

نقش اندازه خاکدانه بر قابلیت استفاده مس در تعدادی از خاک‌های آلوده به فلزات سنگین

اکرم فرشادی‌راد^{*۱} - علیرضا حسین‌پور^۲ - شجاع قربانی^۳ - حمیدرضا متقیان^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۰۹

چکیده

قابلیت استفاده فلزات سنگین به توزیع آن‌ها در خاکدانه‌های با اندازه مختلف بستگی دارد. در این پژوهش تأثیر اندازه خاکدانه بر قابلیت استفاده مس برای گیاه ذرت در تعدادی از خاک‌های آلوده استان اصفهان مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های خاک هوا خشک شده، با استفاده از روش الک خشک به ۴ بخش، ۴ تا ۲، ۲ تا ۰/۲۵، ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ و کوچکتر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر تفکیک شدند. قابلیت استفاده مس در خاک و خاکدانه‌ها با استفاده از روش‌های DTPA-TEA، مهلیچ ۱، کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار و آب مقطر اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی همبستگی بین مس عصاره‌گیری شده و شاخص‌های گیاهی، ذرت به مدت ۸ هفته در گلخانه کشت گردید. نتایج نشان داد که مقدار نسبی خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۰/۰۵ میلی‌متر در خاک‌های مورد مطالعه بیشترین بود و این خاکدانه‌ها بیشترین سهم را در مقدار مس کل خاک داشتند. بیشترین مقدار مس قابل استفاده در خاکدانه‌های کوچکتر از ۰/۰۵ میلی‌متر و پس از آن خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵، ۰/۲۵ تا ۲ و ۲ تا ۴ میلی‌متر قرار داشتند. مقدار مس قابل استفاده در خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ میلی‌متر و شاخص‌های گیاهی دارای بیشترین همبستگی بود و پس از آن خاکدانه‌های کوچکتر از ۰/۰۵، ۰/۲۵ تا ۲ و ۲ تا ۴ میلی‌متر قرار داشتند. بنابراین، خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ میلی‌متر سهم بالاتری در تأمین مس برای گیاه ذرت داشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: خاکدانه‌های با اندازه مختلف، ذرت، عصاره‌گیرهای شیمیایی

مقدمه

فلزات سنگین، امروزه جزء مضرترین آلاینده‌های زیست محیطی بوده و تبدیل به یک مشکل عمده برای بهداشت و سلامت عمومی گردیده‌اند (۱۹). یون‌های فلزات سنگین از آلاینده‌های پایدار، ماندگار در محیط زیست و غیر قابل تجزیه می‌باشند (۲۲). این فلزات می‌توانند به صورت بیولوژیکی در گیاهان و حیوانات تجمع یافته و سرانجام از طریق زنجیره غذایی به انسان منتقل شوند (۱۸). مس از عناصر غذایی کم نیاز برای رشد گیاه می‌باشد و در بسیاری از فرایندهای فیزیولوژیکی گیاه از قبیل انتقال الکترون فتوسنتزی، تنفس میتوکندری، پاسخ به تنش اکسیداتیو، متابولیسم دیواره سلولی و انتقال پیام توسط هورمون‌ها نقش دارد. اما غلظت کمی بیشتر از حد آستانه آن می‌تواند برای حیات گیاهی و جانوری خطرناک باشد. در بسیاری از گونه‌ها حد بحرانی سمیت مس در بخش‌های ۲۰-۳۰ میکروگرم در گرم وزن خشک می‌باشد. در گونه‌های متحمل

غلظت مس حتی به ۱ میلی‌گرم بر گرم وزن خشک نیز می‌رسد (۷). توزیع عناصر در خاک غیریکنواخت بوده و این غیریکنواختی بر قابلیت دسترسی عناصر توسط گیاه تأثیرگذار می‌باشد. ویلک و کائوپن‌جوهان (۳۱) یکی از دلایل این غیریکنواختی در مقیاس‌های کوچک را به تشکیل خاکدانه در خاک مرتبط دانستند زیرا ریشه گیاهان در فواصل بین خاکدانه‌ای رشد کرده و با سطوح خارجی خاکدانه‌ها در تماس است. بدین ترتیب قابلیت استفاده عناصر در خاک فقط در ارتباط با غلظت این عناصر در خاک نبوده و به توزیع آن‌ها در خاکدانه‌های خاک هم وابسته است (۱).

فرآیند خاکدانه‌سازی در مقیاس و اندازه‌های مختلفی از ذرات خاک رخ داده و ذرات بزرگتر از هم‌آوری ذرات کوچکتر تشکیل می‌شوند، بنابراین توزیع اندازه خاکدانه در خاک به‌وجود می‌آید که یکی از ویژگی‌های مهم فیزیکی خاک است (۲۴). خاکدانه‌های با اندازه مختلف در خاک به دلیل دارا بودن مقادیر متفاوت رس، ماده آلی و اکسیدهای آهن-منگنز، که به عنوان جاذب عمل می‌کنند، دارای غلظت متفاوتی از فلزات سنگین هستند و تحرک و قابلیت استفاده فلزات سنگین در خاک در ارتباط با اندازه و ترکیب اجزای تشکیل‌دهنده خاکدانه‌ها می‌باشد (۲۰). ژانگ و همکاران (۳۳) افزایش مقدار کل فلزات سنگین با کاهش اندازه خاکدانه‌ها را به بیشتر بودن

۱، ۲، ۳ و ۴- به ترتیب دانشجوی دکتری، استادان و استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه شهرکرد

(Email: farshadirad@gmail.com)

(*) نویسنده مسئول:

بروز کمبود یا سمیت آنها در خاک می‌باشد و با توجه به گسترش آلودگی مس در خاک‌های مناطق اطراف شهر اصفهان، این تحقیق با هدف بررسی قابلیت استفاده مس در خاکدانه‌های با اندازه مختلف و مطالعه ارتباط بین میزان فلزات عصاره‌گیری شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف در خاکدانه‌های با اندازه مختلف و شاخص‌های گیاه ذرت انجام شد.

