

تأثیر فسفر و آلودگی سرب و روی بر سینتیک استخراج فسفر، سرب و روی قابل جذب از یک خاک آهکی در شرایط غرقاب

سنیه مردمی^{۱*}، نصرت‌اله نجفی^۲، عادل ریحانی تبار^۲، غلامرضا دهقان^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۲۱

۱- دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۲- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

۳- استاد گروه بیوشیمی دانشکده علوم طبیعی دانشگاه تبریز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: s.mardomi@tabrizu.ac.ir

چکیده

برای بررسی تأثیر فسفر (P) و آلودگی سرب (Pb) و روی (Zn) بر سینتیک استخراج P، Pb و Zn قابل جذب از یک خاک آهکی در شرایط غرقاب، آزمایشی به صورت فاکتوریل و در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی و با چهار عامل مدت غرقاب در شش سطح (۰/۱، ۲، ۶، ۱۲، ۳۶ و ۷۲ روز)، Zn در دو سطح (۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع $(ZnSO_4 \cdot 7H_2O)$ ، P در دو سطح (۰ و ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ و Pb در دو سطح (۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک از منبع $Pb(NO_3)_2$) و با دو تکرار اجرا شد. در پایان هر یک از زمان‌های غرقاب، P، Zn و Pb قابل استخراج خاک با عصاره‌گیر سلطانیپور و شواب اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که مصرف P، Zn و Pb، به ترتیب سبب افزایش P، Zn و Pb قابل استخراج خاک گردید. در شرایط بدون کود فسفر، با افزایش مدت غرقاب شدن خاک، P قابل استخراج به طور معناداری افزایش یافت در حالی که در شرایط با کود فسفر (۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک) با افزایش مدت غرقاب شدن خاک، P قابل استخراج به طور میانگین ۲۳ درصد کاهش یافت. در هر دو شرایط با و بدون Zn و Pb، با افزایش مدت غرقاب شدن خاک و مصرف کود P، Zn و Pb قابل استخراج به طور معناداری کاهش یافت. نتایج نشان داد که در خاک‌های آلوده به Pb یا Zn، مصرف کود P و غرقاب کردن خاک می‌تواند تحرک و زیست‌فراهمی این دو فلز سنگین را کاهش داده و موجب کاهش ورود آن‌ها به آب‌ها و گیاهان گردد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، سرب، روی، زیست‌فراهمی، غرقاب، فسفر

Effects of Phosphorous and Contamination of Lead and Zinc on Extraction Kinetics of the Available P, Pb and Zn in a Calcareous Soil under Waterlogged Conditions

Saniye Mardomi^{1*}, Nosratollah Najafi², Adel Reyhanitabar² and Gholamreza Dehgan³

Received: January 20, 2018 Accepted: October 13, 2018

¹ Ph.D student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran.

² Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran.

³ Professor, Department of Biochemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Iran

*Corresponding Author E-mail: s.mardomi@tabrizu.ac.ir

Abstract

In order to evaluate the effects of phosphorus (P), contamination of lead (Pb) and zinc (Zn) and soil waterlogging on extraction kinetics of the available P, Zn and Pb in a calcareous soil, an experiment was conducted as factorial on the basis of completely randomized design with two replications under laboratory conditions with four factors consisting waterlogging duration at six levels (0.1, 2, 6, 12, 36 and 72 days), Zn at two levels (0 and 250 mg kg⁻¹ soil), P at two levels (0 and 500 mg kg⁻¹ soil) and Pb at two levels (0 and 800 mg kg⁻¹ soil). The extractable-P, Zn and Pb contents were measured at the end of each time by Soltanpour and Schwab method. The results showed that application of P, Zn and Pb increased the extractable-P, Zn and Pb, respectively. The extractable-P was significantly increased with increasing duration of waterlogging under no P fertilizer application whereas P application (500 mg kg⁻¹ soil) resulted in reducing the average extractable-P by 23%. The extractable-Zn and Pb significantly decreased with increasing duration of waterlogging and application of P fertilizer, regardless of Zn and Pb applications. The results showed that in Pb and Zn contaminated soils, application of P fertilizer and soil waterlogging could decrease mobility and bioavailability of these heavy metals, leading to restrict their entrance in waters and plants.

Key words: Bioavailability, Contamination, Lead, Phosphorous, Waterlogging, Zinc

مقدمه

به سمیت فلزهای سنگین مانند سرب (Pb) است. سرب در خاک ممکن است با عناصر غذایی برهمکنش داشته باشد و از طریق رقابت برای جذب، تغذیه معدنی گیاهان را مختل کند (برونه و دییتز ۲۰۰۸). تلاش‌های زیادی برای تعیین اثربخشی فسفات بر ناپویاسازی فلزهای سنگین مانند Pb در آب‌ها و خاک‌های آلوده انجام شده است (باستا و همکاران ۲۰۰۱) و سازوکارهای مختلفی به اثرهای اصلاح‌کنندگی فسفر (P) در ناپویاسازی Pb در خاک نسبت داده شده است که شامل رسوب Pb و فسفات، تشکیل کمپلکس سطحی و واکنش‌های تبادل یونی در سطح کانی‌های فسفات می‌باشد که انجام هر یک از واکنش‌های فوق به ویژگی

امروزه آلودگی به فلزهای سنگین و به دنبال آن تجمع این فلزها در گیاهان و حیوانات علاوه بر آسیب‌های جدی بر سلامت این جانداران، مصرف فرآورده‌های آن‌ها را برای انسان مخاطره‌آمیز کرده است. در ایران با اینکه هنوز آلودگی خاک در حد کشورهای پیشرفته نیست اما توسعه سریع صنعت و کشاورزی و استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی عامل‌های اصلی آلودگی بوم‌نظام اطراف بزرگراه‌ها، محیط‌های شهری و زمین‌های کشاورزی محسوب می‌شوند (سامانی‌مجد و همکاران ۲۰۰۶). مدیریت تغذیه گیاه از طریق کاربرد کودها یک راهکار مناسب برای محدود کردن ورود فلزهای سنگین در زنجیره غذایی و افزایش تحمل گیاه

همچنین، اثرهای متقابل Zn، P و Pb بر Zn، P و Pb قابل استخراج خاک می‌تواند تحت تأثیر شرایط آزمایش قرار گیرد. با توجه به مطالب پیش گفته شده، این پژوهش برای بررسی تأثیر آلودگی Zn و Pb و غرقاب و مصرف کود P بر سینتیک استخراج Zn، P و Pb قابل-جذب از یک خاک آهکی انجام شد.

مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش، خاکی لازم بود که غلظت روی و فسفر قابل‌جذب گیاه در آن کمتر از سطح بحرانی باشد (فسفر به‌روش اولسن و روی قابل‌جذب به‌روش DTPA به‌ترتیب کمتر از ۱۰ و کمتر از ۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (جونز ۲۰۰۱، آلووی ۲۰۰۸)). خاک لازم برای انجام این پژوهش از عمق صفر تا ۳۰ سانتی‌متر مزرعه‌ای واقع در اطراف روستای اسپیران در شمال غرب تبریز با طول جغرافیایی (۵۳° ۱۹' ۶۶" شرقی) و عرض جغرافیایی (۵۷° ۱۵' ۲۸" شمالی) تهیه و پس از هواخشک نمودن و عبور دادن از الک دو میلی‌متری، برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن شامل P قابل‌جذب به روش اولسن (جونز ۲۰۰۱)، Zn، Fe، Mn و Cu قابل‌جذب با عصاره‌گیر DTPA (لیندزی و نورول ۱۹۷۸)، K قابل‌جذب به روش استات آمونیوم یک نرمال (جونز ۲۰۰۱)، بافت خاک به روش هیدرومتری (گی و بادر ۱۹۸۶)، کربن آلی به روش اکسایش تر (نلسون و سامرز ۱۹۹۶)، pH خاک در تعلیق ۱:۱ خاک به آب (مکلین ۱۹۸۲)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در محلول ۱:۱ آب به خاک (جونز ۲۰۰۱)، کربنات‌کلسیم معادل خاک به روش خنثی‌سازی با اسید و تیترکردن با سود (ریچاردز ۱۹۶۹) تعیین شدند. سپس آزمایشی به-صورت فاکتوریل در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با دو تکرار و با چهار فاکتور مدت غرقاب در شش سطح (۰/۱، ۰/۲، ۰/۶، ۰/۱۲، ۰/۳۶ و ۰/۷۲ روز)، Zn در دو سطح (۰ و ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک از منبع سولفات

های خاک و منبع P مورد استفاده بستگی دارد (وانگ و همکاران ۲۰۰۹).

روی (Zn) یک عنصر کم‌مصرف ضروری برای رشد طبیعی و تولید مناسب گیاهان زراعی است اما به‌عنوان یک فلز سنگین در غلظت‌های زیاد برای گیاه سمی است. جذب این عنصر به‌وسیله گیاه در خاک‌های آلی و غرقاب و بر اثر تثبیت و تنش کمبود اکسیژن مختل می‌شود (سوبرانیام و همکاران ۱۹۹۱). مقادیر بالای Zn در اطراف معادن و اغلب همراه با Pb مشاهده می‌گردد (آلووی ۲۰۱۳). غلظت Pb در خاک مزرعه مجاور کارخانه تولید کنستانتیره روی در زنجان ۱۱۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک، در اراضی مجاور معدن سرب و روی باما در اصفهان تا ۲۶۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک و در خاک‌های شالیزاری در استان گیلان تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک گزارش شده‌است (عباسپور و همکاران ۱۳۸۴). روی در خاک می‌تواند از طریق سازوکارهای مختلف مانند هم‌رسوبی با پیرومورفایت، سبب ناپویاسازی Pb در خاک شود (چن ۲۰۰۷). تغییرات Zn، P و Pb قابل‌استخراج خاک تحت تأثیر عامل‌های مختلفی از جمله دما، رطوبت خاک (غرقاب)، زمان واکنش، pH، میزان آهک، مواد آلی، میزان و نوع رس، میزان Zn، P و Pb قابل‌جذب و افزوده شده به خاک قرار می‌گیرد (ساتیا و همکاران ۲۰۰۹). غرقاب شدن خاک که برای کشت گیاهانی مانند برنج ضروری است، از طریق کاهش عرضه اکسیژن و ایجاد شرایط کاهشی می‌تواند شرایط فیزیکی-شیمیایی و قابلیت جذب عناصر در خاک را تغییر دهد (کیرک و همکاران ۱۹۸۹). همچنین، رطوبت خاک می‌تواند از طریق تأثیر بر فعالیت‌های آنزیمی مانند آنزیم فسفاتاز، قابل‌استخراج را تغییر دهد (ساردانس و پنولاس ۲۰۰۴). در مورد شیمی Zn، P و Pb و برهمکنش آن‌ها در خاک‌های آهکی اطلاعات کمی وجود دارد. اطلاع از سرنوشت کود P و Zn مصرف شده در خاک می‌تواند در افزایش بازیابی کود و بهبود تغذیه گیاه مؤثر باشد.

سلسیوس نگهداری شدند و کنترل مقدار رطوبت آن‌ها، از طریق توزین روزانه ظرف‌ها و افزودن آب مقطر انجام گردید. پس از ۱/۰، ۲، ۶، ۱۲، ۳۶ و ۷۲ روز، عصاره‌گیری با روش سلطانیور و شواب (۱۹۷۷) انجام شد. برای اینکه محلول عصاره‌گیر در هنگام عصاره‌گیری رقیق نشود، غلظت عصاره‌گیر دو برابر شده و در هنگام عصاره‌گیری، ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره‌گیر بر روی هر نمونه غرقاب ریخته شد. غلظت P معدنی موجود در داخل عصاره‌ها به روش اسید آسکوربیک یا روش آبی مولیدوفسفریک با دستگاه اسپکتروفتومتر (Spectronic-100, Shimadzu, Japan) و در طول موج ۷۳۰ نانومتر (کوو ۱۹۹۶)، Zn و Pb معدنی با دستگاه جذب اتمی (AA-6300, Shimadzu, Japan) و به ترتیب در طول موج-های ۲۳۲/۹ و ۲۸۳/۳ نانومتر اندازه‌گیری شدند. تحلیل آماری داده‌ها شامل تجزیه واریانس و مقایسه میانگین-ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال پنج درصد با استفاده از نرم‌افزار MSTATC انجام و شکل‌ها با نرم‌افزار Excel رسم شد. پیش از انجام تجزیه واریانس داده‌ها، آزمون نرمال بودن توزیع داده‌ها انجام و در صورت نرمال نبودن با انجام تبدیل مناسب، توزیع داده‌ها نرمال شد.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خاک مذکور دارای بافت لوم رسی‌شنی و آهکی و بدون مشکل شوری یا قلیائیت بود. همچنین مقدار P و Zn قابل جذب آن کمتر از سطح بحرانی مورد نیاز برای بسیاری از گیاهان زراعی بود (P و Zn قابل جذب به ترتیب کمتر از ۱۰ و کمتر از ۰/۷ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک). مقدار سرب خاک نیز ناچیز بود (هازلتون و مورفی ۲۰۰۷).

