

بررسی زیست فراهمی آرسنیک در خاک آلوده تحت شرایط استریل و غیر استریل

محمد بابا اکبری ساری^۱، محسن فرح پخش^۲، غلامرضا ثواقبی^۲
عضو هیأت علمی گروه خاکشناسی دانشگاه زنجان^۲ - اعضای هیأت علمی گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران

چکیده

هدف، بررسی مقایسه میزان زیست فراهمی آرسنیک در خاک آلوده به آرسنیک تحت شرایط استریل و غیراستریل با استفاده از روش‌های عصاره‌گیری تک مرحله‌ای و تعیین آرسنیک استخراج شده با ابوسولفات آمونیوم ۰/۵ مولار می‌باشد. آزمایش به صورت فاکتوریل بر پایه طرح کاملاً تصادفی در شرایط گلخانه به اجرا درآمد. تیمارهای آزمایشی شامل: خاک شاهد (آلودگی طبیعی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم)، آلودگی مصنوعی (۱۰۰۰ طبیعی + ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم مصنوعی) و (۱۰۰۰ طبیعی + ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم مصنوعی) بود. نتایج نشان داد بین ۳۰ تا ۴۲ درصد نمک آرسنیک اضافه شده به طور مصنوعی در مقادیر ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم به خاک با آلودگی طبیعی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم، به شکل‌های فراهم یعنی محلول‌در آب و سولفات آمونیوم باقی مانده بود. نتایج نشان داد که در تیمار مربوط به (۱۰۰۰ طبیعی + صفر) تفاوتی بین شرایط استریل و غیراستریل در هر دو روش عصاره‌گیری تک مرحله‌ای، مشاهده نگردید. امادر تیمار با آلودگی (۱۰۰۰ طبیعی + ۴۰۰ مصنوعی) مشاهده شد که در شرایط غیراستریل، آرسنیک محلول در آب (۱۶۹ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم (۱۳۳ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) نسبت به شرایط استریل (آرسنیک محلول در آب (۱۴۸ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) و آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم (۱۲۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک))، افزایش یافت.

کلمات کلیدی: آرسنیک، استریل، غیراستریل، عصاره‌گیری، آلودگی،

مقدمه

امروزه، آلودگی آب‌ها و خاک‌ها به آرسنیک، از مهم‌ترین خطرات موجود برای سلامتی انسان‌ها و محیط زیست در سطح جهان به شمار می‌رود. به طوری که بیش از ۱۵۰ میلیون نفر از مردم سراسر جهان، در معرض سطوح ناسالم آرسنیک در آب‌های مصرفی (آشامیدنی) می‌باشند (Brammer and Ravenscroft, ۲۰۰۹). در این میان، ارزیابی خطرات زیست محیطی نیازمند روش‌هایی برای تعیین میزان زیست فراهمی و تحرک آلاینده‌ها می‌باشد. از طرفی دیگر، غلظت آرسنیک کل به تنهایی برای ارزیابی تأثیرات محیطی در خاک‌های آلوده کافی نبوده و تعیین زیست فراهمی و شکل‌های محلول عنصر برای ارزیابی خطرات آرسنیک در مکان‌های آلوده لازم می‌باشد (Wenzel et al., ۲۰۰۱). بر همین اساس آرسنیک قابل دسترس خاک شاخص مناسب‌تری برای ارزیابی سمیت‌زایی زیستی نسبت به غلظت آرسنیک کل می‌باشد (ONeil, ۱۹۹۰).

در حالیکه میزان آرسنیک قابل دسترس در خاک به نوع و قدرت عصاره‌گیرهای مورد استفاده بستگی دارد. تعیین شکل‌های محلول آرسنیک بیانگر تحرک و زیست فراهمی این عنصر در خاک می‌باشد (Fitz and Wenzel, ۲۰۰۲)، و جذب فلزات توسط گیاهان و ریزجانداران و سمیت فلزات با شکل‌های فراهم عنصر مرتبط است (Chlopecka and Adriano, ۱۹۹۶). در نتیجه معمولاً شکل استخراج شده با آب و قابل تبادل عناصر قابلیت فراهمی و جذب بیشتری توسط گیاه دارند (Wenzel et al., ۲۰۰۱). شکل قابل دسترس برای ریشه گیاه قابل جذب است که معمولاً توسط عصاره‌گیرهای نمک ضعیف مانند سولفات آمونیوم و کلرید منیزیم تعیین می‌شود (Cattani et al., ۲۰۰۹). برخی محققان شکل قابل دسترس آرسنیک را به آرسنیک محلول در آب نسبت داده‌اند (Woolson, ۱۹۸۶; Sadiq, ۱۹۷۳).

