

نقش اندازه خاکدانه بر جزءبندی سرب در تعدادی از خاک‌های آلوده به فلزات سنگین

اکرم فرشادی راد، علیرضا حسین پور، حمیدرضا متقیان و شجاع قربانی
به ترتیب دانشجوی دکترا، استاد، استادیار و استاد گروه خاکشناسی دانشگاه شهرکرد

چکیده

توزیع فلزات سنگین در خاکدانه‌های با اندازه مختلف بر قابلیت استفاده و پتانسیل سمیت آن‌ها تأثیرگذار است. در این پژوهش، اثر اندازه خاکدانه بر جزءبندی سرب در ۵ نمونه خاک آلوده از استان اصفهان مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های خاک با استفاده از روش الک خشک به ۴ بخش شامل ۴ تا ۲، ۲ تا ۰/۲۵، ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ و کوچک‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر تفکیک شدند. جزءبندی سرب با روش تسیر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد، اجزاء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند شده با مواد آلی در خاک و خاکدانه‌های کوچکتر از ۰/۰۵ و ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر بیشترین درصد از سرب کل را به خود اختصاص دادند. در خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ و ۲ تا ۴ میلی‌متر پس از جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، جزء باقیمانده قرار گرفت؛ بنابراین اندازه خاکدانه بر توزیع سرب در خاک‌های مورد مطالعه مؤثر بوده است.

واژه‌های کلیدی: اندازه خاکدانه، جزء بندی، سرب

مقدمه

آلودگی‌های حاصل از فلزات سنگین از جمله سرب در محیط زیست به شدت در حال گسترش می‌باشد و زندگی موجودات را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بیشترین مقدار فلزات سنگین از طریق استفاده از لجن فاضلاب و کمپوست در خاک‌های کشاورزی و نیز در نتیجه فعالیت‌های صنعتی انسان وارد خاک می‌شود (Kabata and Pendias, 2000).

فلزات سنگین می‌توانند به صورت بیولوژیکی در گیاهان و حیوانات تجمع یافته و سرانجام از طریق زنجیره غذایی به انسان منتقل شوند. از جمله مهم‌ترین مسیرهایی که انسان را در معرض فلزات سنگین قرار می‌دهند بلعیدن، تنفس و تماس پوستی این فلزات می‌باشد (Nicholson et al. 2003).

اطلاع از غلظت کل هر یک از فلزات سنگین در خاک، برای بررسی رفتار، تحرک و پتانسیل خطرآفرینی آن کافی نمی‌باشد. زیرا اگرچه غلظت کل هر یک از فلزات سنگین در خاک‌های آلوده می‌تواند به‌عنوان یک شاخص عمومی از پتانسیل سمیت این فلزات در خاک در نظر گرفته شود، ولی باید به این نکته نیز توجه شود که چه اجزایی از این فلزات در خاک متحرک‌تر و برای گیاهان قابل دسترس‌تر می‌باشند (Song et al. 1999). تعیین اجزاء شیمیایی یک عنصر در بخش‌های مختلف فاز جامد با استفاده از فرآیندهایی تحت عنوان جزءبندی میسر است. فلزات سنگین، با ترکیبات مختلف خاک از جمله ماده آلی، کانی رسی، اکسیدهای آهن و منگنز، کانی‌های کربناته خاک و یا در ساختمان شبکه‌ای سیلیکات‌ها پیوند برقرار می‌کنند. بنابراین قدرت پیوند آن‌ها با ترکیبات مختلف متفاوت بوده و قابلیت نگهداری و آزادسازی آن‌ها متفاوت خواهد بود. لذا جهت برآورد صحیح از خطر آلودگی به فلزات سنگین بر اساس قابلیت استفاده این عناصر در خاک و همچنین پیش‌بینی مقدار کاهش آن‌ها در نتیجه استفاده از روش‌های اصلاحی، ضروری است که اجزاء شیمیایی فلزات سنگین، قابلیت تحرک و استفاده آن‌ها در خاک مشخص گردد. تعیین جزءبندی فلزات بعد از ورود آن‌ها به خاک اطلاعات زیادی در ارتباط با پتانسیل آزاد شدن و در نهایت انتقال و سمیت آن‌ها در محیط ارائه می‌دهد (Navas and Lindhorfer. 2003).

