

اثر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر زیست فراهمی روی و سرب در خاک آلوده معدن سرب آهنگران ملایر

آذر باتمانی^{۱*}، محبوبه ضرابی^۱ و عاطفه حامدی^۱

۱- گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

چکیده

روش‌های مختلفی برای کاهش خطرات مربوط به حضور فلزات سنگین در خاک و به حداقل رساندن اثرات بالقوه آن‌ها بر روی گیاهان، حیوانات، کیفیت آب و در نتیجه بر سلامت انسان به کار گرفته شده است. در این مطالعه، اصلاح کننده‌های معدنی (زئولیت، دولومیت و فلدسپات) و آلی (کود دامی، ورمی کمپوست دامی و سیوس گندم) به خاک جمع آوری شده از مجاورت معدن سرب آهنگران شهرستان ملایر اضافه شد. نمونه‌های خاک تیمار شده با ۴ درصد از هر اصلاح کننده، به مدت ۱۲۰ روز در دمای 25 ± 3 درجه سانتی گراد درون انکوباتور نگهداری شدند. زیست فراهمی فلز روی (Zn) و سرب (Pb) در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده، در طول ۱۲۰ روز انکوباسیون (۱، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۲۰ روز) تعیین گردید. پس از ۱۲۰ روز، میانگین غلظت روی فراهم در خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های آلی و معدنی و خاک شاهد به ترتیب ۳/۵، ۲/۵ و ۲/۸ درصد غلظت کل روی بود و متوسط غلظت سرب فراهم در خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های آلی و معدنی و خاک شاهد به ترتیب ۵/۵، ۵/۳ و ۵/۸ درصد غلظت کل سرب بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، اصلاح کننده، زیست فراهمی.

مقدمه

فلز سنگین واژه‌ای است که تعریف دقیق و صحیحی از آن ارائه نشده است. در واژه‌نامه‌های شیمیایی به آن دسته از فلزهایی که دارای چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب باشند، گفته می‌شود. این فلزات به طور عمده از عناصر واسطه جدول تناوبی می‌باشند (عرفان منش و افیونی، (۱۳۸۱)). فلزات سنگین به عنوان یکی از معمول‌ترین مواد شیمیایی دخیل در آلودگی خاک، بر خلاف آلوده کننده‌های آلی، تغییرناپذیر، غیرقابل تجزیه و پایدار هستند (Adriano et al., (2004)). اگر چه بسیاری از آن‌ها در مقدار کم برای چرخه‌های بیولوژیکی لازم هستند، اما اکثراً در غلظت بالا، سمی می‌باشند (Albollino et al., (2003)). وجود این عناصر در محیط زیست نتیجه فعالیت‌های طبیعی، خاک‌سازی (پدوژنیک) و انسان ساخت (آنتروپوژنیک) است (Khan et al., (2007)). فلزات سنگین آلاینده معمولاً کادمیم، کروم، مس، جیوه، روی و سرب هستند (Kabata-Pendias and Pendias, (2001)). روی (Zn) یکی از فلزات سنگین کم مصرف می‌باشد که برای رشد بهینه گیاهان و جانوران و انسان‌ها در غلظت کم ضروری است، ولی غلظت‌های بالای آن ایجاد مسمومیت می‌نماید (Alloway, (1990)). فلز سرب (Pb) از عناصر گروه IVB جدول تناوبی، بسیار نرم و انعطاف پذیر است. سرب از نظر انتشار فراوان‌ترین و سمی‌ترین فلز سنگین در محیط زیست است.

