بررسی شکلهای شیمیایی عناصر سنگین سرب، کبالت، کادمیم، نیکل، روی و مس در خاکهای آبیاری شده با فاضلاب

مرضیه کوچی- امیر فتوت- غلامحسین حق نیا- امیر لکزیان[1]

تاریخ دریافت: ۸۳/۳/۲

چکیده

روش عصاره گیری پی درپی یا دنباله ای اطلاعات مفیدی را از شکلهای شیمیایی عناصر در خاك ارایه می دهد. اطلاعات در مورد عناصر سنگین در خاکهای ایران که با فاضلاب آبیاری می شوند بسیار ناچیز است. هدف از این تحقیق مطالعه رفتار شیمیایی برخی عناصر سنگین در خاکهای آهکی آبیاری شده با فاضلاب به مدت ۶ سال در خراسان می باشد. بدین منظور با استفاده از روش عصاره گیری پی درپی یا دنباله ای، توزیع عناصر سرب (Pb)، کبالت (Co)، کادمیم (Cd)، نیکل (Ni)، روی (Zn) و مس (Cu) در خاك تعیین شد. با استفاده از نیترات پتاسیم، هیدروکسید سدیم، اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA) و اسید نیتریک به ترتیب شکلهای محلول و تبادلی (-Exch)، آلی(-OM)، کربنات(-Carb) و تتمه(-Res) عصاره گیری شدند. کمترین و بیشترین مقدار اکثر عناصرسنگین به ترتیب در شکلهای تبادلی و تتمه وجود داشت. توزیع عناصر روی، نیکل و کبالت در شکلها به صورت Res > Carb > OM > Exch بود که با مصرف فاضلاب تغییر کرد. استفاده از فاضلاب بدون تأثیر چشمگیر بر مقدار کل عناصر در خاك شکل تبادلی و آلی Zn، Ni و Co را افزایش داد. با مصرف فاضلاب مقدار نسبی عناصر Pb, Cd و Cu در شکل های کربنات وآلی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. به طور کلی آبیاری با فاضلاب قابلیت زیست فراهمی عناصر سنگین را از طریق تغییر در شکلهای مختلف خاك تغییر داد که این در طول ۶ سال ادامه داشت. به نظر می رسد که کربناتها در رفتار شیمیایی عناصر سنگین در خاکهای نواحی خشک نقش مهمی دارند.

واژه های کلیدی: عصاره گیری دنباله ای، فلزات سنگین، فاضلاب، آلودگی خاك، خاکهای آهکی

مقدمه

کاربرد فاضلابها در زمین های کشاورزی از نظر زیست محیطی و اقتصادی دارای اهمیت است. مصرف فاضلاب علاوه بر تأمین مواد آلی، امکان بازیافت مواد غذایی گیاه را فراهم می کند، هر چند عناصر سنگین موجود در فاضلاب ممکن است مشکل آفرین باشد. بار زیاد فاضلاب روی خاك، غلظت عناصر سنگین در گیاهان در حال رشد در این خاکها را افزایش می دهد. به عقیده مک براید (۹) ارزیابی مقدار کل فلز با هضم خاك در اسید قوی ممکن است به عنوان نمایه کل آلودگی مفید باشد، اما اطلاعات زیادی در زمینه زیست فراهمی[2]، پویایی و فعالیت مجدد[3] عناصر سنگین در خاکهای آبیاری شده با فاضلاب ارایه نمی دهد. زیرا عناصر به شکلهای شیمیایی[4] مختلفی در خاکها وجود داشته و زیست فراهمی همه این شکل ها یکسان نیست.

عصاره گیری دنباله ای یا پی در پی[5] عناصر سنگین در خاکها، روشی مناسب برای تعیین شکل های محلول و تبادلی، آلی، کربناتی متصل به اکسیدها و سولفیدها و تتمه آنها در خاکهاست که نتایج آن در پیش بینی زیست فراهمی، سرعت آبشویی و تغییر شکل عناصر در خاکهای کشاورزی و آلوده ارزشمند می باشد (۱۲). موررا و همکاران (۱۳) در خاکهایی که مقادیر ۰، ۸۰، ۱۶۰ و ۳۲۰ تن در هکتار لجن فاضلاب مصرف شده بود با روش عصاره گیری دنباله ای افزایش متوسط درصد عناصر Zn, Cu و Pb را درشکل های عصاره گیری شده به جزشکل تتمه گزارش کرده اند. والتر و کواواس (۲۳) نیز اشکال شیمیایی Ni, Cr, Cu, Cd, Zn و Pb را در خاکهایی که در آنها مدت

۱- به ترتیب دانشجوی سابق کارشناسی ارشد، استادیار، استاد و استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

2) Bioavailability 3) Reaction 4) Fraction 5) Sequential extraction

بیش از ۸ سال لجن فاضلاب مصرف شده بود تعیین نمودند. نتایج آنها افزایش شکل های مقاومتر (دارای زیست فراهمی کمتر) این عناصر را نشان داده است. البته هیچ کدام از شیوه های عصاره گیری دنباله ای به طور کامل در حل کردن شکل خاص یک عنصرسنگین موفق نبوده اند، هر چند همه این روشها نشان داده اند که شکل های شیمیایی عناصر مختلف با حلالیت آنها در ارتباط می باشند.

