

اثر بخش معدنی و آلی کود گاوی و لجن فاضلاب غنی شده بر توزیع شکل های شیمیایی سرب در خاک

امیرحسین بقائی*، امیرحسین خوشگفتارمنش و مجید افیونی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۲/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۳/۶)

چکیده

کاربرد بقایای آلی از جمله لجن فاضلاب و کود گاوی سبب افزودن برخی فلزات سنگین به خاک می شود. این بقایا حاوی ترکیبات آلی و معدنی بوده که می توانند فلزات سنگین از جمله سرب را تثبیت کرده و قابلیت جذب آنها را تحت تأثیر قرار دهند. این پژوهش با هدف مقایسه اثر بخش معدنی و آلی کود گاوی و لجن فاضلاب بر توزیع شکل های سرب در خاک در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. تیمارها شامل کاربرد ۱۰ درصد وزنی لجن فاضلاب و کود گاوی غنی شده (۶ گرم سرب در کیلوگرم کود آلی) بود. هم چنین در تیمار دیگری غلظت سرب خاک با استفاده از نمک نیترات سرب به ۶۰۰ میلی گرم در کیلوگرم افزایش یافت. به منظور مطالعه بخش معدنی و آلی کود گاوی و لجن فاضلاب، کربن آلی، اکسید آهن و آهن و منگنز قابل کاهش از نمونه ها حذف و پس از غنی شدن به میزان ۱۰ درصد وزنی، به خاک اضافه شد. نمونه ها به مدت ۱۱۱ روز در دمای ۲۵-۲۳ درجه سلسیوس و رطوبت ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه خوابانیده شد. در تیمار نمک نیترات سرب بیش از ۵۰ درصد سرب کل، در بخش تبدلی بود، در حالی که در تیمار کود گاوی و لجن فاضلاب بیش از ۴۰ درصد سرب کل در بخش اکسید دیده شد. اضافه کردن کود گاوی و لجن فاضلاب به خاک به ترتیب باعث افزایش ۱۴/۸ و ۱۷/۵ درصدی سرب در بخش اکسید گردید. حذف کربن آلی از تیمار کود گاوی و لجن فاضلاب به ترتیب باعث افزایش ۱۲ و ۱۴ درصدی سرب در بخش باقی مانده شد. حذف آهن اکسید از تیمارهای لجن فاضلاب و کود گاوی میزان سرب در بخش اکسید را به ترتیب ۸ و ۱۳ درصد کاهش داد. حذف آهن و منگنز قابل کاهش نیز به ترتیب مقدار سرب در بخش اکسید را ۱۶ و ۱۴ درصد کاهش داد. نتایج نشان داد، با وجود درصد نسبت بالای کربن آلی در تیمارهای لجن و کود گاوی، بخش معدنی این ترکیبات تأثیر بیشتری بر قابلیت دسترسی سرب در خاک دارد.

واژه های کلیدی: سرب، کود گاوی، لجن فاضلاب، تثبیت

۱. به ترتیب دانشجوی سابق دکتری، دانشیار و استاد خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ambaghaie@yahoo.com

مقدمه

استفاده از کودهای آلی به دلیل اثرهای مفیدی که بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک دارند، به عنوان یک روش مهم در افزایش باروری خاک شناخته شده است (۸)، هرچند که استفاده زیاد از کودهای آلی باعث تجمع فلزات سنگین در خاک و ورود آنها به چرخه زنجیره غذایی می‌شود (۲۷). غلظت کل فلزات سنگین در خاک بیانگر پویایی یا قابلیت دسترسی این فلزات توسط گیاهان نیست. معمولاً فلزات سنگین بین اجزای مختلف خاک توزیع شده‌اند و مقدار فلز در هر بخش، می‌تواند قابلیت دسترسی آن را تحت تأثیر قرار دهد (۱). توزیع فلز در اجزای مختلف خاک تیمار شده با ترکیبات آلی بستگی به نوع فلز، ویژگی‌های شیمیایی خاک مانند اسیدیته، بافت خاک، مقدار کربن آلی خاک و نوع کود آلی دارد. براساس نتایج پژوهشگران متعدد، قابلیت دسترسی فلزات در خاک تیمار شده با ترکیبات آلی، بسیار کمتر از خاک تیمار شده با منابع معدنی فلزات می‌باشد (۶، ۹ و ۱۳) که آن را می‌توان به نقش بخش آلی و معدنی این ترکیبات در تثبیت فلز نسبت داد (۱۱). ویژگی‌های شیمیایی ترکیبات آلی از قبیل اسیدیته، قابلیت هدایت الکتریکی، پتانسیل معدنی شدن و قدرت یونی، به طور غیرمستقیم (۳۳) و مقدار فلز در ترکیبات آلی و معدنی مختلف به طور مستقیم بر قابلیت جذب فلز سنگین تأثیر می‌گذارد (۳۵). بعد از اضافه شدن کودهای آلی به خاک، قابلیت جذب فلزات سنگین تحت تأثیر خصوصیات خاک قرار می‌گیرد که این باعث افزایش قدرت تثبیت فلز و کاهش قابلیت دسترسی آن توسط گیاه می‌شود (۲۱).

بعد از کاربرد کود آلی در خاک، به دلیل تجزیه مواد آلی و حل شدن ترکیبات آلی ناپایدار قابلیت جذب فلز سنگین افزایش شدیدی را نشان می‌دهد (۳). این افزایش شدید، عموماً به همراه یک کاهش شدید در قابلیت جذب فلزات سنگین می‌باشد که این می‌تواند بیانگر نقش بخش معدنی خاک و کودهای آلی در تثبیت فلزات سنگین باشد (۴ و ۱۵). کودهای آلی حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات معدنی تثبیت‌کننده از قبیل

فسفات و اکسیدهای آهن و منگنز بوده که باعث کاهش قابلیت دسترسی فلزات سنگین می‌شود (۴). بکت و همکاران با ارائه نظریه بمب زمانی به افزایش قابلیت جذب فلزات سنگین بعد از تجزیه کودهای آلی در خاک اشاره نموده و بیان کردند که بعد از تجزیه ترکیبات آلی، روند آزادسازی فلزات سنگین، روندی شبیه افزودن نمک معدنی فلزات به خاک را طی می‌کند (۵). در مقابل، کوری و همکاران اشاره داشتند که خصوصیات جذبی فلزات سنگین در کودهای آلی زمانی که وارد خاک می‌شوند، بیشتر تحت تأثیر بخش معدنی این ترکیبات قرار می‌گیرند (۷). این مطالعات حاکی از آن است که اضافه کردن ترکیبات آلی به خاک باعث افزایش فازهای جذبی خاک شده، قابلیت دسترسی فلزات سنگین در خاک را کاهش می‌دهد (۷ و ۱۳).