ریزجاندارانی نظیر باکتری‌ها و قارچ‌ها ممکن است بر حلالیت فلز تأثیر گذاشته و موجب کاهش یا افزایش حلالیت فلز گردند. ریزجانداران گونه‌های شیمیایی فلز یا شبه فلز را از طریق تولید لیگاندهای آلی، ترشح سیدروفورها، تغییر pH و Eh تحت تأثیر قرار می‌دهند (Wenzel, ۲۰۰۹) و با فرایندهای مختلفی باعث سمیت‌زدایی و کاهش جذب آرسنیک می‌شود (Mahimairaja et al., ۲۰۰۵). هدف از این تحقیق، بررسی شکل‌های آرسنیک محلول در آب و محلول در سولفات آمونیوم خاک آلوده به آرسنیک طبیعی و مصنوعی تحت شرایط استریل و غیراستریل می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه برداری خاک از مناطق شمال قروه و از عمق ۳۰-۰ سانتیمتری انجام شد. نمونه‌ها هوا خشک شده و از الک ۲ میلیمتری عبور داده شدند. برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها با روش‌های استاندارد آزمایشگاهی تعیین شد (جدول ۱). بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, ۱۹۶۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور (Burt, ۲۰۰۴)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر واکلی و بلک (Nelson and Sommers, ۱۹۸۲)، pH خاک در عصاره گل اشباع با دستگاه pH متر مدل جن‌وی و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره گل اشباع با دستگاه هدایت سنج جن‌وی (Rhoades, ۱۹۸۲) و کربنات کلسیم معادل خاک به روش تیتراسیون (Burt, ۱۹۸۲) تعیین شد.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

۲۰۰۴)، تعیین گردید. براساس نتایج، نمونه خاک مرکب تهیه شده از بین خاک‌های قروه با آرسنیک معادل کل 20 ± 1000 میلی‌گرم در کیلوگرم برای انجام آزمایش آماده شد.

به منظور بررسی میزان زیست‌فراهمی آرسنیک، آزمایشی به‌صورت فاکتوریل و بر پایه طرح کاملاً تصادفی، با استفاده از روش عصاره‌گیری تک مرحله‌ای آب (Woolson, 1973; Sadiq, 1986) و مرحله اول عصاره‌گیری متوالی (Wenzel et al., 2001) یعنی سولفات آمونیوم در شرایط استریل و غیراستریل خاک، اجرا گردید (جدول ۲). خاک آلوده طبیعی (غلظت آرسنیک معادل کل 20 ± 1000 میلی‌گرم در کیلوگرم) با افزودن نمک آرسنیک‌دار As_2O_3 به‌طور مصنوعی در ۲ سطح ۲۰۰ و ۴۰۰ آلوده شدند. برای رسیدن به تعادل نسبی به‌مدت ۲ ماه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شرایط گلخانه نگاه‌داری شدند. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون تی در سطح احتمال ۵ درصد انجام گردید.

جدول ۱- برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک آهکی مرکب مورد استفاده

رس	سیلت	شن	CCE (%)	OC	N	P	K	pH	EC (dS/m)	As معادل کل ($mg\ kg^{-1}$)
۲۵	۳۰	۴۵	۲۵	۶۸/۰	۰۷/۰	۱۴	۳۶۷	۲/۸	۷۱/۰	1000 ± 20

جدول ۲- عصاره‌گیری تک مرحله‌ای برای استخراج آرسنیک قابل دسترس به روش وولسن (۱۹۷۳) و صادق (۱۹۷۸)