اطلاعات زیادی در مورد شکل های مختلف فلزات سنگین در خاکهای ایران وجود ندارد. اگرچه تعداد معدودی تحقیق در مورد برخی عناصر مانند روی (۲۴ ،۲) و مس (۱) صورت گرفته است ولی بررسی منابع نشان می دهد که عدم وجود مطالعاتی در مورد دیگر عناصر سنگین بویژه در خاکهایی که بطور مستمر فاضلاب دریافت کرده اند کاملاً محسوس است. مطالعه خاکهای تیمار شده با فاضلاب در دراز مدت بسیار وقت گیر و پرهزینه است. از اینرو همواره پژوهشگران بدنبال خاکهائی هستند که بصورت طبیعی تحت آبیاری با فاضلاب بوده اند زیرا چنین شرایطی نتایج بسیار واقعی تری را ارائه خواهد داد. بدین منظور از قطعه زمینی در مزرعه آستان قدس خراسان رضوی که در قسمتهایی از آن در سالهای مختلف فاضلاب (برای آبیاری محصولات) دریافت کرده بود استفاده شد. هدف از این مطالعه تعیین شکلهای شیمیایی عناصرPb, Ni, Cd, Cu, Co و Zn در خاکهایی است که به مدت یک تا شش سال با فاضلاب آبیاری شده اند.

مواد و روشها

این مطالعه در زمینهای بخش سالار آباد مشهد که به ترتیب ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ سال تحت آبیاری با فاضلاب تصفیه خانه آستان قدس بوده اند به اجرا درآمد. این بررسی در طرح کامل تصادفی با سه تکرار انجام شد. نمونه برداری به صورت مرکب از عمق ۲۰-۰ سانتیمتر صورت گرفت. از زمین های مجاور کرتهای مورد مطالعه نمونه های خاك به صورت شاهد برای هر یک از قطعات برداشت گردید. نمونه ها پس از هوا خشک شدن از الک دو میلیمتری عبور داده شد. خصوصیات فیزیکو شیمیایی خاکها در جدول ۱ ملاحظه می گردد. ضمناً همانطور که انتظار می رفت بعلت محدود بودن ابعاد قطعه مورد مطالعه در این تحقیق، مقایسه خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاك نمونه های شاهد قطعات با شاهد اصلی (قطعه بدون فاضلاب) اختلاف معنی داری نشان نداد. بعنوان مثال بافت خاك در قطعه بدون فاضلاب، و قسمتهای مجاور قطعات یکسال فاضلاب، سه سال فاضلاب و شش سال فاضلاب بترتیب لوم سیلتی، لوم، لوم و لوم بود. همچنین مقادیر مربوط به pH و درصد آهک در قسمتهای مذکور بترتیب ۷/۷۶ ، ۷/۷۳ ، ۷/۸۶ و ۷/۷۵ و ۱۲/۹ ، ۱۲/۴ ، ۱۲/۸ و ۱۲/۷ درصد بود.

مقدار کل عناصر سنگین در نمونه های خاك پس از هضم با محلول ۳ به ۱ اسیدنیتریک و اسیدکلریدریک با دستگاه جذب اتمی و در صورت لزوم با دستگاه کوره گرافیتی (Shimadzu

جدول(۱) برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای آبیاری شده با فاضلاب

نمونه	بافت	درصد رس	pH	قابلیت هدایت الکتریکی (dS/m)	ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_{(+)}/kg$)	درصد مواد آلی	درصد آهک
شاهد	لوم سیلتی	۲۰	۷/۷۶	۲/۳	۸/۶۹	۰/۵۴	۱۲/۹۰
تیمار یکساله	لوم	۲۷	۷/۸۳	۵/۰	۹/۷۸	۰/۹۶	۱۲/۸۳
تیمار دوساله	لوم	۲۵	۷/۸۰	۳/۵	۹/۴۸	۰/۶۳	۱۲/۶۴
تیمار سه ساله	لوم سیلتی	۲۸	۷/۹۶	۲/۱	۹/۵۶	۰/۸۸	۱۲/۵۸
تیمار چهارساله	لوم	۲۵	۷/۸۰	۲/۸	۱۰/۱۲	۰/۶۳	۱۲/۰۵
تیمار پنج ساله	لوم	۲۷	۷/۸۰	۳/۹	۷/۶۸	۰/۵۵	۱۲/۵۴
تیمار شش‌ساله	لوم سیلتی	۳۱	۷/۶۹	۴/۰	۱۰/۴۳	۰/۸۸	۱۲/۹۰

A-360) تعیین گردید (۱۱).

از فاضلاب در ۶ مرحله نمونه برداری انجام شده و مقدار عناصر سنگین مورد مطالعه در آن با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی اندازه گیری گردید که نتایج آن در جدول ۲ مشاهده می شود.

عصاره گیری دنباله ای یا پی در پی- چهار مرحله عصاره گیری پی در پی به منظور جدا سازی شکل های محلول و تبادلی (Exch-)، آلی (OM-)، کربناتی(Carb-) و تتمه (Res-) اجرا گردید. در این روش که توسط اسپوزیتو و همکاران (۲۰) برای خاکهای مناطق خشک ارائه شده است ۲۵ گرم از هر یک از عصاره گیرها به ۲ گرم خاك به این ترتیب افزوده و بطور پی در پی عصاره گیری می گردد:

۱- محلول نیترات پتاسیم ۰/۵ مولار با ۸ ساعت تکان دادن

۲- آب مقطر با ۲ ساعت تکان دادن در سه نوبت

۳- هیدروکسیدسدیم ۰/۵ مولار با ۸ ساعت تکان دادن .

