



دانشگاه ارومیه - دانشکده کشاورزی

مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد نوزدهم، شماره دوم، ۱۳۹۱

<http://jwfst.gau.ac.ir>

## تأثیر تر - خشک شدن متوالی بر توزیع سطوح مختلف سرب افزوده شده به سه خاک منطقه آذربایجان غربی

محمد رحمانیان<sup>۱</sup> و \*حبیب خداوردی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، آستادیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۱۱

### چکیده

زیست‌فراهمی، سمیت و تحرک عناصر بالقوه سمی در خاک‌ها به تفکیک آن‌ها بین فاز محلول، جامد خاک و توزیع دوباره آن‌ها در بین اجزای فاز جامد خاک بستگی دارد. دوره‌های متوالی تر و خشک شدن از عوامل مهم در کنترل رفتار و سرنوشت عناصر بالقوه سمی در خاک‌های آلوده می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی روند توزیع مقادیر مختلف سرب افزوده شده به سه نوع خاک با مقادیر متفاوت کربنات کلسیم تحت دوره‌های متوالی تر و خشک شدن با عصاره‌گیری متوالی بود. برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب افزوده شده به خاک و ارزیابی تحرک و فراهمی سرب به ترتیب از نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) و درصد یا مقدار جزء محلول + تبادلی استفاده شد. تر و خشک شدن خاک به شدت بر توزیع سرب در خاک‌ها تأثیر گذاشت به گونه‌ای که موجب انتقال سرب از بخش‌های متحرک به بخش‌های نامتحرک گردید. این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه فاکتور خاک (در ۳ سطح)، غلظت سرب (در ۴ سطح) و چرخه تر و خشک شدن (در ۵ سطح) و در ۳ تکرار انجام گرفت. نتایج نشان داد که شدت پیوند سرب به گونه‌ای معنی‌دار با تر-خشک شدن خاک افزایش و با افزایش غلظت ورودی سرب به خاک کاهش می‌یابد. با این حال، تفاوت معنی‌داری در بین خاک‌ها مشاهده نشد. با این‌که نخستین دور تر-خشک شدن به گونه‌ای

\* مسئول مکاتبه: [h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir](mailto:h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir)

معنی‌دار جزء محلول + تبادلی سرب در خاک را کاهش داد، دوره‌های بعدی تر - خشک شدن تأثیری معنی‌دار نداشتند. با این حال با افزایش ورود سرب به خاک، تحرک و فراهمی و در نتیجه خطرات احتمالی آن در خاک افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** تر و خشک شدن متوالی، زیست‌فراهمی، سرب، عصاره‌گیری متوالی، نمایه تفکیک کاهش یافته

### مقدمه

رفتار فلزات در خاک به شکل شیمیایی و گونه‌بندی آن‌ها بستگی دارد. شکل‌های مختلف عناصر بالقوه سمی<sup>۱</sup> که به سامانه خاک وارد می‌شوند، رفته‌رفته در بین اجزای گوناگون فاز جامد خاک توزیع می‌شوند (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۳؛ هان و همکاران، ۲۰۰۰؛ هان و همکاران، ۲۰۰۱). توزیع فلزات در خاک را می‌توان با عصاره‌گیری متوالی بررسی کرد. نتایج عصاره‌گیری متوالی، به همراه سایر اطلاعات خاک، می‌تواند در ارزیابی خطرات احتمالی مربوط به آلودگی فلزات و در شناسایی و مدیریت خاک‌های آلوده، تصمیم‌گیری در مورد ضرورت و فوریت اصلاح خاک، بررسی اثربخشی یا امکان‌سنجی روش‌های پالایش، مطالعه تحرک و زیست‌فراهمی فلزات در خاک‌ها و رسوبات استفاده گردد (ابولینو و همکاران، ۲۰۰۵). تعیین توزیع فلزات در جایگاه‌های مختلف در خاک با استفاده از عصاره‌گیری متوالی به ما کمک می‌کند که درکی درست از سرنوشت و رفتار عناصر در خاک به‌دست آوریم (سیپوس، ۲۰۰۹). در خاک‌های آلوده به عناصر بالقوه سمی، مقدار این عناصر به همراه کربنات‌ها و اکسی‌هیدروکسیدها و بخش باقی‌مانده با گذشت زمان افزایش می‌یابد در حالی که مقدار این فلزات در بخش‌های تبادلی و جذب شده به‌وسیله مواد آلی کاهش می‌یابد (اسپوزیتو و همکاران، ۱۹۸۳؛ مک‌گرث و سیگارا، ۱۹۹۲؛ مک‌لارن و ریتچی، ۱۹۹۳؛ سوون، ۱۹۹۴).

سرب از عناصر سمی است که از منابع گوناگون به زیست‌بوم راه یافته است و با ایجاد آثار سمی شدید در انسان و دیگر جانداران خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورد (ناسرالا، ۱۹۸۴). به‌طور عموم، انتقال سرب به‌دلیل پیوندهای قوی آن از طریق فرآیندهای جذب سطحی، تبادل کاتیونی، رسوب و تشکیل کمپلکس با مواد آلی در ۲۰-۱۵ سانتی‌متری بخش روین خاک متوقف می‌گردد (راسکین و