بررسی توزیع فلزات سنگین در خاک‌های تیمار شده با لجن و کود گاوی و تعیین فاز اصلی کنترل‌کننده جذب فلزات در این خاک‌ها، اهمیت ویژه‌ای دارد (۱۵). مطالعات زیادی به منظور تعیین توزیع فلزات سنگین در بخش‌های مختلف خاک انجام پذیرفته است (۱۴، ۲۰، ۲۴ و ۲۵)، اما اثر گذشت زمان بر قابلیت دسترسی فلزات سنگین و تعیین پویایی فلزات بعد از تجزیه ترکیبات آلی اضافه شده به خاک کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. چنین مطالعاتی اهمیت زیادی در تخمین پتانسیل پویایی فلزات سنگین برای ورود به آب‌های زیرزمینی، قابلیت جذب آنها توسط گیاهان و ورود به زنجیره غذایی دارد (۳۲). بنابراین، تحقیق حاضر با هدف تعیین شکل‌های شیمیایی و میزان قابل جذب سرب در خاک‌های تیمار شده با لجن، کود گاوی قبل و بعد از حذف کربن آلی، اکسید آهن و آهن و منگنز قابل کاهش انجام شد. در این پژوهش از روش عصاره‌گیری پی‌درپی برای تعیین توزیع فلزات سنگین در خاک و مشخص کردن سهم بخش آلی و معدنی کودهای آلی در جذب و آزادسازی فلزات سنگین در خاک استفاده شد (۲۵). اگرچه مشکلات زیادی برای تعیین شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین وجود دارد، روش تسیر هنوز هم به عنوان یک روش

همکاران (۲) توسط دستگاه جذب اتمی (پرکین المر مدل ۳۰۳۰) اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از نیترات سرب، غلظت سرب در نمونه‌های کود گاوی و لجن فاضلاب تا ۶ گرم سرب بر کیلوگرم افزایش یافت. به منظور مقایسه منابع نمک معدنی و آلی سرب، یک تیمار نمک نیترات سرب (۶۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک) نیز به عنوان تیمار شاهد انتخاب گردید. برای مقایسه بخش‌های معدنی و آلی لجن و کود گاوی، ابتدا کربن آلی، آهن اکسید و آهن و منگنزی که به راحتی کاهش می‌یابد، از این ترکیبات حذف گردید. سپس با استفاده از نمک نیترات سرب، غلظت سرب در نمونه‌های کود گاوی و لجن فاضلاب تا سطح ۶ گرم سرب بر کیلوگرم افزایش یافت. کود آلی قبل و بعد از حذف بخش‌های معدنی و آلی به تفکیک به مقدار ۱۰ درصد وزنی به خاک اضافه شد.

به منظور آماده کردن تیمارها، نمونه‌های ۱۰۰ گرمی از هر خاک تیمار شده در سه تکرار توزین و به داخل لیوان‌های پلاستیکی منتقل شد. آنگاه رطوبت خاک داخل ظروف با استفاده از آب دو بار تقطیر شده به حدود ۸۰ درصد گنجایش مزرعه رسانیده شد و درب لیوان با پوشش پلاستیکی پوشانده و روی هر درب تعدادی سوراخ به قطر تقریبی یک میلی‌متر جهت تهویه ایجاد شد و نمونه‌ها تا ۱۱۱ روز پس از شروع آزمایش نگهداری شد. در فاصله زمانی ۱۱۱ روز پس از شروع آزمایش، یک گرم نمونه از خاک موجود در لیوان برداشته و جهت تعیین شکل‌های مختلف شیمیایی سرب به روش تسیر و همکاران (۳۱) آماده شد. با توجه به یکسان بودن مقدار کل سرب موجود در کودهای آلی (۶ گرم سرب بر کیلوگرم ماده آلی) و مقدار مصرف یکسان آنها در خاک، تنها عامل تفاوت قابلیت جذب سرب در خاک، نوع ماده آلی می‌باشد. بعد از گذشت ۱۱۱ روز از اضافه کردن نمک نیترات سرب به خاک، شکل‌های شیمیایی سرب براساس روش تسیر و همکاران تعیین شد (۳۱). شکل سرب قابل جذب، به وسیله عصاره‌گیر DTPA ۰/۰۰۵ نرمال دارای کلرید کلسیم ۰/۰۱ نرمال (Diethylen Triamin Panta Acetic acid) عصاره‌گیری

متداول به منظور تعیین شکل‌های تبادلی، کربنات، اکسید، آلی و باقی‌مانده مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۷، ۲۲ و ۳۴). با وجود برخی مشکلات و محدودیت‌ها، روش عصاره‌گیری پی‌درپی اطلاعات مفیدی در زمینه پویایی فلزات سنگین و چگونگی تثبیت آنها در خاک ارائه می‌دهد (۱۸).