روی ($(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$)، P در دو سطح (۰ و ۵۰۰ میلی-گرم P بر کیلوگرم خاک خشک از منبع سوپرفسفات تریپل $((\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}))$ و Pb در دو سطح (۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک خشک از منبع نیترات سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$) که تمام این مواد تولید شرکت Merck آلمان بودند، در سال ۱۳۹۴ در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. اگر مقدار کود Zn و P مصرف شده در این پژوهش در سطح یک هکتار خاک مزرعه به عمق ۲۰ سانتی‌متر و جرم مخصوص ظاهری ۱/۰ گرم در سانتی‌متر مکعب محاسبه شود، معادل ۵۰۰ و ۱۰۰۰ کیلوگرم Zn و P خواهد بود. شاید این مقدار کود بیشتر از مقدار مصرف رایج آن در کشاورزی باشد ولی این مقدار به این دلیل انتخاب شد که بتوان اثر سطوح بالای Zn و P را بر Pb قابل استخراج خاک با دقت خوب بررسی کرد. اگر Zn و P به مقدار کم استفاده می‌شدند، ممکن بود تأثیر آن‌ها بر قابلیت استخراج Pb معنادار نشود. همچنین، این سطوح P، Zn و Pb در مطالعات دیگری هم استفاده شده بود که از جمله آن‌ها می‌توان به گزارش‌های کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱)، پراساد (۲۰۰۸)، اوستان و توفیقی (۲۰۰۵)، بلادی و همکاران (۲۰۱۰) و آلوی (۲۰۱۳) اشاره کرد. در خاک‌های کشاورزی، بیشترین غلظت مجاز Pb کل ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و Zn کل ۱۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا ۲۰۰۵). بنابراین، سطوح مصرفی Zn و Pb در این پژوهش غلظت این فلزها را در خاک به بیش از سطح مجاز افزایش داده و خاک مورد مطالعه به Zn و Pb آلوده شده بود. مقدار ۱۰ گرم خاک خشک یکنواخت با ترازوی ۰/۰۱± گرم توزین و پس از اعمال تیمارها در داخل ظرف‌های پلی-اتیلنی ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر غرقاب شد. درب ظرف‌ها بسته شد و برای تبادل هوا سوراخ کوچکی در آن ایجاد شد (نجفی و توفیقی ۲۰۱۰). نمونه‌ها در شرایط آزمایشگاه 20 ± 2 درجه

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاک مورد استفاده در آزمایش.

گروه بافت	شن	سیلت	رس	کربن آلی (%)	CCE	SP	N	pH (۱:۱)	EC (۱:۱) (dS m ⁻¹)
لوم رسی شنی	۴۷	۲۳	۳۰	۰/۵۸	۱۵/۲۵	۴۴/۴	۰/۰۲	۸	۰/۴۷

CCE: کربنات کلسیم معادل

ادامه جدول ۱

Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Fe	Mg	Ca	Na	K	P
قابل جذب (mg kg ⁻¹)										
ناچیز	۰/۰۴	۲/۲	۰/۵۲	۷/۰۱	۲/۹۸	۷۹۷/۸	۷۲۳۴/۷	۳۲۵/۷	۵۵۶/۴	۸/۷

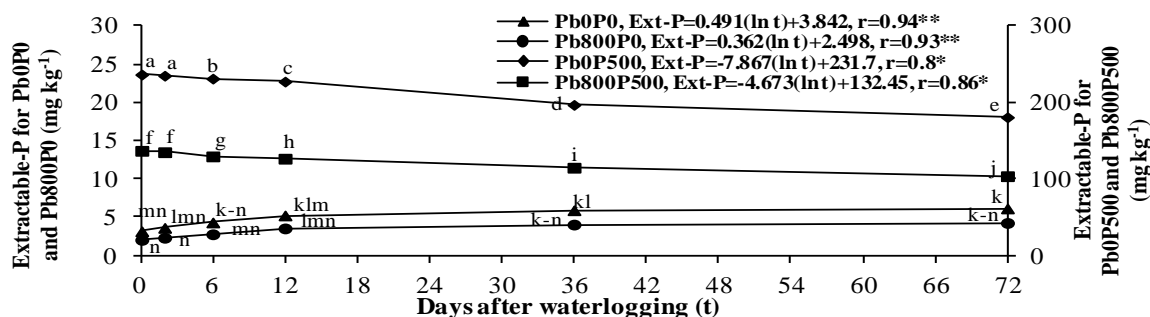
فسفر قابل استخراج

نتایج نشان داد که بیشترین میزان P قابل-استخراج از تیمارهایی به دست آمد که P به میزان ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک مصرف شده بود. با افزایش مدت غرقاب شدن خاک P قابل استخراج در شرایط بدون مصرف P افزایش و در شرایط با مصرف کود P کاهش یافت (شکل‌های ۱ تا ۴). افزایش P قابل استخراج در شرایط بدون مصرف P قابل ملاحظه بود (بیش از ۹۰ درصد) (شکل‌های ۱ و ۲). نجفی و توفیقی (۲۰۱۰) گزارش دادند که پس از غرقاب شدن خاک‌های اسیدی و قلیایی مورد مطالعه، غلظت P قابل جذب آن‌ها به طور میانگین ۲/۳ برابر افزایش یافت. به نظر آنان کاهش pH خاک‌های آهکی پس از غرقاب شدن سبب افزایش حل‌پذیری ترکیب‌های فسفر می‌شود. همچنین، این افزایش P قابل جذب خاک پس از غرقاب به کاهش فسفات فریک به شکل فسفات فرو محلول‌تر و آبکافت ترکیب‌های فسفات نسبت داده شده است. به علاوه، حل شدن پوشش هیدروکسید آهن بر اثر ایجاد شرایط کاهش در خاک و آزاد شدن P محبوس شده در زیر این پوشش‌ها باعث افزایش P قابل جذب گیاه در خاک می‌گردد (نارته و ساهراوات ۱۹۹۹). در تیمار با کود فسفر، پس از ۷۲ روز غرقاب، غلظت P قابل استخراج به میزان ۲۳ درصد کاهش یافت (شکل‌های ۱ و ۲). به نظر