### 1- Potentially Toxic Elements

انسلی، ۲۰۰۰). سرب به طور معمول در خاک نامحلول می‌باشد و حلالیت آن با کاهش pH افزایش می‌یابد (مک‌براید، ۱۹۹۴). بیش‌ترین زیست‌فراهمی سرب در بخش محلول-تبادلی است و زیست‌فراهمی مقدار فلز موجود در عصاره‌های بعدی به مراتب کاهش می‌یابد (لیندزی و نورول، ۱۹۷۸؛ آماچر، ۱۹۹۶). تغییر شکل کانی‌های شامل سرب در طول تشکیل خاک بر روی گونه‌بندی شیمیایی و قابلیت زیست‌فراهمی آن تأثیر می‌گذارد (چن و همکاران، ۲۰۰۷). خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک مانند شرایط اکسیداسیون و احیا، pH و مقدار آب بر روی سرعت تغییر شکل سرب در خاک تأثیر می‌گذارد (پالومبو و همکاران ۲۰۰۰). نتایج به‌دست آمده از پژوهش‌ها نشان می‌دهند که فلزات افزوده شده به خاک، با گذشت زمان از جایگاه‌های متحرک‌تر (مانند اجزای محلول و تبادلی) به جایگاه‌هایی با تحرک کم‌تر انتقال می‌یابند (مک‌گرث و سیگارا، ۱۹۹۲؛ سوون، ۱۹۹۴؛ هان و همکاران، ۲۰۰۰؛ هان و همکاران، ۲۰۰۱؛ سیپوس، ۲۰۰۹). براساس نتایج لی و تورنتون (۲۰۰۱)، بخشی چشم‌گیر از سرب افزوده شده به خاک همراه با کربنات‌ها است. همچنین، همراهی بخشی قابل توجه از سرب وارد شده به سامانه خاک به همراه مواد آلی توسط دیگر پژوهش‌گران گزارش شده است (کاباتانیداس و پندیاس، ۱۹۹۲). چلوپکا و همکاران (۱۹۹۶) و راموس و همکاران (۱۹۹۴)، دریافتند که بیش‌ترین مقدار سرب به‌وسیله مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز جذب شده است. براساس گزارش‌هایی چندبخشی اندک از کل سرب افزوده شده به خاک در بخش محلول و تبادلی باقی می‌ماند (راموس و همکاران، ۱۹۹۴؛ چلوپکا و همکاران، ۱۹۹۶؛ مایز و همکاران، ۲۰۰۰). به‌دلیل جذب شدید سرب توسط خاک‌های آهکی، زمان تعادل مورد نیاز برای ایجاد پدیده جذب در این خاک‌ها پایین می‌باشد، بنابراین پس از افزودن سرب به خاک‌های آهکی مقادیری اندک از سرب در جایگاه‌های محلول و تبادلی باقی می‌ماند (الکاهاتیب و همکاران، ۱۹۹۱؛ العفیفی، ۱۹۹۴؛ بوسینلی و همکاران، ۲۰۰۹).

رژیم رطوبتی خاک با تأثیر بر شرایط خاک از جمله پتانسیل اکسایش-کاهش و فعالیت‌های بیولوژیکی خاک، بر روند توزیع عناصر بالقوه سمی در فاز جامد خاک تأثیر می‌گذارد (سیلویرا و سامرس، ۱۹۷۷؛ هان و همکاران، ۲۰۰۰؛ هان و همکاران، ۲۰۰۱). ویژگی‌های خاک مانند کربنات کلسیم نیز بر توزیع، زیست‌فراهمی، تحرک و قابلیت آب‌شویی عناصر تأثیر می‌گذارند (فینزگار و همکاران، ۲۰۰۷). رژیم رطوبتی با چرخه‌های متناوب‌تر و خشک شدن یکی از مهم‌ترین عوامل در کنترل ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک‌های تحت آبیاری و همچنین در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک است (هان و همکاران، ۲۰۰۱). هان و همکاران (۲۰۰۱) توزیع برخی از

عناصر بالقوه سمی را پس از افزوده شدن به خاک تحت شرایط رطوبتی با چرخه‌های متناوب‌تر و خشک شدن مطالعه کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که در درازمدت، کروم از جزء کربناتی خاک به جزء مواد آلی و مس، نیکل و روی از بخش کربناتی و تبادل‌پذیر به بخش اکسید و جزء باقی‌مانده منتقل شدند. این محققان نتیجه گرفتند که تر و خشک شدن خاک تأثیر چشم‌گیری بر رفتار این عناصر در خاک دارد. با این حال، اطلاعات جامعی از توزیع سرب پس از افزوده شدن به خاک وجود ندارد. خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک دارای مقادیر متفاوتی کربنات کلسیم می‌باشند و با توجه به بارش‌های فصلی و پرکنده‌ای که در این مناطق اتفاق می‌افتد، این خاک‌ها در معرض دوره‌های متوالی تر و خشک شدن قرار می‌گیرند. بنابراین، خطر زیست‌محیطی سرب ممکن است در خاک‌هایی با مقادیر متفاوت کربنات کلسیم و پس از گذراندن دوره‌های متوالی تر و خشک شدن تغییر یابد. هدف از این مطالعه بررسی توزیع سطوح مختلف سرب ورودی در سه خاک با مقادیر مختلف کربنات کلسیم پس از گذراندن دوره‌های متوالی تر و خشک شدن بود.

### مواد و روش‌ها

سه خاک با کلاس بافتی لوم از نقاط مختلف استان آذربایجان غربی نمونه‌برداری شدند. بافت خاک با روش هیدرومتری (گی و بودر، ۱۹۸۶)، کربنات کلسیم معادل با روش تیتراسیون (نلسون، ۱۹۸۲)، pH خاک در عصاره ۱:۱ خاک-آب مقطر توسط pH متر (مک‌لین، ۱۹۸۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با روش استات سدیم نرمال (چاپمن، ۱۹۶۵) و کربن آلی با روش والکی و بلک اصلاح شده (نلسون و سامرس، ۱۹۸۲) تعیین گردید.