عصاره‌گیر	نسبت خاک به محلول	منبع
آبمقطر	۱ به ۴ و ۵	وولسن (۱۹۷۳) و صادق (۱۹۷۸)

ادامه جدول ۲- مرحله اول عصاره‌گیری متوالی به روش ونزل و همکاران (۲۰۰۱)

مرحله	جزء عصاره‌گیری شده	مراحل متوالی عصاره‌گیری	نسبت خاک به عصاره‌گیر	مرحله شستشو
F _۱	جذب غیر ویژه و احتمالاً محلول	یک گرم از خاک خشک در ۲۵ میلی‌لیتر محلول سولفات آمونیوم ۰۵/۰ مولار شیک به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد	۱ به ۲۵	ندارد

نتایج و بحث

میانگین غلظت شکل‌های آرسنیک محلول در آب و استخراج‌شده با سولفات آمونیوم ۰۵/۰ مولار در خاک آلوده طبیعی و دو خاک دیگر که به‌طور مصنوعی ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم نمک آرسنیک‌دار As_2O_3 به آن افزوده شده بود در جدول (۳) مشاهده می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده، در شرایطی که آرسنیک به‌طور مصنوعی به خاک طبیعی آلوده به این عنصر اضافه گردید، پس از گذشت ۲ ماه از دوره خوابانیدن خاک، بین ۳۰ تا ۴۲ درصد نمک آرسنیک اضافه شده به شکل‌های محلول در آب و سولفات آمونیوم بود که دلیل این امر احتمالاً مربوط به نبود مکان‌های جاذب آرسنیت و آرسنات اضافه شده به خاک است و با توجه به بالا بودن غلظت آرسنیک خاک این روند قابل انتظار بود. صادق و همکاران (۱۹۷۷) بیان داشتند که سمیت آرسنیک و جذب آن توسط گیاه در شرایط افزایش مصنوعی نمک‌های آرسنیک‌دار، در خاک‌های شنی نسبت به رسی بیشتر است زیرا در خاک‌های شنی سطوح جذب‌کننده قوی با آرسنیک از جمله اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم، کانیهای رسی و گروه‌های عاملی واکنش‌دهنده نسبت به خاک‌های رسی و سیلتی کمتر است (صادق، ۱۹۷۷). جکوبز و کنی (۱۹۷۰) نیز گزارش کردند که آرسنیک در خاک‌های شنی از خاک‌های لومی سیلتی متحرک‌تر و برای ذرت سمیتر بود. اسمیت و همکاران (۱۹۹۹) یافتند که تحرک و زیست‌فراهمی آرسنیک در خاک‌های شنی نسبت به خاک‌های رسی محتوی آرسنیک کل بیشتر، با میزان افزایش آرسنیک مصنوعی مشابه، ۵ برابر بیشتر بود. گالز و همکاران (۲۰۰۵) نشان دادند که پس از افزودن نمک آرسنیک به خاک‌های مختلف شکل محلول پس از ۴ ماه در شرایط گلخانه‌ای کاهش یافت اما این تغییر فقط در برخی از تیمارها معنی‌دار بود و دلیل آن تغییر شکل آرسنات محلول به شکل‌های پایدارتر آرسنیک با توجه به ویژگی‌های خاک بود. میزان جذب آرسنیک در شرایط طبیعی آلودگی در زمان یک سال معادل آرسنیک جذب‌شده سرخس پتریس در ۶ هفته در خاک‌های آلوده شده مصنوعی بود (فایبگا و ما، ۲۰۰۵).

جدول ۳- میانگین غلظت شکل‌های استخراج‌شده با سولفات آمونیوم و آرسنیک محلول در آب خاک به روش عصاره‌گیری تک مرحله‌ای

سولفات آمونیوم ($mg\ kg^{-1}$)		آرسنیک محلول در آب ($mg\ kg^{-1}$)		آرسنیک خاک (میلی‌گرم در کیلوگرم)
استریل	غیراستریل	استریل	غیراستریل	
۵/۰	۵۱/۰	۶/۰	۷/۰	۱۰۰۰ طبیعی + صفر