اثرات مهم خصوصیات خاک بر جزءبندی و توزیع فلزات سنگین در خاک در مطالعات مختلف (Zhang et al. 2003) مورد بررسی قرار گرفته است، بر این اساس پیوند ماده آلی و مواد معدنی خاک و تشکیل ذرات آلی- معدنی (خاکدانه‌ها) یکی از فرآیندهای تأثیرگذار بر رفتار یون‌های فلزی بعد از ورود به خاک است. این ذرات در سطح خاک مخازن اصلی عناصر غذایی



گیاه بوده و همچنین به دلیل خصوصیات سطحی مثل بار و ظرفیت تشکیل کمپلکس از جمله جاذب‌های اصلی عوامل آلوده کننده آلی و غیرآلی در خاک هستند (Girouard and Zagury, 2009). برهم‌کنش بین خصوصیات خاک و فلزات سنگین به واسطه اجزاء مختلف خاک که دارای ویژگی‌های متفاوت شیمیایی هستند، اتفاق می‌افتد، بنابراین روش‌های بررسی این اثرات متقابل بسیار پیچیده است. با توجه به ناهمگن بودن خاک، تحقیقاتی که به مطالعه اثر یکی از اجزای خاک بر جذب و آزاد شدن فلزات پرداخته‌اند، توسط تعدادی از محققان مورد نقد قرار گرفته است (Gong et al. 2014). درحالی‌که روش‌های جداسازی خاکدانه‌های با اندازه مختلف در خاک و بررسی اثر آن بر جزءبندی فلزات، جهت بررسی سرنوشت فلزات در خاک دارای اهمیت زیادی است. بدین ترتیب با توجه به این‌که توزیع فلزات سنگین در خاکدانه‌های مختلف خاک، شاخصی از پتانسیل قابلیت دسترسی آن‌ها و بروز کمبود یا سمیت آن‌ها در خاک می‌باشد و با توجه به وجود آلودگی سرب در برخی خاک‌های شهر اصفهان، این تحقیق با هدف بررسی جزء بندی سرب در خاکدانه‌های با اندازه مختلف انجام شد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق، ابتدا نمونه‌برداری از لایه صفر تا ۱۵ سانتی‌متری ۵ خاک آلوده به فلزات سنگین در استان اصفهان انجام شد. نمونه‌های خاک به آزمایشگاه انتقال داده شد و پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به منظور انجام بررسی‌های آزمایشگاهی آماده شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری، pH خاک در سوسپانسیون ۲:۱ آب به خاک، EC در عصاره ۲:۱ آب به خاک، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از استات سدیم و مقدار ماده آلی به روش اکسیداسیون تر تعیین شد (Zhang et al. 2003).

به منظور جداسازی خاکدانه‌ها نمونه‌های خاک هوا خشک شده از الک ۴ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس خاکدانه‌های خاک به ۴ بخش ۴ تا ۲ (خاکدانه‌های درشت بزرگ)، ۲ تا ۰/۲۵ (خاکدانه‌های درشت کوچک)، ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ (خاکدانه‌های ریز) و کوچک‌تر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر (بخش معدنی) با استفاده از روش الک خشک تفکیک شدند. مقدار خاکدانه‌های جدا شده در هر بخش، وزن شده و توزیع اندازه ذرات خاکدانه در خاک‌های مورد مطالعه تعیین گردید.

برای تعیین اجزاء تبادلی، پیوند شده با کربنات‌ها، پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند شده با مواد آلی در خاک و خاکدانه‌های با اندازه مختلف از روش Tessier (1979) و برای تعیین جزء باقیمانده از اسید نیتریک ۴ نرمال (Sposito et al. 1982) استفاده شد.

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. دامنه تغییرات درصد رس خاک‌ها از ۱۹ تا ۵۴ درصد و سیلت خاک‌ها بین ۳۰ تا ۵۱ بود. بنابراین بافت خاک‌های مورد مطالعه بین کلاس‌های رسی و لوم شنی قرار دارد. حدود تغییرات pH خاک‌ها بین ۷/۱ تا ۸/۲ بود. خاک‌های مورد مطالعه از لحاظ شوری در محدوده غیر شور قرار داشتند. دامنه تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی و ماده آلی خاک‌ها به ترتیب از ۱۹/۹۶ تا ۲۸/۸۷ سانتی مول بار بر کیلوگرم خاک و ۰/۹۶ تا ۳/۳۳ درصد بود. مقدار سرب کل در خاک‌های مورد مطالعه بین ۹ تا ۱۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. مقایسه مقدار سرب کل خاک‌های مورد بررسی با استانداردهای سازمان سلامت جهانی (WHO) نشان داد که غلظت سرب در تمام خاک‌های مورد مطالعه (به استثنای خاک شماره ۱) بالاتر از حد استاندارد سرب در خاک (۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود. تحقیقات پیشین نشان دادند در خاک‌های اصفهان افزایش سرب نواحی شهری و صنعتی مربوط به احتراق بنزین و فعالیت‌های صنعتی در خاک منطقه مورد مطالعه بود (Dankoub et al. 2009).