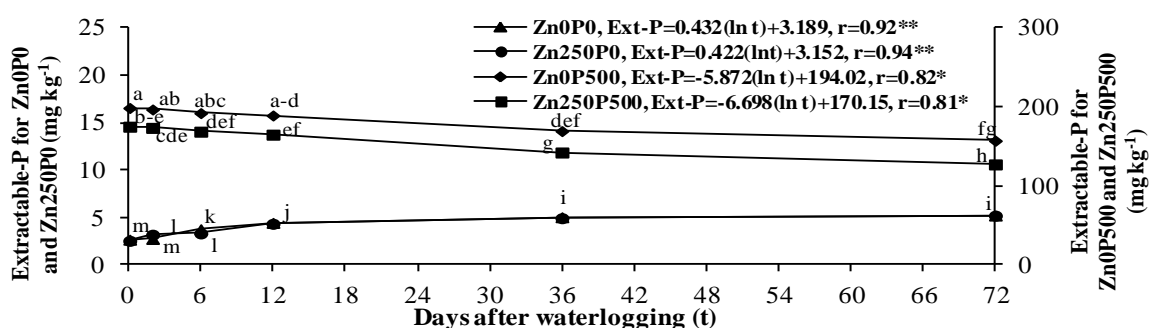
می‌رسد که علت این کاهش، رسوب مجدد و تثبیت شدن P محلول در خاک باشد (پونمپروما ۱۹۷۲، عثمان ۲۰۱۳). در هر دو حالت با و بدون کود P و در شرایط آلودگی خاک به Pb (۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم)، P قابل استخراج به طور میانگین به ترتیب ۴۳ و ۳۳ درصد نسبت به خاک غیرآلوده به Pb کمتر بود (شکل ۱). این کاهش به دلیل واکنش‌های هم‌رسوبی P و Pb در خاک به ویژه در غلظت‌های بالا می‌باشد. شکل‌های محلول‌تر مانند سرروزایت (PbCO₃) به تدریج به ترکیب‌های پایدارتر تبدیل شده و ناپویا می‌شوند. پیرومورفایت (Pb₅Cl(PO₄)₃) پایدارترین کانی است که در یک خاک حاوی Pb و P رسوب می‌کند (چن و همکاران ۲۰۰۷). اصلی‌ترین ترکیب معدنی که در این خاک‌ها رسوب می‌کند، پیرومورفایت (Pb₅Cl(PO₄)₃) است (کاباتا-پندیاس و پندیاس ۲۰۰۱). در شرایط مصرف P، P قابل استخراج با افزایش مدت غرقاب از ۲۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک در روز اول غرقاب با ۲۳ درصد کاهش به ۱۸۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز آخر غرقاب در شرایط بدون آلودگی Pb کاهش یافت (شکل ۱) و در شرایط آلودگی Pb (۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) با ۲۴ درصد کاهش از ۱۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به ۱۰۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک رسید (شکل ۱).

مصرف توأم Zn و Pb باعث کاهش P قابل استخراج خاک شد، به طوری که P قابل استخراج در شرایط بدون مصرف P، با مصرف ۲۵۰ میلی گرم Zn بر کیلوگرم خاک دارای آلودگی Pb (۸۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) نسبت به عدم مصرف Zn در خاک بدون آلودگی Pb، حدود ۵۱ درصد کمتر بود (شکل ۳) و در شرایط مصرف P، حدود ۳۰ درصد کمتر بود (شکل ۴) که ممکن است ناشی از هم‌رسوبی Zn با پیرومورفایت باشد (چن و همکاران، ۲۰۰۷). کاهش P قابل استخراج در شرایط آلودگی توأم Zn و Pb در خاک احتمالاً به علت ناپویا شدن P طی فرآیندهای جذب سطحی و رسوب (ساتیا و همکاران ۲۰۰۹) می‌باشد که با نتایج تورنر و هایگارت (۲۰۰۳) مطابقت داشت.

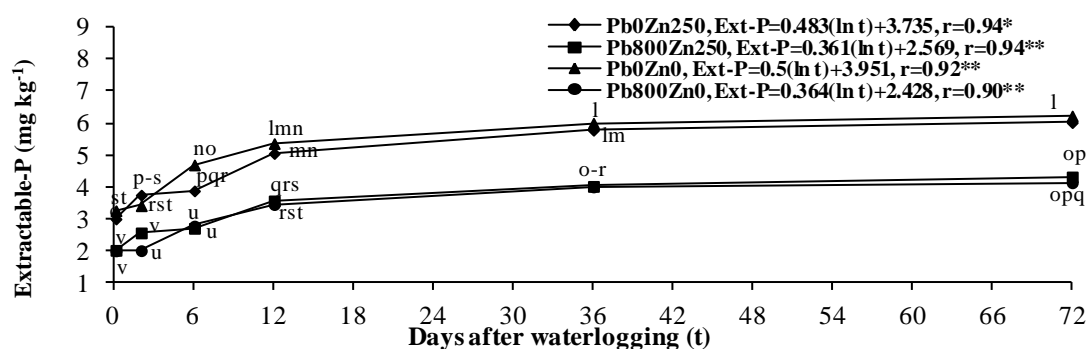
مصرف ۲۵۰ میلی گرم Zn بر کیلوگرم خاک، P قابل استخراج را شدیداً کاهش داد و این کاهش در تمام زمان‌های غرقاب در سطح احتمال ۵ درصد معنادار بود (شکل‌های ۲ تا ۴). کاهش P قابل استخراج خاک با مصرف Zn در شرایط غیرغرقاب نیز به وسیله مطلبی فرد و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شده است. در تمام زمان‌های غرقاب، تیمار ۲۵۰ میلی گرم Zn بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف P کمترین و تیمار ۵۰۰ میلی گرم P بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف Zn بیشترین P قابل استخراج را داشتند (شکل ۲). پس از غرقاب، pH، EC، Eh، تشکیل رسوب‌های عناصر، غلظت عناصر مختلف در محلول خاک و قابلیت جذب آن‌ها به طور معناداری تغییر می‌کند (پونمپروما ۱۹۷۲، نجفی و توفیقی ۲۰۰۱، نجفی و همکاران ۲۰۱۳) که در نهایت منجر به افزایش P قابل استخراج خاک در شرایط بدون مصرف P می‌شود.



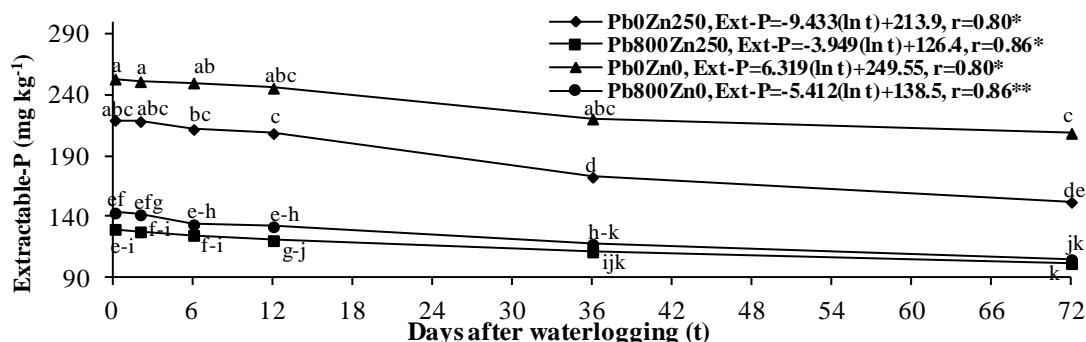
شکل ۱- تغییرات فسفر قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، سرب و فسفر.



