقیمانده همانند بخش

احتمالا حضور سرب در این دو بخش علاوه بر خصوصیات کود گاوی، به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مانند شرایط اکسیداسیون و احیا، pH و مقدار آب که بر روی سرعت تغییر شکل سرب خاک موثرند، نیز بستگی دارد. رژیم رطوبتی خاک با تاثیر بر روی پتانسیل اکسایش-کاهش و فعالیت‌های بیولوژی خاک، بر روند توزیع عناصر بالقوه سمی در فاز جامد خاک تاثیر می‌گذارد (۲۰). همچنین گروه‌های -OH و -COOH موجود در کود دامی، مکان‌های اتصال و ترکیبی با فلزات سنگین را افزایش می‌دهد و فلز سنگین به فرم غیرمحلول و کمپلکس‌های غیرپویا تبدیل می‌شود (۱۳). در طی تحقیقی، جلالی و همکاران (۲۵) عنوان کردند که در خاک‌های آهکی پس از ۳ ساعت انکوباسیون، مقادیر بیشتر سرب در بخش تبدالی و اکسید آهن-منگنز می‌باشد. آنها شکل‌های شیمیایی غالب برای سرب را اکسیدهای آهن - منگنز گزارش کردند و این نشان می‌دهد که بخش اکسیدها برای سرب نسبت به دیگر بخش‌ها برتری بیشتری دارد که با نتیجه این مطالعه هم‌خوانی دارد. همچنین روی با گذشت زمان در بخش‌های اکسید آهن - منگنز و ماده آلی افزایش یافته است. آنها همچنین گزارش کردند که با گذشت زمان سرب کربناتی افزایش می‌یابد که با نتیجه این تحقیق هم‌خوانی نداشته است. آنها علت این افزایش را زیاد بودن سطح کربنات کلسیم در خاک دانستند. شاید در تحقیق حاضر، زمان بیشتری برای مشاهده این روند لازم است. پینتو و همکاران (۳۷) گزارش کردند که مقدار سرب در بخش اکسید منگنز نسبت به بخش‌های دیگر بیشتر است. لو و همکاران (۳۲) دریافته‌اند که با گذشت زمان، درصد فلزات در بخش‌های آلی و اکسیدهای آهن افزایش می‌یابد.