خاک‌های مورد مطالعه، با افزودن نمک نترات سرب ( $Pb(NO_3)_2$ ) با غلظت‌های ۱۵۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم سرب در کیلوگرم خاک آلوده شدند. سپس خاک‌های آلوده در جعبه‌های پلاستیکی بدون زه‌کش در معرض دوره‌های متناوب‌تر و خشک شدن قرار گرفتند. در هر چرخه، خاک از آب اشباع گردید و سپس تا خشک شدن به وسیله هوای اتاق باقی ماند. خاک‌ها در چهار چرخه به همین روش تر و خشک شدند که هر چرخه حدود ۴۰ روز به درازا انجامید. از همه نمونه‌ها پیش از اعمال تیمار رطوبتی ( $DW_0$ ) و پس از پایان فرایند خشک شدن در چهار چرخه تر-خشک شدن ( $DW_1$ ) تا  $DW_4$  پس از به هم زدن کامل خاک در درون ظرف نمونه‌برداری گردید و توزیع سرب با روش عصاره‌گیری متوالی بررسی شد.

عصاره‌گیری متوالی با روش مک‌گرث و سیگارا (۱۹۹۲)، انجام گرفت. از هر غلظت ۳ گرم خاک نرم (۲ < میلی‌متر) به دقت وزن شد و در لوله سانتریفیوژ ۵۰ سانتی‌مترمکعب ریخته شد.

۱- ۳۰ سانتی‌مترمکعب  $\text{CaCl}_2$  ۰/۱ مولار به آن اضافه گردید. درب لوله محکم بسته شد و لوله‌ها در داخل دستگاه تکان‌دهنده قرار گرفت (به مدت ۱۶ ساعت). سپس، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. لوله و محتویات آن به دقت وزن و یادداشت گردید. محلول رویی به آرامی در لوله‌ای دیگر ریخته شد (بدون این‌که خاک باقی‌مانده در ته ظرف بیرون ریخته شود). این مرحله به‌طور عمده فلزات موجود در بخش محلول و تبادل را استخراج می‌نماید.

۲- به باقی‌مانده ته ظرف ۳۰ میلی‌لیتر  $\text{NaOH}$  ۰/۵ مولار اضافه شد و ۱۶ ساعت داخل دستگاه تکان‌دهنده قرار داده شدند. سپس، به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس، لوله و محتویات آن به دقت وزن و یادداشت گردید. محلول رویی به آرامی در لوله‌ای دیگر ریخته شد. عصاره در ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط اسیدهای گرم و غلیظ<sup>۱</sup> (۱ به ۴ حجمی  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HCl}$  غلیظ) هضم شد. این مرحله به‌طور عمده فلزات پیوند شده با مواد آلی را استخراج می‌نماید.

۳- به باقی‌مانده ته ظرف ۳۰ میلی‌لیتر  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  ۰/۰۵ مولار اضافه و یک ساعت تکان داده شدند. سپس نمونه‌ها سانتریفیوژ و همانند مرحله قبل توزین و عصاره‌گیری شد. این مرحله به‌طور عمده فلزات موجود در فرم‌های کربناتی را استخراج می‌نماید.

۴- باقی‌مانده ته ظرف خشک گردید و در مخلوط اسیدهای گرم غلیظ همانند مرحله ۲ هضم گردید و از کاغذ صافی گذرانده شد و با  $\text{HCl}$  ۵ درصد (V/V) به حجم ۲۰ میلی‌لیتر رسید. فلزات عصاره‌گیری شده در این مرحله بخش باقی‌مانده فلز است که تنها با اسیدهای گرم و غلیظ قابل استخراج است.

در مراحل ۱، ۲ و ۳ وزن کل لوله و محتویات مایع و جامد آن منهای وزن لوله و باقی‌مانده ته ظرف به‌عنوان وزن عصاره (بر حسب گرم) یا حجم آن (بر حسب میلی‌لیتر) در آن مرحله در نظر گرفته شد. وزن (بر حسب گرم) باقی‌مانده تر منهای ۳ گرم نمونه، معادل با حجم عصاره مانده (r) در باقی‌مانده پس از عصاره‌گیری پنداشته شد و برای تصحیح غلظت فلز در عصاره‌های بعدی استفاده گردید. همه عصاره‌ها، محلول‌هایی شفاف بودند و مقادیری بسیار اندک از خاک در طی فرایند از بین رفت. مقدار فلز (بر حسب میکروگرم) در هر کدام از عصاره‌های بالا به شکل زیر محاسبه گردید:

1- Aqua Regia

$$Q_1 = C_1 V_1 \quad (1)$$

$$Q_2 = C_2 (V_2 + T_1) - C_1 T_1 \quad (2)$$

$$Q_3 = C_3 (V_3 + T_2) - C_2 T_2 \quad (3)$$

$$Q_4 = 2 \cdot C_4 - C_3 T_3 \quad (4)$$

که در آن،  $C_n$ : غلظت (میکروگرم بر سانتی‌مترمکعب) در عصاره  $n$ ،  $V_n$ : حجم (سانتی‌مترمکعب) عصاره  $n$ ،  $T_n$ : حجم (سانتی‌مترمکعب) عصاره باقی‌مانده در ته‌مانده از عصاره  $n$  است. غلظت سرب در همه عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی اسپکترومتری<sup>۱</sup> مدل شیمادزو<sup>۲</sup> (AAS ۶۳۰۰) اندازه‌گیری شد. برای کمی‌سازی شدت پیوند سرب افزوده شده به خاک از نمایه تفکیک کاهش‌یافته<sup>۳</sup> استفاده شد (هان و همکاران، ۲۰۰۳):

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (F_i \times (i)^n)}{k^n} \quad (5)$$