مواد و روش‌ها

این پژوهش به صورت یک طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در گلخانه تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان اجرا شد. تیمارها عبارت بودند از: خاک آلوده شده با نمک نیترات سرب به میزان ۶۰۰ میلی گرم سرب بر کیلوگرم خاک، خاک تیمار شده با ۱۰ درصد وزنی کود گاوی غنی شده و خاک تیمار شده با ۱۰ درصد وزنی لجن فاضلاب غنی شده (۶ گرم سرب در کیلوگرم کود آلی). هم‌چنین جهت مقایسه اثر بخش معدنی و آلی کودهای آلی بر جذب سرب، بخش کربن آلی، آهن و منگنز قابل کاهش و آهن اکسید از کود گاوی و لجن فاضلاب حذف گردیده، سپس با استفاده از نمک نیترات سرب، غلظت سرب در نمونه‌های کود گاوی و لجن فاضلاب تا سطح ۶ گرم سرب بر کیلوگرم افزایش یافت و به میزان ۱۰ درصد وزنی به خاک اضافه شد. خاک مورد آزمایش، یک خاک شنی با مقادیر کم آهن و کربن آلی بود که از شهرکرد نمونه‌برداری شد (جدول ۱). این خاک در رده‌بندی آمریکایی جز خاک‌های رده انتی‌سول (Sandy, mixed, mesic, Typic Xerorthents) قرار می‌گیرد (۳۰). پس از هواخشک شدن، خاک از الک دو میلی‌متری عبور داده شده و به مدت دو هفته در دمای ۲۵-۲۳ درجه سلسیوس خوابانیده شد. رطوبت خاک در موقع خوابانیدن با آب مقطر در حدود ۸۰ درصد ظرفیت مزرعه نگهداری شد. لجن فاضلاب از تصفیه‌خانه شاهین‌شهر تهیه شد که از نوع هضم شده به صورت بی‌هوازی بود و کود گاوی پوسیده از مزرعه لورک دانشگاه صنعتی اصفهان تهیه شد (جدول ۲). غلظت اولیه سرب کل موجود در خاک، لجن فاضلاب و کود گاوی بعد از عصاره‌گیری به روش آلن و

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک، قبل و بعد از تیمار با کود گاوی و لجن فاضلاب*

ویژگی	واحد	خاک	خاک تیمار شده با کود گاوی	خاک تیمار شده با لجن فاضلاب
اسیدیته	-	۷/۳	۷/۳	۶/۸
قابلیت هدایت الکتریکی	دسی زیمنس بر متر	۲	۵	۳/۳
کربن آلی	درصد	۰/۱	۲/۷	۲
شن	درصد	۷۰	-	-
سیلت	درصد	۱۸	-	-
رس	درصد	۱۲	-	-
آهن اکسید	میلی گرم بر کیلوگرم	۶۰۰	۶۰۰	۶۲۰
فسفر کل	درصد	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳
آهک	درصد	۱۰	۱۱	۱۰
سرب کل	میلی گرم بر کیلوگرم	۳	۵۷۰	۵۸۰
ظرفیت تبادل کاتیونی	سانتی مول کاتیون بر کیلوگرم	۳۱/۳	۳۴/۷	۳۳

*: تمامی ویژگی‌های شیمیایی خاک‌های تیمار شده در پایان دوره خوابانیدن اندازه‌گیری شده است.

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی لجن فاضلاب و کود گاوی

پارامتر	واحد	لجن فاضلاب	کود گاوی
اسیدیته	-	۶/۷	۸/۹
قابلیت هدایت الکتریکی	دسی زیمنس بر متر	۹	۱۷
کربن آلی	درصد	۱۷/۹	۳۱/۳
آهن اکسید	میلی گرم بر کیلوگرم	۷۳۰	۷۳
سرب کل*	میلی گرم بر کیلوگرم	۷۵	۲۰

*: غلظت سرب قبل از غنی کردن با نمک نیترات سرب

افزایش کربن آلی خاک به ترتیب برابر ۲/۶ و ۱/۹ درصد گردید. افزودن کود گاوی تأثیر معنی داری بر pH خاک نداشت، در حالی که pH خاک تیمار شده با لجن به طور معنی داری کمتر از خاک شاهد بود که این را می توان به دلیل حضور اسیدهای ناشی از تخمیر مواد آلی موجود در لجن دانست (۱). ظرفیت تبادل کاتیونی نقش مهمی در ظرفیت جذب فلزات سنگین توسط خاک و کاهش قابلیت دسترسی آن برای گیاه دارد (۱۰، ۱۲ و ۲۹)، این در حالی است که افزودن کود گاوی و لجن به خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی این خاک را به ترتیب ۳/۴ و ۱/۷ برابر افزایش داد. قابلیت هدایت الکتریکی خاک تیمار شده با کود گاوی و لجن فاضلاب به طور معنی داری بیشتر از خاک شاهد بود. افزودن کود گاوی تأثیر معنی داری بر مقدار آهن اکسید خاک نداشت، در حالی که مقدار آهن اکسید در خاک تیمار شده با لجن به طور معنی داری بیشتر از خاک شاهد بود (جدول ۱)، این در حالی است که مقدار اکسید آهن موجود در لجن فاضلاب حدود ۱۰ برابر مقدار اکسید آهن موجود در کود گاوی بود. کمتر بودن درصد کربن آلی و افزایش ۱۰ برابری مقدار اکسید آهن موجود در لجن فاضلاب نسبت به کود گاوی حاکی از آن است که احتمالاً بخش معدنی نسبت به بخش آلی موجود در لجن فاضلاب در مقایسه با کود گاوی می تواند اهمیت بیشتری در جذب سرب داشته باشد.

۲. اثر خوابانیدن بر مقدار سرب قابل استخراج با DTPA

شکل ۱ غلظت سرب قابل عصاره گیری با DTPA خاک، ۱۱۱ روز پس از اضافه کردن نمک نترات سرب را نشان می دهد. بیشترین غلظت سرب عصاره گیری شده با DTPA در تیمار نمک نترات سرب مشاهده شد. مشابه نتایج این پژوهش، ماهر و همکاران، براون و همکاران و گاینور و همکاران (۶، ۹ و ۱۹) گزارش کردند که میزان سرب قابل جذب توسط گیاه در تیمارهای نمک معدنی سرب بیشتر از تیمار نمک آلی می باشد. میزان سرب عصاره گیری شده با DTPA در تیمار کود گاوی نسبت به تیمار لجن فاضلاب به طور معنی داری (۵۲/۷ درصد)

شد (۱۶). سرب کل خاک توسط روش آلن و همکاران استخراج گردید (۲). اسیدیته در عصاره ۱:۲/۵ خاک به آب و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع اندازه گیری شد. ماده آلی به روش اکسیداسیون تر، آهک به روش تیتراسیون با اسید، بافت خاک به روش هیدرومتری و فسفر قابل جذب به روش اولسن اندازه گیری شد. عامل پویایی (Mobility factor) فلزات سنگین شامل نسبت بخش تبادلی و کربنات سرب به غلظت کل سرب محاسبه شد (۲۳). این پژوهش با هدف مقایسه اثر بخش معدنی و آلی کود گاوی و لجن فاضلاب بر توزیع شکل های سرب در خاک در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار SAS انجام گرفت (۲۶). مقایسه میانگین ها با استفاده از آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام شده است.

