

اثر اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی و زمان خواباندن بر شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهکی آلوده

سمیه سفیدگر شاهکلائی، مجتبی بارانی مطلق¹، فرهاد خرمالی و اسماعیل دردی‌پور

فارغ‌التحصیل دکتری علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ S.sefidgar16@gmail.com

دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ mbarani@gau.ac.ir

استاد گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ khormali@yahoo.com

دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده مهندسی آب و خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ e.dordipour@yahoo.com

دریافت: 97/9/18 و پذیرش: 98/4/12

چکیده

آلودگی خاک به فلزهای سنگین به دلیل اثرهای مخرب آن بر محیط زیست مانند تهدید سلامتی انسان‌ها، مسمومیت گیاهان و اثرهای طولانی‌مدتی که بر حاصلخیزی خاک می‌گذارند، تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است. این پژوهش برای تعیین اثرهای اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوجار تولید شده در دو دمای 640 و 420 درجه سلسیوس) و معدنی (یومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) و زمان انکوباسیون بر توزیع گونه‌های سرب در بخش‌های مختلف یک خاک آهکی آلوده انجام شد. برای این کار، آزمایشی به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه سطح اصلاح‌کننده (0، 1 و 5 درصد وزنی) و دو زمان (90 و 180 روز) انجام گرفت. در پایان زمان انکوباسیون توزیع شکل‌های سرب در بخش‌های تبادل، کربناتی، اکسیدهای آهن و منگنز، آلی و باقی‌مانده با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای تسیر تعیین شدند. نتایج نشان داد که گذشت زمان باعث افزایش بخش سرب تبادل (16/52 درصد)، کربناتی (1/02 درصد)، اکسید آهن و منگنز (9/53 درصد) و باقی‌مانده (2/1 درصد) و کاهش سرب در بخش آلی (15/26 درصد) گردید. همچنین، افزودن اصلاح‌کننده‌ها به خاک موجب کاهش معنادار غلظت سرب در بخش تبادل (F1) گردید. بیشترین کاهش غلظت سرب در بخش تبادل (F1) در سطح 5 درصد بیوجار 640 مشاهده گردید. یافته‌های این پژوهش نشان داد که با گذشت زمان، بیوجار 640 مؤثرترین تیمار در کاهش غلظت سرب در بخش تبادل بود.

واژه‌های کلیدی: انکوباسیون، پالایش، عصاره‌گیری دنباله‌ای، بیوجار

¹نویسنده مسئول، آدرس: گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گروه علوم خاک

مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست و از جمله خاک به عنوان یکی از مباحث بسیار مهم در زندگی بشر مطرح است. این پدیده نه تنها تخریب منابع طبیعی را به دنبال دارد، بلکه روز به روز سبب ایجاد محدودیت بیشتر برای ساکنان زمین می‌شود (احمدزاده و همکاران، 1395). آلودگی خاک، به دلیل تأثیر مستقیم بر تولید محصولات کشاورزی و تغذیه جانداران، بسیار اهمیت دارد. بیشترین آلودگی‌ها در مناطق صنعتی، اطراف شهرهای بزرگ و معادن وجود دارد. یکی از مشکلات اصلی کشاورزی در این مناطق، آلودگی خاک به فلزهای سنگین است، زیرا فلزهای سنگین ابتدا به گیاهان منتقل شده و سپس وارد زنجیره غذایی می‌گردند (پاسچرنیتر و همکاران، 2005). سرب از نظر انتشار گسترده‌ترین عنصر سمی در محیط است که پس از جذب به وسیله جانداران می‌تواند اثرهای مخربی بر سلامتی آن‌ها بر جای گذارد (صفرزاده شیرازی و همکاران، 1397) زیست‌فراهمی و پتانسل خطر آفرینی فلزهای سنگین علاوه بر مقدار کل، به تغییر شکل‌های شیمیایی آن بستگی دارد (اسپوزیتو و همکاران، 1982) لذا مشخص کردن مقدار فلزهای سنگین و شکل‌های شیمیایی آن‌ها اطلاعات مفیدی را در مورد زیست‌فراهمی این فلزها فراهم می‌کند، زیرا تغییر در شکل‌های شیمیایی ممکن است بر جذب گیاهی و کاهش یا افزایش سمیت فلز تأثیر بگذارد (خورانا و کانسال، 2014). فهم دقیق غلظت فلزهای سنگین، شکل‌های آن‌ها و وابستگی آن‌ها به ویژگی‌های شیمیایی خاک، پایه‌ای را برای مدیریت دقیق خاک ایجاد نموده که تا حد امکان اثر منفی فلزهای سنگین را در بوم‌نظام‌ها محدود خواهد کرد (صفرزاده شیرازی و همکاران، 1397).

توزیع فلزها در خاک را می‌توان با عصاره‌گیری دنباله‌ای بررسی کرد. عصاره‌گیری دنباله‌ای اطلاعاتی را در مورد ارتباط فلزهای سنگین با فازهای ژئوشیمیایی خاک می‌دهد. در نتیجه کمک می‌کند که توزیع فلزهای سنگین در بخش‌ها، ارزیابی پویایی و سمیت فلزها در خاک، آشکار شود (آنسترام و همکاران، 1999). بر این اساس، فلزها در خاک به پنج شکل ژئوشیمیایی تقسیم می‌شوند: تبدلی، کربناتی، متصل به هیدروکسید چندگانه، متصل به ماده آلی و باقی‌مانده. به‌طور کلی شکل تبدلی، یک فرم پویا و قابل دسترس است در حالی که شکل باقی‌مانده، به عنوان شکل متصل به شبکه کریستالی مواد معدنی و جزء غیرفعال‌ترین شکل، در نظر گرفته می‌شود. شکل کربناتی، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط، می‌تواند فعال شوند (پرستی و