گرچه خاک‌ها با مکانیسم‌های مختلف مانند واکنش‌های کاهش، رسوب و جذب سطحی، ظرفیتی طبیعی، برای کاهش قابلیت دسترسی و تحرک فلزات دارند، اما با افزایش غلظت فلزات سنگین، این آلاینده‌ها می‌توانند متحرک شده و در نتیجه آلودگی‌هایی برای محصولات کشاورزی و آب زیرزمینی ایجاد نمایند. روش‌های مختلفی که برای کاهش خطرات مربوط به حضور فلزات سنگین در خاک و به حداقل رساندن اثرات بالقوه آن‌ها بر روی گیاهان، حیوانات، کیفیت آب و در نتیجه بر سلامت انسان به کار گرفته شده است، در دو دسته کلی تکنیک اصلاح درجا (On site) و غیر درجا (In situ) قرار می‌گیرند (Lalande, (2000)). از آنجایی که اکثر دستورالعمل‌های اصلاح درجا برای پاکسازی خاک‌های آلوده هزینه‌بر و مختل کننده محیط زیست می‌باشند، لذا استفاده از زوائد کشاورزی و صنعتی ارزان قیمت به عنوان اصلاح کننده مورد توجه قرار گرفته



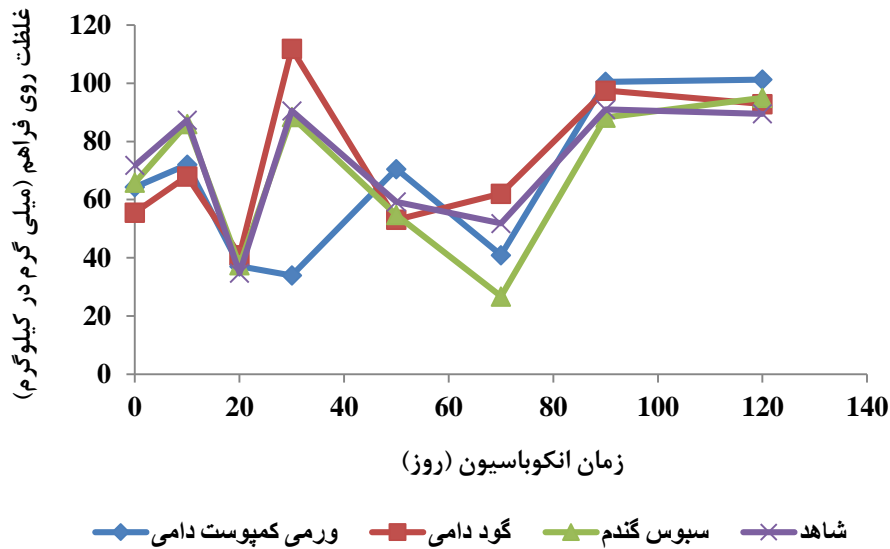
است. هدف اصلی از کاربرد اصلاح کننده‌ها کاهش تحرک پذیری و دسترسی زیستی عامل آلوده کننده از طریق فرآیندهای جذبی از جمله جذب به سطح کانی‌ها، تشکیل کمپلکس‌های پایدار با مواد آلی، رسوب سطحی، تبادل یونی و رسوب بصورت نمک می‌باشد. خالقی و همکاران (۱۳۹۰) دریافتند که از بین چهار اصلاح کننده‌ی، مونوآمونیم فسفات، زئولیت، ورمی کمپوست و آهک، بهترین اصلاح کننده جهت کاهش غلظت قابل جذب روی در خاک آهک می‌باشد که احتمالاً بدلیل تشکیل رسوب کربنات روی می‌باشد که یکی از مهمترین فرم‌های جامد روی در خاک است. Garau et al. (۲۰۰۷) گزارش کردند که غلظت فلزات سنگین از جمله سرب، کادمیوم و روی در خاک‌های تیمار نشده نسبت به خاک‌های تیمار شده با آهک، گل قرمز و زئولیت بالاتر بود. البته با توجه به اینکه آلودگی در خاک در مدت زمان کوتاهی اتفاق می‌افتد اما از بین بردن عامل آلوده کننده ممکن است به سال‌ها زمان نیاز داشته باشد، افزایش تحرک عامل آلوده کننده جهت خارج نمودن سریع‌تر آن‌ها از خاک آلوده می‌تواند یکی دیگر از اهداف کاربرد اصلاح کننده‌ها باشد. Reed and Martens (۱۹۹۶) اظهار داشته‌اند که، مواد آلی خاک فاکتور مهمی است، که بر روی رفتار عنصر روی در خاک‌ها مؤثر است. چرا که اسید فولویک و اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین، کمپلکس‌های محلول را تشکیل می‌دهند و با روی کلات می‌شوند و لذا تحرک روی را افزایش می‌دهند.