مواد و روش‌ها

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها

در این تحقیق، ابتدا نمونه‌برداری از لایه ۰ تا ۱۵ سانتی‌متری ۵ خاک آلوده به فلزات سنگین در استان اصفهان انجام شد. نمونه‌های خاک به آزمایشگاه انتقال داده شد و پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری به منظور انجام بررسی‌های آزمایشگاهی آماده شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری (۸)، pH خاک در سوسپانسیون ۲:۱ آب به خاک (۲۹)، EC در عصاره ۲:۱ آب به خاک (۲۳)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی (۱۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از اسنات سدیم (۲۶) و مقدار ماده آلی به روش اکسیداسیون تر (۱۷) تعیین شد.

جداسازی خاکدانه‌ها

به منظور جداسازی خاکدانه‌ها نمونه‌های خاک هوا خشک از الک ۴ میلی‌متری عبور داده شدند. سپس خاکدانه‌های خاک به ۴ بخش ۴ تا ۲ (خاکدانه‌های درشت بزرگ)^۱، ۲ تا ۰/۲۵ (خاکدانه‌های درشت کوچک)^۲، ۰/۲۵ تا ۰/۰۵۳ (خاکدانه‌های ریز)^۳ و کوچکتر از ۰/۰۵۳ میلی‌متر (بخش معدنی)^۴ با استفاده از روش الک خشک تفکیک شدند (۱۴). مقدار خاکدانه‌های جدا شده در هر بخش، وزن شده و توزیع اندازه ذرات خاکدانه در خاک‌های مورد مطالعه تعیین گردید.

تعیین مقدار مس در کل خاک و خاکدانه‌ها

مقدار کل مس با استفاده از اسید نیتریک ۴ نرمال (۲۵) در خاک و خاکدانه‌های کوچکتر از ۴ میلی‌متر، عصاره‌گیری شد. مقادیر مس قابل استفاده در خاک و خاکدانه‌های با اندازه مختلف با استفاده از عصاره‌گیرهای DTPA-TEA (۱۱)، مهلیج ۱ (۱۵)، مهلیج ۳ (۱۶) و کلرید کلسیم (۹) اندازه‌گیری شد (جدول ۱). سپس مقدار شاخص بارگذاری جرم (معادله ۱) در خاکدانه‌ها محاسبه شد.

مقدار رس و سیلت در خاکدانه‌های ریز و بیشتر بودن سطح ویژه در ذرات ریز مربوط دانستند.

عصاره‌گیری روی، سرب، کادمیم و مس در خاکدانه‌های با اندازه ۲ تا ۰/۲، ۰/۲ تا ۰/۰۲، ۰/۰۲ تا ۰/۰۲ و کمتر از ۰/۰۲ میلی‌متر در نانچینگ چین (نخاله‌های با غلظت زیاد سرب و روی) نشان داد، مقادیر کل این فلزات در بخش ۰/۰۲ تا ۰/۰۲ میلی‌متر کمترین مقدار و در بخش ۲ تا ۰/۲ (برای سرب، کادمیم و مس) و کوچکتر از ۰/۰۲ (برای روی) بیشترین مقدار بود (۵). استخراج سرب و روی در خاک و خاکدانه‌های پایدار در آب با اندازه‌های بزرگتر از ۲، ۲ تا ۵۰، ۵۰ تا ۲۵۰ و بزرگتر از ۲۵۰ میکرومتر در خاک‌های تحت تأثیر نخاله‌های حاوی سرب و روی در شرق نانچینگ چین با استفاده از نسبت ۴:۱ اسید سولفوریک به اسید نیتریک در pH برابر با ۴/۵ در زمان‌های مختلف (۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت) و با نسبت‌های مختلف اسید به خاک (۱/۵، ۱/۱۰ و ۱/۵۰) جهت شبیه‌سازی اثر باران اسیدی در منطقه نشان داد که با افزایش زمان آبیویی و کاهش نسبت اسید به خاک مقدار عناصر قابل استخراج مورد مطالعه کاهش یافت. مقادیر قابل استخراج مس، سرب و روی در بخش ۵۰ تا ۲۵۰ و کوچکتر از ۲ میکرومتر به صورت معنی‌داری کمتر از مقادیر آنها در بخش بزرگتر از ۲۰۰ تا ۲ تا ۵۰ میکرومتر بود (۴).

عصاره‌گیری فلزات سنگین با استفاده از دو عصاره‌گیر EDTA و $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ در بخش‌های بین ۲۰۰۰ تا کوچکتر از ۲ میکرومتر نشان داد، مقادیر فلز عصاره‌گیری شده توسط هر دو عصاره‌گیر با کاهش اندازه خاکدانه‌ها افزایش یافت. این در حالی بود که نسبت فلز عصاره‌گیری شده توسط هر یک از این دو عصاره‌گیر به مقدار کل فلز در خاکدانه‌ها روند معکوسی را نشان داد و با افزایش اندازه خاکدانه‌ها این نسبت افزایش نشان داد. این افزایش خصوصاً در ارتباط با سدیم پیروفسفات در خاکدانه‌های درشت خاک و در بخش ۲ تا ۲۰ میکرومتر دیده شد (۲۱).

ذرت یکی از مهم‌ترین گیاهان زراعی می‌باشد که از لحاظ میزان تولید بعد از گندم رتبه دوم، و مکان سوم را بعد از گندم و برنج، از نظر سطح زیر کشت دارد. همچنین به دلیل قدرت تطابق با شرایط اقلیمی مختلف، این گیاه جزو مهم‌ترین محصولات مناطق معتدله، معتدله گرم، نیمه گرمسیر و مرطوب به شمار می‌رود. ذرت متعلق به خانواده گندمیان (Poaceae) و دارای قابلیت تولید زیست توده به میزان زیاد و شاخص جذب بالا می‌باشد (۱۳).