۴- اتیلن دی آمین تتراستیک اسید ۰/۰۵ مولار با ۶ ساعت تکان دادن

۵- اسید نیتریک ۴ مولار با ۸ ساعت تکان دادن

لازم به اشاره است که در این روش از مخلوط کردن محلول حاصله در مراحل ۱ و ۲ شکل محلول و تبادلی بدست می آید. در تمام مراحل عمل تکان دادن در دمای آزمایشگاه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه با محور ۸/۵ سانتیمتر انجام شد. پس از هر مرحله عصاره ها با سرعت ۱۳۰۰۰ دور دردقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. در عصاره های بدست آمده غلظت عناصر Ni, Pb, Zn, Cu, Co و Cd با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی اندازه گیری گردید.

نتایج و بحث

در جدول ۲ میانگین ترکیب شیمیایی فاضلاب مورد آزمایش به همراه مقادیر استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران نشان داده شده است. در این فاضلاب مقدار کادمیم از مرز استاندارد بالاتر می باشد. مقادیر عناصر اندازه گیری شده در نمونه های خاك تیمارهای تحت آبیاری فاضلاب در جدول ۳ مشاهده می شود. نتایج این جدول نشان می دهد که مصرف فاضلاب اثر سوئی بر مقدار کل عناصر نداشته و مقدار آنان درهمه خاکها زیر حد مجاز گزارش شده به وسیلهUSDOE[1]، EEC[2]، USEPA[3] است.

جدول(۲) مقدار عناصر سنگین در فاضلاب

عنصر سنگین	گستره غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)	میانگین غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)	مرز استاندارد آلوده‌کننده در فاضلاب برای مصارف کشاورزی[1]
روی	۰/۱-۰/۶	۰/۲۴	۲
سرب	۰-۰/۳۷	۰/۱۸	۱
کادمیم	۰-۰/۲	۰/۱	۰/۰۰۵
نیکل	۰/۰۵-۰/۱۵	۰/۰۸	۲
کبالت	۰-۰/۱	۰/۰۴	۰/۰۵
مس	۰-۰/۲	۰/۱	۰/۲

۱- سازمان حفاظت محیط زیست ایران

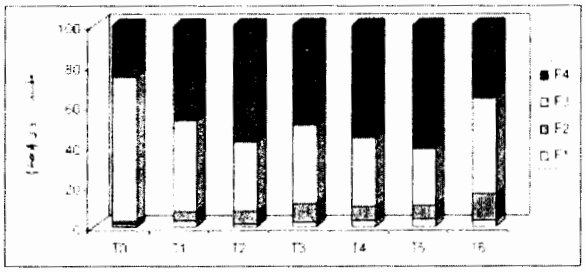
1) United States Department Of Energy 2) European Economic Commision 3) United States Environmental Protection Agency

جدول(۳) مقدار کل عناصر سنگین در لایه ۲۰ - ۰ سانتیمتری خاکهای آبیاری شده با فاضلاب برحسب میلی گرم در کیلوگرم

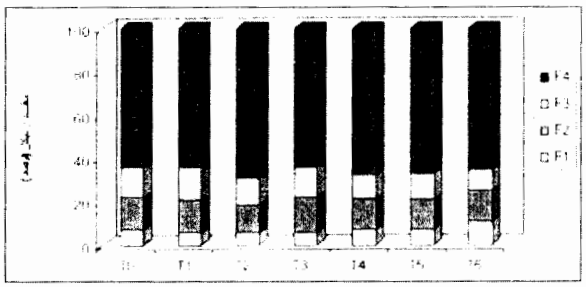
عنصر	تیمار شاهد	تیمار یکساله	تیمار دوساله	تیمار سه ساله	تیمار چهارساله	تیمار پنج‌ساله	تیمار شش‌ساله
کادمیم	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۱۱	۰/۱۰	۰/۰۹
کبالت	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۶
مس	۱/۱۶	۱/۳۴	۱/۳۳	۱/۲۵	۱/۲۵	۱/۳۴	۱/۳۹
سرب	۰/۳۸	۰/۴۰	۰/۳۹	۰/۴۱	۰/۳۶	۰/۳۹	۰/۴۰
نیکل	۴/۷۲	۴/۹۶	۴/۹۲	۴/۷۷	۴/۹۸	۴/۹۵	۴/۸۰
روی	۴/۰۷	۴/۶۰	۴/۷۶	۵/۱۲	۵/۱۵	۵/۲۹	۴/۲۷