که در آن،  $i$ : شماره مرحله عصاره‌گیری (جزء محلول و تبدلی (SE): ۱، جزء جذب شده به‌وسیله مواد آلی (OM): ۲، جزء جذب شده به‌وسیله کربنات‌ها (C): ۳، و جزء باقی‌مانده (RES): ۴)،  $F_i$ : سهم نسبی جزء  $i$  از کل غلظت فلز در خاک و  $n$  عددی صحیح (به‌طور عموم ۱ یا ۲) است. انتخاب مقدار  $n$  دلخواه است و رابطه‌ای با توان مساوی دو ( $n=2$ )، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش  $i$  در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود. در این مطالعه مقدار  $n$  برابر با ۲ در نظر گرفته شد و مقدار  $k$  نیز برابر با ۴ است، بنابراین مقدار  $I_R$  از ۱-۰/۰۶ می‌تواند متغیر باشد. پارامتر  $I_R$  برای بیان کمی

- 
- 1- Atomic Absorption Spectrometry
  - 2- Shimadzu
  - 3- Reduced Partition Index
  - 4- Soluble Plus Exchangeable
  - 5- Organic Matter-Bound
  - 6- Carbonate-Bound
  - 7- Residual

شدت نسبی پیوند یک فلز در خاک‌های مختلف و یا فلزات مختلف در یک خاک کاربرد دارد. به‌طوری‌که مقادیر پایین  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به حداقل) بیانگر الگویی از توزیع است که در آن بیش‌تر فلز در اجزای محلول و تبادل‌ی جای گرفته‌اند، در حالی‌که مقادیر بالای  $I_R$  (یعنی مقادیر نزدیک به ۱) ناشی از سهم بالای فلز در جز باقی‌مانده است. مقادیر بینابینی بیانگر الگویی هستند که فلز به‌طور نسبی در بین همه اجزای فاز جامد توزیع شده است. نمایه  $I_R$  از سطوح آلودگی، نوع آلودگی و ویژگی‌های خاک تأثیر می‌پذیرد (هان و همکاران، ۲۰۰۳).

مقدار یا درصد فلز موجود در عصاره نخست (جزء محلول و تبادل‌ی) به‌عنوان شاخصی برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی سرب در خاک‌های مورد مطالعه و تغییرات آن با اعمال تیمار تر-خشک شدن به‌کار رفت (ابولینو و همکاران، ۲۰۰۵). براساس پیشنهاد باکون و دیویدسون (۲۰۰۸)، برای مقایسه خطرات سرب در خاک‌های مختلف در هر سطح از آلودگی، شاخص مقدار فلز در عصاره نخست و در مورد غلظت‌های مختلف آلودگی در یک خاک از شاخص درصد فلز در عصاره نخست استفاده شد.

این آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح بلوک‌های کامل تصادفی با سه فاکتور خاک در ۳ سطح ( $S_1$ ،  $S_2$  و  $S_3$ )، غلظت فلز در ۴ سطح ( $C_1$  تا  $C_4$ ) و چرخه تر و خشک شدن در ۵ سطح ( $DW_1$  تا  $DW_4$ ) و در ۳ تکرار انجام گرفت. تجزیه واریانس داده‌ها با استفاده از روش رویه GLM نرم‌افزار SAS و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از روش آزمون حداقل اختلاف معنی‌دار (LSD) در سطح احتمال ۵ درصد صورت گرفت.

## نتایج و بحث

جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. براساس این جدول تفاوت عمده این سه خاک در درصد کربنات کلسیم آن‌ها است. این ویژگی، یعنی تغییرپذیری درصد آهک، در خاک‌های مختلف مناطق خشک و نیمه‌خشک بسیار معمول است.

جدول ۱- رده‌بندی و برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه.

خاک‌ها			ویژگی‌ها
خاک ۳	خاک ۲	خاک ۱	
Typic Calcixerept ine, mixed, mesic	Typic Calcixerept fine loamy, mixed, mesic	Typic Calcixerept fine carbonatic, mesic	زیرگروه خاک
۱۸	۱۳	۲۷	خانواده خاک
۵۵	۵۴	۴۵	شن (درصد)
۲۷	۳۳	۲۸	سیلت (درصد)
لوم سیلتی	لوم رسی سیلتی	لوم رسی	رس (درصد)
۰/۹۴	۱/۰۹	۱/۳۴	بافت خاک
۲۴	۲۸	۲۶	کربن آلی (درصد)
۱/۴	۱/۹	۰/۶	ظرفیت تبادل کاتیونی ( $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ )
۲/۵	۲۰	۱۷/۶	قابلیت هدایت الکتریکی (دسی‌زیمنس بر متر)
۷/۵	۷/۹	۷/۶	کربنات کلسیم معادل (درصد)
			واکنش خاک