در خاک‌های ایران بیشتر مسئله کمبود مس مطرح می‌باشد، در حالیکه در سال‌های اخیر به دلیل وجود کارخانه‌های صنعتی، بهره‌برداری از معادن و استفاده از فاضلاب‌های صنعتی و شهری، خطر آلودگی این عنصر در برخی مناطق رو به گسترش می‌باشد.

بدین ترتیب با توجه به این که توزیع فلزات سنگین در خاکدانه‌های مختلف خاک، شاخصی از پتانسیل قابلیت دسترسی آنها و

- 1- Large macro-aggregate
- 2- Smal macro-aggregate
- 3- Micro-aggregate
- 4- Mineral fraction

مقدار مس کل (میلی گرم بر کیلوگرم) در هر اندازه خاکدانه (i) و B_i درصد جرمی هر بخش می‌باشد. $Mass\ Loading\ (ML) = [(A_i \times B_i) / (\sum(A_i \times B_i))] \times 100$ (۱)
 در این معادله، ML سهم هر اندازه خاکدانه در مقدار مس، A_i

جدول ۱- روش‌های مختلف عصاره‌گیری تعیین مقدار قابل استفاده مس در خاک‌های مورد مطالعه

Table 1- Extraction methods used to determine the amount of available Cu in studied soils

عصاره‌گیر Extractants	زمان تکان دادن Shaking time (min)	ترکیب عصاره‌گیر Extractants composition	نسبت خاک به عصاره‌گیر Soil/extractant ratio
DTPA-TEA	120	TEA مولار 0.1 + CaCl ₂ مولار 0.01 + DTPA مولار 0.005 pH = 7.3	1:2
Mehlich-1	5	H ₂ SO ₄ نرمال 0.025 + HCl نرمال 0.05	1:4
Mehlich-3	5	0.013 + NH ₄ NO ₃ مولار 0.015 + NH ₄ F مولار 0.25 + HNO ₃ مولار 0.2 + EDTA مولار 0.001 + CH ₃ COOH مولار 0.2	1:2
CaCl ₂	120	CaCl ₂ مولار 0.01	1:10

کشت گلدانی

مس در گیاه و جذب مس توسط گیاه (حاصلضرب وزن ماده خشک در غلظت مس در گیاه) به عنوان شاخص‌های گیاهی در این تحقیق در نظر گرفته شد. تجزیه و تحلیل آماری داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از تجزیه واریانس و مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

در این تحقیق کشت گیاه ذرت (*Zea mays var. single*) در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۵ خاک و ۳ تکرار انجام شد. در هر گلدان مقدار ۳ کیلوگرم خاک ریخته شد. عناصر غذایی لازم (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ازت، ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم پتاسیم) به خاک هر گلدان اضافه شده و رطوبت گلدان‌ها به حدود ظرفیت زراعی رسانده و سپس ۵ بذور در هر گلدان کاشته شده و پس از استقرار و سبز شدن کامل بذور در پایان هفته دوم، تعداد گیاهان به ۳ بوته کاهش یافت. در طول دوره رشد گیاه، رطوبت گلدان‌ها در حد ظرفیت مزرعه نگهداشته شد. بخش هوایی ۶۰ روز پس از کاشت، برداشت شد. سپس، ریشه‌های گیاهان کشت شده از خاک گلدان‌ها جدا گردید. بخش هوایی و ریشه، پس از شستشو با آب مقطر، در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. ماده خشک گیاه حاصل از هر گلدان با آسیاب پودر شده و ۰/۵ گرم از آن در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد خاکستر شده و سپس در ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ نرمال حل گردید (۳). در نهایت غلظت مس در نمونه‌ها تعیین شد. وزن ماده خشک، غلظت

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. دامنه تغییرات درصد رس خاک‌ها از ۱۹ تا ۵۴ درصد، سیلت خاکها بین ۳۰ تا ۵۲ درصد و شن خاک‌های مورد بررسی بین ۱۱ تا ۳۶ درصد بود. بنابراین بافت خاک‌های مورد مطالعه بین کلاس‌های رسی و لوم شنی قرار دارد. حدود تغییرات پ-هاس خاک‌ها بین ۷/۱ تا ۸/۲ بود. خاک‌های مورد مطالعه از لحاظ شوری در محدوده غیر شور قرار داشتند. دامنه تغییرات گنجایش تبادل کاتیونی و ماده آلی خاک‌ها از ۱۹/۹۶ تا ۲۸/۸۷ سانتی مول بار در کیلو گرم خاک و ۰/۹۶ تا ۳/۳۳ درصد بود.

جدول ۲- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Table 2- Selected physical and chemical properties of soils

شماره خاک Soil No	ماده آلی OM	کربنات کلسیم CaCO ₃	رس Clay	سیلت Silt	pH	EC	CEC	مس کل Total Cu	روی کل Total Zn	سرب کل Total Pb
		%				dS m ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
S1	0.96	40	54	35	7.1	0.80	19.9	31	94	9.86
S2	1.94	38	29	43	8.2	0.53	20.6	66	146	44.53
S3	3.33	36	37	30	8.2	0.58	25.7	78	261	78.55
S4	3.33	40	27	38	8.2	0.53	28.9	218	393	146.90
S5	2.77	33	19	52	8.1	0.54	23.5	63	194	52.30

محاسبه شاخص بارگذاری جرم (ML) در خاکدانه‌های مختلف (شکل ۱) نشان داد خاکدانه‌های ۲ تا ۴، ۰/۲۵ تا ۰/۲۵ و کوچکتر از ۰/۰۵ میلی‌متر به ترتیب ۱۷/۱ تا ۳۸/۷، ۴۵/۷ تا ۶۰/۵، ۱۳/۹ تا ۲۰/۶ و ۱/۴ تا ۴/۶ درصد از مس کل خاک را به خود اختصاص دادند. با توجه به این‌که خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر دارای بیشترین فراوانی در خاک‌های مورد مطالعه بودند سهم این خاکدانه‌ها در مس کل خاک بیشترین مقدار بود.