نتایج عصاره گیری دنباله ای در شکل ۱ نشان می دهد که توزیع روی در شکل های عصاره گیری شده از ترتیب Exch<OM<Res<Carb در تیمار شاهد به Exch<OM<Carb<Res در تیمارهای مصرف فاضلاب تغییر یافته است . آبیاری با فاضلاب مقدار نسبی روی را در همه شکلها به جزکربناتی افزایش داده است . ۰/۸ تا ۳ درصد از مقدار کل روی درشکل تبادلی است . مقدار OM-Zn در تیمار شش ساله مصرف فاضلاب در مقایسه باشاهد ۱۲ درصد افزایش یافته است. احتمالاً فاضلاب مصرفی روی را به صورت کمپلکس های آلی در خاك تبدیل می کند. مقدار نسبی Carb-Zn از ۷۲ درصد در خاکهای شاهد به ۴۲ درصد در خاکهای آبیاری شده با فاضلاب به مدت ۶ سال کاهش معنی دار یافته است. دود کاو وکلوپیکا (۳) نیز افزایش مقدار نسبی Exch-Ni را پس از مصرف لجن فاضلاب در خاکها نشان داده اند. به عقیده آنان نیکل حاصل از فاضلاب از نیکل طبیعی خاك برای گیاهان فراهم تر است . کاهش مقدار نسبی OM-Ni و Carb-Niجزئی می باشد. بیش از ۵۰ درصد نیکل در شکل تتمه حضور دارد. به نظر می رسد که نیکل در خاکهای مورد مطالعه عمدتاً منشأ طبیعی و نه آنتروپوژنیک داشته باشد.

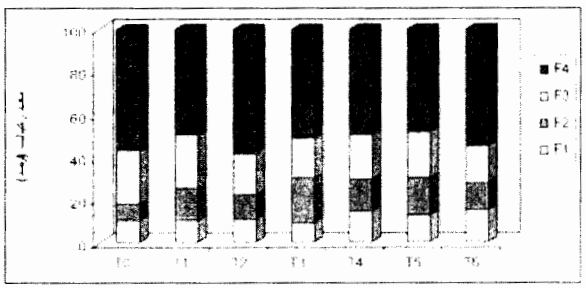
توزیع کبالت در شکل های عصاره گیری شده (شکل ۳) در تیمار بدون فاضلاب بصورت Res>Carb>Exch>OM است درحالیکه در تیمارهای فاضلاب دریافت کرده بصورت Res>Carb>OM>Exch می باشد . اصولاً آبیاری با فاضلاب مقدار نسبی کبالت را در همه شکل ها به جز کربناتی افزایش



شکل (۱) مقدار نسبی روی در شکل های محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)



شکل (۲) مقدار نسبی نیکل در شکل های محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)

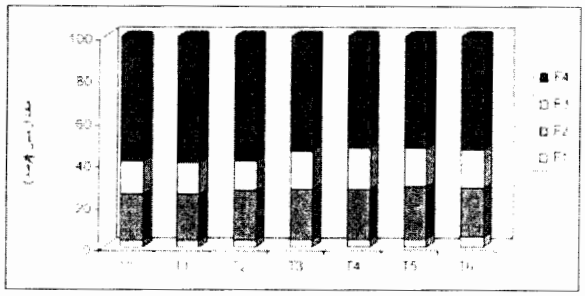


شکل (۳) مقدار نسبی کبالت در شکل های محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)

۱- T0 تا T6 به ترتیب شمار شاهد و تیمارهای آبیاری شده با فاضلاب به مدت ۱ ، ۲ ، ۳ ، ۴ ، ۵ و ۶ سال می باشند.

داد. حدود ۲۵ درصد ازمقدار کل کبالت درشکل تبادلی است. در اکثر تیمارهای مصرف فاضلاب مقدار نسبی OM-Co دو برابر مقدار آن در تیمار بدون فاضلاب می باشد. یکی از احتمالات در کاهش سهم بخش Carb-Co در تیمارهای فاضلاب دریافت کرده می تواند به سبب افزایش حلالیت یا رها شدن کبالت از ترکیبات آهکی و تبدیل آن بصورت آلی در خاك باشد. لذا به نظر می رسد که ترکیبات آلی موجود در فاضلاب در خاك جذب کننده خوبی برای کبالت باشند. کیان و همکاران (۱۵) شکلهای شیمیایی عناصر سنگین را در خاکها و نیز ارتباط بین آنها و میزان جذب توسط گیاهان زراعی را تعیین نموده اند. آنها با استفاده از روش عصاره گیری دنباله ای تیسیر و همکاران (۲۱) توزیع کبالت را در شکل ها بصورت Res>OM>Fe-Ox>>Exch گزارش کرده اند. هر چند روشهای عصاره گیری متفاوت در مطالعه آنها مقایسه را دشوار می سازد، اما در هر دو توزیع به دست آمده برای کبالت در شکل های خاك، کوچکترین شکل مربوط به بخش محلول تبادلی و جذب شده و بزرگترین شکل مربوط به بخش تتمه است. علاوه بر این سهم OM-Co در مطالعه آنان نیز از سهم قابل توجهی برخوردار است. بدین ترتیب به نظر می رسد ترکیبات آلی ظرفیت زیادی برای جذب کبالت دارند. نتایج مطالعه حاضر همچنین نشان می دهد علیرغم عدم افزایش در مقدار کل کبالت در تیمارهایی که فاضلاب دریافت کرده اند، مقدار نسبی Exch-Co بیشتر است که این افزایش زیست فراهمی و پویایی کبالت را در اثر مصرف فاضلاب آشکار می سازد. بنابراین در صورت مصرف طولانی مدت فاضلاب، بروز علائم سمیت کبالت در گیاهان کشت شده غیرممکن نخواهد بود، گرچه مقدار کل آن تغییر معنی داری را نشان ندهد.