شکل ۲- تغییرات فسفر قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و فسفر.



شکل ۳- تغییرات فسفر قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و سرب (در شرایط بدون کود فسفر).



شکل ۴- تغییرات فسفر قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و سرب (در شرایط با کود فسفر).

و بدون مصرف Zn مشاهده گردید. مصرف Zn، قابل استخراج خاک را به طور قابل ملاحظه افزایش داد (شکل‌های ۵ و ۶). کاهش Zn خاک با گذشت زمان پس از غرقاب به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (توفیقی و نجفی ۲۰۰۱، نجفی و همکاران ۲۰۱۲، مطلبی فرد و همکاران ۲۰۱۳، صالح و همکاران ۲۰۱۳). این کاهش می‌تواند ناشی از رسوب Zn به شکل ترکیب‌های مختلف نظیر کربنات، فسفات یا سولفید روی باشد (ساحا و همکاران ۱۹۹۲، وان لائر و همکاران ۲۰۱۰). در شرایط آلودگی خاک به Pb (مصرف ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک) در شرایط با و بدون افزودن Zn، قابل استخراج به طور میانگین به ترتیب ۶ و ۳۷ درصد کمتر بود (شکل ۵) که نشان می‌دهد اثر کاهشی Pb بر Zn قابل استخراج خاک در سطوح بالای Zn کمتر بود. رابطه ناهمسازی بین Zn و Pb به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (وو و ژانگ ۲۰۰۲، کبیریا و همکاران ۲۰۱۰). کاهش غلظت Zn با

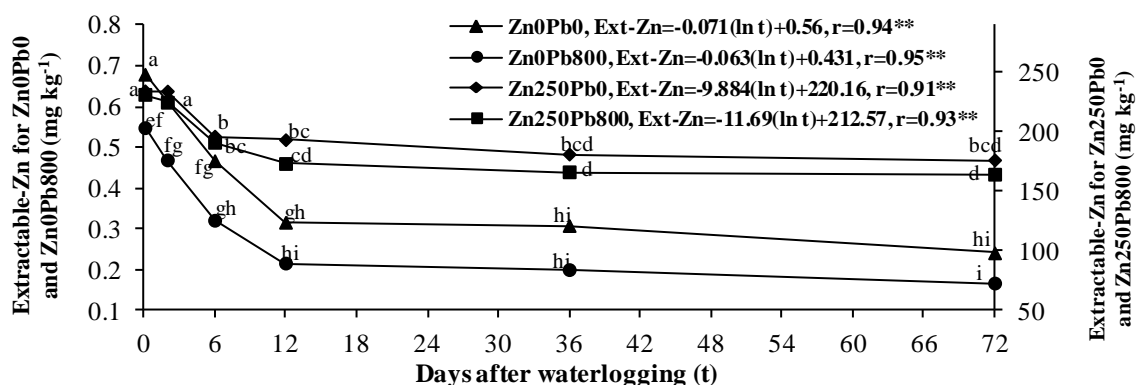
رسوب P با Zn یکی از عامل‌هایی است که باعث کاهش قابلیت استخراج هر دو عنصر می‌شود (مندال و هالدار ۱۹۸۰، تاکار و همکاران ۱۹۸۵). نتایج متفاوت و گاه متناقضی در مورد اثر مصرف Zn و P بر قابلیت استخراج یکدیگر گزارش شده است که به منبع P و Zn و کاتیون‌های همراه آن‌ها، pH و رطوبت بستگی دارد. تأثیر منفی Zn و P بر قابلیت جذب همدیگر به وسیله بارین و همکاران (۲۰۱۰) و عروجی و گلچین (۲۰۱۲) نیز گزارش شده است. در این پژوهش‌ها عامل‌هایی مانند افزایش رسوب Zn با P، افزایش جذب سطحی Zn به دلیل تغییرات بار سطحی سطوح بر اثر بار منفی P، تأثیر نوع کاتیون همراه P و pH بر برهمکنش Zn و P مؤثر دانسته شده‌اند.

روی قابل استخراج

با افزایش مدت غرقاب شدن خاک Zn قابل استخراج کاهش یافت و این کاهش در هر دو شرایط با

آلودگی Zn و غیرآلوده به Pb، پس از غرقاب، Zn قابل- استخراج از ۲۳۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک در روز اول با ۲۵ درصد کاهش به ۱۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز آخر کاهش یافت (شکل ۵) و در شرایط آلودگی Pb (۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) با ۲۹ درصد کاهش از ۲۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به ۱۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک رسید (شکل ۵).

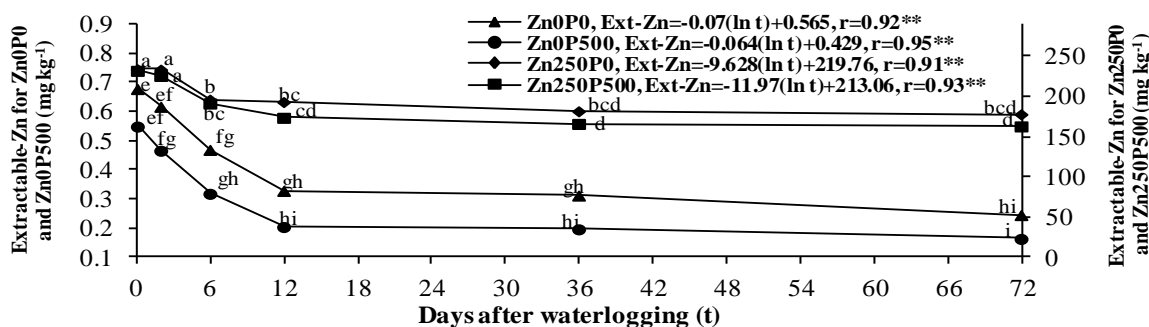
کاربرد Pb در خاک ممکن است ناشی از جذب سطحی یا رسوب با پیرومورفایت باشد (ما و همکاران ۱۹۹۴). عامل‌های بسیاری بر مقدار Zn موجود در محلول خاک و در نتیجه قابلیت استخراج آن مؤثر هستند، مانند غلظت بی‌کربنات، pH، ماده آلی، برهمکنش با سایر عناصر غذایی و فلزهای سنگین و پتانسیل ریداکس (هاولین و همکاران ۲۰۰۷، آلوی ۲۰۰۹). در شرایط