همکاران، 1994). یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی خاک آلوده به فلز سنگین، کاربرد مواد آلی و معدنی است. از جمله این مواد زئولیت، بنتونیت، پومیس، لیکا و بیوچار هستند. زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های هیدراته با شبکه تراهدرال‌اتم‌های اکسیژن در اطراف سیلیسیم و آلومینیم هستند (ون و همکاران، 2016). زئولیت‌ها مواد متخللی هستند که با ساختمان کریستالی خود مانند غربال مولکولی عمل کرده و به دلیل داشتن کانال‌های باز در شبکه خود، اجازه عبور بعضی از یون‌ها را داده و مسیر عبور بعضی از یون‌های دیگر را مسدود می‌کنند (ون و همکاران، 2016). بنتونیت به علت دارا بودن بار الکتریکی منفی و ظرفیت تبادل کاتیونی، به عنوان جاذب فلزهای سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد (جزایری و همکاران، 2010). پومیس یک نوع کانی سیلیکاتی غیربلورین است و دارای ساختمانی متخلخل و سطح ویژه بالایی است.

پومیس دارای ساختمان اسکلتی با کانال‌های باز است که یون‌ها و مولکول‌ها در آن قرار می‌گیرند (آبدی کوهپایه‌ای و همکاران، 2015). لیکا دارای تخلخل بالا و دارای سطحی زیر با حفرات زیاد است که سطحی مناسب برای فرایند جذب می‌باشد (جودی و همکاران، 2007). بیوچار موادی با تخلخل بسیار بالا و گروه‌های عاملی مختلفی هستند که در جذب سطحی فلزهای سنگین مؤثرند (لو و همکاران، 2014). پوگوا و همکاران (2016) در تحقیقی که بر روی تثبیت سرب با استفاده از بیوچار انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزودن بیوچار به خاک آلوده به سرب بخش تبدلی سرب کاهش می‌یابد. لو و همکاران (2004) دریافتند که با گذشت زمان، درصد فلزها در بخش‌های آلی و اکسیدهای آهن افزایش می‌یابد. سان و همکاران (2016) بیان کردند که اصلاح‌کننده‌هایی نظیر ترکیبات قلیایی، کانی‌های رسی و بیوچارها که معمولاً دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالا هستند می‌توانند انحلال و تحرک فلزهای سنگین در خاک را توسط فرایندهای جذب و رسوب کاهش دهند و بنابراین سبب کاهش زیست‌فراهمی فلزها شوند. حمیدپور و همکاران (2010) سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد زئولیت و بنتونیت را عامل اصلی برهمکنش فلزهای سنگین معرفی کردند. سان و همکاران (2015)، حذف فلزهای سنگین توسط بنتونیت را بررسی نمودند و به این نتیجه رسیدند که بنتونیت بخش تبدلی سرب را با افزایش در بخش باقی‌مانده در خاک‌های آلوده به سرب کاهش داد. ملکوئیان و همکاران (2009)، حذف فلزهای سنگین توسط لیکا را بررسی و گزارش کردند که لیکا به عنوان یک ماده قابل دسترس، طبیعی و ارزان قیمت می‌تواند

کل به روش هضم تر (چن و ما، 2001) و به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (جدول 2). برای آلوده کردن خاک به سرب (1500 میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) و تعادل قبل از اضافه نمودن اصلاح‌کننده‌ها، نمک نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ ، از طریق اسپری کردن به نمونه خاک اضافه شده و به مدت 3 ماه در دمای 25 درجه سلسیوس انکوباسیون شد. رطوبت خاک در طی انکوباسیون، با آب مقطر در حدود 70 درصد ظرفیت مزرعه نگهداری گردید. بعد از گذشت 3 ماه، نمونه خاک آلوده شده هوا خشک شده و از الک 2 میلی‌متری عبور داده شد. آنگاه اصلاح‌کننده‌های آلی عبور داده شده از الک 4 میلی‌متری و اصلاح‌کننده‌های معدنی عبور داده شده از الک 2 میلی‌متری به خاک آلوده اضافه شدند.

بدین منظور، نمونه‌های یک کیلویی از خاک آلوده شده وزن و اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپچار 640 و 420) و معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) در سه سطح (1، 5 و 10 درصد) در سه تکرار اضافه و به درون ظرف‌های پلاستیکی ریخته شد. آنگاه رطوبت داخل ظروف، در طول مدت آزمایش با استفاده از آب مقطر به حدود 70 درصد ظرفیت مزرعه رسانیده شد و در ظروف با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب، تعدادی سوراخ جهت تهویه و ایجاد شرایط هوازی تعبیه گردید. سپس در دو زمان 90 و 180 روز پس از افزودن اصلاح‌کننده‌ها، یک گرم نمونه از خاک موجود در هر یک از ظرف‌ها برداشته و شکل‌های شیمیایی سرب به روش تسیر و همکاران (1979) (جدول 3)، عصاره‌گیری شد. برای بررسی و تجزیه و تحلیل اثر زمان و اصلاح‌کننده‌ها بر شکل‌های شیمیایی سرب از نرم افزار (SAS 9.1) و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون LSD در سطح احتمال 5 درصد استفاده شد.