حذف کربن آلی

از آنجائی که در این پژوهش، جداسازی بخش معدنی و آلی اهمیت زیادی دارد، روش هیپوکلریت سدیم به عنوان جایگزین مناسبی به جای روش آب اکسیژنه برای حذف کربن آلی انتخاب گردید (۲۸).

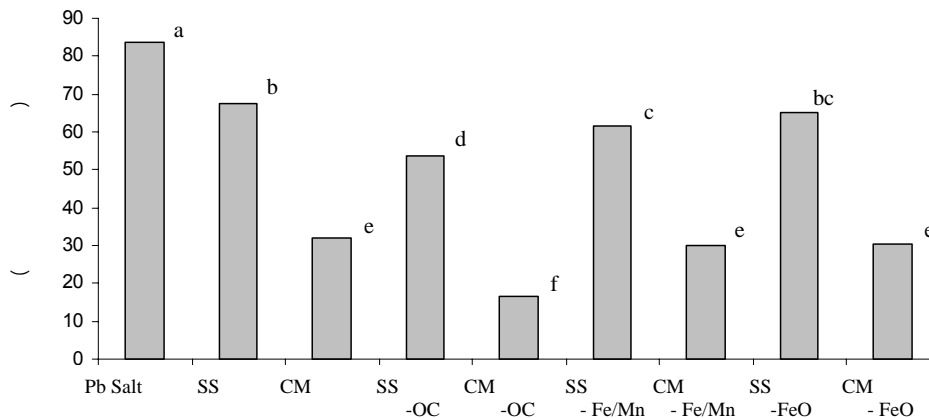
حذف آهن و منگنز قابل کاهش و آهن اکسید

حذف آهن و منگنز قابل کاهش، همچنین آهن اکسید به روش هتراچی و همکاران انجام شد (۱۱).

نتایج و بحث

۱. اثر کاربرد لجن فاضلاب و کود گاوی بر ویژگی های شیمیایی خاک

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است. به منظور مشاهده بهتر اثرهای کاربرد کود گاوی و لجن فاضلاب بر قابلیت جذب سرب، خاکی لوم شنی با مقادیر کم کربن آلی و آهک انتخاب گردید (جدول ۱). کاربرد کود گاوی و لجن فاضلاب باعث



شکل ۱. سرب قابل عصاره‌گیری با DTPA در تیمارهای نمک نیترات سرب (Pb Salt)، لجن فاضلاب (SS)، کود گاوی (CM)، لجن بدون آهن و منگنز قابل کاهش (SS-Fe/Mn)، کود گاوی بدون آهن و منگنز قابل کاهش (CM-OC)، کود گاوی بدون آهن اکسید (SS-FeO)، کود گاوی بدون آهن اکسید (CM-FeO). مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون LSD در سطح ۵ درصد انجام شده است.

نمک نیترات سرب به ترتیب زیر بود (شکل ۲):

آلی > باقیمانده > تبدلی > اکسید > کربنات

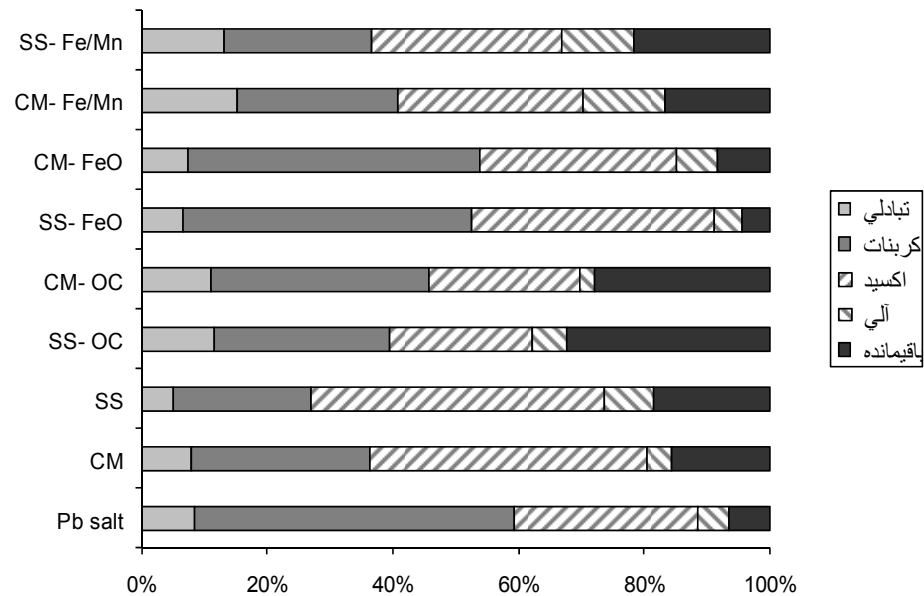
به‌طور کلی در این تیمار، حدود ۵۰ درصد سرب کل در بخش کربنات بود. احتمالاً پ-هاش قلیایی خاک را می‌توان به عنوان عامل اصلی جذب و رسوب سرب در بخش کربنات دانست. حدود ۳۰ درصد سرب کل در خاک تیمار شده با نمک معدنی در بخش اکسید مشاهده شد که دلیل آن را می‌توان مقدار زیاد اکسید آهن خاک دانست. بافت به نسبت درشت خاک مورد آزمایش (لوم شنی) باعث شده تا حدود ۸ درصد کل سرب در بخش تبدلی جذب شود. مقدار سرب جذب شده در بخش آلی و باقی‌مانده بسیار کم، به ترتیب برابر ۴/۸ و ۶/۴ درصد بود که علت آن، مقدار کم ماده آلی این خاک می‌باشد. درصد بالای سرب در شکل‌های کربنات و تبدلی خاک باعث شد تا عامل پویایی سرب در خاک تیمار شده با نمک نیترات سرب بیشتر از سایر تیمارها باشد (جدول ۳). نتایج برآون و همکاران، ماهلر و همکاران (۶ و ۱۹)، نیز نشان داد که قابلیت جذب فلزات سنگین نظیر سرب از منابع معدنی در مقایسه با منابع آلی بیشتر است.