نتایج عصاره گیری دنباله ای عنصر مس در شکل ۴ نشان می دهد توزیع مس به صورت Res>OM>Carb>Exch می باشد. درشکل تبادلی که در واقع شکل زیست فراهم مس می باشد، مقدار نسبی آن از حدود ۳ درصد در تیمارشاهد تا ۵ درصد در تیمار شش ساله مصرف فاضلاب متغیر است. این نتیجه با نتایج والتر و کواواس (۲۳) و کلی و همکاران (۵) مطابقت دارد. در تیمارهای مورد آزمایش ۲۰ تا ۲۶ درصد از مس درشکل آلی حضور دارد. به نظر می رسد مواد آلی موجود در فاضلاب ظرفیت زیادی برای اتصال با مس دارند. نتایج

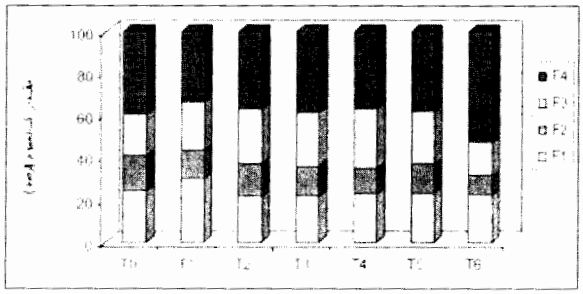


شکل (۴) مقدار نسبی مس در فرکشنهای محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)

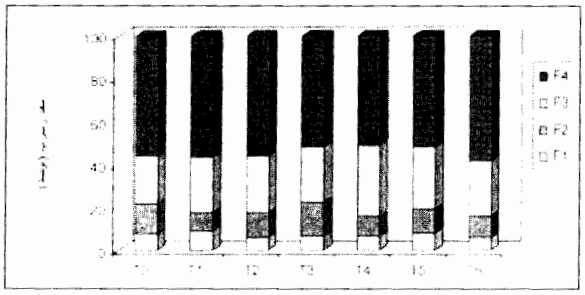
۱ - T0 تا T6 به ترتیب شمار شاهد و تیمارهای آبیاری شده با فاضلاب به مدت ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ سال می باشند.

مطالعه حاضر افزایش مقدار نسبی را در همه شکل ها به جز تتمه نشان می دهد. اسپوزیتو و همکاران (۲۰) تغییرات شکلهای شیمیایی مس را درخاکها پس از مصرف لجن مطالعه کرده اند که نتایج مطالعه حاضر با نتایج آنها مطابقت دارد. عقیده آنان بر این است که با مصرف لجن و فاضلاب، فازهای جامد حاوی مس با عامل شیمیایی ضعیف تری استخراج می شود. بنابراین پس از مصرف فاضلاب در اثر فراهمی این عنصر به شکلهای قابل جذب، آسانتر در دسترس گیاه قرار می گیرد. همچنین بررسی ها نشان می دهند ترکیبات آلی و اکسید های آهن و منگنز تمایل زیادی برای جذب مس دارند (۲۳). به عبارت دیگر این ترکیبات نقش مهم تری را نسبت به ترکیبات جامد دیگر در تعیین توزیع شیمیایی مس بازی می کنند و احتمال می رود که عوامل مهم کنترل کننده پویایی و زیست فراهمی در خاکها هستند. با توجه به درصد بالای مس در شکل تتمه که شکل مقاوم و پایداری است، احتمالاً مس در این خاکها بیشتر از زمینه طبیعی ژئوشیمیایی حاصل شده و فاضلاب مس کمتری را به خاك وارد کرده است. بطورکلی اگرچه غلظت کل مس در تیمارهایی که فاضلاب دریافت کرده اند افزایش نیافته است ولی به نظر می رسد که آبیاری با فاضلاب مس را در خاکهای مورد مطالعه از شکل های مقاوم به ضعیف تر جابه جا می کند.

شکل ۵ توزیع کادمیم را در شکل های تبادلی، آلی، کربنات و تتمه خاکهای مورد مطالعه نشان می دهد. اصولاً توزیع کادمیم بصورت Res > Carb = Exch > OM در خاکها مشاهده شد. OM-Cd در خاکهای تحت آبیاری با فاضلاب تا



شکل (۵) مقدار نسبی کادمیم در شکل های محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)



شکل (۶) مقدار نسبی سرب در شکل های محلول و تبادلی (F1)، آلی (F2)، کربنات (F3) و تتمه (F4)

۱- T0 تا T6 به ترتیب شمار شاهد و تیمارهای آبیاری شده با فاضلاب به مدت ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ سال می باشند.

حدودی کوچکتر از آن در خاك بدون فاضلاب می باشد. ما و اورن (۸) در ارزیابی سمیت عناصر سنگین و در اصلاح خاکهای آلوده، توزیع کادمیم افزوده شده در خاك را بصورت Exch>Carb>Res>Others گزارش کرده اند. دودکا و کلوپیکا (۳) در مطالعه خود روی خاکهای اصلاح شده با لجن فاضلاب تغییر شکل آلی کادمیم را از ۱۴ به ۱۱ درصد مشاهده نمودند. به عقیده آنها ترکیبات آلی موجود در فاضلاب مصرفی و خاك با کادمیم کمپلکس های پایداری را تشکیل نمی دهد. به عبارت دیگر این ترکیبات جذب کننده ضعیفی برای کادمیم بشمار می روند، در حالیکه رسوب آن با فازهای جامد کربنات کلسیم سبب افزایش آن درشکل کربناتی می شود. کادمیم در بخش تتمه از عناصر سنگین دیگر سهم کمتری را به خود اختصاص داده است. علاوه بر این کادمیم در مقایسه با عناصر دیگر بیشترین سهم محلول و تبادلی را داراست.