مواد و روش‌ها

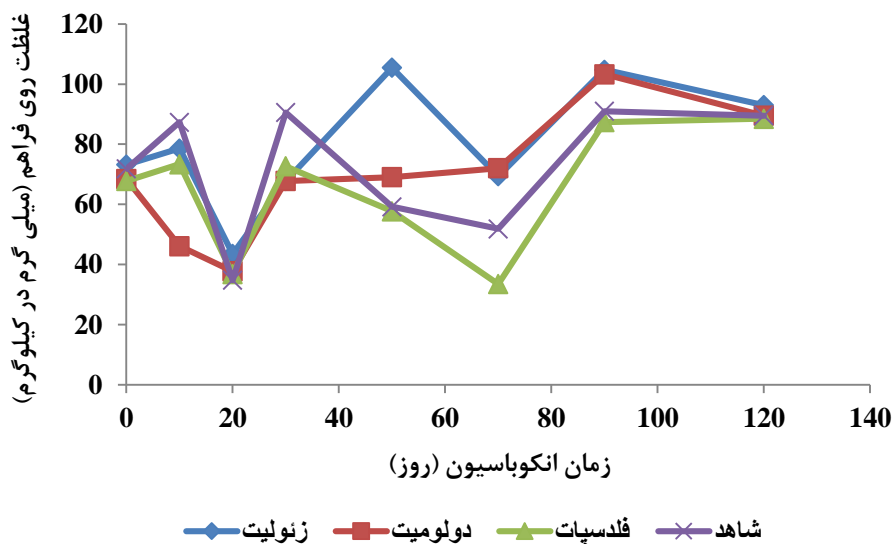
به منظور مطالعه تأثیر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی بر زیست فراهمی فلزات روی و سرب، یک آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۷ تیمار و در ۳ تکرار اجرا گردید. تیمارها شامل سه اصلاح کننده‌ی آلی (ورمی کمپوست دامی، کود گاوی و سیوس گندم) و سه اصلاح کننده معدنی (زئولیت، دولومیت و فلدسپات) بودند که همگی به مقدار ۴ درصد به نمونه اضافه شدند. از تیمار شاهد نیز استفاده شد. نمونه خاک از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری خاک معدن سرب آهانگران شهرستان ملایر در استان همدان تهیه شد. نمونه خاک پس از برداشت، ابتدا هوا خشک گردید و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد و درصد کربن آلی و سایر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی به روش‌های معمول، غلظت قابل جذب فلزات روی و سرب با (Lindsay, DTPA- TEA (1978)) و غلظت کل آن‌ها با اسید نیتریک ۴ نرمال (Sposito, (1982)) اندازه‌گیری گردید. نمونه خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های آلی و معدنی به مدت ۱۲۰ روز در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انکوباسیون شده و در مدت زمان انکوباسیون رطوبت آن‌ها در حد ظرفیت مزرعه به کمک آب مقطر نگهداری شد. طی مدت ۱۲۰ روز در روزهای ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۹۰ و ۱۲۰ از نمونه‌ها، نمونه‌برداری صورت گرفت و علاوه بر مقدار روی و سرب قابل جذب، pH، EC و مقدار کاتیون‌ها و آنیون‌های محلول اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی و با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