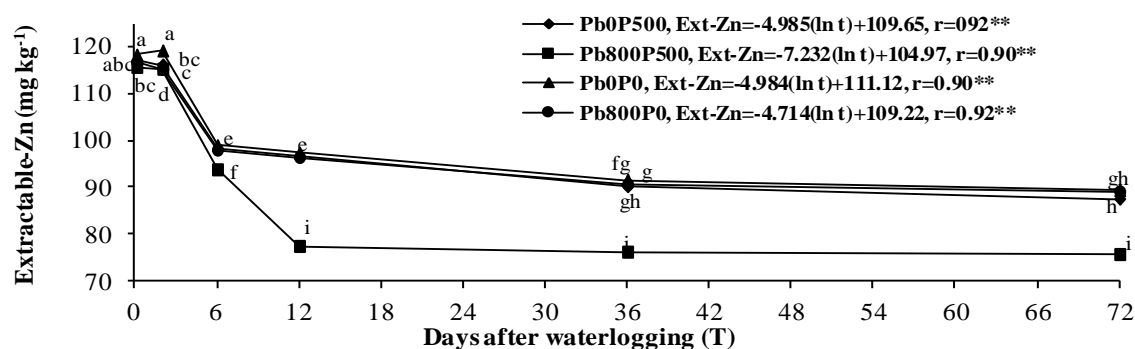
شکل ۵- تغییرات روی قابل‌استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و سرب.

(۲۰۰۱) نیز بیان کردند که حل‌پذیری و قابلیت استخراج Zn در خاک با میزان ترکیب‌های P در خاک همبستگی منفی دارد. آنان علت این پدیده را جذب سطحی و رسوب Zn و P اعلام و بیان کردند که در خاک‌های با غلظت زیاد Zn، Zn-پیرومورفایت و $Zn_5(PO_4)_3OH$ تشکیل می‌شود. افزودن P و Pb به‌طور جداگانه سبب کاهش Zn قابل‌استخراج شد اما مصرف توأم P و Pb باعث کاهش بیشتر Zn قابل‌استخراج خاک نسبت به مصرف جداگانه آن‌ها گردید به‌طوری‌که Zn قابل-استخراج با مصرف ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم در خاک دارای آلودگی Pb (۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک) نسبت به عدم مصرف P در این خاک، حدود ۸ درصد کمتر بود (شکل ۷).

مصرف ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک Zn قابل‌استخراج را شدیداً کاهش داد و این کاهش در تمام زمان‌های غرقاب در سطح احتمال ۵ درصد معنادار بود (شکل‌های ۶ و ۷). در تمام زمان‌های غرقاب، تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف Zn کمترین و تیمار ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف P بیشترین Zn قابل‌استخراج را داشتند (شکل ۶). همچنین، در شرایط عدم مصرف Zn، با مصرف یا عدم مصرف P به‌ترتیب ۶۴ و ۷۰ درصد کاهش در Zn قابل‌استخراج بعد از ۷۲ روز غرقاب در مقایسه با روز اول مشاهده گردید (شکل ۶). رابطه ناهمسازی بین Zn و P در غلظت‌های بالای Zn و P پیش از این به‌وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (نورول و همکاران ۱۹۸۷). کاباتا-پندیاس و پندیاس



شکل ۶- تغییرات روی قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و فسفر.



شکل ۷- تغییرات روی قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، سرب و فسفر.

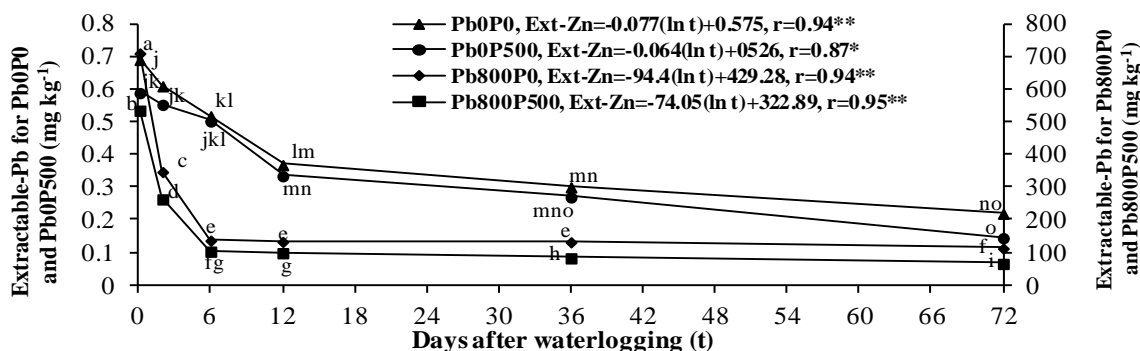
سرب قابل استخراج

با افزایش مدت غرقاب شدن خاک، Pb قابل استخراج کاهش یافت و این کاهش در هر دو شرایط با و بدون مصرف Pb مشاهده گردید. بیشترین میزان قابل استخراج از تیمارهایی به دست آمد که Pb به میزان ۸۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک مصرف شده بود (شکل‌های ۸ تا ۱۰). کاهش Pb قابل استخراج پس از مصرف Pb و غرقاب شدن خاک بسیار قابل ملاحظه بود (بیش از ۸۰ درصد) (شکل‌های ۸ و ۹). کاهش Pb قابل استخراج با غرقاب شدن خاک پیش از این به وسیله پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است (رینکل و همکاران ۲۰۱۶، یه و همکاران ۲۰۱۷). کاهش Pb با غرقاب شدن خاک در رفع سمیت Pb به قدری می‌تواند مؤثر واقع شود که غرقاب مداوم در کشت گیاهی مانند برنج به عنوان یکی از روش‌های ناپویاسازی Pb در خاک غرقاب معرفی شده است (هو و همکاران ۲۰۱۳). افزودن P، Pb قابل استخراج خاک را در شرایط با و بدون آلودگی Pb، به طور میانگین به ترتیب ۲۷ و ۱۲

درصد کاهش داد (شکل ۸). در شرایط آلودگی Pb و بدون P، Pb قابل استخراج با افزایش مدت غرقاب از ۷۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک در روز اول غرقاب با ۸۴ درصد کاهش به ۱۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز آخر غرقاب کاهش یافت (شکل ۸) و با افزودن ۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم P با ۸۷ درصد کاهش از ۵۳۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک به ۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک رسید (شکل ۸). کاهش غلظت Pb در خاک با کاربرد کود P به وسیله سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (یه و همکاران ۲۰۱۷، واترلوت و همکاران ۲۰۱۷). امروزه سعی بر این است که از روش‌های ترکیبی برای ناپویاسازی فلزهای سنگین مانند Pb استفاده شود که کاربرد P و غرقاب کردن خاک به عنوان یک روش ترکیبی برای ناپویاسازی Pb در خاک‌ها و کشت گیاه غرقاب مانند برنج معرفی شده است (هو و همکاران ۲۰۱۵، لی و زو ۲۰۱۵). در شرایط غرقاب حتی اگر P به خاک افزوده نشود، بر اثر حل شدن اکسی‌هیدروکسیدهای Fe، یون‌های Fe و P به محلول خاک آزاد می‌شود که یون‌های P آزاد

همکاران ۲۰۰۷، لی و زو ۲۰۱۵). افزودن P به خاک این فرآیند را تشدید کرده و باعث کاهش قابل توجه قابلیت جذب Pb در خاک غرقاب می‌شود (یه و همکاران ۲۰۱۷).