توزیع سرب در همه تیمارها به صورت Exch<OM<Carb<Res می باشد (شکل۶). حدود نیمی از سرب در شکل تتمه و حدود ۲۲ تا ۳۴ درصد آن در شکل کربناتی حضور دارد. مصرف فاضلاب مقدار نسبی سرب را در همه شکل ها به جز کربنات کاهش داده است. حدود ۶ تا ۸ درصد سرب درشکل تبادلی که پویایی بالایی دارد، اندازه گیری شده است. مقدار OM-Pb از ۱۴ درصد در تیمار شاهد به حدود۹/۵ درصد تیمار شش ساله مصرف فاضلاب کاهش یافت. Carb-Pb در تیمار شش ساله نسبت به شاهد حدود ۵ درصد افزایش یافته که با نتایج مطالعه موررا و همکاران (۱۳) و اسپوزیتو و همکاران (۲۰) مطابقت دارد. والتروکواواس (۲۳) بخش عمده سرب را در خاکهای اصلاح شده با لجن فاضلاب در شکل های غیر آلی و تتمه مشاهده کردند. همچنین اسپوزیتو و همکاران (۲۰) در خاکهای نواحی خشک که لجن فاضلاب در مقادیر مختلف مصرف شده بود، توزیع سرب را بصورت INORåRES>OM گزارش کرده اند. کیان و همکاران (۱۵) با عصاره گیری عناصر سنگین به روش تیسر و همکاران (۲۱) در پنج شکل تبادلی متصل به مواد آلی، اکسید آهن و منگنز و تتمه (به ترتیب F1 تا F5) توزیع سرب را بصورت F5>F2>F4>F1 و F3 نشان داده اند.

ما و اورن (۸) با یک روش عصاره گیری جدید تغییر شکل عناصر سنگین افزوده شده به خاکها را مطالعه کرده اند. آنها توزیع سرب را در شکل های عصاره گیری شده بصورت Carb>Res>Fe-Ox>Others گزارش کرده اند. اگرچه مقایسه جزییات نتایج مطالعه حاضر با نتایج دیگران به سبب اختلاف در روشهای عصاره گیری و شکل های عصاره گیری شده صحیح نمی باشد ولی بطور کلی در اکثر گزارشها کوچکترین بخش سرب در شکل محلول که زیست فراهم ترین شکل است حضور دارد. به نظر می رسد که امکان آبشویی یا جذب گیاه در خاکهای مورد مطالعه حداقل باشد. با توجه به مقدار زیاد سرب در شکل تتمه احتمالا سرب بوسیله کربناتها، کانیهای رسی، سولفیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز (در صورت وجود) جذب شده، لذا اثرات تتمه آن در زمانهای طولانی پس از مصرف فاضلاب خواهد ماند.

شاخص پویایی[1] عناصر سنگین - یکی از پارامترهایی که در

1) Mobility Factor

بررسی رفتار عناصر سنگین خاك مورد استفاده قرار می گیرد شاخص پویایی عنصر است (۱۷ ، ۱۴). این شاخص که بیانگر درصد نسبی مجموع شکل های زیست فراهم هر عنصر به مجموع شکل های آن است نشان دهنده تحرك عناصر می باشد و در این تحقیق برای هر عنصر از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{شاخص پویایی عنصر} = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4} \times ۱۰۰$$

که در آن:

F1: شکل محلول و تبادلی (-Exch)

F2: شکل آلی (-OM)

F3: شکل کربناتی (-Carb)

F4: شکل تتمه (-Res)

جدول ۴ مقادیر شاخص پویایی عناصر Pb, Cd, Ni, Cu, Co و Zn در خاکهایی که به مدت یک تا شش سال با فاضلاب آبیاری شده اند را نشان می دهد. بالاترین شاخص پویایی در خاکهای مورد مطالعه مربوط به Cd (۳۱/۴ تا ۴۳/۲ درصد) و پایین ترین آن مربوط به Zn (۲/۴ تا ۱۶/۰ درصد) می باشد. همچنین نتایج ارایه شده در جدول ۴ بخوبی نشان می دهد که شاخص پویایی فلزات مورد مطالعه در این خاکها با مصرف فاضلاب تغییر کرد. بطورکلی با در نظر گرفتن میانگین شاخص پویایی هر عنصر برای خاکهایی که بین صفر تا شش سال فاضلاب دریافت کرده اند روند زیر مشاهده شد (اعداد داخل پرانتز میانگین شاخص پویایی عنصر می باشد):

Cd (37.2) > Cu (27) ≅ (Co (26.3) > Ni (21.4) > Pb (18.4) > Zn (9.1)