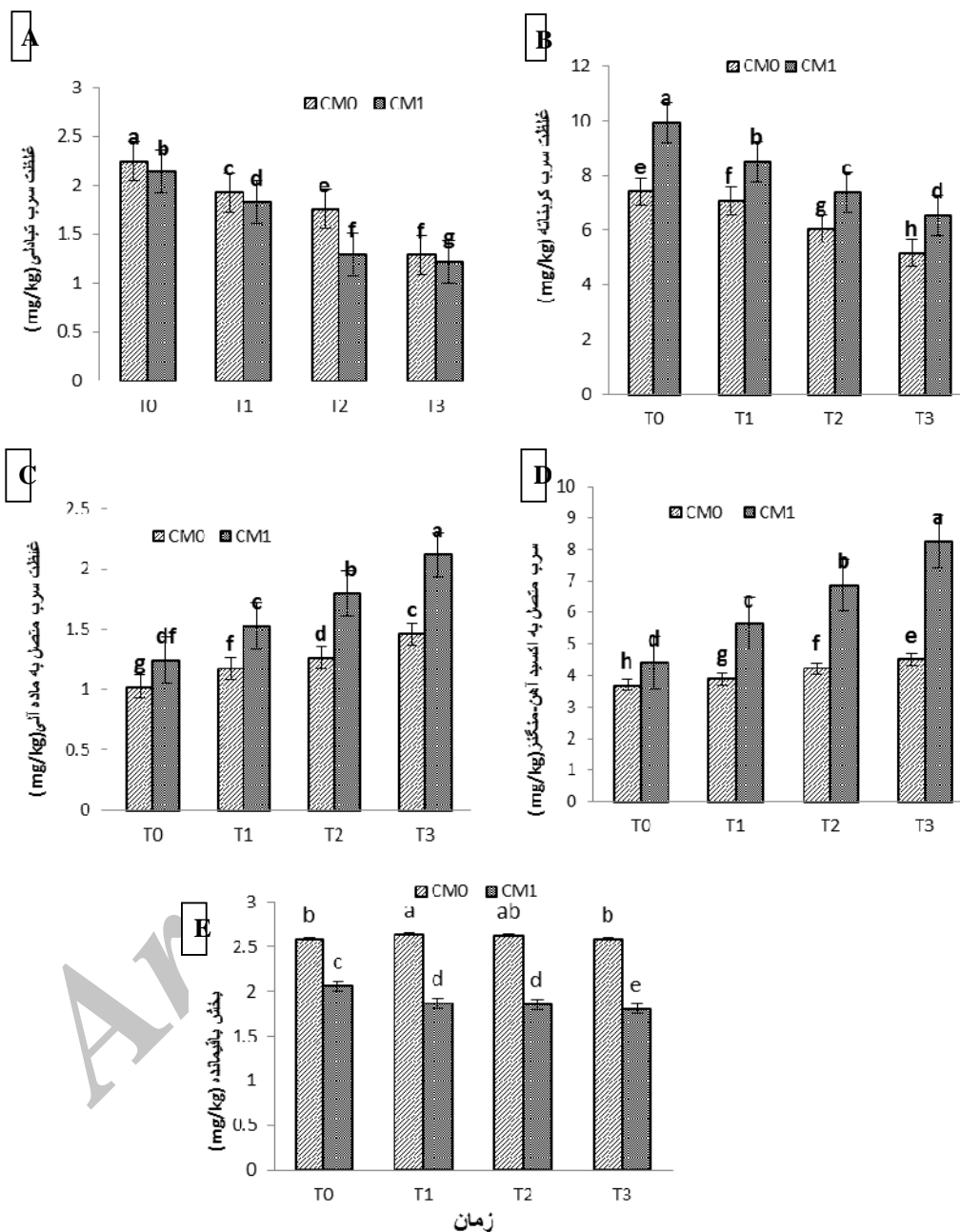
لا و همکاران (۳۰) با افزودن عناصر سنگین به خاک، رفتار و تغییر شکل این عناصر را دنبال کرده و در مورد مس به این نتیجه رسیدند که در ابتدا مس در فاصله ۳ ساعت وارد بخش تبدالی شده و بعد از گذشت ۸ هفته از غلظت مس تبدالی کاسته شده و وارد بخش اکسیدهای آهن و منگنز می‌شود ولی بخش باقیمانده تغییر معنی‌داری نمی‌کند.

اثر کود گاوی بر توزیع شکل‌های سرب

با افزودن ۵ درصد کود گاوی به خاک، بخش تبدالی سرب خاک، نسبت به خاک شاهد، کاهش معنی‌داری پیدا کرد ($P \leq 0.05$). که این کاهش ۹/۸ درصد بوده است. ژو و هاینز (۶۱) در تحقیقی که بر روی غیرپویایی سرب با استفاده از ضایعات آلی و غیرآلی انجام دادند به نتیجه مشابهی دست یافتند و عنوان کردند که با افزودن لجن به خاک آلوده به سرب، بخش تبدالی سرب کاهش می‌یابد. محققان، دلایل کاهش غلظت فراهمی زیستی فلزات در اثر کاربرد مواد آلی را،

افزایش مس در بخش متصل به اکسید آهن-منگنز و بخش متصل به ماده آلی گردید و بخش باقیمانده مس از ۵۹/۹ به ۷/۸ درصد در خاک تیمار شده با کود کاهش داشته است.

تبادلی با افزودن کود کاهش یافته است که این کاهش ۲۷ درصد بوده است. دیوید والکر (۵۷) در تحقیقی که تاثیر کود دامی را بر توزیع مس بررسی کرد به این نتیجه رسید که افزایش کود دامی باعث



شکل ۲- نمودار تاثیر برهمکنش زمان و کود گاوی بر توزیع بخش‌های مختلف سرب. شاهد (CM₀)، کود گاوی ۵٪ (CM₁)، زمان ۳۰+ روز (T₀)، زمان ۶۰+ روز (T₁)، زمان ۹۰+ روز (T₂)، زمان ۱۲۰+ روز (T₃). حروف (d, c, b, a) در هر ستون، نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال پنج درصد آزمون دانکن است. و میانگین‌هایی که در هر ستون در یک حرف مشترک هستند، طبق آزمون دانکن در سطح احتمال پنج درصد تفاوت معنی‌داری ندارند.