جایگزینی برای حذف فلزهای سنگین باشد. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر زمان و بیوپچار به عنوان اصلاح‌کننده آلی و اصلاح‌کننده‌های معدنی همانند پومیس، لیکا، بنتونیت و زئولیت، بر توزیع بخش‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، برای بررسی اثرهای اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپچار 640 و 420) و معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) و زمان انکوباسیون بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب، آزمایشی با سه سطح اصلاح‌کننده‌ها (0، 1 و 5 درصد وزنی)، دو زمان (90 و 180 روز) و در سه تکرار به صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. جهت انجام تحقیق، بیوپچارها در دمای 640 درجه سلسیوس به مدت 30 دقیقه و 420 درجه سلسیوس به مدت 2 ساعت از کاه و کلش برنج در شرایط فاقد اکسیژن و در کوره الکتریکی تهیه شدند. اصلاح‌کننده‌های معدنی همانند بنتونیت از شرکت زرین خاک قائن، لیکا از کارخانه لیکا کیلومتر 105 جاده قدیم تهران - ساوه، پومیس از کارخانه پارس پومیس واقع در استان آذربایجان شرقی شهرستان اسکو و زئولیت طبیعی از شرکت افروند توسکا تهران تهیه شدند. نمونه خاک مورد نظر از شرق استان گلستان، از منطقه شش آب، با طول جغرافیایی 55 درجه و 7 دقیقه و 24 ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی 36 درجه و 55 دقیقه و 58 ثانیه شمالی، از عمق 0-20 سانتی‌متری تهیه و بعد از هوا خشک کردن نمونه‌ها و عبور از الک 2 میلی‌متری، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن شامل بافت خاک به روش هیدرومتری (دی، 1955)، pH (نسبت 1:5 خاک به آب) با دستگاه pH متر، قابلیت هدایت الکتریکی (نسبت 1:5 خاک به آب) با دستگاه هدایت سنج الکتریکی (چی و وانگ، 2010)، مواد آلی خاک به روش والکی و بلاک (1934)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استات آمونیوم (چاپمن، 1965) و کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون برگشتی (نلسون، 1982) تعیین گردید (جدول 1). خاک مورد استفاده براساس سیستم رده‌بندی آمریکایی، تیپیک هاپلو زریپ (Typic Haploxerepts) طبقه‌بندی شد. اصلاح‌کننده‌های مورد استفاده پس از هوا خشک شدن، به آزمایشگاه منتقل شد و برخی از خصوصیات شیمیایی آن نظیر pH و EC (نسبت 1:10 بیوپچار به آب) (نسبت 1:5 اصلاح‌کننده‌های معدنی به آب) به ترتیب با دستگاه pH متر و هدایت سنج الکتریکی، غلظت سرب

جدول 1- برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک آلوده

پارامتر	واحد	مقدار
pH (حجمی / وزنی 1:5, آب به خاک)		7/2
هدایت الکتریکی (25°C, 1:5)	dS m ⁻¹	0/68
رس	%	27/5
سیلت	%	57/5
شن	%	15
ظرفیت تبادل کاتیونی	cmol ₊ kg ⁻¹	19/8
کلسیم کربنات معادل	%	5/2
کربن آلی	%	1/8
سرب کل	mg kg ⁻¹	1500

جدول 2- ویژگی‌های اصلاح کننده‌ها

تیمار	pH	هدایت الکتریکی (dS m ⁻¹)	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol ₊ kg ⁻¹)	کلسیم کربنات معادل (%)	کربن آلی (%)	سرب کل (mg kg ⁻¹)
بیوچار 640	8/3	9/3	67/3	0/96	30/5	1/3
بیوچار 420	7/4	7/9	66/1	3/20	38/4	2/1
پومیس	7/2	2/6	28/0	2/13	0/0	4/6
لیکا	11/5	4/7	26/8	7/93	0/0	4/1
زئولیت	8/2	0/8	33/4	4/96	0/0	5/2
بتونیت	8/1	8/1	24/9	6/13	0/0	4/3

جدول 3- خلاصه روش عصاره‌گیری دنباله‌ای (تسیر و همکاران، 1979)

مرحله	شکل شیمیایی عنصر	عصاره‌گیر	درجه حرارت (°C)	pH	زمان (ساعت)
1	تبادلی (F1)	Mg(NO ₃) ₂ , 1M	25	7	1
2	کربناته (F2)	Na OAc, 1M	25	5	5
3	متصل به اکسید آهن - منگنز (F3)	NH ₂ OH-HCl, 0.04M	96	2	6
4	متصل به ماده آلی (F4)	H ₂ O ₂ , 30%	85	2	3
5	باقی‌مانده (F5)	HNO ₃ -HCl	120	-	3

نتایج و بحث

اثر زمان بر توزیع شکل‌های سرب

دارند که گذشت زمان و تجزیه ماده آلی، می‌تواند سبب افزایش غلظت فلزهای در خاک و گیاه شود. همچنین به دلیل اینکه تجزیه ماده آلی همراه با شکستن ماکرومولکول‌های هیومیک است، می‌تواند فلزهایی را که از قبل به مواد آلی پیوند یافته‌اند به فرم پویا درآورده و در نتیجه فراهمی آنها را برای گیاهان افزایش دهد (آنستروم و همکاران، 1999). لیکن جلالی و همکاران (2008) دریافتند که بعد از گذشت 3 روز تا 4 هفته، فلزهای در بخش تبادلی کاهش و در دیگر بخش‌ها افزایش یا کاهش ثابتی دارند. حضور بیشتر سرب در بخش اکسید آهن و منگنز در مقایسه با بخش ماده آلی، به خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مانند اکسیداسیون و احیا، pH و

نتایج حاصل از تغییر روند توزیع سرب، در دو بازه‌ی زمانی نشان داد که با گذشت زمان (90 و 180 روز) بخش تبادلی (F1) و اکسیدهای آهن و منگنز (F3) به‌طور معناداری افزایش یافت. (جدول 4)، این افزایش در بخش تبادلی در ماه ششم نسبت به ماه سوم در حدود 16/5 درصد و در بخش اکسیدهای آهن و منگنز 9/5 درصد بود. اثر زمان بر بخش آلی، کاهش معناداری را نشان داد (جدول 4). نتایج همچنین نشان داد که با گذشت زمان بخش کربناتی و باقی‌مانده افزایش یافت، اما تأثیر آن از نظر آماری معنادار نبود (جدول 4). دلیل افزایش بخش تبادلی سرب با گذشت زمان ممکن است به علت کاهش بخش آلی سرب باشد. محققان عقیده