نتایج و بحث

روند تغییرات زیست فراهمی فلز روی در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های آلی و معدنی در شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. غلظت روی فراهم در روز ۱۲۰م در خاک شاهد (۸۹/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) بیشتر از غلظت آن در روز اول می‌باشد. در روز ۱۲۰م در بین تیمارهای آلی بیشترین غلظت روی فراهم (۱۰۱/۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) در تیمار ورمی کمپوست دامی و کمترین غلظت روی فراهم (۹۲/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم) در تیمار کود دامی مشاهده گردید. در روز ۱۲۰م، در بین تیمارهای معدنی بیشترین غلظت روی فراهم (۹۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) در تیمار زئولیت و کمترین غلظت روی فراهم (۸۸/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) در تیمار فلدسپات مشاهده گردید. در روز ۱۲۰م میانگین غلظت روی فراهم در تیمارهای آلی (۹۶/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) بیشتر از میانگین غلظت روی فراهم در تیمارهای معدنی (۹۰/۳ میلی‌گرم در کیلوگرم) و خاک شاهد (۸۹/۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) است. تنها بین میانگین غلظت روی فراهم در اصلاح کننده‌های آلی نسبت به اصلاح کننده‌های معدنی تفاوت معنی‌دار (در سطح احتمال ۵ درصد) است. در روز ۱۲۰م میانگین غلظت روی فراهم در تیمارهای آلی، تیمارهای معدنی و خاک شاهد به ترتیب ۳/۵، ۲/۵ و ۲/۸ درصد غلظت کل روی در این روز می‌باشد.



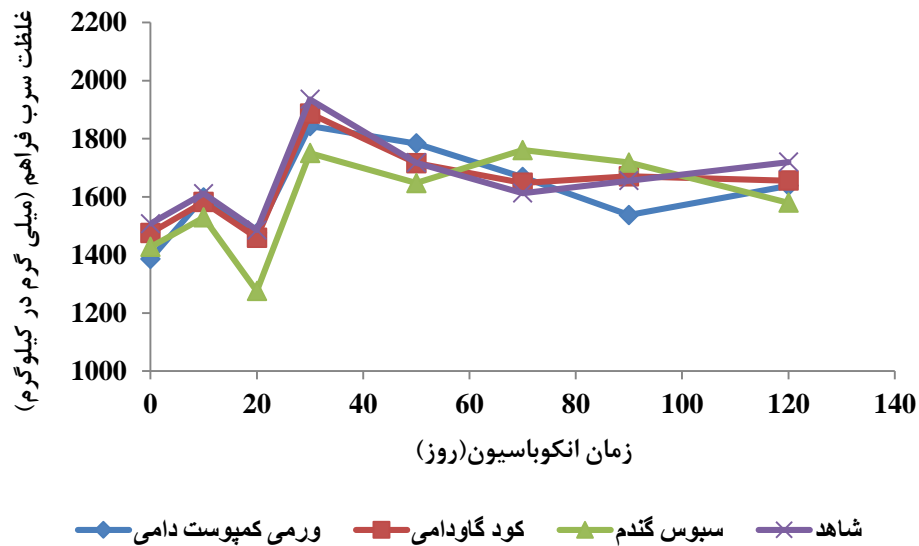
شکل ۱ روند تغییرات زیست فراهمی فلز روی در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های آلی



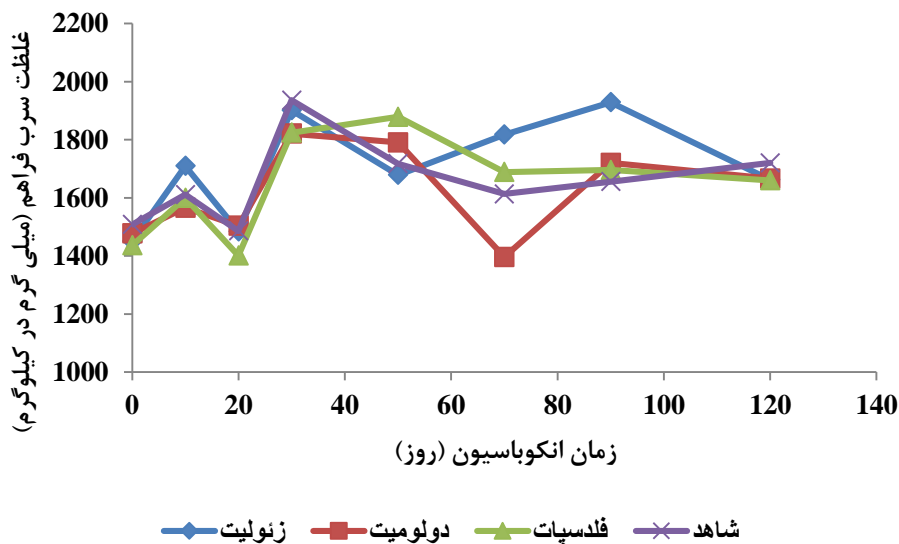
شکل ۲ روند تغییرات زیست فراهمی فلز روی در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح کننده‌های معدنی