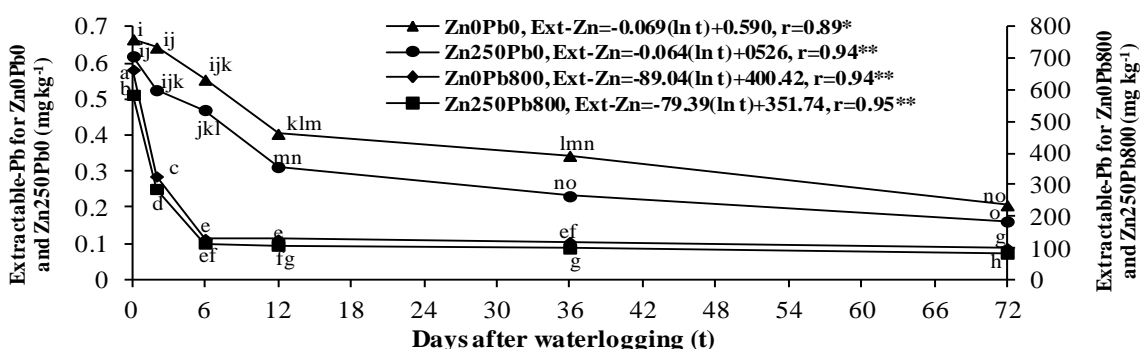
شده با Pb تشکیل رسوب داده و باعث کاهش قابلیت جذب Pb می‌شود. همچنین، غلظت بالای یون Fe^{2+} در شرایط غرقاب با یون Pb^{2+} رقابت می‌کند (جی و



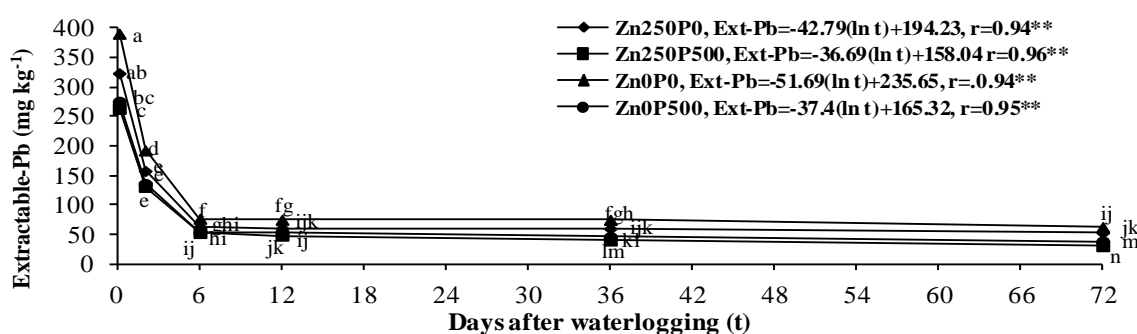
شکل ۸- تغییرات سرب قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، سرب و فسفر.

همچنین، در شرایط عدم مصرف Pb، با مصرف یا عدم مصرف Zn به ترتیب ۷۴ و ۶۹ درصد کاهش در Pb قابل استخراج بعد از ۷۲ روز غرقاب در مقایسه با روز اول مشاهده گردید (شکل ۹). رابطه ناهمسازی بین Pb و Zn در خاک به وسیله کاباتا-پندیاس و پندیاس (۲۰۰۱) نیز گزارش شده است. مصرف توأم Zn و P باعث کاهش Pb قابل استخراج خاک گردید به طوری که Pb قابل استخراج با مصرف ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم و ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم نسبت به عدم مصرف Zn و P در این خاک، حدود ۳۵ درصد کمتر بود (شکل ۱۰). همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، هم‌رسوبی این سه عنصر به صورت ترکیب‌های مختلف از جمله پیرومورفایت‌های دارای Zn به کاهش غلظت آن‌ها در محلول خاک منجر می‌شود (کاباتا-پندیاس و پندیاس ۲۰۰۱).

تحلیل رگرسیونی نشان داد که بین زمان (t) و P قابل استخراج (Ext-P)، Zn قابل استخراج (Ext-Zn) و Pb قابل استخراج (Ext-Pb) در تمام موارد یک رابطه لگاریتمی معنادار با ضریب همبستگی بالا وجود داشت (شکل‌های ۱ تا ۱۰). رابطه لگاریتمی بین زمان و P، Zn و Pb قابل استخراج نشان داد که اثر زمان بر P، Zn و Pb قابل استخراج جمعاً نبوده و بعد از مدتی P، Zn و Pb مصرف شده با شرایط خاک به تعادل می‌رسد (ریمر و همکاران ۱۹۹۳). مصرف ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک Pb قابل استخراج را کاهش داد و این کاهش در تمام زمان‌های غرقاب در سطح احتمال ۵ درصد معنادار بود (شکل‌های ۹ و ۱۰). در تمام زمان‌های غرقاب، تیمار ۲۵۰ میلی‌گرم Zn بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف Pb کمترین و تیمار ۸۰۰ میلی‌گرم Pb بر کیلوگرم خاک و بدون مصرف Zn بیشترین Pb قابل استخراج را داشتند.



شکل ۹- تغییرات سرب قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، روی و سرب.



شکل ۱۰- تغییرات سرب قابل استخراج برای ترکیب‌های تیماری مدت غرقاب، فسفر و روی.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج نشان داد که مصرف کود P، سبب افزایش قابل استخراج با عصاره‌گیر سلطانیپور و شواب (۱۹۷۷) گردید. در تیمار ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک، با افزایش مدت غرقاب شدن خاک، P قابل استخراج به‌طور میانگین ۲۳ درصد کاهش یافت. مصرف Zn و Pb سبب افزایش مقادیر قابل استخراج Zn و Pb با عصاره-گیر سلطانیپور و شواب (۱۹۷۷) گردید. با افزایش مدت غرقاب شدن خاک، Zn و Pb قابل استخراج به‌طور معناداری کاهش یافت. میانگین کاهش Zn و Pb پس از ۷۲ روز غرقاب به ترتیب ۴۲ و ۸۱ درصد بود. مصرف P، سبب کاهش معنادار Zn و Pb قابل استخراج خاک گردید به طوری که کمترین مقدار Zn و Pb در خاک‌های آلوده، با مصرف ۵۰۰ میلی‌گرم P بر کیلوگرم خاک به دست آمد. نوع رابطه بین Zn و Pb در غلظت‌های مورد استفاده در این پژوهش ناهم‌سازی بود و افزایش هر یک از این دو عنصر سبب کاهش غلظت قابل استخراج عنصر دیگر شد. مقایسه روند تغییرات Zn و Pb قابل استخراج خاک در شرایط غرقاب نشان داد که Zn قابل استخراج خاک در هر دو شرایط با و بدون مصرف Zn، پس از حدود ۱۲ روز به یک تعادل نسبی رسید. پس از مصرف Pb در خاک، Pb قابل استخراج، پس از حدود ۶ روز به یک تعادل نسبی رسید اما در شرایط بدون مصرف Pb حتی پس از ۷۲ روز به تعادل نرسید. این