مقدار مس عصاره‌گیری شده با روش‌های مختلف شیمیایی در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد دامنه تغییرات مس عصاره‌گیری شده با روش‌های H_2O ، $CaCl_2$ ، مهلیج ۱ و $DTPA-TEA$ به ترتیب ۰/۱۲۸ تا ۰/۳۹۸ (میانگین ۰/۲۱۷)، ۰/۱۹ تا ۰/۵۳ (میانگین ۰/۳۶۴)، ۰/۱۴۴ تا ۰/۴۱۵ (میانگین ۰/۲۲۹)، ۰/۴ تا ۰/۴ (میانگین ۰/۱۸۱) و ۶/۶۳ تا ۶۱/۳۸ (میانگین ۲۵/۳۲) میلی‌گرم در کیلوگرم بود. مقایسه میانگین مقدار مس استخراج شده توسط عصاره‌گیرهای مختلف نشان داد به ترتیب روش‌های $DTPA-TEA$ ، $CaCl_2$ ، مهلیج ۱ و آب مقطر بیشترین مقدار مس را استخراج کرده‌اند.

آلوارز و همکاران (۲) متفاوت بودن مقدار عنصر استخراج شده در یک خاک توسط عصاره‌گیرهای مختلف را به توانایی متفاوت این عصاره‌گیرها و مکانیسم آنها در استخراج فلز مربوط دانستند. توانایی کم دو عصاره‌گیر مهلیج ۱ و $CaCl_2$ در خاک‌های آهنی توسط محققین مختلفی چون تاکدا و همکاران (۲۷) گزارش شده است.

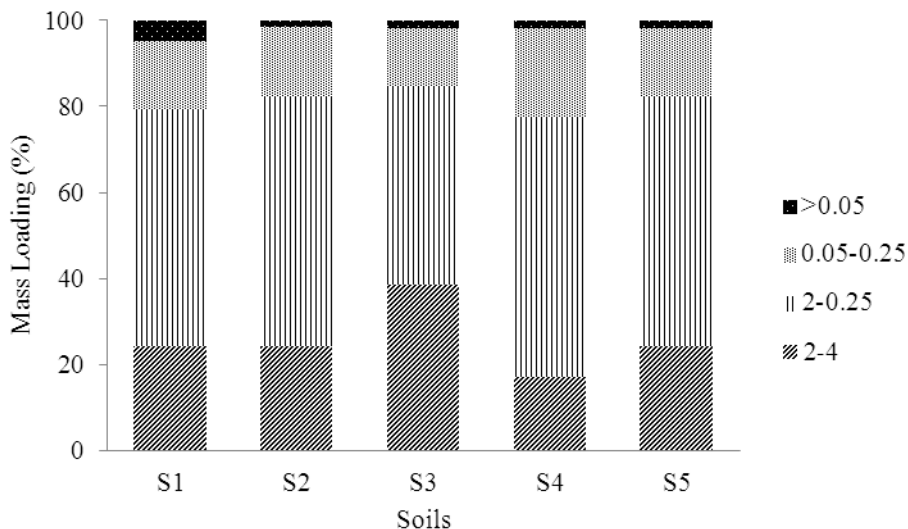
مقدار مس، روی و سرب کل در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب بین ۳۱ تا ۲۱۸، ۹۴ تا ۳۹۳ و ۱۰ تا ۱۴۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. مقایسه مقدار مس، روی و سرب کل خاک‌های مورد بررسی با استانداردهای سازمان سلامت جهانی (WHO) نشان داد که غلظت مس، روی و سرب در خاک‌های مورد مطالعه بالاتر از حد استاندارد این فلزات در خاک (به ترتیب ۳۰، ۹۰ و ۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود (۲۸).

توزیع اندازه خاکدانه‌های مختلف در خاک‌های مورد مطالعه نشان داد درصد خاکدانه‌های ۲ تا ۴، ۰/۲۵ تا ۰/۲۵، ۰/۰۵ تا ۰/۰۵ و کوچکتر از ۰/۰۵ میلی‌متر به ترتیب بین ۱۸/۷ تا ۳۷/۴، ۵۰/۴ تا ۵۸/۱، ۱۰/۷ تا ۲۱/۲ و ۱/۱ تا ۴/۱ قرار داشتند (جدول ۳). در همه خاک‌ها خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ و ۲ تا ۴ میلی‌متر دارای بیشترین فراوانی بودند. این دو بخش به طور متوسط ۷۹/۴ درصد از خاک‌ها را به خود اختصاص دادند.

جدول ۳- توزیع اندازه خاکدانه‌ها در خاک‌های مختلف (%)

Table 3- Percentage of aggregate size fractions (%)

شماره خاک Soils	اندازه خاکدانه‌ها (mm)			
	Soil aggregates size (%)			
	<0.05	0.05-0.25	0.25-2	2-4
S1	4.1	16.9	54.8	24.3
S2	1.1	13.1	53.9	31.8
S3	1.5	10.7	50.4	37.4
S4	2.1	21.2	58.1	18.7
S5	2.2	16.9	56.9	23.9



شکل ۱- میانگین توزیع مس کل (%) در خاکدانه‌های با اندازه مختلف (%)

Fig 1- Mean distributions of total Cu (%) in different aggregate size fractions

انتظار می‌رود این عصاره‌گیر در استخراج مس قابل استفاده از توانایی زیادی برخوردار نباشد. به دلیل وجود عامل کلات کننده دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) در ترکیب عصاره‌گیر-DTPA-TEA بیشترین مقدار مس توسط این عصاره‌گیر استخراج شد.