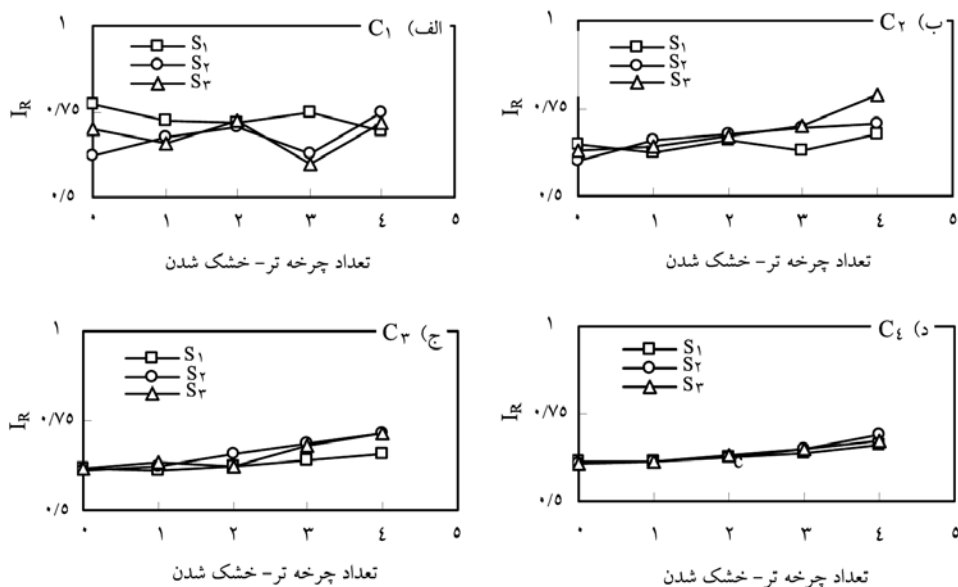
در هر یک از خاک‌ها و در هر چرخه تر-خشک شدن مقدار فلز استخراج شده توسط عصاره‌گیر  $\text{CaCl}_2$  ۰/۱ مولار (یعنی بخش محلول و تبادلی) کم‌تر از میزان فلز استخراج شده توسط هر کدام از سایر عصاره‌گیرها بود. این نتایج بیانگر آن است که سرب در خاک به‌طور عمده نامحلول است (مک‌براید، ۱۹۹۴).

شکل ۱ تغییرات مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب را در اثر اعمال چرخه‌های متناوب تر-خشک شدن در سه خاک  $S_1$ ،  $S_2$  و  $S_3$  در سطوح مختلف سرب افزوده شده نشان می‌دهد. این نتایج نشان داد که با تر و خشک شدن خاک به‌طور عموم مقدار نمایه  $I_R$  افزایش می‌یابد. این افزایش از نظر آماری معنی‌دار بود. این نتایج بیانگر آن است که با تر و خشک شدن خاک، سرب از جایگاه‌های محلول (بخش محلول و تبادلی) به اجزای پایدارتر (مثل جز باقی‌مانده) انتقال می‌یابد. فلزات سنگین اضافه شده به خاک‌های مناطق خشک به شکل محلول در اثر اعمال چرخه‌های متناوب تر-خشک شدن به آرامی از بخش‌های تبادلی و محلول به بخش‌هایی با پایداری بیش‌تر حرکت می‌کنند که نتیجه این عمل پایین بودن تحرک و زیست‌فراهمی کلی این فلزات در خاک‌ها می‌باشد. مسیر توزیع فلزات در خاک‌ها به‌شدت به‌وسیله نوع فلز و خصوصیات خاک‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد (هان و همکاران، ۲۰۰۱). تغییرات بی‌نظم نمایه  $I_R$  در سطح غلظتی  $C_1$  را می‌توان به غلظت پایین سرب در عصاره‌ها و خطای اندازه‌گیری آن‌ها نسبت داد. تفاوت بین مقادیر نمایه  $I_R$  در هر سیکل تر و خشک شدن در بین سه خاک مورد مطالعه از نظر آماری معنی‌دار نبود. دلیل احتمالی این امر را می‌توان به یکسان بودن pH خاک‌های مورد مطالعه



نسبت داد. در واقع با این که درصد کربنات کلسیم معادل این خاکها تفاوتی چشم گیر داشت، ولی pH خاکها به طور تقریبی یکسان بود. از آنجا که pH خاک تأثیر چشم گیری بر جذب و توزیع سرب دارد می تواند به تنهایی سرنوشت سرب در خاک را تعیین کند (شاهین، ۲۰۰۹).

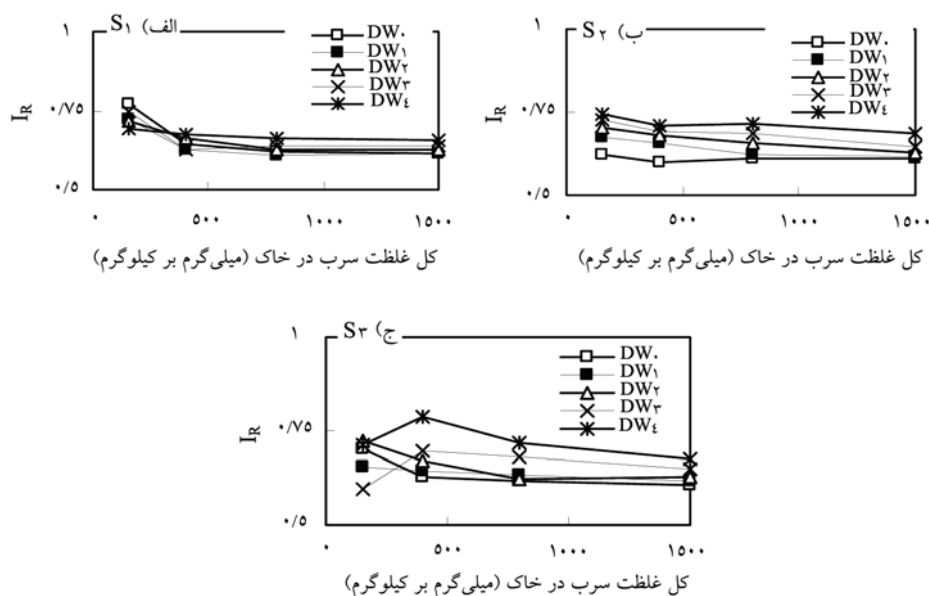
شکل ۲ تغییرات مقادیر نمایه  $I_R$  در غلظت های مختلف سرب افزوده شده به خاکها را در چرخه های مختلف تر- خشک شدن نشان می دهد. در هر سه خاک در هر چرخه تر- خشک شدن به طور عموم با افزایش غلظت مقادیر نمایه  $I_R$  کاهش یافته است، که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در بخش های ناپایدار در سطوح غلظتی بالاتر است.