نتایج نشان می‌دهد که سرعت واکنش Zn افزوده شده به خاک کمتر از سرعت واکنش Pb افزوده شده می‌باشد. نتایج نشان داد که عامل‌های متعددی از جمله میزان کودهای P، Zn و Pb مصرفی و میزان رطوبت خاک می‌توانند بر قابلیت جذب فلزهای سنگین تأثیرگذار باشند و در بررسی آلودگی این عناصر در خاک حتماً باید به وضعیت عناصر دیگر در خاک از جمله P هم توجه شود. با توجه به اینکه برای آزمون خاک در آزمایشگاه از خاک هواخشک استفاده می‌شود، نتایج این بررسی نشان داد که به دلیل تغییر شرایط رطوبت خاک در مزرعه، سطح عناصر قابل استخراج تعیین شده در آزمایشگاه در شرایط غیرغرقاب می‌تواند با شرایط واقعی مزرعه تفاوت جدی داشته باشد و شرایط غرقاب در خاک به دلیل تأثیر قابل توجهی که بر قابلیت استخراج عناصر مختلف و به‌ویژه فلزهای سنگین دارد، باید به‌طور ویژه مورد توجه قرار گیرد. لذا، انجام مطالعات بیشتر در این زمینه به‌ویژه در شرایط واقعی مزرعه قابل توصیه می‌باشد. مدیریت رطوبت خاک (غرقاب) و مدیریت تغذیه گیاه (کاربرد کودهای فسفر و روی به مقدار مناسب) برای محدود کردن ورود فلزهای سنگین مانند سرب در آب‌ها، گیاهان و زنجیره غذایی می‌تواند توصیه شود. همچنین، غرقاب کردن خاک‌های آلوده به Zn و مصرف کود P در آن‌ها می‌تواند پویایی و زیست‌فراهمی Zn را به‌طور قابل ملاحظه کاهش دهد.

سپاسگزاری

معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تبریز به خاطر حمایت مالی در اجرای این طرح، تشکر و قدردانی می-شود.

این مقاله حاوی قسمتی از نتایج طرح پژوهشی به شماره ۳۹/۲۰۳۲/د می باشد که بدین وسیله از

منابع مورد استفاده

- Abbaspour A, Kalbasi M, Hajrasoliha Sh and Golchin A, 2005. Investigation of some Iranian soils contamination to cadmium and lead. Pp. 38-42. Proceedings of the 9th Iranian soil science congress, 28-31 August, Tehran, Iran.
- Alloway BJ, 2013. Heavy Metals in Soils. Third Edition. Blackie Academic and Professional, London, UK.
- Alloway BJ, 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. Environmental Geochemistry and Health 31: 537-48.
- Alloway BJ, 2008. Zinc in Soils and Crop Nutrition. Second Edition, IZA and IFA, Paris, France.
- Basta NT, Gradwohl R, Snethen KL and Schroder JL, 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate. Environmental Quality 30: 1222-1230.
- Barben SA, Hopkins BG, Jolley VD, Webb BL and Nicholas BA, 2010. Phosphorus and zinc interactions in chelator- buffered solution grown russet Burbank potato. Journal of Plant Nutrition 33: 587-601.
- Beladi M, Habibi D, Kashani A, Paknejad F and Golshan M, 2010. Investigating the effect of lead and copper on chlorophyll content, lipid membrane, relative water content and superoxide dismutase enzyme activity in *Lathyrus sativus*. Quarterly Journal of Ecophysiology of Crops 2(2): 26-14.
- Brune A and Dietz KJ, 2008. A comparative analysis of element composition of roots and leaves of barley seedlings grown in the presence of toxic cadmium, molybdenum, nickel and zinc concentrations. Journal of Plant Nutrition 18(4): 853-868.
- Chen SB, Xu MG, Ma YB and Yang JC, 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. Ecotoxicology and Environmental Safety 67: 278-285.
- Gee GW and Bauder JWC, 1986. Particle-size analysis. Pp. 383-411. In: Klute A (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods. Second Edition, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Havlin, JL, Beaton JD, Tisdale SL and Nelson WL, 2007. Soil Fertility and Fertilizers an Introduction to Nutrient Management. 8th Edition, Prentice Hall, USA.
- Hu P, Quyang Y, Wu L, Shen L, Luo Y and Christie P, 2015. Effects of water management on arsenic and cadmium speciation and accumulation in an upland rice cultivar. Journal of Environmental Science 27: 225-231.
- Hu P, Li Z, Yuan C, Quyang Y, Zhou L, Huang J, Luo Y, Christie P and Wu H, 2013. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities. Journal of Soil and Sediment 13: 916-924.
- Ji XH, Liang YC, Lu YH, Liao YL, Nie J, Zheng SX and Li ZJ, 2007. The effect of water management on the mechanism and rate of uptake and accumulation of cadmium by rice growing in polluted paddy soil. Acta Ecologica Sinica 27: 3930-3939.
- Jones J, 2001. Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis. CRC Press, LLC, USA.
- Kabata-Pendias A and Pendias H, 2001. Trace Elements in Soils and Plants. Third Edition, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.
- Kibria MG, Maniruzzaman M, Islam M and Osman KT, 2010. Effects of soil-applied lead on growth and partitioning of ion concentration in *Spinacea oleracea* L. tissues. Soil and Environment 29: 1-6.
- Kirk GJD, Tian-ren Y and Choudhury FA, 1989. Phosphorus chemistry in relation to water regime. Pp. 211-225. Proceeding of a Symposium on Phosphorus Requirements for Sustainable Agriculture in Asia and Oceania. 6-10 March, International Rice Research Institute, Philippines.
- Kuo S, 1996. Phosphorus. Pp. 869-919. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabatabaei MA, Johnson CT and Sumner ME (Eds). Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA.
- Li JR and Xu YM, 2015. Immobilization of Cd in a paddy soil using moisture management and amendment.