همچنین گزارش کردند که با گذشت زمان سرب کربناتی افزایش می‌یابد که با نتیجه این تحقیق هم‌خوانی دارد. رستمی و همکاران (1392) اثر زمان بر توزیع شکل‌های سرب را در 4 بازه‌ی زمانی بررسی کردند و گزارش کردند که با گذشت زمان 1، 2، 3 و 4 ماهه بخش تبدالی، کربناتی و باقی‌مانده به‌طور معناداری کاهش یافت که با یافته‌های این پژوهش هم‌خوانی نداشت. آنان همچنین گزارش کردند که با گذشت زمان سرب متصل به اکسید-های آهن و منگنز افزایش یافت که با نتیجه این تحقیق مطابقت دارد. اقلویتانا و همکاران (2017) گزارش کردند که مقدار سرب در بخش کربناتی نسبت به بخش‌های دیگر بیشتر بود.

مقدار آب که بر روی سرعت تغییر شکل سرب خاک موثرند، بستگی دارد. رژیم رطوبتی خاک با تأثیر بر روی پتانسیل اکسایش و کاهش و فعالیت‌های بیولوژیکی خاک، بر روند توزیع عناصر بالقوه سمی در فاز جامد خاک تأثیر می‌گذارد (هان و همکاران، 2000). در طی تحقیقی، جلالی و همکاران (2008) عنوان کردند که در خاک‌های آهکی پس از 3 ساعت انکوباسیون، مقادیر بیشتر سرب در بخش تبدالی و اکسید آهن و منگنز می‌باشد. آنان شکل-های شیمیایی غالب برای سرب را اکسیدهای آهن و 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. آنان

جدول 4- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان و کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف و اثر متقابل زمان و کاربرد اصلاح‌کننده‌ها بر شکل‌های مختلف سرب و مقدار کل سرب

کل	میانگین مربعات			درجه			منبع تغییرات
	باقیمانده	آلی	اکسید آهن و منگنز	کربناتی	تبدالی	آزادی	
1/47 ^{ns}	6530 ^{***}	181/98 ^{***}	2085 ^{**}	20612 ^{***}	13/65 ^{***}	12	اصلاح‌کننده
4/66 ^{ns}	554/6 ^{ns}	3202 ^{***}	41769 ^{***}	1157 ^{ns}	37/63 ^{***}	1	زمان
6/41 ^{ns}	2200 ^{***}	41/16 ^{**}	2453 ^{***}	4402 ^{**}	1/81 ^{**}	12	اصلاح‌کننده × زمان
192/87	400/73	12/14	505	14/89	0/463	50	خطا
0/925	7/85	4/45	4/41	5/09	7/47		ضریب تغییرات

*** و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال 0/1 و 1 درصد

جدول 5- اثر زمان بر توزیع بخش‌های مختلف سرب

زمان (روز)	تبدالی (F1) (mg kg ⁻¹)	کربناتی (F2) (mg kg ⁻¹)	اکسیدهای آهن و منگنز (F3) (mg kg ⁻¹)	آلی (F4) (mg kg ⁻¹)	باقیمانده (F5) (mg kg ⁻¹)
90	8/4 ^b	753/4 ^a	485/7 ^b	84/64 ^a	252/1 ^a
180	9/8 ^a	761/1 ^a	532/0 ^a	71/72 ^b	257/4 ^a

اعداد با حروف لاتین مشترک در هر ستون دارای تفاوت معنادار ($p < 0.05$) نمی‌باشند.