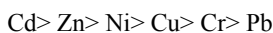
اثر برهمکنش کود گاوی و زمان بر توزیع شکل‌های سرب

در تاثیر برهمکنش زمان و کود گاوی بر روی توزیع سرب در این تحقیق، چنین مشاهده شد که با گذشت زمان و افزودن کود گاوی، میزان سرب تبدلی کاهش یافت. این کاهش نسبت به شاهد معنی‌دار بود (شکل ۲A). اصفهانی مقدم گزارش کرد که گذشت زمان در دو خاک آهکی و غیرآهکی با دو تیمار لجن فاضلاب، باعث کاهش نقره در بخش تبدلی می‌شود (۲). جلالی و همکاران (۲۵) دریافتند که بعد از گذشت ۳ روز تا ۴ هفته، فلزات در بخش تبدلی کاهش و در دیگر بخش‌ها افزایش یا کاهش ثابتی دارند. اما گروهی از محققان بیان کردند که گذشت زمان و تجزیه ماده آلی، می‌تواند سبب افزایش غلظت فلزات در خاک و گیاه شود. همچنین به دلیل اینکه تجزیه ماده آلی همراه با شکستن ماکرومولکول‌های هیومیک است، می‌توانند فلزاتی را که از قبل به مواد آلی پیوند یافته‌اند به فرم پویا درآورده و در نتیجه قابلیت دسترسی آنها را برای گیاهان افزایش دهد (۸).

در تحقیق حاضر، همانند بخش تبدلی، بخش کربناته نیز با گذشت زمان و افزایش کود، بطور معنی‌داری کاهش یافته است اما بخش کربناته، در هر دوره‌ی زمانی (۳۰-، ۶۰-، ۹۰- و ۱۲۰- روز) با افزایش سطح کود، افزایش داشته است (شکل ۲B). محققان عنوان کردند که فلزات سنگین متصل به بخش کربناته شدیداً به تغییرات pH حساس هستند و تغییرات pH ناشی از افزودن کود بر بخش کربناته موثر است. همچنین غلظت سرب کربناته در دوره‌ی زمانی اولیه به علت ضریب انتشار حرارتی بالای کود، کمتر از دوره‌ی زمانی ماه چهارم است. لذا با افزایش زمان و کاهش درجه حرارت ناشی از کود، بخش کربناته افزایش می‌یابد (۶۰). هسیو (۲۲) در مطالعه‌ای بر روی سه نوع خاک، با افزودن مواد آلی جامد و زمان انکوباسیون ۱۲ ماه مشاهده کرد که میزان روی کربناته کاهش یافت که کم‌ترین غلظت روی کربناته در خاک‌هایی با مقدار کربنات کلسیم کم مشاهده شده است. اثر برهمکنش زمان با کود گاوی، بر بخش‌های اکسید آهن - منگنز (شکل ۲D) و ماده آلی (شکل ۲C)، با گذشت زمان، باعث افزایش این بخش‌ها شده است. اما تاثیر این برهمکنش، بر بخش باقیمانده، روند کاهشی داشته است (شکل ۲E). شومن (۴۸) مشاهده کرد که افزودن ماده آلی به خاک، باعث افزایش روی در بخش باقیمانده و بخش اکسید منگنز می‌شود. هسیو (۲۲) در مطالعه خود با افزودن کودهای آلی جامد به خاک مشاهده کرد که بیشترین مقدار روی پس از بخش باقیمانده، در بخش آهن-منگنز وجود دارد و با افزایش زمان، مقدار روی در این بخش افزایش می‌یابد.

محققان نشان دادند که کاربرد کود گاوی، در مدت زمان کوتاه، از اسیدی شدن خاک جلوگیری و فراهمی زیستی فلزات سنگین را کاهش داده است. آنها دلیل این مسئله را افزایش pH در اثر مصرف

کود گاوی گزارش کردند. همچنین عنوان کردند که عامل اساسی در فراهمی زیستی فلزات سنگین در خاک به دنبال کاربرد مواد آلی، تغییر شکل میکروبی مواد آلی با گذشت زمان است (۵۹). در مطالعه اثرات طولانی مدت کاربرد کودهای آلی بر روی قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی نشان داده شده که ۱۵ سال بعد از کاربرد کودهای آلی قابلیت دسترسی فلزات سنگین به این ترتیب است (۱۸):



در آزمایشی که بر روی فراهمی زیستی فلزات سنگین و قابلیت دسترسی آنها برای گیاه در خاک تیمار شده با کود حیوانی انجام شد، در اثر افزودن کود حیوانی، CEC و مواد آلی خاک افزایش یافت. آنها عنوان کردند که در خاک‌های شاهد میزان فلزات در گیاه به حد سمیت افزایش و در خاک‌های تیمار شده با کود سمیت گیاه کاهش یافته بود (۵۹).