مقادیر کمتر شاخص مذکور برای Zn نشانگر پایداری زیادتر این عنصر در این خاکهاست. از سوی دیگر قابلیت فراهمی Cd در آنها بسیار بالا بوده و همچنین فراهمی نسبتاً زیاد عناصر مس، کبالت و نیکل نیز قابل توجه می باشد. پایین بودن این شاخص برای روی در خاکهای مورد مطالعه را می توان به حضور کربنات کلسیم نسبت داد. مطالعات زیادی تمایل خاکهای آهکی را برای جذب سطحی و تثبیت روی گزارش نموده اند (۲۲). اگرچه کادمیم در شکل کربناتی در خاکهای مورد بررسی مطالعه حاضر کم نیست ولی علت اصلی بالا بودن شاخص پویایی این عنصر را می توان به تمایل زیاد آن در حضور به شکلهای محلول و قابل تبادل دانست (۷). کابالا و سینگ (۴) شاخص پویایی را برای مس، سرب و روی را در خاکهای اطراف مناطق مربوط به مراکز صنایع مس مطالعه کردند. نتایج آنها نشان داد این شاخص برای سه عنصر مس، سرب و روی در خاکهای غیرآلوده کمتر از ۲۰ درصد و در خاکهای آلوده در محدوده بترتیب ۴۶ تا ۶۱ ، ۲۲ تا ۵۹ و ۲۶ تا ۴۶ قرار داشت. بدین ترتیب با توجه به نتایج مشاهده شده در خاکهای مورد بررسی در تحقیق حاضر به نظر می رسد نمی توان احتمال مسئله دار شدن خاکهای تحت آبیاری با فاضلاب

جدول(۴) مقادیر شاخص پویایی (Mobility Factor) عناصر سنگین در خاکهای آبیاری شده با فاضلاب (درصد)

	Ni	Zn	Co	Cu	Cd	Pb
شاهد	۲۲/۲^{b}	۲/۴^{c}	۱۸/۲^{d}	۲۵/۲^{c}	۴۱/۱^{ab}	۲۱/۵^{ab}
تیمار یکساله	۲۰/۸^{bc}	۷/۷^{bc}	۲۵/۶^{b}	۲۵/۰^{c}	۴۳/۲^{a}	۱۷/۲^{d}
تیمار دوساله	۱۸/۵^{c}	۷/۱^{bc}	۲۲/۴^{c}	۲۷/۰^{b}	۳۷/۰^{c}	۱۷/۵^{d}
تیمار سه ساله	۲۱/۹^{b}	۱۰/۸^{b}	۳۰/۲^{a}	۲۷/۷^{b}	۳۵/۸^{cd}	۲۲/۳^{a}
تیمار چهارساله	۲۱/۰^{b}	۹/۳^{b}	۲۹/۷^{a}	۲۷/۴^{b}	۳۴/۶^{d}	۱۵/۹^{e}
تیمار پنج ساله	۲۰/۶^{bc}	۱۰/۰^{b}	۳۰/۰^{a}	۲۸/۶^{a}	۳۶/۹^{c}	۱۹/۰^{c}
تیمار شش‌ساله	۲۴/۹^{a}	۱۶/۰^{a}	۲۸/۱^{ab}	۲۸/۳^{a}	۳۱/۴^{e}	۱۵/۷^{e}

در درازمدت را منتفی دانست.

مطالعه حاضر نشان داد مقدار کادمیم در فاضلاب مورد آزمایش از مرز استاندارد حفاظت محیط زیست ایران و سازمان حفاظت محیط زیست امریکا بالاتر است. با این وجود، آبیاری با فاضلاب مقدار کل کادمیم، مس، روی، کبالت، نیکل و سرب را در خاکها در دوره زمانی مطالعه شده به میزان جزئی تغییر داده و از مرز سمیت فاصله زیادی دارند. لذا این فاضلاب می تواند در مقادیر وسیع بدون اثرات سوء سمیت برای گیاهان تا مدت ۶ سال مورد استفاده قرار بگیرد مقادیر بالای عناصر سنگین در شکل تتمه نشان دهنده مقاومت و پایداری نسبتاً زیاد عناصر است و تصور می شود که این عناصر در خاکهای مورد مطالعه بیشتر منشأ طبیعی تا آنتروپوژنیک داشته باشند. تنها در مورد مس، مقدارشکل متصل به ماده آلی (OM-) در مقایسه باشکل کربناتی (Carb-) بیشتر است. مواد آلی ظرفیت زیادی برای اتصال قوی بامس دارند، مس نیز به آسانی با هر عامل کمپلکس کننده آزاد ترکیب می شود. شکل کربنات سهم نسبتاً قابل توجهی را در مورد عناصر سنگین مورد مطالعه داشت لذا به نظر می رسد این شکل در رفتار عناصر سنگین خاکهای آهکی از اهمیت زیادی برخوردار باشد. ضمناً توزیع متفاوت عناصر سنگین در شکل های مختلف نشان دهنده تفاوت درپویایی و زیست فراهمی آنهاست. البته پیشنهاد استفاده از این فاضلاب در طولانی مدت منوط به چگونگی تغییرات شکل های زیست فراهم عناصر در این دوره زمانی است، زیرا آبیاری با فاضلاب علیرغم عدم افزایش قابل ملاحظه در مقدار کل عناصر سنگین، شکل محلول، تبادلی و جذب شده روی، نیکل، کبالت و مس را که از زیست فراهمی و پویایی بالایی برخوردانند، افزایش داده است. بنابراین ارزیابی اثرات سوء مصرف فاضلاب تنها بر اساس مقدار کل عناصر سنگین، تصویر واقعی را ارائه نمی دهد و در زمینه حفظ خاك به عنوان یک منبع زیست محیطی و روش مؤثر در استفاده مجدد از فاضلاب در کشاورزی توجه به تغییرات شکل های قابل جذب و مطالعه جذب بوسیله گیاهان ضروری به نظر می رسد.

سپاسگزاری

از شرکت آب و فاضلاب مشهد که این تحقیق در قالب قرارداد آن شرکت با دانشگاه فردوسی مشهد اجرا شد قدردانی می گردد.