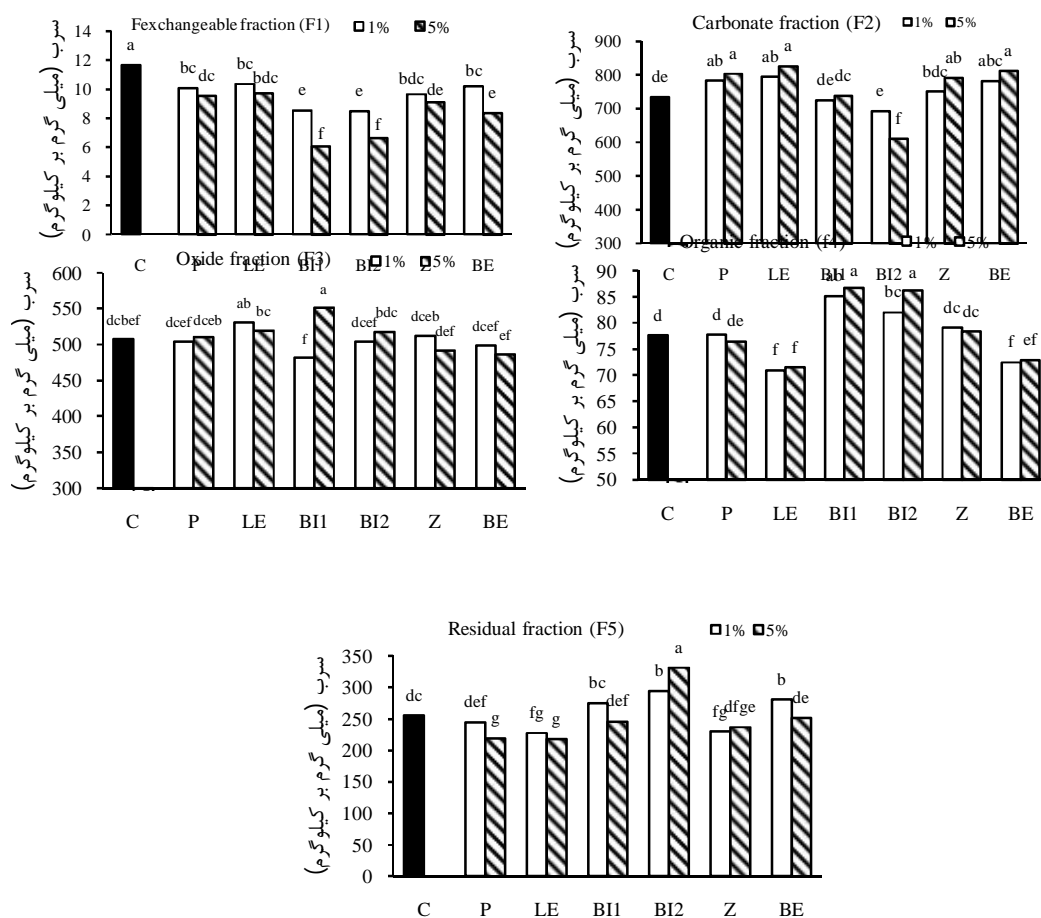
اثر اصلاح‌کننده‌ها بر توزیع شکل‌های سرب

ممکن است، اصلاح‌کننده‌های آلی با تبدیل بخش تبدالی (F1) به بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) سبب کاهش بخش تبدالی سرب شده باشند. اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بتونیت) نیز ممکن است با افزایش بخش کربناتی (F2) سبب کاهش بخش تبدالی (F1) سرب شوند. بیشترین بخش کربناتی (F2) سرب در سطح 5 درصد تیمارهای پومیس، لیکا و بتونیت مشاهده شد که به ترتیب 9/4، 12/5 و 10/8 درصد نسبت به شاهد بیشتر بودند. پومیس، لیکا، زئولیت و بتونیت ممکن است به علت قلیایت بالا و کلسیم کربنات معادل بالا

اثر اصلاح‌کننده‌ها بر توزیع شکل‌های سرب در شکل 1 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که کاربرد اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی بخش تبدالی (F1) سرب را به‌طور معناداری نسبت به شاهد کاهش دادند. بیشترین کاهش غلظت سرب در بخش تبدالی (F1) مربوط به تیمارهای بیوچار 640 و 420 در سطح 5 درصد مشاهده گردید که به ترتیب نشانگر 47/8 و 42/7 درصد کاهش نسبت به شاهد بودند. اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوچار 640 و 420) سبب کاهش بخش تبدالی سرب و افزایش بخش اکسیدی (F3) و بخش آلی (F4) سرب شدند (شکل 1).

کمپلکس با گروه‌های عاملی مختلف سطح اصلاح‌کننده‌ها، جذب اختصاصی و غیر اختصاصی و رسوب انجام شود (لیانگ و همکاران، 2017). منگ و همکاران (2018) در تحقیقی با بررسی تأثیر بیوجار را بر توزیع فلزهای سنگین به این نتیجه رسیدند که افزایش بیوجار باعث کاهش بخش تبدلی فلزهای در خاک‌ها گردید در حالی که فلزهای متصل به بخش کربناتی افزایش یافت. آنان دریافته‌اند که افزایش در pH خاک و کاهش فلزهای استخراج شده با CaCl_2 نشانگر این است که اصلاح‌کننده‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم گونه‌های قابل دسترس فلزهای را به گونه‌های پایدارتر تبدیل کنند.

سبب کاهش بخش تبدلی (F_1) سرب شوند (جدول 2). فاکتورهای اصلی که بر توزیع گونه‌های فلزهای سنگین در خاک اثر می‌گذارند شامل خصوصیات ذاتی فلزهای، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک (pH، کربن آلی خاک، CEC، مقدار انواع اکسیدهای خاک از جمله اکسیدهای آهن و منگنز و ..) و فاکتورهای محیطی (دما، رطوبت، فلزهای سنگین خارجی و ..) (لیانگ و همکاران، 2017). اصلاح‌کننده‌ها می‌توانند خصوصیات خاک همانند pH و CEC را افزایش دهند و بنابراین می‌توانند به‌طور غیر مستقیم بر تثبیت فلزهای موثر باشند (بن و همکاران، 2016). بنابراین تثبیت فلزهای سنگین می‌تواند توسط برهمکنش فلزهای با اصلاح‌کننده‌ها همانند تبادل یونی،



شکل 1- کاربرد اصلاح‌کننده‌های مختلف بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک. تیمارها: شاهد (C)، پومیس (P)، لیکا (LE)، بنتونیت (BE)، زئولیت (Z)، بیوجار 640°C (BI1) و بیوجار 420°C (BI2).

اثر برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان نشان داد که بیوجار 640°C و سطح 5 درصد بنتونیت سبب کاهش معنادار بخش تبدلی سرب نسبت به تیمار شاهد شد هرچند همین کاهش نیز با گذشت زمان از 90 به 180 روز معنادار نبود

اثر برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان بر توزیع شکل‌های سرب

اثر برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان بر توزیع شکل‌های سرب در جدول 5 نشان داده شده است. مقایسه

جلوگیری و زیست‌فراهمی فلزهای سنگین را کاهش داد. آنان دلیل این مسئله را افزایش pH در اثر کاربرد بیوپچار گزارش کردند. همچنین آنان عنوان کردند که عامل اساسی در زیست‌فراهمی فلزهای سنگین در خاک به دنبال کاربرد مواد آلی، تغییر شکل میکروبی مواد آلی با گذشت زمان است (زو و همکاران، 2017). در مطالعه اثرهای طولانی‌مدت کاربرد کودهای آلی بر فراهمی فلزهای سنگین در خاک‌های کشاورزی نشان داده شده که 15 سال بعد از کاربرد کودهای آلی فراهمی فلزهای سنگین به این ترتیب بود (گوپتا و همکاران، 1989):