به دلیل خنثی شدن اسید در خاک‌های آهکی، عصاره‌گیرهای اسیدی چون مهلیج ۱ توانایی کمی در عصاره‌گیری فلزات از جمله مس دارا می‌باشند (۱۶). تاکدا و همکاران (۲۷) مشاهده کردند که کلرید کلسیم تنها قادر به استخراج شکل تبدلی عناصر بوده، لذا

جدول ۴- مقدار مس قابل استفاده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) عصاره‌گیری شده با استفاده از عصاره‌گیرهای مختلف در خاک و خاکدانه‌های با اندازه مختلف

Table 4- Amount of available Cu (mg kg⁻¹) extracted with different extraction methods in soil and different size aggregates

خاک Soil	<0.05	0.05-0.25	0.25-2	2-4	کل خاک Bulk Soil
<u>H₂O</u>					
S1	0.209	0.182	0.218	0.151	0.220
S2	0.157	0.105	0.100	0.122	0.128
S3	0.220	0.182	0.144	0.099	0.142
S4	0.454	0.480	0.332	0.304	0.398
S5	0.250	0.142	0.110	0.122	0.196
mean	0.259a	0.218b	0.181c	0.159d	0.217b
<u>CaCl₂</u>					
S1	0.69	0.59	0.49	0.43	0.53
S2	0.63	0.57	0.52	0.19	0.19
S3	0.25	0.26	0.19	0.24	0.25
S4	0.51	0.57	0.53	0.57	0.51
S5	0.35	0.30	0.23	0.40	0.34
mean	0.486a	0.456a	0.392ab	0.366b	0.364b
<u>Mehlich-1</u>					
S1	0.220	0.225	0.236	0.162	0.230
S2	0.161	0.158	0.115	0.153	0.144
S3	0.241	0.216	0.157	0.071	0.168
S4	0.487	0.511	0.342	0.325	0.415
S5	0.256	0.142	0.166	0.141	0.248
mean	0.273a	0.250b	0.203c	0.173e	0.229d
<u>DTPA-TEA</u>					
S1	9.19	7.44	6.43	6.79	6.63
S2	26.98	21.13	15.57	14.04	17.39
S3	29.53	24.91	20.72	20.12	22.22
S4	57.59	61.83	58.28	57.06	61.38
S5	22.60	18.28	18.79	17.70	18.98
mean	29.57a	26.72b	23.96d	23.14e	25.32c

اعداد با حروف مشترک در هر ردیف دارای اختلاف معنی‌دار (P<0.05) نمی‌باشند

Numbers followed by the same letter are not significantly different (P<0.05)

را به تفاوت در خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاکدانه‌ها نسبت دادند. خاکدانه‌های ریز خاک به دلیل سطح ویژه بیشتر و مقدار کانی‌های رسی، ماده آلی و اکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز بیشتر، توانایی زیادی در جذب و رهاسازی فلزات سنگین دارند.

شاخص‌های گیاه ذرت در خاک‌های مورد مطالعه در جدول ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، وزن خشک اندام هوایی و ریشه گیاهان ذرت رشد یافته در خاک‌های مورد مطالعه به ترتیب بین ۲۲/۱۷ تا ۳۴/۲۸ و ۸/۶۸ و ۱۲/۸۱ گرم بر گلدان قرار داشت. بیشترین و کمترین عملکرد بخش هوایی و ریشه گیاهان به ترتیب

مقایسه میانگین مقدار مس عصاره‌گیری شده از خاکدانه‌های مختلف نشان داد، مقدار مس قابل استفاده در خاکدانه‌های کوچکتر از ۰/۰۵ میلی‌متر بیشترین مقدار و پس از آن خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵، ۰/۲۵ تا ۲ و ۲ تا ۴ میلی‌متر قرار داشتند. وانگ و همکاران (۳۰) با مطالعه خاک‌هایی که برای مدت زمان زیادی تحت تاثیر قارچ‌کش‌های حاوی مس بودند نشان دادند مقدار مس قابل استفاده در خاکدانه‌های کوچکتر از ۰/۲۵ میلی‌متر بیشتر از خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۱، ۱ تا ۲ و بزرگتر از ۲ میلی‌متر بود. آکاستا و همکاران (۱) توانایی خاکدانه‌های با اندازه‌های مختلف در جذب و آزاد شدن عناصر مختلف

آن کمترین مقدار بود (جدول ۴)، کمترین مقدار مس را جذب کردند. این نتایج به وسیله یون و همکاران (۳۲) نیز تایید شد. آنها نشان دادند غلظت روی در اندام هوایی و غلظت مس در ریشه های ۱۷ گونه گیاهی رشد یافته در خاک‌های آلوده کالیفرنیا به ترتیب با مقدار روی و مس قابل استفاده و کل خاک همبسته بود.

بالتر بودن نسبت غلظت مس در ریشه به کل مس در گیاه ذرت نشان می دهد، بخش اعظم مس در ریشه ها نگه داشته شده و به اندام هوایی منتقل نشده است. بنابراین می توان گفت سازوکار گیاه ذرت در مواجه با غلظت بالای مس، تحمل سمیت مس و دور نگذاشتن این عنصر از اندام هوایی بوده است (۱۰).