احتمالا دلیل افزایش غلظت روی فراهم در تیمارهای آلی، سطح ویژه بالا و وجود گروه‌های عاملی فراوان در سطح آن‌ها باشد، که با روی تشکیل کمپلکس‌هایی را می‌دهند که به راحتی برای گیاه قابل جذب هستند. گروه‌های کربوکسیلیک و یا فنولیک در بقایای تجزیه شده مواد آلی توانایی تشکیل کمپلکس، تبادل یونی و انتقال فلزات سنگین در خاک را دارند. همچنین عوامل کلات کننده طبیعی مانند اسیدهای آلی، اسید سیتریک و اسید استیک حاصل از تجزیه مواد آلی، ترشحات ریشه و فعالیت میکروبی، تحرک یون‌های غذایی و آلاینده‌ها در خاک را بیشتر کرده و قابلیت جذب این عناصر توسط گیاه را افزایش می‌دهند. Alloway (۱۹۹۰) نیز گزارش نمود، قدرت پیوند فلز تحت تاثیر محتوا هوموس خاک است بصورتی که حذف ماده آلی منجر به کاهش در ظرفیت جذب فلز خواهد شد. نتایج حاصل از تحقیقات Ridvan (۲۰۰۴)، که نشان‌دهنده‌ی افزایش معنی‌دار غلظت

روی و مس قابل جذب در خاک تیمار شده با ورمی کمپوست نسبت به شاهد است، تاییدی بر نتایج بدست آمده می‌باشد. کریمی و همکاران (۱۳۹۱) تغییرات غلظت فراهم عناصر روی، سرب، منگنز و آهن در خاک و شاخساره شاهی تحت تیمارهای آلی (باگاس نیشکر و سیوس گندم) و معدنی (ژئولیت، خاک فسفات و سوپرفسفات تریپل) در سطوح مختلف طی دوره انکوباسیون سه ماهه بررسی نمودند. مشاهدات آن‌ها بدین صورت بود که تیمار ژئولیت در سطح ۵ درصد وزنی بیشترین میزان روی قابل جذب در خاک (۱۷۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) را نشان داد. مشاهدات آن‌ها تاییدی بر نتایج بدست آمده در این تحقیق می‌باشد. روند تغییرات زیست فراهمی فلز سرب در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح‌کننده‌های آلی و معدنی در شکل‌های ۳ و ۴ آمده است.



شکل ۳ روند تغییرات زیست فراهمی فلز سرب در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح‌کننده‌های آلی



شکل ۴ روند تغییرات زیست فراهمی سرب در خاک شاهد و خاک‌های تیمار شده با اصلاح‌کننده‌های معدنی

در خاک شاهد در روز ۱۲۰ام غلظت سرب فراهم (۱۷۲۰ میلی گرم در کیلوگرم) بیشتر از غلظت آن در روز اول است. در بین اصلاح کننده‌های آلی در روز ۱۲۰ام، بیشترین غلظت سرب فراهم (۱۶۵۶ میلی گرم در کیلوگرم) در تیمار کود دامی و کمترین غلظت سرب فراهم (۱۵۸۰ میلی گرم در کیلوگرم) در تیمار سبوس گندم مشاهده گردید. در روز ۱۲۰ام در بین تیمارهای معدنی بیشترین غلظت سرب فراهم (۱۶۶۶ میلی گرم در کیلوگرم) در تیمار دولومیت و کمترین غلظت سرب فراهم (۱۶۶۰ میلی گرم در کیلوگرم) در تیمار فلدسپات مشاهده گردید. میانگین غلظت سرب فراهم در روز ۱۲۰ام در تیمارهای آلی (۱۶۲۵ میلی گرم در کیلوگرم) کمتر از میانگین غلظت سرب فراهم در تیمارهای معدنی (۱۶۶۸ میلی گرم در کیلوگرم) و هر دو کمتر از غلظت سرب فراهم در خاک شاهد (۱۷۲۰ میلی گرم در کیلوگرم) است. در روز ۱۲۰ام میانگین غلظت سرب در تیمارهای آلی، معدنی و شاهد به ترتیب ۵/۵، ۵/۳ و ۵/۸ درصد غلظت کل سرب در این روز است.