منابع

۱. محصلی، وحید و مفتون، منوچهر. ۱۳۸۰. تعیین شکلهای مختلف مس و ارتباط آن با خصوصیات خاك. چکیده مقالات هفتمین کنگره علوم خاك ایران.

۲. نجفی، نصرت اله و توفیقی، حسن. ۱۳۸۰. تعیین شکلهای مختلف روی و رابطه آنها با روی قابل استفاده و تغییرات آنها پس از غرقاب در چند خاك شالیزاری شمال ایران. چکیده مقالات هفتمین کنگره علوم خاك ایران.

3. Dudka, S. and A. Chlopecka. 1990. Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge-amended soil. Water Air Soil Pollution. 41:153.
4. Kabala C. and B. R. Singh. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. J. Environ. Qual. 30:485-492.
5. Kelly, J. J., M. Haggblom, and R. L. Tate III. 1991. Effects of the land application of sewage sludge on soil heavy metsl concentrations and soil microbial communities. Soil Biol. and Biochem. 31:1467-1470.
6. Lake, D. L., P. W. W. Kirk, and J. N. Lester.1984. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge?amended soil. A review. J. Environ. Qual.13:175-183.
7. Ma, L.Q., and G.N. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in

contaminated soils. J. Environ. Qual. 26:259-264.

8. Ma. B., and N. C. Uren. 1996. Transformation of heavy metals added to soil Application of a new sequential extraction procedure. First International Conference on Contaminant and the Soil Environment in the Australasia-Pacific region.
9. McBride, M. B. 1995. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective. J. Environ. Qual. 24:5-18.
10. McGrath S. P. 1995. Chromium and Nickel. In: Heavy Metals in Soils B.J. Alloway (ed.). Blackie Academic & Professional, London.
11. McGrath, S. P., C. I. I. Cunliffe.1985. A simpilied method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. J. Sci. Food Agric.36:794-798.
12. Miller, W. P., D. C. Martines, and I. W. Zelazity.1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50:598-601.
13. Morera, M. T., J. C. Echeverria and J. J. Garrido. 2001. Mobility. of heavy metals in soil amended with sewage sludge. Canadian J. of Soil Sci. 81:405-414.
14. Narwal, R. P., and B. R. Singh. 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. Water Air Soil Pollut. 103:405-421.
15. Qian, J., Z. Wange, X. Shan, T. B. Wen, and B. Chen. 1996. Evaluation of plant availability of soil trace metals by chemical fractioinatoin and multiple regression analysis. Environ. Pollut. 91:309-315.
16. Ross, Sh. M. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. Wiley.
17. Salbu, B., T. Krekling, and D. H. Oughton. 1998. Characterization of radioactive particles in the environment. Analyst 123:843-849.
18. Shuman, L. M. 1985. Fractionation method for soil microele-ments. Soil Sci. 140: 11?22.
19. Sims, J. I., Kline, J. S. 1991. Chemical fraction and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composed sewage sludge. J. Environ. Qual.20:387-395.
20. Sposito, G., L. J. land, and A. C. Chang. 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 Sci. Soc. Am. J. 46:260-264.
21. Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51: 844-851.
22. Udo, E.J., Bohn, H. L., and Tuker, T. C. (1970). Zinc adsorption by calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 34, 405-7.
23. Walter, I., and G. Cuevas. 1991. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. The Sci. of the Total Environ. 226: 113-119.
24. Yasrebi, J., N. Karimian, M. Maftoun, A. Abtahi, and A.M. Sameni. 1994. Distribution of Zinc forms in highly calcareous soil as influenced by soil physical and chemical properties and application of zinc sulfate. Soil Sci. Plant Anal. 25:2133-2145.

Distribution of lead, cobalt, cadmium, nickel, zinc and copper in wastewater treated soils

M. Koochi- A. Fotovat- G.H. Haghnia- A. Lakzian[1]

Abstract

Heavy metals occur in different chemical forms or fractions in soil. Sequential extraction is a useful tool to study chemical behavior of elements in soil and water. Little information exists on fractions of heavy metals in wastewater treated soils in arid zones. The aim of this study was to perform fractionation study of heavy metals in a calcareous soil in north east of Iran. A sequential extraction technique was used for fractionation of Pb,Co,Cd,Ni, Cu and Zn in soils treated by sewage for 6 years. KNO3 + H2O, NaOH, Na2-EDTA and HNO3 was applied for soluble and exchangeable (Exch-), organic matter bonded (OM-), carbonate (Carb-) and residual (Res-) fractions, respectively. The results demonstrated the lowest and highest fractions of all the metals were exchangeable and residual, respectively. The order of Zn, Cd and Co contents in fractions were Res > Carb > OM > Exch that changed with sewage applications. Although irrigation by wastewater did not alter total contents of the metals in the soils significantly, the exchangeable and sorbed form of Ni, Co, Cu and Zn increased. Therefore, it can be concluded that monitoring of the soils for changes in metal fractions during the waste water application is necessary. The use of sewage tended to increase the mobility factor of all the metals studied except Cd. It is also concluded that carbonates play an important role in the chemical behavior of the metals occurred in semi-arid zone.

Keywords: Sequential extraction, Fractionation, Heavy metals, Calcareous soils

1- Contribution from College of Agricultural, Ferdowsi University of Mashhad.