مربوط به ذرت کشت شده در خاک ۲ و ۴ بود. دامنه غلظت مس به ترتیب در بخش هوایی و ریشه گیاهان ذرت بین ۶/۲۷ تا ۱۰/۲۷ و ۹/۸۲ تا ۱۳۰/۰۸ میلی گرم بر کیلوگرم قرار داشت. غلظت مس به ترتیب در گیاهان رشد یافته در خاک‌های ۴ و ۱ بیشترین و کمترین مقدار بود. مقدار مس جذب شده توسط ذرت کشت شده در خاک‌های مختلف در بخش هوایی تفاوت چندانی نداشت اما مقدار جذب توسط ریشه در خاک‌های مختلف دارای اختلاف زیادی بود. مقدار جذب از خاک ۱ و ۴ به ترتیب کمترین و بیشترین مقدار بود. خاک ۴ با بیشترین مقدار مس کل و قابل استفاده عصاره گیری شده با روش‌های مختلف (جدول ۴) دارای بیشترین مقدار جذب مس بود، در حالیکه گیاهان کشت شده در خاک ۱ که مقدار مس قابل استفاده و کل در

جدول ۵- شاخص‌های گیاه ذرت رشد یافته بر روی خاک‌های مورد مطالعه

Table 5- Corn indices grown in studied soils

خاک Soil	ریشه (Root)			اندام هوایی (Shoot)		
	جذب مس Cu uptake (mg pot ⁻¹)	غلظت مس Cu concentration (mg kg ⁻¹)	وزن خشک Dry weight (g pot ⁻¹)	جذب مس Cu uptake (mg pot ⁻¹)	غلظت مس Cu concentration (mg kg ⁻¹)	وزن خشک Dry weight (g pot ⁻¹)
S1	0.11 ^d	9.82 ^c	10.71 ^{ab}	0.23 ^a	9.53 ^{ab}	24.11 ^b
S2	0.47 ^b	36.89 ^b	12.81 ^a	0.22 ^a	6.52 ^c	34.28 ^a
S3	0.26 ^c	22.61 ^c	11.39 ^a	0.24 ^a	8.37 ^b	28.35 ^b
S4	1.13 ^a	130.08 ^a	8.68 ^b	0.23 ^a	10.27 ^a	22.17 ^c
S5	0.25 ^c	21.83 ^d	11.27 ^a	0.18 ^b	6.27 ^c	28.23 ^b

حروف متفاوت در هر ردیف دارای اختلاف معنی دار می باشند (p<0.05)

Different letters in each row are significantly different (P<0.05)

مقایسه ضرایب همبستگی مس قابل استفاده خاکدانه‌های با اندازه مختلف و شاخص‌های ذرت نشان داد، بالاترین همبستگی مربوط به مقدار مس قابل استفاده خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ میلی‌متر و شاخص‌های گیاهی بود. بنابراین سهم این خاکدانه‌ها در تأمین مس قابل استفاده گیاه ذرت بیشتر بوده است. فان و همکاران (۶) در خاک‌های غیرآلوده نشان دادند همبستگی بین مس عصاره گیری شده از خاکدانه‌های ریز (۰/۰۵ تا ۰/۲۵ میلی‌متر) و مقدار مس در اندام هوایی ذرت بیشتر از خاکدانه‌های درشت بزرگ (بزرگتر از ۲ میلی‌متر)، درشت کوچک (۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر) و بخش سیلت + رس (کوچکتر از ۰/۰۵ میلی‌متر) بود.

نتیجه گیری کلی

نتایج این پژوهش نشان داد در خاک‌های مورد مطالعه خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر دارای بیشترین فراوانی بودند و سهم این خاکدانه‌ها در مس کل خاک بیشترین مقدار بود. بالاترین همبستگی بین مس عصاره گیری شده با روش DTPA-TEA و شاخص‌های گیاه ذرت وجود داشت. به این ترتیب این عصاره گیر

ضریب همبستگی بین مقادیر مس قابل استفاده عصاره گیری شده با استفاده از عصاره گیرهای مختلف در خاک و خاکدانه‌های مختلف و شاخص گیاه ذرت در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج همبستگی بین شاخص‌های بخش هوایی گیاهان و مقدار مس قابل استفاده نشان داد در خاک‌های مورد مطالعه و خاکدانه‌های ۲ تا ۴ میلی‌متر تنها بین مقدار مس عصاره گیری شده با CaCl₂ و وزن خشک اندام هوایی ذرت همبستگی منفی و معنی داری وجود داشت. در خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر بالاترین همبستگی مربوط به مس عصاره گیری شده با روش مهلیج ۱ و وزن خشک ذرت و مس عصاره گیری شده با آب مقطر و غلظت مس در ذرت بود.

در بخش ریشه گیاهان، وزن خشک ریشه و مس عصاره گیری شده با روش مهلیج ۱ در خاکدانه‌های ۰/۲۵ تا ۲ میلی‌متر دارای بالاترین همبستگی بودند. به طوری که با افزایش مقدار مس عصاره گیری شده وزن خشک ریشه کاهش یافت. شاخص‌های غلظت مس و جذب مس توسط ریشه گیاه دارای بالاترین همبستگی با مس عصاره گیری شده با روش DTPA-TEA در کل خاک و اندازه‌های مختلف خاکدانه بودند.