جدول ۱. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

شماره خاک	ماده آلی	کربنات کلسیم	رس	سیلت	شن	pH	EC	CEC	سرب کل
	%			dS m ⁻¹			cmol.kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
S1	۰/۹۶	۴۰	۵۴	۳۵	۱۱	۷/۹	۰/۸۰	۱۹/۹	۹/۸۶
S2	۱/۹۴	۳۸	۲۹	۴۳	۲۸	۸/۲	۰/۵۳	۲۰/۶	۴۴/۵۳
S3	۳/۳۳	۳۶	۳۷	۳۰	۳۳	۸/۲	۰/۵۸	۲۵/۷	۷۸/۵۵
S4	۳/۳۳	۴۰	۲۷	۳۸	۳۶	۸/۲	۰/۵۳	۲۸/۹	۱۴۶/۹۰
S5	۲/۷۷	۳۳	۱۹	۵۲	۲۹	۸/۱	۰/۵۴	۲۳/۵	۵۲/۳۰

توزیع اندازه خاکدانه‌های مختلف در خاک‌های مورد مطالعه نشان داد درصد خاکدانه‌های ۲ تا ۴، ۰/۲۵ تا ۰/۲، ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ و کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر به ترتیب بین ۱۸/۶ تا ۳۷/۴، ۵۰/۴ تا ۵۸/۱، ۱۰/۷ تا ۲۱/۲ و ۱/۱ تا ۲/۲ قرار داشتند (جدول ۲). در همه خاک‌ها خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ و ۲ تا ۴ میلی‌متر دارای بیشترین فراوانی بودند. این دو بخش به‌طور متوسط ۷۹/۴ درصد از خاک‌ها را به خود اختصاص دادند.

جدول ۲. توزیع اندازه خاکدانه‌ها در خاک‌های مختلف (%)

شماره خاک	اندازه خاکدانه‌ها (mm)			
	<۰/۰۵	۰/۰۵-۰/۲۵	۰/۲۵-۲	۲-۴
S1	۴/۱	۱۶/۹	۵۴/۸	۲۴/۳
S2	۱/۱	۱۳/۱	۵۳/۹	۳۱/۸
S3	۱/۵	۱۰/۷	۵۰/۴	۳۷/۴
S4	۲/۱	۲۱/۲	۵۸/۱	۱۸/۷
S5	۲/۲	۱۶/۹	۵۶/۹	۲۳/۹

درصد اجزاء مختلف سرب در خاک‌های مورد مطالعه و خاکدانه‌های با اندازه مختلف در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد، اجزاء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و پیوند شده با مواد آلی در خاک و خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ و ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر بیشترین درصد از سرب کل را به خود اختصاص دادند و پس از آن اجزاء باقیمانده، پیوند شده با کربنات‌ها و تبادلی قرار داشت. در خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ و ۲ تا ۴ میلی‌متر پس از جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز که بیشترین درصد از سرب کل را دارا بود، جزء باقیمانده قرار گرفت.

جزء تبادلی سرب در خاک‌های مورد مطالعه به‌طور میانگین ۱/۲ درصد و در خاکدانه‌های مختلف ۰/۹ تا ۱/۹ درصد از سرب کل را به خود اختصاص داد. Kabala and Singh 2001 نیز جزء تبادلی سرب در خاک‌های آهکی را کمتر از ۲ درصد برآورد کردند. جزء تبادلی در خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ بیشترین درصد از سرب تبادلی را نسبت به سایر خاکدانه‌ها دارا بود و پس از آن خاکدانه‌های ۲ تا ۴، ۰/۲۵ تا ۲ و کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر قرار داشت.