کمتر بود که احتمالاً این را می‌توان به پ-هاش قلیایی تر کود گاوی در مقایسه با لجن فاضلاب نسبت داد (جدول ۱). حذف کربن آلی از تیمار لجن فاضلاب و کود گاوی باعث کاهش معنی‌دار سرب قابل جذب (به ترتیب ۲۰/۵ و ۴۷/۷ درصد) شد. کاهش بیشتر مقدار سرب قابل جذب در تیمار کود گاوی در مقایسه با لجن فاضلاب را می‌توان به مقدار کربن آلی بیشتر کود گاوی نسبت داد. حذف آهن و منگنز قابل کاهش از تیمار کود گاوی تأثیر معنی‌داری بر غلظت سرب قابل عصاره‌گیری با DTPA نداشت، در حالی که سرب قابل جذب لجن فاضلاب را ۸ درصد کاهش داد که علت این امر را می‌توان به درصد بیشتر بخش معدنی موجود در لجن فاضلاب نسبت داد. حذف آهن اکسید، تأثیر معنی‌داری بر غلظت سرب قابل عصاره‌گیری با DTPA نداشت.

۳. اثر تیمارهای مختلف بر توزیع شکل‌های شیمیایی سرب در خاک

۳-۱- نیترات سرب

توزیع نسبی شکل‌های مختلف سرب در خاک تیمار شده با



شکل ۲. شکل‌های شیمیایی سرب در تیمارهای نمک نیترات سرب (Pb Salt)، لجن فاضلاب (SS)، کود گاوی (CM)، لجن بدون کربن آلی (SS-OC)، کود گاوی بدون کربن آلی (CM-OC)، لجن بدون آهن و منگنز قابل کاهش (SS- Fe/Mn)، کود گاوی بدون آهن و منگنز قابل کاهش (CM- Fe/Mn)، لجن بدون آهن اکسید (SS-FeO)، کود گاوی بدون آهن اکسید (CM-FeO)

جدول ۳. عامل پویایی (MF) سرب در تیمارهای خاک، کود گاوی و لجن فاضلاب قبل و بعد از حذف کربن آلی، آهن اکسید و آهن و

منگنز قابل کاهش

عامل پویایی	تیمار
۰/۵۹ ^a	خاک شاهد
۰/۳۶ ^d	کود گاوی
۰/۲۷ ^e	لجن فاضلاب
۰/۳۹ ^{cd}	لجن فاضلاب حذف کربن آلی
۰/۵۲ ^{ab}	لجن فاضلاب حذف اکسید آهن
۰/۳۶ ^d	لجن فاضلاب حذف منگنز و آهن قابل احیاء
۰/۴۵ ^{bc}	کود گاوی حذف کربن آلی
۰/۵۳ ^{ab}	کود گاوی حذف اکسید آهن
۰/۴۰ ^{cd}	کود گاوی حذف منگنز و آهن قابل احیاء

میانگین‌ها با آزمون LSD در سطح ۵ درصد مقایسه شده‌اند. در هر ستون تفاوت هر دو میانگینی که حداقل دارای یک حرف مشترک هستند معنی‌دار نیست.

۲.۳. کود گاوی و لجن فاضلاب

اضافه کردن کود گاوی به میزان ۱۰ درصد وزنی به خاک، باعث افزایش توزیع نسبی سرب به ترتیب در بخش‌های اکسید و کربنات شد که در این جا می‌توان به اهمیت بخش معدنی در مقابل بخش آلی اشاره کرد (شکل ۲). نسبت غلظت سرب در بخش تبادل به کربنات در این تیمار در مقایسه با تیمار نمک نیترات سرب (شاهد) ۱/۷ برابر بود که علت آن را می‌توان کاهش غلظت سرب در بخش کربنات ذکر کرد. عدم وجود تفاوت معنی‌دار در مقدار اکسید آهن خاک شاهد و خاک تیمار شده با کود گاوی حاکی از آن است که احتمالاً ۱۴/۸ درصد افزایش در بخش اکسیدی را باید به وجود ترکیبات دیگری غیر از اکسید آهن ربط داد (جدول ۱). مارتین و همکاران (۲۵) به این نتیجه رسیدند که اضافه کردن کود آلی به خاک باعث بیشترین میزان توزیع سرب در بخش باقی‌مانده شد. اگرچه در این پژوهش اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی کود گاوی باعث افزایش ۹ درصدی سرب در بخش باقی‌مانده و کاهش نسبت سرب در بخش آلی به باقی‌مانده (حدود سه برابر) شد، اما بیشترین توزیع نسبی سرب در بخش اکسید مشاهده می‌شود. کاهش ۲۲ درصدی میزان نسبی توزیع سرب در بخش کربنات از طرفی و عدم مشاهده تفاوت معنی‌دار در بخش تبادل بین این تیمار و خاک شاهد باعث شده تا عامل پویایی در این تیمار به‌طور معنی‌داری کاهش یابد (جدول ۳). اضافه کردن کود گاوی به خاک باعث کاهش ۲/۷ برابری نسبت کربنات به اکسید شد که حاکی از اهمیت بخش معدنی (اکسید) در مقابل بخش آلی است.