می‌تواند در خاک‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۶- ضرایب همبستگی بین مقدار مس عصاره‌گیری شده با روش‌های مختلف و شاخص‌های گیاه ذرت

Table 6- Correlations between the amounts of Cu extracted with different methods and corn indices

عصاره گیر Extractant	اندازه خاکدانه aggregate-size	ریشه Root			اندام هوایی Shoot		
		وزن خشک Dry weight	غلظت Concentration	جذب Uptake	وزن خشک Dry weight	غلظت Concentration	جذب Uptake
DTPA-TEA	<0.05	-0.63	0.95**	0.93*	-0.32	0.39	0.17
Mehlich-1		-0.93*	0.85	0.71	-0.75	0.66	0.093
H ₂ O		-0.93*	0.85	0.72	-0.74	0.63	0.005
CaCl ₂		0.015	0.08	0.11	-0.041	0.22	0.26
DTPA-TEA	0.05-0.25	-0.71	0.97**	0.91*	-0.43	0.49	0.20
Mehlich-1		-0.89*	0.88*	0.77	-0.72	0.80	0.39
H ₂ O		-0.93*	0.88*	0.75	-0.76	0.77	0.28
CaCl ₂		-0.22	0.39	0.41	-0.18	0.42	0.39
DTPA-TEA	0.25-2	-0.77	0.95**	0.88*	-0.50	0.50	0.12
Mehlich-1		-0.97**	0.70	0.52	-0.91*	0.85*	0.24
H ₂ O		-0.93*	0.72	0.56	-0.86*	0.91*	0.41
CaCl ₂		-0.23	0.50	0.52	-0.15	0.40	0.38
DTPA-TEA	2-4	-0.79	0.95**	0.87*	-0.52	0.52	0.14
Mehlich-1		-0.77	0.85	0.80	-0.58	0.53	0.02
H ₂ O		-0.77	0.90*	0.80	-0.69	0.70	0.20
CaCl ₂		-0.92**	0.55	0.36	-0.90*	0.65	-0.10
DTPA-TEA	Bulk soil	-0.76	0.96**	0.89**	-0.48	0.50	0.14
Mehlich-1		-0.94**	0.72	0.56	-0.83	0.62	-0.09
H ₂ O		-0.95**	0.81	0.66	-0.82	0.72	0.09
CaCl ₂		-0.82	0.29	0.10	0.11	0.77	0.11

** معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، * معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد

** Significant at the 1% level, * significant at the 5% level

میلی‌متر سهم بالاتری در تأمین مس قابل استفاده گیاه ذرت داشته‌اند. در ادامه این پژوهش مطالعه جزءبندی مس در خاکدانه‌های مختلف می‌تواند در تفسیر نتایج این تحقیق مفید باشد.

همچنین بالاترین همبستگی بین مقدار مس قابل استفاده خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ میلی‌متر و شاخص‌های گیاهی وجود داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت خاکدانه‌های ۰/۰۵ تا ۰/۲۵

منابع

- 1- Acosta J.A., Martinez-Martinez S., Faz A., and Arocena J. 2011. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. *Geoderma*, 161:30-42.
- 2- Alvarez J.M., Lopez-Valdivia L.M., Novillo J., Obrador A. and Rico M.I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132: 450- 463.
- 3- Campbell C.R. and Plank C.O. 1998. Preparation of plant tissue for laboratory analysis. p. 37-50. In: Y.P Kalra (ed.) *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- 4- Ding Zh., Wang Q. and Hu X. 2011. Fractionation of Zn and Pb in bulk soil and size fractions of water-stable micro-aggregates of lead/zinc tailing soil under simulated acid rain. *Procedia Environmental Sciences*, 10: 325 – 330.
- 5- Ding Zh., Wang Q. and Hu X. 2013. Extraction of heavy metals from water-stable soil aggregates using EDTA. *Procedia Environmental Sciences*, 18: 679 – 685.
- 6- Fan J., Ding W., Chen Z. and Ziadi N. 2012. Thirty-year amendment of horse manure and chemical fertilizer on the availability of micronutrients at the aggregate scale in black soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 19:2745 – 2754.
- 7- Fernandes J.C. and Henriques F.S. 1991. Biochemical, physiological and structural effects of excess copper in

- plants. *The Bot. Rev.* 57(3): 246-273.
- 8- Gee G.W. and Bauder J.W. 1986. Particle size analysis. In: Klute A. (ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Agron. Monogr. 9.* ASA and SSSA, Madison, WI.
 - 9- Hoyt P.B. and Nyborg M. 1971. Toxic metals in acid soil: 2. Estimation of plant available manganese. *Soil Science Society of America Journal*, 35:241-244.
 - 10- Lexmond T.M. and Vorm P.D.f. 1981. The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize. *Netherlands Journal of Agricultural Science.* 29:217-238.
 - 11- Lindsay W.L. and Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
 - 12- Loeppert R.H. and Suarez D.L. 1996. Carbonate and gypsum. p. 437-474. In: D.L. Sparks. *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison.
 - 13- Luo C., Shen Z. and Li X. 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 59: 1-11.
 - 14- Márquez C.O., Garcia V.J., Cambardella C.A., Schultz R.C. and Isenhardt T.M. 2004. Aggregate size-stability distribution and soil stability. *Soil Science Society of America Journal*, 68:725-726.
 - 15- Mehlich A. 1953. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. North Carolina Soil Testing Div. Mimeo, Raleigh.
 - 16- Mehlich A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15: 1409-1416.
 - 17- Nelson D.W. 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. Part 2.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
 - 18- Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C. and Chambers B.J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311:205-219.
 - 19- Nriagu J.O., and Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134-39.
 - 20- Qian J., Shan X.Q., Wang Z.J. and Tu Q. 1996. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *Science of the Total Environment*, 187:131- 141.
 - 21- Quenea K., Lamy I., Winterton P., Bermond A. and Dumat C. 2009. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. *Geoderma*, 149:217 – 223.
 - 22- Rengaraj S. and Moon S.H. 2002. Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water research*, 36:1783-93.
 - 23- Rhoades J.D. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. p. 417-435. In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison.
 - 24- Skaggs T.H., Arya L.M., Shouse P.J. and Mohanty B.P. 2001. Estimating particle size distribution from limited soil texture data. *Soil Science Society of American Journal*, 65: 1038-1044.
 - 25- Sposito G.L., Lund J. and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46:260-265.
 - 26- Sumner M.E., and Miller P.M. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison.
 - 27- Takeda A., Tsukada H., Takaku Y., Hisamatsu S., Inaba J. and Nanzyo M. 2006. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: application for phytoavailability assessment. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52 (4), 406-417.
 - 28- Tembo B.D., Sichilongo K. and Cernak J. 2006. Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63: 497-501.
 - 29- Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. p. 475-490. In: D.L. Sparks (ed.), *Methods of Soil Analysis.* SSSA, Madison.
 - 30- Wang Q. Y., Liu J., Wang Y. and Yu H. 2015. Accumulations of copper in apple orchard soils: distribution and availability in soil aggregate fractions. *Journal of Soils Sediments*, 15:1075-1082.
 - 31- Wilcke W. and Kaupenjohann M. 1997. Differences in concentrations and fractions of aluminium and heavy metals between aggregate interior and exterior. *Soil Science*, 162: 323.
 - 32- Yoon J., Cao X., Zhou Q. and Lena Q.M. 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368:456-464.
 - 33- Zhang M.K., He Z.L., Calvert D.V., Stoffella P.J., Yang X.E. and Li Y.C. 2003. Phosphorus and heavy metal attachment and release in sandy soil aggregate fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 67:1158-1167.