$Cd > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb$

نتیجه‌گیری کلی

نتایج این مطالعه نشان داد که در میان اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپچار 640 و 420) و معدنی (لیکا، پومیس، بنتونیت و زئولیت)، بیوپچار 640 بیشترین تأثیر را در کاهش بخش تبادل سرب با گذشت زمان از 90 به 180 روز داشت. بیوپچار 640 با تبدیل بخش تبادل به بخش کربناتی، بخش اکسیدی و باقی‌مانده سرب باعث کاهش تبادل سرب با گذشت زمان شد. سرب بعد از گذراندن زمان انکوباسیون، بیشترین افزایش را در بخش اکسید آهن-منگنز داشت و از بخش تبادل و کربناتی کاسته شد که از نظر زیست محیطی نگران‌کننده نیست. لذا می‌توان نتیجه گرفت با گذشت زمان پویایی سرب کاهش می‌یابد. اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی برای تثبیت سرب در خاک مؤثر بودند. اما ظرفیت تثبیت اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپچار 640 و 420) نسبت به اصلاح‌کننده‌های معدنی (پومیس، لیکا، زئولیت و بنتونیت) بیشتر بود. اصلاح‌کننده‌های آلی بدلیل ظرفیت تبادل کاتیونی و کربن آلی بالایی که نسبت به اصلاح‌کننده‌های معدنی دارند، در تثبیت فلزات مؤثرتر بودند.

(جدول 5). نتایج همچنین نشان داد در خاک‌های تیمار شده با بیوپچار 420، پومیس، لیکا، زئولیت و سطح 1 درصد بنتونیت بخش تبادل سرب با گذشت زمان افزایش یافت (جدول 5). نتایج همچنین نشان داد اصلاح‌کننده‌های آلی (بیوپچار 640 و 420) سبب افزایش معنادار سرب در بخش کربناتی با گذشت زمان شدند (جدول 5). منگ و همکاران (2018)، علت افزایش بخش کربناتی با گذشت زمان توسط بیوپچار را افزایش pH در طول دوره انکوباسیون (150 روز) دانسته‌اند. آنان بیان کردند که افزایش pH در خاک‌های تیمار شده با بیوپچار با اثری که بر گروه‌های عاملی سطح، کربنات‌های محلول و کاتیون‌های بازی همانند (Na و K, Mg, Ca) در بیوپچار تازه می‌گذارد می‌تواند سبب تثبیت سرب شود. نتایج رستمی و همکاران (1392) نشان داد با گذشت زمان و افزایش کود، بخش تبدلی و کربناتی سرب به‌طور معناداری کاهش یافت در حالی که بخش کربناتی، در هر دوره زمانی (۳،۲،۱ و 4 ماهه) با افزایش سطح کود افزایش یافت. محققان عنوان کردند که فلزهای سنگین متصل به بخش کربناتی شدیداً به تغییرات pH حساس هستند و تغییرات pH ناشی از افزودن بیوپچار بر بخش کربناتی مؤثر است. هیسو (2006) در مطالعه‌ای بر روی سه نوع خاک، با افزودن مواد آلی جامد و 12 ماه انکوباسیون مشاهده کرد که میزان روی کربناتی کاهش یافت که کم‌ترین غلظت روی کربناتی در خاک‌هایی با مقدار کربنات کلسیم کم مشاهده شد.

مطابق جدول 5 در خاک‌های تیمار شده با اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی افزایش بخش‌های اکسیدی و باقی‌مانده و کاهش بخش آلی سرب با گذشت زمان مشاهده گردید. نتایج کوی و همکاران (2016) نشان داد با گذشت زمان و افزایش بیوپچار، بخش تبادل سرب کاهش یافت در حالی که بخش کربناتی، آلی و باقی‌مانده در هر دوره زمانی (۲،۱ و 3 ساله) با افزایش سطح بیوپچار افزایش یافت. آنان تغییر در شکل‌های مختلف سرب را وجود گروه‌های عاملی و ساختار کمپلکسی بیوپچار که سبب بهبود ساختمان خاک و افزایش pH و کربن آلی خاک می‌شود دانستند. هیسو (2006) در مطالعه خود با افزودن کودهای آلی جامد به خاک مشاهده کرد که بیشترین مقدار روی پس از بخش باقی‌مانده، در بخش آهن و منگنز وجود دارد و با افزایش زمان، مقدار روی در این بخش افزایش می‌یابد. محققان نشان دادند که کاربرد بیوپچار، در مدت زمان کوتاه، از اسیدی شدن خاک