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

۸۲	۸۶	۶۰	۶۴	
۱۶۹	۱۴۸	۱۳۳	۱۲۰	۱۰۰۰ طبیعی + ۴۰۰ مصنوعی

در رابطه با نقش ریزجانداران، نتایج نشان داد که در تیمار مربوط به (۱۰۰۰ طبیعی + صفر) تفاوتی بین شرایط استریل و غیراستریل در هر دو روش عصاره گیری تک مرحله ای و متوالی، مشاهده نگردید. با این حال، در تیمار با آلودگی (۱۰۰۰ طبیعی + ۴۰۰ مصنوعی) مشاهده گردید که در شرایط غیراستریل آرسنیک محلول در آب (۱۶۹ میلی گرم در کیلوگرم خاک) نسبت به شرایط استریل (۱۴۸ میلی گرم در کیلوگرم خاک) افزایش یافت که ممکن است مربوط به نقش ریزجانداران در محلول نگه داشتن آرسنیک باشد. همچنین در تیمار مربوطه مشاهده گردید که در شرایط غیراستریل آرسنیک محلول در سولفات آمونیوم (۱۳۳ میلی گرم در کیلوگرم خاک) نسبت به شرایط استریل (۱۲۰ میلی گرم در کیلوگرم خاک) افزایش یافت. جذب و تصعید آرسنیک بر اثر فعالیت ریزجانداران خاک (Yan-Chu, ۱۹۹۴) و تغییر در pH و Eh در تعیین میزان آرسنیک محلول مؤثر است. در شرایط غیراستریل ریزجانداران می توانند از طریق واکنش های متیل زدایی ترکیبات آلی آرسنیک را به معدنی تبدیل کنند. شدت نسبی این انتقالات می تواند چرخه ی آرسنیک و غلظت آرسنیک در خاک ها را کنترل کند و تابع شکل آرسنیک، غلظت آرسنیک، رطوبت خاک، دمای خاک، و دسترسی به منبع انرژی و کربن آلی برای ریزجانداران می باشد (Gao and Bureau, ۱۹۹۷). از سوی دیگر، فرایندهای اکسایش و کاهش به واسطه ریزجانداران می توانند حلالیت فلزات و شبه فلزات را تغییر دهند. به طوری که حتی اگر حلالیتشان مستقیماً متأثر از تغییرات پتانسیل ریداکس نگردد، می تواند در معرض حل شدن همزمان قرار گیرند (McBride, ۱۹۸۱).

منابع

- Bouyoucos CJ, ۱۹۶۲. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. *Agron J* ۵۴: ۴۶۴-۴۶۵.
- Brammer, H., Ravenscroft, P. Arsenic in groundwater: a threat to sustainable agriculture in South and South-East Asia, *Environ. Int.* ۳۵ (۲۰۰۹) ۶۴۷-۶۵۴.
- Burt R, ۲۰۰۴. Soil survey laboratory methods manual. NRCS, USDA, *Soilsurvey investigations report*: ۴۲. Version ۴.۰.
- Cattani, I., Capri, E., Boccelli, R., Del Re, A.A.M., ۲۰۰۹. Assessment of arsenic availability to roots in contaminated Tuscany soils by a diffusion gradient in thin films (DGT) method and uptake by *Pteris vittata* and *Agrostis capillaris* *European J. Soil Sci.* ۶۰, ۵۳۹-۵۴۸.
- Chlopecka, A., & Adriano, D. C. (۱۹۹۶). Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental science & technology*, ۳۰(۱۱), ۳۲۹۴-۳۳۰۳.
- Fayiga, A.O. and Ma, L.Q. ۲۰۰۵. Arsenic uptake by two hyperaccumulator ferns from four arsenic contaminated fields. *Water, Air and Soil Pollut*, ۱۶۸, ۷۱-۸۹.
- Fitz, W.J., Wenzel, W.W., ۲۰۰۲. Arsenic transformations in the soil, rhizosphere, plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *J. Biotech.* ۹۹, ۲۵۹-۲۷۸.
- Gao, S., Bureau, R.G., ۱۹۹۷, Environmental factors affecting rates of arsenic evolution from mineralization of arsenicals in soil. *J. Environ. Qual.* ۲۶, ۷۵۳-۷۶۳.
- Gulz, P.A, Gupta, S.K., Schulin, R., ۲۰۰۵. Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils. *Plant and Soil.* ۲۷۲, ۳۳۷-۳۴۷.
- Jacobs, L.W., Keeney, D.R., ۱۹۷۰. Arsenic, phosphorus interactions on corn. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* ۱, ۸۵-۹۳.
- Mahimairaja, S.N.S., Bolan, D.C., Adriano Robinson, B., ۲۰۰۵. Arsenic Contamination and Its risk management, *Advances in Agronomy*, Elsevier Inc, ۸۶.
- McBride, N.M., ۱۹۸۹. Reactions controlling heavy metals solubility in soils. *Adv. Soil. Sci.* ۱۰, ۱-۵۶.
- Nelson D.W., Sommers L.E., ۱۹۸۲. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis*, Part ۲: Chemical and Microbiological Properties, second ed. pp. ۵۶۱-۵۹۳.
- O'Neill, P., ۱۹۹۵. Arsenic. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, Glasgow, Scotland, ۱۰۵-۱۲۱.
- Rhoades, J.D., ۱۹۸۲. Soluble salts. In A. L. Page et al. (eds.) *Methods of soil analysis*. *Agronomy Mon. no.* ۹. Part ۲. (۲nd edition). ۱۶۷-۱۷۹.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