افزودن ۱۰ درصد لجن فاضلاب به خاک باعث توزیع نسبی سرب در بخش‌های اکسید، کربنات و باقی‌مانده به ترتیب برابر با ۴۶/۷، ۲۱/۹ و ۱۸/۳ درصد شد (شکل ۲). هم‌چنین کاربرد لجن باعث کاهش توزیع سرب در بخش تبادل و کربنات (به ترتیب ۳/۵ و ۲۹ درصد) در مقایسه با خاک شاهد شد. در خاک تیمار شده با لجن، غلظت سرب در بخش‌های اکسید، آلی و باقی‌مانده به ترتیب ۱۷/۵، ۳ و ۱۲ درصد در مقایسه با خاک

تیمار شده با نیترات سرب افزایش یافت. در خاک تیمار شده با لجن در مقایسه با خاک تیمار شده با کود گاوی، غلظت سرب در بخش کربنات و تبدلی کمتر و در بخش آلی و باقی‌مانده بیشتر بود. به همین دلیل، عامل پویایی سرب در خاک در حضور لجن به‌طور معنی‌داری کمتر از کود گاوی بود (جدول ۳). کاهش غلظت سرب در بخش تبادل و افزایش آن در بخش اکسید در خاک تیمار شده با لجن در مقایسه با خاک تیمار شده با کود گاوی را می‌توان به بالاتر بودن مقادیر کربن آلی و اکسید آهن لجن نسبت داد (جدول ۱).

۳.۳. حذف کربن آلی

حذف کربن آلی در تیمار لجن فاضلاب سبب افزایش غلظت سرب در بخش کربناتی (۶ درصد)، باقی‌مانده (۱۴ درصد) و کاهش آن در بخش اکسیدی (۲۴ درصد) شد (شکل ۲). با حذف کربن آلی از تیمار لجن فاضلاب، نسبت سرب در بخش تبادل به کربنات و نیز نسبت سرب در بخش کربنات به اکسید بیش از دو برابر افزایش یافت، در حالی که نسبت سرب در بخش آلی به باقی‌مانده ۲/۶ برابر کاهش یافت. از همین رو، حذف کربن آلی سبب افزایش معنی‌دار عامل پویایی سرب در خاک شد (جدول ۳). حذف کربن آلی از کود گاوی باعث افزایش غلظت سرب در بخش تبادل، کربناتی و باقی‌مانده (به ترتیب ۶، ۳ و ۱۲ درصد) و کاهش سرب در بخش اکسیدی (۲۰ درصد) شد. حذف کربن آلی از تیمار کود گاوی باعث افزایش (۲/۲ برابر) نسبت سرب در بخش کربنات به غلظت فلز در بخش اکسید شد، هر چند که نسبت بخش آلی به باقی‌مانده کاهش یافت. حذف کربن آلی از تیمار کود گاوی و لجن فاضلاب عامل پویایی سرب را به‌طور معنی‌داری افزایش داد، ولی بین این دو تیمار اختلاف معنی‌داری از این لحاظ مشاهده نشد (جدول ۳). تأثیر حذف کربن آلی از تیمارهای کود گاوی و لجن فاضلاب بر غلظت سرب در بخش تبادل تا حدودی یکسان بود، هر چند توزیع سرب در بخش‌های کربنات، آلی و باقی‌مانده در تیمار کود

سبب افزایش عامل پویایی فلز شد که علت این را می‌توان به مقدار بیشتر اکسید آهن در لجن فاضلاب درمقایسه با کود گاوی نسبت داد (جدول ۱).

۵.۳. حذف آهن و منگنز قابل کاهش

حذف آهن و منگنز قابل کاهش از کود گاوی باعث کاهش ۱۵ و ۳ درصدی سرب به ترتیب در بخش‌های اکسید و کربنات و در همان حال، افزایش ۷ و ۱۰ درصدی غلظت فلز در بخش تبادلی و آلی شد (شکل ۲). کاهش ۲۱ درصدی مقدار سرب در بخش کربنات همراه با افزایش آن در بخش باقی‌مانده و آلی در این تیمار نسبت به زمانی که آهن اکسید حذف گردید، باعث کاهش عامل پویایی شد. حذف آهن و منگنز قابل کاهش باعث افزایش نسبت سرب در بخش تبادلی به کربنات، کربنات به اکسید به باقی‌مانده شد، هر چند که عامل پویایی تغییر معنی‌داری را نشان نداد (جدول ۳). حذف آهن و منگنز قابل کاهش سبب کاهش غلظت سرب در بخش‌های تبادلی، کربنات و آلی همراه با افزایش آن در بخش باقی‌مانده در تیمار لجن شد. حذف آهن و منگنز قابل کاهش از تیمار لجن فاضلاب باعث افزایش معنی‌دار عامل پویایی سرب (جدول ۳) همراه با افزایش نسبت سرب بخش تبادلی به کربنات و کربنات به اکسید شد (شکل ۲)، هر چند که عامل پویایی اختلاف معنی‌داری را بین دو تیمار لجن فاضلاب و کود گاوی زمانی که آهن و منگنز قابل کاهش حذف گردید، نشان نداد. حذف آهن و منگنز قابل کاهش نسبت به آهن اکسید از تیمار لجن فاضلاب باعث کاهش ۸ درصدی مقدار سرب جذب شده در بخش اکسید همراه با افزایش ۷ و ۱۸ درصدی در بخش تبادلی و باقی‌مانده شد، هم‌چنین حذف آهن و منگنز قابل کاهش نسبت به اکسید آهن از لجن فاضلاب باعث کاهش معنی‌دار عامل پویایی شد که حاکی از اهمیت بخش معدنی در تغییر قابلیت دسترسی سرب می‌باشد.

گاوی و لجن فاضلاب به‌طور متفاوتی تحت تأثیر حذف کربن آلی قرار گرفت.