درصد کربن آلی در تیمار سبوس گندم در روز ۱۲۰ام نسبت به تیمارهای ورمی کمپوست دامی و کود دامی کاهش معنی دار (در سطح احتمال یک درصد) یافت. با اکسیداسیون کربن آلی شکل‌های حساس و ناپایدار کربن به شکل‌های پایدار کربن تبدیل می‌شود. اسیدهای هومیک از شکل‌های پایدار کربن آلی است. احتمالاً تشکیل کمپلکس‌های پایدار و نامحلول سرب با اسیدهای هومیک باعث کاهش غلظت سرب فراهم در تیمار سبوس گندم نسبت به تیمارهای ورمی کمپوست دامی و کود دامی شده است. همچنین دیواره سلولی سبوس گندم سرشار از سایت‌های باز سخت لوئیس مانند گروه‌های کربوکسیلیک و فنولیک است (ملکی و همکاران، ۱۳۹۱)، بنابراین سرب به عنوان یک اسید سخت لوئیس تمایل بالایی برای جذب در این سایت‌ها دارد. اثر تیمارهای آلی در کاهش غلظت سرب فراهم بیشتر از تیمارهای معدنی است. Allowoy (۱۹۹۰) گزارش نمود، غلظت سرب فراهم همبستگی بالایی با محتوای مواد آلی خاک دارد. سرب به طور کلی نسبت به سایر فلزات سنگین از قبیل مس، روی، کادمیم و نیکل با شدت بیشتری جذب خاک می‌شود (Strobel et al., (2005)).

زئولیت با داشتن سطح ویژه بالا نقش مهمی در کمپلکس‌سازی سطحی ایفا می‌نماید (Shi, (2009)). مقدار فلزات سنگین پس از افزودن زئولیت کاهش می‌یابد. که این فرآیند ناشی از تثبیت فلزات سنگین روی سطوح و منافذ زئولیت است. زئولیت می‌تواند به طور قابل توجهی جذب سرب توسط گیاهان را کاهش داده و منجر به تبدیل شکل‌های قابل دسترس سرب به شکل غیر قابل دسترس شود (Shi, (2009)). عنصر سرب به دلیل شعاع هیدراته کوچک راحت‌تر وارد حفره‌ها و کانال‌های زئولیت شده و با الکترونگاتیوی بالاتر نسبت به عنصر روی به راحتی با کاتیون‌های تعویض شونده زئولیت تعویض می‌شود. محبوس شدن عنصر سرب در حفره‌ها و کانال‌های زئولیت و سطح ویژه بالای زئولیت می‌تواند از دلایل کاهش غلظت سرب فراهم در تیمار زئولیت نسبت به خاک شاهد باشد. همچنین عنصر سرب به راحتی با سایر کاتیون‌ها از جمله کلسیم در کربنات کلسیم جایگزین می‌شود و یا بصورت نمک سرب رسوب می‌نماید.

به طور کلی بعد از ۱۲۰ روز انکوباسیون، میانگین غلظت روی فراهم در تمامی تیمارها بجز خاک تیمار شده با فلدسپات، نسبت به خاک شاهد افزایش و میانگین غلظت سرب فراهم در تمامی تیمارها نسبت به خاک شاهد کاهش نشان داد.