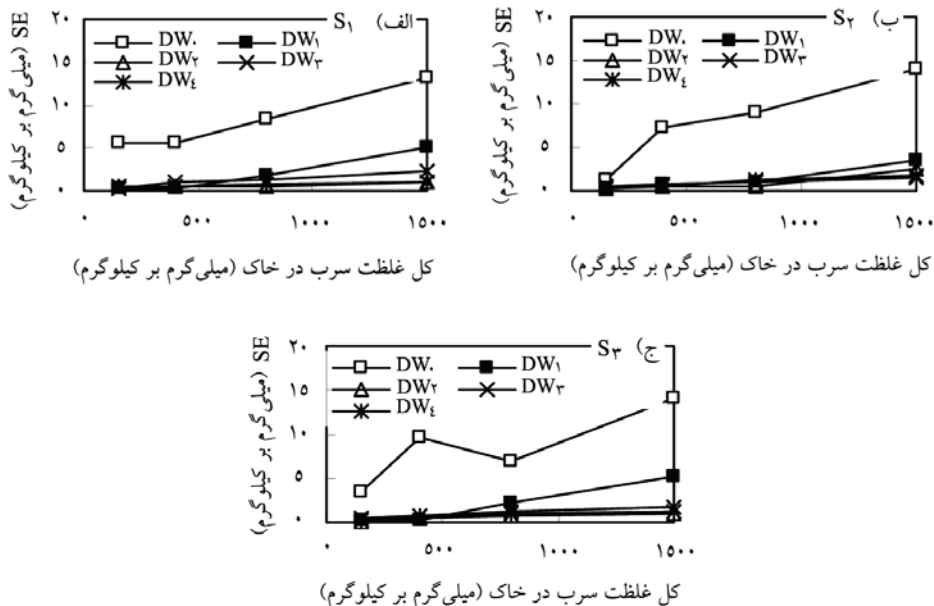
شکل ۱- تغییرات مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب در اثر اعمال چرخه های متناوب تر- خشک شدن در سه خاک ( $S_1$ ،  $S_2$  و  $S_3$ ) در سطوح مختلف سرب افزوده شده ( $C_1$ ،  $C_2$ ،  $C_3$  و  $C_4$  به ترتیب ۱۵۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم).

شکل ۲ تغییرات مقادیر نمایه  $I_R$  در غلظت های مختلف سرب افزوده شده به خاکها را در چرخه های مختلف تر- خشک شدن نشان می دهد. در هر سه خاک در هر چرخه تر- خشک شدن به طور عموم با افزایش غلظت مقادیر نمایه  $I_R$  کاهش یافته است، که بیانگر افزایش مقدار فلز موجود در بخش های ناپایدار در سطوح غلظتی بالاتر است.

شکل ۳ تغییرات مقدار سرب در عصاره نخست (جزء SE) را برای هر خاک در غلظت‌های مختلف و چرخه‌های متوالی تر- خشک شدن نشان می‌دهد. در هر سه خاک قبل از اعمال رژیم رطوبتی تر- خشک شدن غلظت فلز در بخش SE با افزایش کل غلظت سرب در خاک افزایش یافت. با تر و خشک خاک‌ها مقدار سرب موجود در بخش SE کاهش یافته و به بخش‌های پایدار خاک پیوسته است (هان و همکاران، ۲۰۰۱). مقدار سرب در جزء SE در بین خاک‌های مورد مطالعه در دوره‌های مختلف تر- خشک شدن تفاوتی معنی‌دار (در سطح ۵ درصد) با هم نداشتند. دلیل احتمالی این امر را می‌توان به مشابه بودن اسیدیته، مواد آلی، رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها و تأثیر تعیین‌کننده آن بر سرنوشت سرب در خاک (شاهین، ۲۰۰۹) نسبت داد. این نتایج نشان می‌دهند با این‌که خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک توانایی بالایی در جذب و نامتحرک‌سازی سرب دارند (الکاهاتب و همکاران، ۱۹۹۱؛ بوسینلی و همکاران، ۲۰۰۹؛ شاهین، ۲۰۰۹) ولی افزایش کل غلظت آلودگی در گستره آلودگی مورد مطالعه، که در خاک‌های آلوده به سرب کشورمان متداول است، زیست‌فراهمی و تحرک سرب و در نتیجه خطرات زیست‌محیطی آن را افزایش می‌دهد.