۴.۳. حذف اکسید آهن

در تیمار لجن فاضلاب بعد از حذف اکسید آهن، بیشترین غلظت سرب به ترتیب در بخش‌های کربنات و اکسید مشاهده شد (شکل ۲). حذف آهن اکسید باعث افزایش ۲۴ درصدی سرب در بخش کربنات و کاهش غلظت فلز در بخش‌های اکسید، باقی‌مانده و آلی (به ترتیب برابر با ۸، ۱۴ و ۳/۵ درصد) شد. حذف آهن اکسید از تیمار لجن فاضلاب باعث افزایش نسبت سرب در بخش کربنات به اکسید و نسبت سرب در بخش آلی به باقی‌مانده گردید. حذف آهن اکسید و کربن آلی از تیمار لجن فاضلاب عامل پویایی سرب را به ترتیب ۱/۹ و ۱/۴ برابر افزایش داد که حاکی از نقش بخش معدنی لجن در جذب سرب می‌باشد. حذف آهن اکسید، غلظت سرب در بخش باقی‌مانده و تبادلی لجن را بیشتر از تیمار حذف کربن آلی کاهش داد. به همین دلیل، لجن عامل پویایی سرب در لجن بدون آهن اکسید به‌طور معنی‌داری بیشتر از لجن بدون کربن آلی بود. این امر حاکی از اهمیت بیشتر بخش معدنی نسبت به بخش آلی در تثبیت سرب است. حذف آهن اکسید از کود گاوی باعث شد بیشترین مقدار سرب (به ترتیب ۴۶ و ۳۱ درصد سرب کل) در بخش‌های کربنات و اکسید در تیمار باشد. حذف آهن اکسید از کود گاوی به ترتیب باعث افزایش ۱۸ و ۳ درصدی بخش کربنات و آلی همراه با کاهش ۱۳ و ۷ درصدی بخش اکسید و باقی‌مانده شد. هم‌چنین، نسبت سرب در بخش تبادلی به کربناتی، کاهش ولی نسبت سرب در بخش کربنات به اکسید افزایش یافت. با حذف آهن اکسید از کود گاوی، عامل پویایی سرب افزایش معنی‌داری نشان داد که احتمالاً دلیل آن را می‌توان افزایش ۱۸ درصدی سرب در بخش کربنات دانست. بین تیمارهای حذف کربن آلی و حذف آهن اکسید از کود گاوی اختلاف معنی‌داری از لحاظ عامل پویایی سرب مشاهده نشد، در حالی که حذف آهن اکسید از تیمار لجن فاضلاب

نتیجه گیری

حاکی از اهمیت بخش معدنی در مقابل بخش آلی است. حذف آهن و منگنز قابل کاهش نسبت به حذف اکسید آهن در هر دو تیمار لجن و کود گاوی باعث کاهش معنی دار عامل پویایی سرب گردید. نقش مواد آلی در افزایش معنی دار عامل پویایی در تیمار کود گاوی نسبت به لجن فاضلاب را نباید نادیده گرفت، هر چند که روند معکوسی در مقدار سرب قابل عصاره گیری با DTPA در تیمار لجن فاضلاب و کود گاوی با عامل پویایی سرب مشاهده شد. وجود آهن و منگنز به شکل اکسیده در لجن فاضلاب و کود گاوی قابلیت دسترسی سرب خاک را کاهش می دهد در صورتی که وجود آهن و منگنز به شکل کاهشی در لجن و کود گاوی سبب افزایش پویایی سرب خاک می شود. بنابراین می توان پیشنهاد داد با هوادهی بیشتر لجن فاضلاب و کود گاوی قبل از کاربرد در خاک، قابلیت جذب آن در خاک را کم کرد.

براساس نتایج پژوهش حاضر، افزودن نمک معدنی نیترات سرب موجب افزایش توزیع نسبی سرب در بخش کربنات و در نتیجه افزایش عامل پویایی سرب نسبت به تیمارهای کود آلی شد، در حالی که افزودن لجن فاضلاب و کود گاوی با وجود میزان بالای کربن آلی، باعث افزایش غلظت سرب در بخش اکسید و به دنبال آن کاهش عامل پویایی گردید که بیانگر اهمیت بخش معدنی در مقابل بخش آلی است. بیشترین سرب قابل عصاره گیری با DTPA به ترتیب در تیمار نمک نیترات سرب، لجن و کود گاوی مشاهده شد، هر چند که حذف بخش های معدنی و آلی میزان سرب قابل عصاره گیری با DTPA را تحت تأثیر قرار داد. حذف کربن آلی از تیمار کود گاوی و لجن فاضلاب با تغییر فرم های مختلف سرب در خاک عامل پویایی سرب را به طور معنی داری افزایش داد. حذف آهن اکسید نسبت به کربن آلی در تیمار لجن فاضلاب و کود گاوی عامل پویایی سرب را به طور معنی داری افزایش داد که این

منابع مورد استفاده

- Ahumada, I., P. Escudero, M. Adriana Carrasco, G. Castillo, L. Ascra and E. Fuentes. 2004. Use of sequential extraction to assess the influence of sewage sludge amendment on metal mobility in Chilean soils. *J. Environ. Monit.* 6: 327-334.
- Allen, S. E., H. M. Grimshaw and A. P. Rowland. 1986. Chemical analysis. PP. 285-344. *In*: P. D. Moore and S. B. Chapman (Eds.), *Methods in Plant Ecology*, Blackwell Scientific Publication, Oxford, London.
- Alloway, B. and D. C. Ayres. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. London, Blackie Academic and Professional.
- Basta, N. T., J. A. Ryan and R. L. Chaney. 2005. Trace element chemistry in residual treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* 34: 49-63.
- Beckett, P. H. T., R. D. Davis and P. Brindley. 1979. The disposal of sewage sludge onto farmland: The scope of the problems of toxic elements. *Water Pollut. Control* 78: 419-445.
- Brown, S. L., R. L. Chaney, J. S. Angle and J. A. Ryan. 1998. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended Soils. *J. Environ. Qual.* 27: 1071-1078.
- Corey, R. B., L. D. King, C. Leu-Hing, D. C. Fanning, J. J. Street and J. M. Walker. 1987. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. PP. 25-51. *In*: A. L. Page (Ed.), *Land Application of Sludge*. Lewis Pub., Chelsea, MI.
- Engelhart, M., M. Kruger, J. Kopp and N. Dichtl. 2000. Effect of disintegration on an aerobic degradation of sewage excess sludge in downflow stationary fixed film digesters. *Water Sci. Technol.* 41: 171-179.
- Gaynor, J. D. and R. L. Halstead. 1976. Chemical and plant extractability of metals and plant growth on soils amended with sludge. *Can. J. Soil Sci.* 56: 1-8.
- He, Q. B. and B. R. Singh. Effect of organic-matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. *J. Soil Sci.* 44: 641-650.
- Hettiarachchi, G. M., J. A. Ryan, R. L. Chaney and C. M. La Fleur. 2003. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils. *J. Environ. Qual.* 32: 1684-1693.