جدول 6- اثر برهمکنش اصلاح‌کننده‌ها و زمان بر توزیع بخش‌های مختلف سرب

باقی مانده		آلی		اکسید آهن و منگنز		کربناتی		تبادلی		اصلاح‌کننده‌ها
180	90	180	90	180	90	180	90	180	90	
276/0 ^{bc}	235/3 ^{f-g}	72/53 ^{hi}	82/60 ^{def}	528/6 ^{c-f}	486/0 ^{ghi}	756/56 ^{e-f}	710/17 ^{ghi}	12/49 ^a	10/77 ^{bcd}	شاهد
248/6 ^{f-g}	240/6 ^{f-g}	70/73 ⁱ	84/80 ^{cde}	524/0 ^{c-f}	485/0 ^{ghi}	765/14 ^{e-f}	801/54 ^{c-e}	11/06 ^{bc}	9/05 ^{i-K}	پومیس 1٪
207/3 ^{ij}	231/3 ^{f-g}	68/26 ^{ij}	84/66 ^{cde}	518/0 ^{c-f}	502/0 ^{f-h}	798/18 ^{c-e}	807/38 ^{b-c}	10/74 ^{bcd}	8/28 ^{k-l}	پومیس 5٪
230/0 ^{f-g}	225/0 ^{g-i}	64/13 ^{kj}	77/73 ^{fgh}	554/6 ^{ab}	508/0 ^{f-h}	788/90 ^{c-e}	800/80 ^{c-e}	11/33 ^b	9/36 ^{f-i}	لیکا 1٪
192/0 ^j	244/0 ^{f-g}	62/46 ^k	80/53 ^{ef}	558/6 ^{ab}	480/0 ^{hij}	820/77 ^{ab}	830/17 ^a	10/61 ^{bcd}	8/86 ^{i-k}	لیکا 5٪
271/3 ^{bcd}	279/3 ^b	78/93 ^{fg}	91/33 ^{ab}	536/6 ^{b-c}	426/0 ^k	747/52 ^{e-f}	702/21 ^{hij}	8/52 ^{i-k}	8/58 ^{i-k}	بیوچار 640 1٪
257/0 ^{f-g}	234/6 ^{f-g}	79/80 ^{ef}	93/60 ^a	556/0 ^{ab}	546/0 ^{abc}	750/45 ^{e-f}	726/24 ^{f-i}	5/62 ^o	6/50 ^o	بیوچار 640 5٪
259/3 ^{d-f}	328/6 ^a	73/86 ^{ghi}	90/13 ^{abc}	508/6 ^{f-h}	500/0 ^{f-h}	742/26 ^{e-f}	644/64 ^j	9/68 ^{d-f}	7/33 ^{mn}	بیوچار 420 1٪
328/6 ^a	335/3 ^a	78/46 ^{fg}	94/06 ^a	539/3 ^{bcd}	495/3 ^{f-h}	666/67 ^{ij}	554/88 ^k	7/68 ^{lm}	5/62 ^o	بیوچار 420 5٪
240/0 ^{f-g}	220/6 ^{hij}	71/13 ⁱ	87/00 ^{bcd}	578/6 ^a	444/3 ^{kj}	740/09 ^{e-f}	762/05 ^{e-f}	10/42 ^{d-f}	8/85 ^{i-k}	زئولیت 1٪
252/6 ^{f-g}	222/0 ^{hij}	70/13 ⁱ	86/60 ^{cd}	518/0 ^{c-f}	465/3 ^{ij}	780/42 ^{e-f}	801/94 ^{c-e}	10/17 ^{d-f}	8/08 ^{klm}	زئولیت 5٪
317/3 ^a	244/6 ^{f-g}	70/93 ⁱ	73/86 ^{ghi}	496/0 ^{f-h}	500/6 ^{f-h}	752/85 ^{e-f}	810/77 ^{b-c}	10/90 ^{bc}	9/49 ^{f-i}	بتنویت 1٪
266/6 ^{c-d}	236/0 ^{f-g}	72/33 ^{hi}	73/40 ^{ghi}	498/6 ^{f-h}	474/6 ^{hij}	784/56 ^{e-f}	841/41 ^a	8/18 ^{klm}	8/58 ^{i-k}	بتنویت 5٪

اعداد با حروف لاتین مشترک در هر دو ستون دارای تفاوت معنادار ($p < 0.05$) نمی‌باشند

فهرست منابع:

1. احمدزاده سروستانی، س. و چرم، م. 1395. اثر لجن فاضلاب، باکتری تیوباسیلوس تیواکسیدانس و زمان بر شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک آهکی. نشریه پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب، 4 (30): 475-486.
2. رستمی، ق، غلامعلی‌زاده، ا. و لکزیان، ا. 1392. اثر زمان بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک آلوده. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، 27 (5): 1057-1066.
3. شاهمردادی، س، افیونی، م، حاج‌عباسی، م. و خوشگفتارمنش، ا. 1395. تأثیر ژئولیت و بتونیت بر دسترسی زیستی روی، کادمیوم و سرب در یک خاک آلوده تحت کشت آفتابگردان. نشریه علوم آب و خاک (علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی)، 2: 165-173.
4. صفرزاده شیرازی، ص، کرمی، ش. و زارع، ل. 1397. اثر یک ماده آلی و زمان خواباندن بر شکل‌های شیمیایی سرب در یک خاک آهکی. نشریه پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب، 32 (1): 73-85.
5. Ahnstrom Z.S., and Parker D.R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*. 63:1650-1658.
6. Basta, N.T., Gradwohl, R., Senethen, K.L., and Schroder, J.L. 2001. Immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*. 30: 1222-1230.
7. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: *Methods of Soil Analysis*. Part II. Black, C. A. (Ed). American Society of Agronomy, Madison, WI, USA.
8. Chen, M., and Ma, L. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*. 65:499-510.
9. Chi, C.M and Wang, Z.C. 2010. Characterizing salt-affected soils of Songnen plain using saturated paste and 1:5 soil-to-water extraction methods, *Arid Land Research and Management*. 24(1): 1-11.
10. Cui, L., Pan, G., Li, L., Bian, R., Liu, X., Yan, J., Quan, G., Ding, C., Chen, T., Liu, Y., Yin, C., Wei, C., Yang, Y., and Hussain, Q. 2016. Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: A five-year field experiment. *Ecological Engineering*. 93:1-8.
11. Day, P.R. 1955. Particle fractionation and particle-size analysis. In: Black, C.A. (Ed), *Method of soil analysis*. Part I. Agronomy 9, Soil Science Society. America. Madison, WI.Pp. 545-567.
12. 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. *Soil Science*. 147:28-43.
13. Hamidpour, M.M., Afyuni, M., Kalbasi, A.H., Khoshgoftarmanes, V., and Inglezakis, J. 2010. Mobility and plant availability of Cd (II) and Pb (II) adsorbed on zeolite and bentonite. *Applied Clay Science*. 48:342-348.
14. 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 Science*. 165:260-268.
15. Heseu, Z. 2006. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*. 63(5):762-771.
16. Igalavithana, A.S., Lee, S.E., Lee, Y.H., Tsang, D.C.W., Rinklebe, J., Kwon, E.E., and Ok, Y.S. 2017. Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils. *Chemosphere*. 174:593-603.
17. 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.