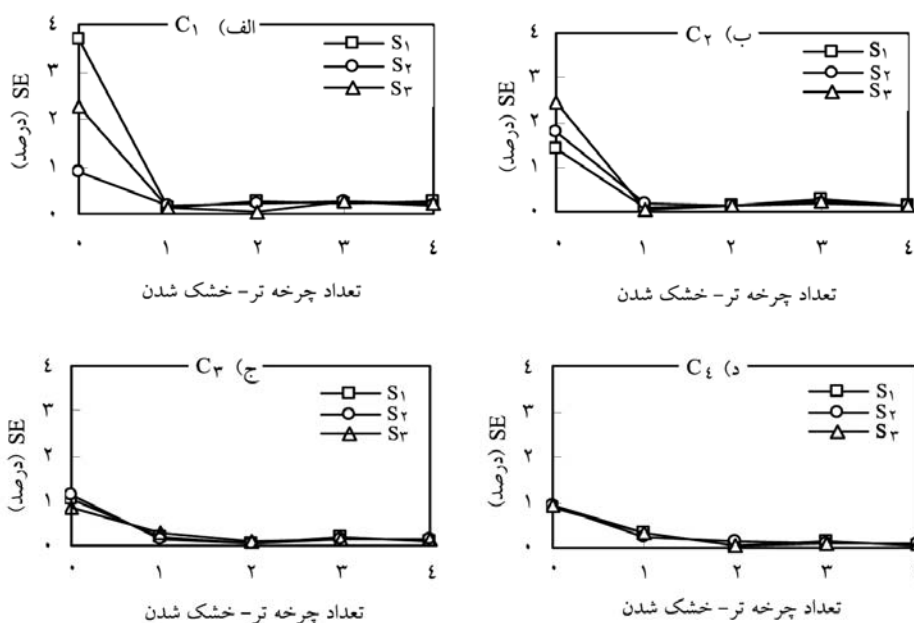
شکل ۲- تغییرات مقادیر نمایه تفکیک کاهش یافته ( $I_R$ ) سرب در غلظت‌های مختلف سرب افزوده شده به خاک در چرخه‌های متناوب تر- خشک شدن در سه خاک (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub>), قبل از اعمال تیمار تر و خشک شدن و DW<sub>1</sub> تا DW<sub>4</sub> به ترتیب پس از اعمال ۱ تا ۴ دوره تر و خشک شدن).



شکل ۳- تغییرات مقدار سرب موجود در بخش محلول + تبدالی (SE) در سه خاک S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub> در غلظت‌های مختلف سرب در خاک در اثر تر و خشک شدن متوالی. (DW<sub>1</sub>, DW<sub>2</sub>, DW<sub>3</sub>, DW<sub>4</sub> قبل از اعمال تیمار تر و خشک شدن و DW<sub>1</sub> تا DW<sub>4</sub> به ترتیب پس از اعمال ۱ تا ۴ دوره تر و خشک شدن).

شکل ۴ تغییرات درصد سرب موجود در جزء SE را در هر مقدار از سرب افزوده شده به خاک‌ها و تغییرات آن را با تر- خشک شدن خاک نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که پس از افزودن مقادیر مختلف سرب به خاک، حتی بدون تر- خشک شدن، مقداری اندک از سرب در جایگاه‌های محلول و تبدالی باقی می‌ماند. این امر ناشی از زمان تعادل پایین مورد نیاز (کم‌تر از ۱۲ و حتی ۲ ساعت) برای ایجاد پدیده‌های جذب فلز در خاک‌های آهکی و جذب شدید فلزات در این خاک‌ها است (الکاهاتیب و همکاران، ۱۹۹۱؛ ال‌العفیفی، ۱۹۹۴؛ بوسینلی و همکاران، ۲۰۰۹). در واقع چون در فرایند عصاره‌گیری متوالی برای استخراج بخش SE با روش به‌کار رفته در این پژوهش باید نمونه خاک به مدت ۱۶ ساعت با محلول CaCl<sub>2</sub> تکان داده شود، بنابراین بخش عمده از فلز جذب جزء جامد خاک می‌شود و بخشی اندک در جزء محلول و تبدالی باقی می‌ماند. با اعمال چرخه تر و خشک شدن سرب موجود در بخش SE به مرور زمان کاهش یافته است. در همه سطوح آلودگی پس از اعمال نخستین دوره تر- خشک

شدن، درصد سرب موجود در جزء SE در خاک‌ها به شدت کاهش یافت، که این کاهش از نظر آماری در سطح ۱ درصد معنی دار بود. در هیچ یک از سطوح آلودگی دوره‌های بعدی تر- خشک شدن تأثیر معنی داری (در سطح ۵ درصد) بر درصد سرب موجود در جزء SE در خاک‌ها نداشت.



شکل ۴- تغییرات در صد سرب موجود در بخش محلول + تبادل (SE) در اثر تر و خشک شدن متوالی در سه خاک S<sub>1</sub>، S<sub>2</sub> و S<sub>3</sub> در سطوح مختلف سرب افزوده شده (C<sub>1</sub>، C<sub>2</sub>، C<sub>3</sub> و C<sub>4</sub> به ترتیب سرب افزوده شده در غلظت‌های ۱۵۰، ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم).

### نتیجه‌گیری

توزیع سرب در خاک به شدت از رژیم رطوبتی خاک تأثیر می‌پذیرد. با تر- خشک شدن متوالی خاک، سرب از جایگاه‌های متحرک به جایگاه‌هایی با تحرک کم‌تر انتقال می‌یابد و در نتیجه، تحرک و فراهمی و خطرات زیست‌محیطی سرب با تر- خشک شدن خاک کاهش می‌یابد. تفاوت معنی داری از نظر تغییرات توزیع سرب در فاز جامد در بین خاک‌های مورد مطالعه مشاهده نشد که دلیل احتمالی آن را می‌توان مشابه بودن اسیدیته، مواد آلی، رس و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک‌ها که عوامل مؤثر در کنترل توزیع سرب در خاک هستند، دانست.