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

A. Farshadirad^{1*} - A. R. Hosseinpur² - Sh. Ghorbani³ - H. R. Motaghian⁴

Received: 07-11-2015

Accepted: 28-02-2016

Introduction: In recent years, because of the presence of industrial factories around the Isfahan province of Iran and high concentrations of heavy metals in the vicinity of them, and the gradual accumulation of heavy metals from various sources of pollution in urban areas over time, including gasoline combustion, and use of urban waste compost and sewage sludge as fertilizer, there has been widespread concern regarding the human health problems with increasing heavy metals in soils around the Isfahan city. The variation of composition in the soil matrix may lead to variation of composition and behavior of soil heavy metals. Soil is a heterogeneous body of materials and soil components are obviously in interaction. Studies tackling this complexity often use aggregate measurements as surrogates of the complex soil matrix. So, it is important the understanding soil particle-size distribution of aggregates and its effects on heavy metal partitioning among the size fractions, the fate of metals and their toxicity potential in the soil environment. Therefore, the present study aimed to determine the Cu release potential from different size fractions of different polluted soils by different extractants and their availability for corn plant.

Materials and Methods: Five soil samples were collected from the surface soils (0–15 cm) of Isfahan province, in central of Iran. The soil samples were air-dried and ground to pass a 2-mm sieve for laboratory analysis. Air dried samples fractionated into four different aggregate size fractions 2.0–4.0 (large macro-aggregate), 0.25–2 (small macro-aggregate), 0.05–0.25 (micro-aggregate), and <0.05 mm (mineral fraction) by dry sieving. The available Cu in soils and aggregates was extracted with DTPA-TEA, Mehlich-1, 0.01 M CaCl₂ and distilled water. In a pot experiment, 3 kg of air-dried soil transferred into a plastic pot. Five germinated seeds (*Zea mays L.*) planted at a depth of 0.5 cm in the soil in each pot, which was fertilized with 100 mg N kg⁻¹, 100 mg P kg⁻¹, and 100 mg K kg⁻¹, in a greenhouse. After 1 week, the seedlings were thinned to 3 per pot. This experiment was performed for all 5 soils in triplicate in a completely randomized design. Sixty days after the seedling thinning, the plant shoots were cut at the soil surface and soils were sieved to remove the roots. The roots and shoots were oven-dried at 70°C for 48h, weighed, and dried samples were finely ground for analysis.

Results and Discussion: The results showed that in the studied soils, the aggregate-size fraction was dominated by 0.25 to 2 mm and these aggregates had the highest contribution in total Cu of soils. There were remarkable differences in extracted available Cu from soil and various aggregate-size fractions. The DTPA-TEA was the most aggressive extractant for removing Cu from the soil, and the amount of extracted Cu decreased in the following order Mehlich-1, CaCl₂ and H₂O. The distribution of Cu in the aggregate-size fractions showed that there were significant differences in the extractable Cu with different extraction methods in each fraction and Cu were not homogeneously distributed over the various aggregate-size fractions, suggesting that aggregate size have a significant influence on the partitioning of Cu. Available Cu was highest in the <0.05 mm fraction, followed by the 0.05 to 0.25, 0.25 to 2 and 2 to 4 mm fractions. The greatest shoot and root Cu uptake were observed in S4 with the highest concentration in bulk soil, indicating that the increase in Cu uptake by corn was mainly attributable to the increase in extractable Cu in soil. The higher Cu concentrations observed in the roots (compared with the shoots) revealed the restriction of Cu to this part of the plant. This plant defense mechanism coincidentally generally restricts the transmission of heavy metals to the edible parts of plants. The bioavailability of Cu in soils and aggregates to corn was evaluated by correlation studies showed that the available Cu in 0.05 to 0.25 mm aggregate fractions and plant indices had the highest correlation. Therefore, 0.05 to 0.25 mm aggregate fractions had a higher contribution in supplying Cu for corn.

Conclusion: The investigated soils located in Isfahan province because of the presence of industrial factories and use of waste compost and sewage sludge and gasoline combustion are highly polluted with Cu. Aggregate-

1, 2, 3 and 4- PhD Student, Professors and Assistant Professor of Soil Science Department, Shahrood University, Respectively

(* - Corresponding Author Email: Farshadirad@gmail.com)

size in studied soils, were dominated by the 0.25 to 2 and 2 to 4 mm size fractions and large proportions of total Cu were attached to 0.25 to 2 fraction. Cu concentration in corn shoots and roots were significantly correlated with DTPA-TEA extractable Cu in micro-aggregates (0.05 to 0.25 mm). Therefore, the results of this research showed that micro-aggregates had an important role in supplying Cu.

Keywords: Aggregates-Size Fraction, Available Cu, Chemical extractants, Corn