اثر برهمکنش زمان و غلظت بر توزیع شکل‌های شیمیایی

سرب

در تحقیق حاضر، با افزودن ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب در خاک و گذشت زمان، بخش تبدلی و کربناته کاهش یافت اما در هر دوره زمانی، افزایش سرب باعث افزایش سرب تبدلی و کربناته گردید (جدول ۳).

پینتو و همکاران (۳۷) نشان دادند کادمیوم و مس بیشتر در بخش تبدلی است که این مقدار در خاک‌های آلوده‌تر به این فلزات بیشتر بوده است. آنها عنوان کردند که مقدار فلز در این بخش به خاک و سطح آلودگی بستگی دارد. رجایی و همکاران (۴۲) طی مطالعه‌ای نشان دادند که افزودن کمپوست غنی از کادمیوم با گذشت زمان، باعث حضور کادمیوم در بخش‌های محلول، تبدلی، کربناته و آلی می‌شود آنها عامل بافت خاک را بر این توزیع مهم دانستند.

اثر این برهمکنش بر بخش‌های سرب متصل به اکسید آهن-منگنز و ماده آلی باعث افزایش این بخش‌ها و کاهش بخش باقیمانده گردید (جدول ۳). لو و همکاران (۳۳) به نتایج مشابهی دست یافتند. آنها گزارش کردند که فلزات پیوند یافته با ماده آلی در طی دوره زمانی ۲ ماهه، افزایش یافتند. جلالی و همکاران (۲۵) نیز عنوان کردند که کادمیوم آلی در طی انکوباسیون افزایش یافت. احتمالاً دلیل این امر، تمایل فلزات به ماده آلی و پیوند قوی این فلزات با گروه‌های عامل دارای الکترون در ماده آلی می‌باشد (۳۴). لو و همکاران (۳۳) گزارش کردند که با گذشت زمان درصد فلزات در بخش‌های آلی و اکسیدهای آهن و آلومینیوم افزایش می‌یابد. تحقیقات بسیاری نشان دادند که کاربرد ماده آلی باعث تثبیت فلز سنگین در بخش باقیمانده می‌گردد که با نتیجه حاصل از این تحقیق متفاوت است.