- Sadiq, M., ۱۹۷۷. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollut.* ۹۳, ۱۱۷-۱۳۶.
- Sadiq, M., ۱۹۸۶. Solubility relationships of arsenic in calcareous soils and its uptake by corn. *plant and soil.* ۹۱, ۲۴۱-۲۴۸.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., ۱۹۹۹. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.*, ۲۸, ۱۷۱۹-۱۷۲۶.
- Wenzel, W.W. ۲۰۰۹. Rhizosphere Processes and Management in Plant-Assisted Bioremediation (Phytoremediation) of Soils. *Plant and Soil.* ۳۲۱ (۱-۲), ۳۸۵-۴۰۸.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., et al., ۲۰۰۱. Arsenic Fractionation in Soils Using an Improved Sequential Extraction Procedure. *Anal. Chim. Acta* ۴۳۶, ۳۰۹-۳۲۳.
- Woolson, E.A., Axley, J.H., Kearney, P.C., ۱۹۷۳. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: II Effects of time and phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* ۳۷, ۲۵۴-۲۵۹.
- Yan-Chu, H., ۱۹۹۴. Arsenic distribution in soil. In: *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization* (ed. J. Nriagu), pp. ۱۷-۴۹. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Yan-Chu, H., ۱۹۹۴. Arsenic distribution in soil. In: *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization* (ed. J. Nriagu), pp. ۱۷-۴۹. John Wiley and Sons, New York, NY.

Abstract

The purpose of this study was to compare the arsenic bioavailability in arsenic polluted soil under sterile and non-sterile condition by using single stage extraction methods. The experiment was carried out as a factorial experiment based on completely in greenhouse condition. The treatments included: control soil (۱۰۰۰ mg As/kg soil with natural pollution), Artificial pollution (۱۰۰۰ + ۲۰۰ mg As/kg soil) and ۱۰۰۰ + ۴۰۰ mg As/kg soil). The results showed that Between ۳۰ to ۴۲ percent of *Arsenic trioxide* was extracted with water and ammonium sulfate which was artificially added in amounts of ۲۰۰ and ۴۰۰ mg per kg to ۱۰۰۰ mg per kg of soil natural contamination. In the control treatment (۱۰۰۰ Natural + zero) are not significant differences between sterile and non-sterile conditions in both single extraction methods. In contrast, in the other treatment (۱۰۰۰ natural + ۴۰۰ artificial) were observed in non-sterile condition, arsenic extracted with water (۱۶۹ mgAs/kg soil) and ammonium sulfate (۱۳۳ mgAs/kg soil) increased compared with a sterile condition (arsenic extracted with water ۱۴۸ mgAs/kg soil and ammonium sulfate ۱۲۰ mgAs/kg soil).