12. Hinesly, T. D., K. E. Redborg, E. L. Ziegler and J. D. Alexander. 1982. Effect of soil cation-exchange capacity on the uptake of cadmium by corn. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46: 490-497.
13. Hooda, P. S. and B. J. Alloway. 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *J. Soil Sci.* 44: 97-110.
14. Jalali, M. and Z. V. Khanlari. 2008. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. *Geoderma* 143: 26-40.
15. Li, Z., J. A. Ryan, J. L. Chen and S. R. Al-Abed. 2001. Adsorption of cadmium on biosolids-amended soils. *J. Environ. Qual.* 30: 903-911.
16. Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 421-428.
17. Liu, Y., L. Ma, Y. Li and L. Zheng. 2007. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere* 67: 1025-1032.
18. Ma, Q. L. and N. G. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26: 259-264.
19. Mahler, R. J., J. A. Ryan and T. Reed. 1987. Cadmium sulfate application to sludge-amended soils. I. Effect on yield and cadmium availability to plants. *Sci. Total Environ.* 67: 117-131.
20. Marchioretto, M. M., H. Bruning, N. T. P. Loan and W. H. Rulkens. 2002. Heavy metal extraction from anaerobically digested sludge. *Water Sci. Technol.* 46: 1-8.
21. Merrington, G., I. Oliver, R. J. Smernik and M. J. McLaughlin. 2003. The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability. *Adv. Environ. Res.* 8: 21-36.
22. Morera, M. T., J. C. Echeverría, C. Mazkiarán and J. J. Garrido. 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 113: 135-144.
23. Narwal, R. P., B. R. Singh and B. Salbu. 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal- rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 30: 1209-1230.
24. Rajaie, M., N. Karimian, M. Maftoun, J. Yasrebi and M. T. Assad. 2006. Chemical forms of cadmium in two calcareous soil textural classes as affected by application of cadmium-enriched compost and incubation time. *Geoderma* 136: 533-541.
25. Sánchez-Martín, M. J., M. García-Delgado, L. F. Lorenzo, M. S. Rodríguez-Cruz and M. Arienzo. 2007. Heavy metals in sewage sludge amended soils determined by sequential extractions as a function of incubation time of soils. *Geoderma* 142: 262-273.
26. SAS Institute. 1985. SAS user's guide: Statistics. Version 5th ed., SAS Inst, Cary, NC.
27. Scancar, J., R. Milacic, M. Strzar, O. Burica and P. Bukovec. 2001. Environmentally safe sewage sludge disposal: The impact of liming on the behavior of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn. *J. Environ. Eng.* 3: 226-231.
28. Shuman, L. M. 1983. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 47: 656-660.
29. Shuman, L. M., S. Dudka and K. Das. 2002. Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33: 737-748.
30. Soil Survey Staff. 2003. Keys to Soil Taxonomy. USDA, NRCS, Washington DC.
31. Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
32. Tsadilas, C. D., T. Matsi, N. Barbayannis and D. Dimoyannis. 1995. Influence of sewage sludge application on soil properties and on the distribution and availability of heavy metals fraction. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 2603-2619.
33. Weggler-Beaton, K., M. J. McLaughlin and R. D. Graham. 2000. Salinity increases cadmium uptake by wheat and Swiss chard from soil amended with biosolids. *Aust. J. Soil Res.* 38: 37-45.
34. Wong, J. W. C. and A. Selvam. 2006. Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime. *Chemosphere* 63: 980-986.
35. Zhou, L. Z. and J. W. C. Wong. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.* 30: 878-883.

Effects of Inorganic and Organic Fractions of Enriched Cow Manure and Sewage Sludge on Distribution of Lead Chemical Fractionation in Soil

A. H. Baghaie*, A. H. Khoshgoftarmanesh and M. Afyuni¹

(Received : May 8-2010 ; Accepted : May 26-2012)

Abstract

Cow manure and sewage sludge add heavy metals to soil. Organic and inorganic fractions in these compounds can immobilize heavy metals such as lead (Pb) and affect their bio-availability. This investigation was conducted to compare the effects of organic and inorganic fractions of sewage sludge and cow manure on distribution of lead chemical forms in soil as a completely randomized design. Treatments consisted of application of 10% (w/w) enriched sewage sludge and cow manure (6 g Pb kg⁻¹ organic amendments). Another treatment was also used in which soil Pb concentration was increased to 600 mg kg⁻¹ soil using Pb(NO₃)₂ salt. To compare the effects of organic and inorganic fractions, organic carbon, iron oxide and easily reducible iron and manganese were removed from cow manure and sewage sludge, and were added to the soil by 10% (w/w). The samples were incubated at 23-25°C for 111 days and their moisture was maintained at 80% water field capacity. More than 50% Pb in Pb(NO₃)₂ treatment was in exchangeable fraction, while for cow manure and sewage sludge treatments more than 40% Pb was found to be in oxide fraction. Application of cow manure and sewage sludge increased the Pb in oxide fraction by 14.8 and 17.5%, respectively. Removing organic carbon fraction of cow manure and sewage sludge increased the Pb bound to residual fraction by 12% and 14% respectively. Removing iron oxide fraction of sewage sludge and cow manure decreased the Pb bound to oxide fraction by 8% and 13%, respectively. Removing easily reducible iron and manganese decreased the oxide fraction of Pb by 16% and 14%, respectively. It is concluded that, despite relatively high amounts of organic carbon in the sludge and manure, inorganic fractions of these materials have more significant effects on availability of Pb in soil.

Keywords: Lead, Cow manure, Sewage sludge, Immobilization.

1. Former PhD. Student, Assoc. Prof. and Prof. of Soil Sci., Respectively, College of Agric., Isf. Univ. Technol., Isfahan, Iran.

*: Corresponding Author, Email: ambaghaie@yahoo.com