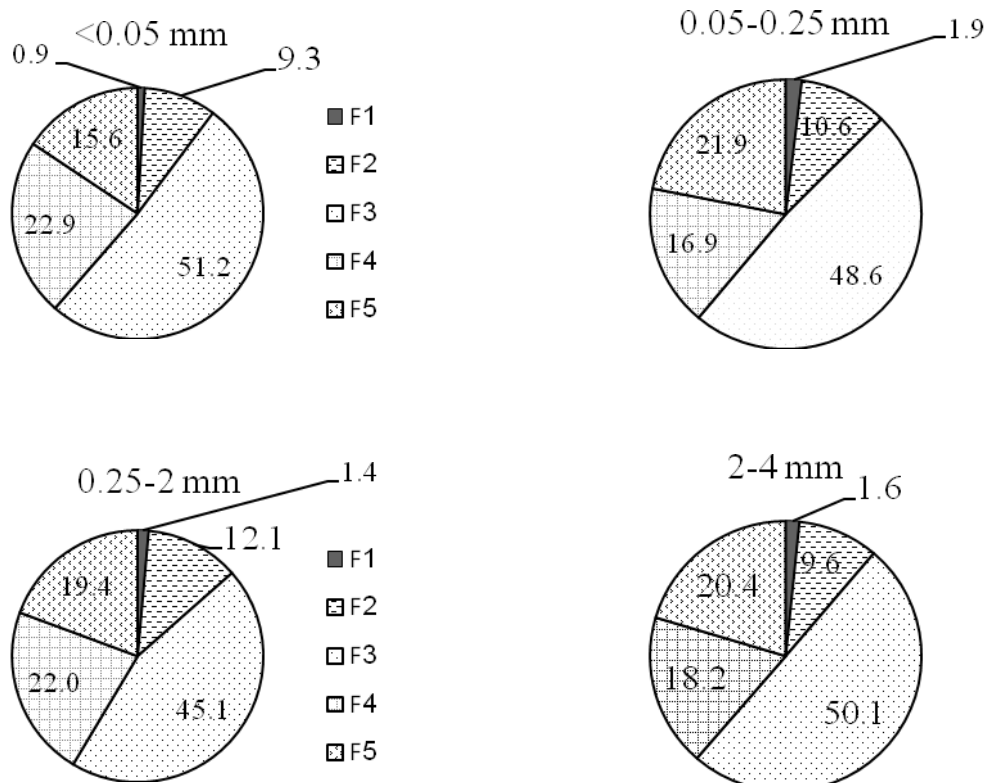
سرب پیوند شده با کربنات‌ها در خاک‌های مورد مطالعه به‌طور میانگین ۱۱/۸ درصد و در خاکدانه‌های مختلف بین ۹/۳ تا ۱۲/۱ درصد از سرب کل را دارا بود. سرب پیوند شده با کربنات‌ها در خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر دارای بیشترین درصد از سرب کل نسبت به سایر اندازه‌های خاکدانه بود و این جزء در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ میلی‌متر کمترین درصد از سرب کل را نسبت به سایر خاکدانه‌ها دارا بود.

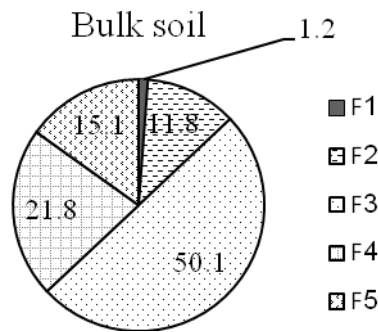
سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز در خاک‌های مورد مطالعه به‌طور میانگین ۵۱/۱ درصد و در خاکدانه‌های مختلف بین ۴۵/۱ تا ۵۱/۲ درصد از سرب کل را دارا بود. میانگین درصد این جزء سرب از سرب کل در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ و ۲ تا ۴ میلی‌متر بیشتر از خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ و ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر بود. (Forbes et al (1976) نشان دادند تمایل کاتیون‌های مختلف برای جذب توسط هماتیت و گئوتایت به‌صورت سرب <مس> <روی> <کبالت> نیکل بود. دلیل بیشتر بودن جذب سرب به بیشتر بودن شعاع یونی سرب در مقایسه با سایر کاتیون‌ها نسبت داده شد. (Rao et al (2008) مکانیسم‌های جذب فلزات توسط اکسیدها را هم رسوبی، جذب سطحی، تشکیل کمپلکس سطحی، تبادل یونی و نفوذ به داخل شبکه کانی معرفی کردند.

سرب پیوند شده با مواد آلی در خاک‌های مورد مطالعه به‌طور میانگین ۲۱/۸ درصد و در خاکدانه‌های مختلف بین ۱۶/۹ تا ۲۲/۹ درصد از سرب کل را دارا بود. میانگین درصد این جزء سرب از سرب کل در خاکدانه‌های کوچک‌تر از ۰/۰۵ و ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر بیشتر از خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ و ۰/۲۵ تا ۴ میلی‌متر بود.