18. Jazayeri, S.H., Hayati Ashtiani, M., Ashrafizadeh S.N., Ghannadi Maragheh M., Nozad Golikand A. 2010. Heavy Metal Removal from Synthetics Wastes by Natural and Acid-Activated Bentonites. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 51:18-27.
19. Judy, Z., and Movahedi Naeini, S.A.R. 2007. Effects of leca, zeolite and compost on soil moisture and evaporation. *Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources*. 14 (2).
20. Khurana, M.P.S., and Kansal, B.D. 2014. Effect of farm yard manure on chemical fractionation of cadmium and its bio-availability to maize crop grown on sewage irrigated coarse textured soil. *Journal of Environmental Biology*. 35: 431-437.
21. Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., and Luo, Y. 2017. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated. *Chemosphere* 181:281-288.
22. Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons Inc., USA.
23. 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.
24. Lu, K., Yang, X., Shen, J., Robinson, B., Huang, H., Liu, D., Bolan, N., Pei, J., and Wang, H. 2014. Effect of bamboo and rice straw biochars on the bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn to *Sedum plumbizincicola*. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 191:124-132.
25. Malakootian, M., Nouri, J., and Hossaini, H. 2009. Removal of heavy metals from paint industry's wastewater using Leca as an available adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 6 (2):183-190.
26. Meng, J., Tao, M., Wang, L., Liu, X., and Xu, J. 2018. Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure. *Science of the Total Environment*. 633:300-307.
27. Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. In A. L. Page (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
28. 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.
29. 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. *Science of the Total Environment*. 326(1-3):239-47.
30. Puga, A, P., Melo, L.C., Abreu, C.A., Coscione, A.R., and Paz-Ferreiro, J. 2016. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil & Tillage Research*. 164:25-33.
31. Puschenreiter, M.O., Horak, W., Friesl, W., and Hartl, M. 2005. Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain: A review. *Journal of Plant, Soil and Environment*. 51: 1-11.
32. Sposito, G., Lung, L.J., and Chang 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 Science Society of America Journal* 46: 260-264.
33. Sun, Y., Li, Y., Xu, Y., Liang, X., and Wang, L. 2015. In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite. *Applied Clay Science*. 105-106, 200-206.
34. Sun, Y., Sun, G., Xu, Y., Liu, W., Liang, X., and Wang, L. 2016. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium contaminated soils. *Journal of Environmental Management*. 166: 204-210.

35. Soil Survey Staff. 2014. Keys to Soil Taxonomy, 12th edition. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
36. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemical*. 51 (7): 844–850.
37. Walkley, A., and Black, I.A. 1934. An examination degtjarf method for determination for role organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37:29–38.
38. Wen, J., Yi, Y., and Zeng, G. 2016. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of Environmental Management*. 178:63-69.
39. Yin, D., Wang, X., Chen, C., Peng, B., Tan, C., and Li, H. 2016. Varying effect of biochar on Cd, Pb and as mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere*. 152:196-206.
40. Zhu, X., Chen, B., Zhu, L., and Xing, B. 2017. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review. *Environmental Pollution*. 227:98-115.

Effects of Organic and Inorganic Amendments and Incubation Time on Fractionation of Lead in a Contaminated Calcareous Soil

S. Sefidgar Shahkolaie, M. Baranimotlagh¹, F. Khormali, and E. Dordipour

PhD Graduate, Dept. of Soil Sciences, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources; E-mail: S.sefidgar16@gmail.com

Associate Professor., Dept. of Soil Sciences, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources; E-mail: mbarani@gau.ac.ir

Professor, Dept. of Soil Sciences, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources; E-mail: khormali@yahoo.com

Associate Professor, Dept. of Soil Sciences, Faculty of Water and Soil Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources; E-mail: e.dordipour@yahoo.com

Received: December, 2018 and Accepted: July, 2019

Abstract

Soil pollution with heavy metals has become a global concern because of its damaging effects on the environment, including threats to human health, toxicity in plants, and long-term effects on soil fertility. This study was conducted to investigate the effect of organic amendments (biochar 640°C, and biochar 420°C) and inorganic amendments (Pumice, Leca, Zeolite and Bentonite) and incubation time on the chemical forms of Pb in a contaminated calcareous soil. Treatments consisted of two incubation times (90 and 180 days) and three amendment levels (0, 1, and 5 wt%). The experiment was conducted in a factorial arrangement with completely randomized design, with three replications. At the end of the incubation times, the chemical fractions of Pb were determined by Tessier sequential extraction method. The experimental results indicated that application of amendments effectively decreased the Pb concentrations in the exchangeable fraction (F1) of contaminated soils. The 5% biochar 640 showed the highest decrease in the F1 fraction of Pb. The results showed that Pb concentration increased the exchangeable (16.52%), carbonated (1.02%), oxide (9.53%), and residual (2.1%) fractions and decreased the organic fraction (15.26%) during the time. With the passing of time, treatment with Biochar 640°C and bentonite (5%) was the most effective in decreasing Pb concentration in exchangeable fraction.

Keywords: Biochar, Incubation, Remediation, Sequential Extraction

¹ Corresponding author: Department of Soil Sciences, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan