نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۰، شماره ۵، آذر – دی ۱۳۹۵، ص. ۱۵۰۱-۱۴۸۹

Journal of Water and Soil
Vol. 30, No. 5, Nov.-Dec. 2016, p. 1489-1501

تأثیر کاربری اراضی مختلف بر غلظت و الگوهای شیمیایی برخی عناصر سنگین در اراضی مرکزی استان زنجان

علی افشاری[1*] – حسین خادمی[2] – شمس‌اله ایوبی[3]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۲۰
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

چکیده

مطالعه حاضر با هدف بدست آوردن اطلاعاتی در مورد غلظت و الگوی شیمیایی برخی عناصر سنگین در خاک‌های اطراف زنجان تحت تأثیر کاربری‌های اراضی مختلف انجام گرفت. برای این منظور تعداد ۲۴۱ نمونه خاک سطحی (عمق ۱۰-۰ سانتی‌متر) برداشت گردید که سهم کاربری‌های اراضی کشاورزی، مرتع و شهری به ترتیب ۱۳۷، ۷۷ و ۲۷ نمونه بود. غلظت کل (N=۲۴۱)، قابل جذب (N=۷۵) و عصاره‌گیری متوالی (N=۷۵) به ترتیب با روش اسید نیتریک ۵ نرمال، DTPA و تسیر انجام شده و با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. نتایج نشان داد که غلظت کل سرب، روی، مس و کادمیم در کاربری شهری بالاتر می‌باشد (به ترتیب میانگین ۲۲۰/۱، ۳۹۹/۱، ۷۵/۹ و ۲/۴۷ میلی‌گرم برکیلوگرم). در کاربری شهری میانگین (هندسی) مقادیر قابل جذب عناصر نیز بالاتر از سایر کاربری‌های اراضی بود و برای روی، سرب، نیکل، مس و کبالت به ترتیب ۲۷/۰۹، ۲۷/۲۴، ۱/۱۱، ۴/۲۴ و ۰/۴۱ میلی‌گرم برکیلوگرم بدست آمد. کاربری اراضی مختلف تأثیر آشکاری بر توزیع فرم‌های شیمیایی عناصر گذاشته است. در تمام نمونه‌های خاک بیشترین درصد کبالت، نیکل و مس در جزء باقیمانده و کمترین مقدار برای کبالت جزء متصل به مواد آلی و برای نیکل و مس جزء تبادلی بود. جزءبندی روی و سرب در کاربری کشاورزی و مرتع تقریباً یکسان است و جزء باقیمانده بیشترین سهم را دارد. در کاربری شهری جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، جزء غالب بوده و برای روی و سرب به ترتیب ۴۰/۸ درصد و ۳۰/۸ درصد مشاهده گردید. جزء باقیمانده در این دو فلز در رتبه دوم قرار داشت.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، عصاره‌گیری متوالی، نوع استفاده از زمین، غلظت قابل جذب

مقدمه

عناصر سنگین یکی از منابع آلاینده‌های مهم محیط زیست به شمار می‌روند و برای سلامتی انسان، زندگی حیوانات، کیفیت هوا و سایر اجزاء محیط زیست خطرناک هستند. این عناصر می‌توانند بر چرخه بیوژئوشیمیایی تأثیر گذاشته و در زندگی جانداران تجمع بیابند زیرا با فرآیندهای فیزیکی از بین نمی‌روند و می‌توانند در دراز مدت پایدار باقی بمانند (۵). غلظت عناصر سنگین در خاک‌ها وابسته به چرخه بیولوژیکی و ژئوشیمیایی و تحت تأثیر فعالیت‌های آنتروپوژنیکی از قبیل کارهای کشاورزی (۱، ۲ و ۳۵)، فعالیت‌های شهری و حمل و نقل (۵، ۲۰، ۲۱ و ۳۴) و فعالیت‌های صنعتی (۷) قرار می‌گیرد. از طرف دیگر زمین‌شناسی[4] و عوامل پدولوژیک[5] کنترل‌کننده‌های مهم فراوانی، توزیع و رفتار عناصر در محیط‌های خاک طبیعی می‌باشند. البته تأثیر مواد مادری بر نگهداری عناصر سنگین با توسعه خاک کاهش می‌یابد (۲۶).

آنالیز غلظت کل عناصر سنگین شاید اطلاعاتی درباره غنی‌شدگی احتمالی خاک ارائه نماید اما به صورت کلی برای تعیین ظرفیت تحرک و رفتار عناصر سنگین در محیط از فرم‌های شیمیایی فلزات در خاک استفاده می‌شود (۲۰). عناصر سنگین در خاک در بین چندین فاز شامل فاز محلول در آب، فاز تبادلی، فاز متصل به مواد آلی، فاز متصل به کربنات‌ها، فاز پیوند شده با اکسیدها و کانی‌های رسی ثانویه و فاز باقیمانده در داخل شبکه کانی‌های اولیه توزیع می‌شوند (۱۶ و ۱۸).

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، استاد و دانشیار خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
(*- نویسنده مسئول: (Email: a.afshari66@yahoo.com

4- Geologic
5- Pedologic

بین جزءهای مختلف عناصر در خاک تعادل دینامیکی برقرار است. pH، Eh، مقدار و نوع کلوئیدهای خاک (مواد آلی، رس‌ها و اکسیدها) و غلظت و نوع یون‌های رقیب برای جذب و لیگاندهای آلی و غیرآلی فلزات در خاک بیشترین فاکتورهای تأثیرگذار خاکی[1] هستند که غلظت هر جزء عناصر را کنترل می‌کنند (۱۱) و تحرک و زیست‌فراهمی عناصر فلزی در خاک‌ها متأثر از پارامترهای فوق‌الذکر هستند (۱۴ و ۱۷). بنابراین، لازم است توزیع عناصر سنگین بین جزءهای تشکیل دهنده مختلف خاک برای تشخیص تحرک و زیست‌فراهمی فلزات سنگین در خاک ارزیابی شود (۱۴). استفاده از تکنیک عصاره‌گیری متوالی برخی اطلاعات ضروری برای درک رفتار عناصر سنگین در خاک‌ها شامل پتانسیل تحرک، زیست‌فراهمی و جذب توسط گیاهان را فراهم می‌کند (۲ و ۱۷).

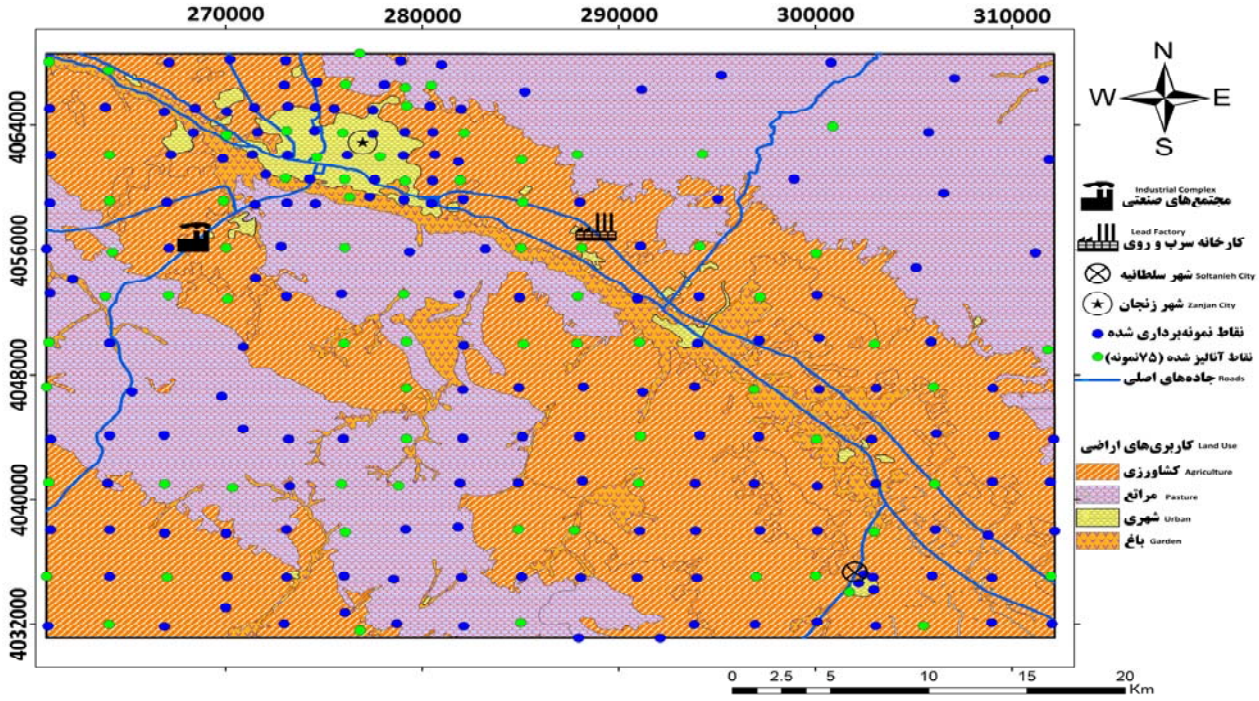
در ایران مطالعات متعددی در رابطه با توزیع غلظت و فرم‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک‌های مختلف انجام شده است. برای مثال نائل و همکاران (۲۶) به منظور تعیین نقش عوامل زمین‌شناختی و پدولوژی بر غلظت و توزیع عناصر اصلی در خاک‌های مختلف، مطالعه‌ای در منطقه فومن-ماسوله با مواد مادری مختلف انجام دادند و بیشترین درصد مس، نیکل و روی را جدا از نوع خاک و مواد مادری در جزء باقیمانده گزارش کردند در حالیکه سرب و کبالت بیشتر در جزءهای غیرباقیمانده[2] بود. همچنین گزارش کردند که در خاک‌های خشک ایران مرکزی جزء فلز متصل به کربنات‌ها درصد قابل توجهی دارد که با افزایش آهکی شدن مخصوصاً فلزات سرب، نیکل و کبالت نشان می‌دهند. جلالی و خانلری (۱۶) مطالعه دیگری در شرایط آزمایشگاهی در نمونه خاک‌های جمع‌آوری شده از اطراف همدان انجام دادند و گزارش کردند که با گذشت زمان در خاک‌های آهکی مقدار فاز تبادلی عناصر سنگین از فرم محلول در خاک به جزءهای پایدار (متصل به کربنات و اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده) تبدیل می‌شود. از طرف دیگر در خاک‌های آهکی، علت پایین بودن جزء تبادلی را به خاطر کربنات کلسیم بالا و غلظت سیلت و رس بالا نسبت دادند. این مطالعه با اهداف زیر در اراضی مرکزی استان زنجان با اقلیم نیمه خشک و خاک‌های آهکی انجام پذیرفت: ۱- آنالیز غلظت کل برخی عناصر سنگین Fe، Mn، Ni، Cr، Co، Pb، Zn، Cd و Cu ۲- تعیین فاکتورهای کنترل‌کننده توزیع عناصر سنگین و رفتار آنها در خاک، تحت تأثیر کاربری‌های اراضی مختلف (جزءبندی شیمیایی[3]).