- fractionation of soil cadmium. *Journal of Soil Science Society of America*, 63:1650-1658.
- 9- Alloway B. and Ayres D.C. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, London.
- 10- Almas A., Singh B.R. and Salbu B. 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *Journal of Environ. Qual*, 28:1742-1750.
- 11- Azeez P.A., Prusty B.A.K. and Jagadeesh E.P. 2006. Chemical speciation of metals in environment, its relevancy to ecotoxicological studies and the need for biosensor development. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 4(3 & 4):235- 239.
- 12- Beckett P.H.T., Davis R.D. and Brindley P. 1979. The disposal of sewage sludge onto farmland: The scope of the problems of toxic elements. *Water Pollut. Control*, 78:419-445.
- 13- Bhattacharyya P., Chakraborty A., Chakrabarti K., Tripathy S. and Powell M.A. 2006. Copper and zinc uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost. *Environ. Geol.* 49:1064-1070.
- 14- Bigham J.M. 1996. *Method of soil analysis. Part 3. Chemical method*. American Society of Agronomy. Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- 15- Corey R.B., King L.D., Leu-Hing C., Fanning D.C., Street J.J. and Walker J.M. 1987. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. p. 25-51. In: A. L. Page (Ed.). *Land Application of Sludge: Food Chain Implication*. Lewis Pub., Chelsea, MI.
- 16- Dodangeh H., Rahimi G., Gholami M. and Marofi S. 2012. Effect of fertilizer and organic matter on fraction of Pb. The 6th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering. Tehran university. P, 668.
- 17- Epstein E. 1975. Effects of sewage sludge on soil physical properties, *J. Environ. Qual.* 4:139-142.
- 18- Gupta R.K., Singh R.R. and Abrol I.P. 1989. Influence of simultaneous changes in sodicity and pH on the hydraulic conductivity of an alkali soil under rice culture. 147:28-43.
- 19- Haghghi M. and Kafaei M. 2010. The effect of humic acid on cd and no₃ uptake and variation of Nitratereductase activity in lettuce. *Journal of Horticultural Science*, 24(1):53-58.
- 20- Han F.X., Kingery W.L., Selim H.M. and Gerald P. 2000. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste-amended soil. *Soil Sci.* 165:260-268.
- 21- He Q.B. and Singh B.R. 1993. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *Journal of soil sci*, 44:641- 650.
- 22- Heseu Z. 2006. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*, 63(5):762-771.
- 23- Hinesly T.D., Redborg K.E., Ziegler E.L. and Alexander J.D. 1982. Effect of soil cation-exchange capacity on the uptake of cadmium by corn. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46:490-497.
- 24- Jaja E.T. and Odoemena C.S.I. 2004. Effect of Pb, Cu and Fe compounds on the germination and early seedling growth of tomato varieties. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 8(2):51-53.
- 25- Jalali M. and Khanlari Z.V. 2008. Effect of going process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma*, 143:26-40.
- 26- Kabalaa C. and Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of copper smelter. *Journal of Environ Qual*, 30:485-492.
- 27- Khadivi boroujerdi E., Nourbakhsh F., Afyuni M. and Shariatmadari H. 2007. Chemical forms of Pb, Ni and Cd in Calcareous soil treated with sewage sludge. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 1:40-53.
- 28- Kerb R., Gupta S.K., Furrer G. and Schulin R. 1998. Solubility and plant uptake of metals with and without limiting of sludge-amended soils. *Journal of Environ Qual*, 27:18-23.
- 29- Klute A. 1986. *Method of soil analysis. part 1: physical and mineralogical methods*. 2nd edition. ASA. SSSA. Madison, Wisconsin, USA.
- 30- Lee K.W., Raisuddin S., Hwang D.S., Park H.G. and Lee J.S. 2007. Acute toxicities of trace metals and common xenobiotics to the marine copepod *Tigriopus japonicus*: Evaluation of its use as a benchmark species for routine ecotoxicity tests in Western Pacific coastal regions. *Environ Toxicol.* 22(5):532-8.
- 31- long W., Dai-yan L. and De-chun S. 2011. The Effect of Planting Oilseed Rape and Compost Application on Heavy Metal Forms in Soil and Cd and Pb Uptake in Rice Agricultural. *Sciences in China* 2011, 10. 2:267-274.
- 32- Lou L., Shen Z. and Li X. 2004. The copper tolerance mechanisms of *Elsholtzia haichowensis*, a plant from copper-enriched soils. *Environmental and Experimental Botany*, 51(2):111-120.
- 33- Luo C., Shen Z., Lou S., and Li X. 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 59:1-11.
- 34- Mbil A, M.O., Thompson M.L., Mbagwu U.S. and Laird D.A. 2001. Distribution and movement of sludge-drive trace metals in selected Nigerian soils. *Journal Environ Qual*, 30(5):74-1667.
- 35- Morera M.T., Echeverria J.C. and Garrido J.J. 2000. Isotherms and sequential extraction procedure for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 113:135-144.
- 36- Nolan A.L., McLaughlin M.J. and Mason S.D. 2003. Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb In Pore Waters of