منابع

- خالقی م.، گلچین ا. و شفیع‌ی س. ۱۳۹۰. تأثیر سطوح مختلف منوآمونوم فسفات، زئولیت، ورمی کمپوست و آهک در تثبیت عناصر سنگین در خاک‌های آلوده. دوازدهمین کنگره علوم خاک ایران، تبریز.
- عرفان‌منش م. و افیونی م. ۱۳۸۱. آلودگی محیط زیست، آب، خاک و هوا. چاپ نهم. انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان: انتشارات ارکان دانش.
- کریمی م.، ثوابقی غ.ر. و متشرع زاده ب. ۱۳۹۱. بررسی تغییرات فلزات سنگین (سرب، روی، منگنز و آهن) در خاک و شاخساره شاهی تحت تیمارهای آلی و معدنی. فصلنامه علمی پژوهشی علوم محیطی، شماره ۹ صفحه ۴.
- ملکی ا.، زندی ش. و محوی ا.ج. ۱۳۹۱. جذب بیولوژیکی یون‌های کادمیم و مس از محیط آبی توسط سبوس گندم اصلاح شده به روش شیمیایی. مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان، شماره ۷، صفحه‌های ۸۲ تا ۹۵.



- Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. and Bolan N.S. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Journal of Geoderma*, 122: 121- 142.
- Albollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C. and Mentasti E. 2003. Adsorption of heavy metals on Na montmorillonite, Effect of pH and organic substances. *Journal of Water Reserch*, 37: 1619- 1627.
- Alloway B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son Ltd. Glasgow and London. 339.
- Garau G., Castaldi P., Santona L., Deiana P. and Melis P. 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization culturable heterotrophic microbial population and enzyme activities in a contaminated I: Influence of salinity on the biological and biochemical activity of a calciorthids soil soil. *Geoderma*, 1-11.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H. 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3rd edn. CRC Press, LLC, Boca Raton.
- Khan S., Aijun L., Zhang S., Hu Q., and Zhu Y. 2007. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *Journal of Hazardous Materials*.
- Lalande R., Gagnon B., Simard R.R., and Cote D. 2000. Soil microbial biomass and enzyme activity following liquid hog manure in a long term field trial. *Canadian Journal of Soil Science*, 80: 263-269.
- Lindsay WL, and Norvell WA. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- Reed ST. and Martens D.C. 1996. Copper and Zinc. 703-737. in Sparks DL. (eds) *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical methods, SSSA, Madison, Wisconsin, USA.
- Ridvan K. 2004. Cu and Zn accumulation in earth worm *Lumbricus terrestris* in sewage sludge amended soil and fraction of Cu and Zn casts and surrounding. *Journal of Soil Science*, 22: 141- 145.
- Shi W.Y., Shao H.B., Li H., Shao M.A., and Du S. 2009. Progres in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 1- 6.
- Sposito G., Lund 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.
- Strobel B.W., Borggaard O.K., Hansen H.C.B., Andersen M.K. and Raulund-Rasmussen K. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. *European Journal of Soil Science*, 56: 189- 196.

The effect of organic and inorganic amendments on heavy metal bioavailability in contaminated soil of Ahangaran Lead mine Malayer

A. Batmani, M. Zarrabi and A. Hamedi

Department of Soil Science, College of Agriculture, Malayer University, Iran

Abstract

Different strategies are used to reduce risks associated with the presence of heavy metal in soils and to minimize potential impacts on plants, animals, water quality and consequently on human health. In this study, selected inorganic (Zeolite, Dolomite, Feldspar) and organic (Sheep manure, Sheep manure vermicompost, Wheat bran) amendments were added to soil collected from vicinity of Ahangaran Lead (Pb) mine in Malayer. Soil samples treated with 4 percent of each amendments, incubated at $25 \pm 3^\circ\text{C}$ for 120 days. Bioavailable Zn and Pb were determined at control and treated soils, during 120 days of incubation (1, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120). After 120 days, average available Zn content in soils treated with organic, inorganic amendments and control soil were 3.5, 2.5 and 2.8 percent of total Zn concentration, respectively and average available Pb content in soils treated with organic, inorganic amendments and control soil were 5.5, 5.3 and 5.8 percent of total Pb concentration, respectively.

Keywords: Heavy metal, Amendments, Bioavailability..