منابع

1. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., and Mentasti, E. 2005. The use of sequential extraction procedures for the characterization and management of contaminated soils. *Annali di Chimica*, 95: 527-538.
2. Al-afifi, M.A. 1994. Evaluation of chemical indices of Pb availability in calcareous soils. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 157: 71-75.
3. Amacher, M.C. 1996. Nickle, cadmium and lead. In: *Methods of soil analysis. Part 3- Chemical methods*. D.L. Sparks, (ed.). Madison, WI.
4. Bacon, J.R., and Davidson, C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction. *Analyst*. 133: 25-46.
5. Businelli, D., Massaccesi, L., and Onofri, A. 2009. Evaluation of Pb and Ni mobility to ground water in calcareous urban soils of ancona, Italy. *Water Air Soil Pollut.* 201: 185-193.
6. Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity, In: Black, A. (ed.) *Methods of Soil Analysis (Number 9 in the Series Agronomy), Part 2*, American Institute of Agronomy, Madison, Wisconsin, Pp: 891-901.
7. Chen, Su., Zhou, Q., Sun, L., Sun, T., and Chao, L. 2007. Speciation of Cadmium, Lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. *Bull. Environ. Contam Toxicol.* 79: 184-187.
8. Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M.J., and Kay, J. 1996. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.* 25: 69-79.
9. Elkahatib, E.A., Elshebiny, G.M., and Balba, A.M. 1991. Lead sorption in calcareous soils. *Environ. Pollut.* 69: 269-276.
10. Finžgar, N., Tlustoš, P., and Leštan, D. 2007. Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of lead and zinc in soil. *Plant Soil Environ.* 53: 5. 225-238.
11. Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis. In: A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis, part 1*. SSSA, Pp: 383-411.
12. Han, F.X., Banin, A., and Triplett, G.B. 2001. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying soil moisture regime. *Soil Sci.* 166: 18-28.
13. Han, F.X., Banin, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., and Zheng, S.J. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in environ. Res. Elsevier Sci.* Pp: 113-120.
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 Sci.* 165: 260-268.
15. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, USA.

- 16.Li, X., and Thornton, I. 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* 16: 1693-1706.
- 17.Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421-428.
- 18.Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., and Millan, E. 2000. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environ. Pollut.* 110: 3-9.
- 19.Mc Bride, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils.* Oxford University Press, New York. Pp: 336-337.
- 20.Mc Grath, S.P., and Cegarra, J. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43: 313-321.
- 21.Mc Laren, R.G., and Ritchie, G.S.P. 1993. The long term fate of copper fertilizer applied to a lateritic sandy soil in Western Australia. *Australian. J. Soil Res.* 93: 39-50.
- 22.McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. In: Page, A.L. (ed): *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* Madison. Wisconsin. USA. Pp: 199-224.
- 23.Nasralla, M.M. 1984. Lead in Jaddah urban dust. *Environ. Pollut. Ser. B.* Pp: 133-141.
- 24.Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. In: A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (Eds.). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* 2nd ed. *Agronomy.* 9: 181-197.
- 25.Nelson, R.E., and Sommers, L.E. 1982. Total carbon. Organic carbon and organic matter, P 539-579. In: A.L. Page, et al. (ed) *Methods of soil analysis. Part2.* 2nd. *Agron. Monogr.* 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- 26.Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., and Neri, R. 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of sicily. Italy, *Geoderma.* 95: 247-266.
- 27.Ramos, L., Hernandez, L.M., and Gonzales, M.J. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soil from or near Donana national park J. *Environ. Qual.* 23: 50-57.
- 28.Raskin, I., and Ensley, B.D. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment.* John Wiley and Sons, Inc. New York, 304p.
- 29.Shaheen, S.M. 2009. Sorption and lability of Cadmium and Lead in different soil, from Egypt and Greece. *Geoderma.* 153: 61-68.
- 30.Silviera, D.J., and Sommers, L.E. 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium and lead in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 6: 47-52.

- 31.Sipos, P. 2009. Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hangary. Cent. European. J. Geosci. 1: 2. 183-192.
- 32.Soon, Y.K. 1994. Changes in forms of soil zinc after 23 years of cropping following clearing of a boreal forest. Can. J. Soil Sci. 74: 179-183.
- 33.Sposito, G., LeVesque, C.S., LeClaire, J.P., and Chang, A.C. 1983. Trace elements chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: III. Effect of the time on the extraction of trace metals Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 898-902.



Gorgan University of Agricultural  
Sciences and Natural Resources

*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 19(2), 2012*  
<http://jwfst.gau.ac.ir>

## **Effect of cyclic wetting-drying on distribution of different quantities of lead loaded to three soils from Western Azerbaijan**

**M. Rahmanian<sup>1</sup> and \*H. Khodaverdiloo<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>M.Sc. Student, Dept. of Soil Science, Urmia University,

<sup>2</sup>Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Urmia University

Received: 2010/03/09; Accepted: 2011/11/02

### **Abstract**

Bioavailability, toxicity, and mobility of potentially toxic element (PTE<sub>s</sub>) in soils depend on their partition between solution and solid-phase and their further redistribution among solid-phase components. The wetting-drying consequence cycle is one of the most important factors in controlling the behavior and fate of PTE<sub>s</sub> in contaminated soils. The aim of this study was to assess the distribution of different applications of lead (Pb) in three soils, with different calcium carbonate contents, after incubation under a wetting-drying (WD) soil moisture regime using sequential extraction procedure. To quantify the binding intensity and to assess the mobility and availability of applied Pb, the reduced partition index ( $I_R$ ) and the percentage or absolute concentration of Pb in soluble + exchangeable fractions were used, respectively. This trail was conducted as a factorial experiment based on randomized complete block design with three factors, soil (in 3 levels), Pb concentration (in 4 levels) and drying-wetting cycles (in 5 levels) in three replications. Results showed that, the binding intensity of Pb significantly increased by WD, however, decreased as the Pb application quantities to soils increased. However, in different soils, no significant differences were recorded. Although, the first WD cycle significantly decreased the soluble + exchangeable fraction of Pb, the further WD cycles had no significant effect. However, mobility and availability, and consequently the potential environmental risks of Pb, increased by increasing Pb applications to soils.

**Keywords:** Bioavailability, Lead, Reduced partition index:  $I_R$ , Sequential extraction, Cyclic wetting/drying

---

\* Corresponding Author; Email: [h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir](mailto:h.khodaverdiloo@urmia.ac.ir)