- Agricultural and Contaminated soils using Donnan Dialysis, Environ. Society Technology, 37:90-98.
- 37- Pinto A.P., Mota A.M., Varennes A. and Pinto F.C. 2004. Influence of organic matter on the uptake of cadmium, zinc, copper and iron by sorghum plants. *Sci Total Environ.* 326(1-3):239-47.
- 38- Prusty B.G., Sahu K.C. and Godgul G. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. 1. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology*, 112:275-291.
- 39- Pruvot C. and Douay F. 2006. Heavy metals in soil, Crops and Grass as a source of Human Exposure in the Former Mining Areas. *Journal of Soil Sediments*, 6:215-220.
- 40- Quevauviller P. 2002. Methodologies in soil and sediment fractionation studies: single and sequential extraction procedures. *The Royal Society of Chemistry*.
- 41- Rachou J. and Sauvé S. 2008. Evaluation of affinity constants of Cu, Cd, Ca and H for active soil surfaces for a solid phase-controlled soil ligand model. *Environ. Chem.*, 5:150-160.
- 42- Rajaie M., Karimian N., Maftoun M., Yasrebi J. and Assa M.T. 2006. Chemical forms of cadmiums in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and in cubation time. *Geoderma*, 136(3-4):533-541.
- 43- Ramadan A.A. 2003. Heavy metal pollution and biomonitoring plants in lake Manzala, Egypt. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 6:1108-1117.
- 44- Raskin I. and Ensley B.D. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 304p.
- 45- Rhoades J.D. 1996. Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. In: *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical Method*, Sparks.
- 46- Ross S.M. 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, pp. 63-152.
- 47- Sato A., Takeda H., Oyanagi W., Nishihara E. and Murakami M. 2010. Reduction of cadmium uptake in spinach (*spinaciaoleracea L*) by soil amendment with animal wastecompost. *Journal of Hazardous Materials*, 173:705-709.
- 48- Shuklasr P. 2005. Adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn (II) on modified jute fibers. *Bioresource Technology*, 6:1430-38.
- 49- Shuman L.M. 1988. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Science*, 146:192-198.
- 50- Shuman L.M. 1999. Organic waste amendments effect on zinc fractions of two soils. *Journal of Environ Qual*, 28:1442-1447.
- 51- Shuman L.M., Dudka S. and Das K. 2002. Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33:737-748.
- 52- Sims J.T. 1996. Lime requirement method of soil analysis, parts: chemical methods. Madison, Wisconsin. USA. pp: 491.
- 53- Sloan J.J., Dowday R.H., Dolan M.S. and Linden D.R. 1997. Long-term effect of biosolids applications on heavy metal bioavailability in agricultural soils. *Journal of Environ Qual*, 26:966-974.
- 54- Sparks D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. Academic Press. An imprint of Elsevier Science, 13-41.
- 55- Sposito G., Lung J. and Chang A.C. 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.
- 56- Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. 1979. Sequential Extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Analitical chemistry Material*, 51:1-22.
- 57- Tordoff G.M., Baker A.J.M. and Willis A.J. 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere* 41:219-228.
- 58- Walker D.J., Clemente R., Roig A. and Bernal M.P. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ Pollut*, 122:303-312.
- 59- Walker D.J., Clemente R. and Bernal M.P. 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album L.* in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 215-224.
60. Zheng G.D., Chen T.B., Gao D. and Luo W. 2004. Dynamic of lead speciation in sewage sludge composting. *Water Science and Technology*, 50 (9):75-82.
- 61- Zhou Ya-Fe. and Haynes R. 2012. Use of inorganic and organic wastes for in situ immobilization of Pb and Zn in a contaminated soil. *Environ Sci Pollut Res Int*, 19(4): 70-1260.



Time Effect on Distribution of Different Fractions of Lead in Polluted Soils

Gh. Hoseinian Rostami^{1*}- A. Gholamalizade Ahangar²- Amir Lakzian³

Received:17-06-2013

Accepted:20-10-2013

Abstract

Adding heavy metals to soils leads to change of their original distribution pattern. Heavy metals distribution in soils depends upon heavy metal, application level, application time and soil characteristics as well. This investigation was conducted to assess the time effect on distribution of different fractions of Lead in soils. The experiment conducted as a factorial in a completely randomized design with three replications and two levels of cow manure (0 and 5%) and two levels of Lead using Lead nitrate (0 and 200 mg kg⁻¹). Samples were incubated at 25^oC and 60% of field capacity for 120 days with different time intervals (0-30, 0-60, 0-90 and 0-120 day) to determine Lead fractions using sequential extraction methods. The results showed that Lead concentration decrease in exchangeable, carbonated and residual fractions during the time. Also the interactions between cow manure and time cause of decreases in the exchangeable and residual fractions and increases in the carbonated, Fe-Mn oxides-bound as well as organic matter-bond fractions. The interactions between time and Lead concentration lead to decrease in the exchangeable, carbonated and residual fractions and increase in the Fe-Mn oxides-bound and organic matter-bond Lead fractions. Since the most availability and toxic potential of lead is in the exchangeable-solution, the advantage of the this study is to reduce potion of this section during the time.

Keywords: Time, Cow Manure, Sequential Extraction, Lead

1,2- MSc Student and Assistant Professor, Department of Soil Sciences, Faculty of Soil and Water, University of Zabol
(*-Corresponding Author Email: Gh.Hoseinian@gmail.com)

3- Professor of Soil Science Department, Agriculture Faculty, Ferdowsi University of Mashhad