مواد آلی با توجه به ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و گروه‌های عامل متنوع قادر به جذب کاتیون‌های مختلف در خاک بوده و قدرت پیوند فلزات مختلف توسط ماده آلی به‌صورت $Cu > Pb > Zn > Ni > Co$ می‌باشد (Filgueiras et al 2002)؛ بنابراین به نظر می‌رسد که اهمیت مواد آلی خاک در نگهداری سرب، نسبت به کاتیون‌های فلزی دیگر بالاتر باشد، به‌طوری‌که پس از مس، قدرت پیوند مواد آلی با سرب بیشتر از سایر کاتیون‌ها می‌باشد.

بنابراین اندازه خاکدانه به دلیل تفاوت در مقدار سرب کل و ویژگی‌های اجزاء تشکیل دهنده آن، بر توزیع سرب در خاک‌های مورد مطالعه مؤثر بوده است. به نظر می‌رسد با افزایش مقدار سرب کل، سهم اجزاء سرب پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز و آلی در سرب کل خاکدانه‌های مختلف افزایش یافته است و این افزایش در خاکدانه‌های ریز بیشتر از خاکدانه‌های درشت بوده است.





شکل ۱. متوسط درصد اجزاء مختلف سرب در خاک و خاکدانه‌های با اندازه مختلف (F1: تبادلی، F2: پیوند شده با کربنات‌ها، F3: پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز، F4: پیوند شده با مواد آلی و F5: باقیمانده)

منابع

- Dankoub Z., Khademi H. and Ayoubi S .2012. Magnetic susceptibility and its relationship with the concentration of selected heavy metals and soil properties in surface soils of the Isfahan region. *Journal of Environmental Study*, 38:4–6.
- Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4:823-857.
- Girouard E. and Zagury G.J. 2009. Arsenic bio accessibility in CCA-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle size fraction. *Science of the Total Environment*, 407:2576-2585.
- Gong C., Ma L., Cheng H., Liu Y., Xu D., Li B., Liu F., Ren Y., Liu Z., Zhao C., Yang K., Nie H. and Lang C. 2014. Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China. *Journal of Geochemical Exploration* 139: 109-114.
- Kabala C. and Singh B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*, 30:485-492.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H. 2000. Trace elements in soils and plant. CRC press, Bocaaton, New York.
- Navas A. and Lindhorfer H. 2003. Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environmental International*, 29 (1):61 –68.
- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway. B.J., Carlton-Smith C. and Chambers B.J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311:205-219.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A. and Lopez Sanchez J.F. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air and Soil Pollution*, 189:291– 333.
- Song Y., Wilson M.J., Moon H.S., Bacon J.R. and Bian D.C. 1999. Chemical and sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, 14:621-633.
- Sposito G.L., Lund 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*, 46:260-265.
- Tembo B.D., Sichilongo K. and Cernak J. 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63: 497–501.
- Tessier A. Campbell P.G.C. and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844- 851.
- Zhang M.K., He Z.L., Calvert D.V., Stoffella P.J., Yang X.E. and Li Y.C. 2003. Phosphorus and heavy metal attachment and release in sandy soil aggregate fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 67:1158 – 1167.



The Effect of Aggregate-Size Fractions on the Fractionation of Pb in Some Contaminated Soils with Heavy Metals

A. Farshadirad, A. R. Hosseinpour, H. R. Motaghian and Sh. Ghorbani

PhD. Student, Professor, Assistant Professor and Professor of Soil Science Department, College of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord, Iran, Respectively

Abstract:

Distribution of heavy metals in different size fraction of aggregates affects on their availability and toxicity potential. In this study, the effect of aggregate-size fractions on the availability of Pb for corn examined in some contaminated soils of Isfahan province. Soil samples fractionated into four different aggregate size fractions ranged from 4 to 2, 2 to 0.25, 0.25 to 0.05 and <0.05 by dry sieving. Lead fractionation was studied by Tessier's method. The results showed that the Fe-Mn oxide and organic bound of Pb fractions in the <0.05 and 0.05–0.25 mm aggregates and bulk soils had the highest percentage of the total Pb in all soils. In the 0.05 to 0.25 and 2 to 4 mm aggregate fractions, Fe-Mn oxide-bound of Pb fraction had the highest percentage of the total Pb, followed by the residual fraction. Therefore, aggregate size could be regarded as important factors controlling distribution patterns of Pb fractions in studied soils.

Keywords: Aggregate size, Fractionation, Lead