مواد و روش‌ها

منطقه مطالعاتی، نمونه‌برداری و آنالیزهای آزمایشگاهی

منطقه مطالعاتی شامل بخشی از اراضی مرکزی استان زنجان می‌باشد. مساحت منطقه بالغ بر ۲۰۰۰ کیلومتر مربع است که بین مدارهای ´۲۰ °۳۶ تا ´۴۱ °۳۶ عرض شمالی و ´۱۹ °۴۸ تا ´۵۳ °۴۸ طول شرقی واقع شده است. بر اساس وسعت کاربری‌های اراضی، بالاترین مساحت مربوط به کاربری کشاورزی است و در مراتب بعدی به ترتیب کاربری‌های اراضی مرتع، شهری و صنعتی قرار دارند (شکل ۱). به صورت کلی تعداد ۲۴۱ نمونه خاک سطحی از عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متر از تمام کاربری‌ها برداشت گردید که سهم هر یک از کاربری‌های اراضی کشاورزی، مرتع و شهری و صنعتی به ترتیب ۱۳۷، ۷۷ و ۲۷ نمونه بود. نمونه‌های خاک با استفاده از اسید نیتریک ۵ نرمال (۳۱) هضم گردیده و غلظت کل pb، Zn، Ni، Mn، Cu، Cr، Fe و Co توسط دستگاه جذب اتمی مدل :Perkin-Elmer AA 200 و غلظت کادمیم کل با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی مدل Rayleigh: WF-1E در نمونه‌ها تعیین شد. در ۷۵ نمونه متناسب با وسعت کاربری‌ها آنالیز خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، عصاره‌گیری با DTPA و عصاره‌گیری متوالی انجام گردید. هدایت الکتریکی و pH در نمونه‌های خاک در عصاره ۱:۲ آب به خاک، درصد رس، سیلت و شن (پیپت)، مواد آلی (والکی-بلاک)، آهک (تیتراسیون اسید و باز)، ظرفیت تبادل کاتیونی (عصاره‌گیری با استات سدیم ۱ نرمال) در نمونه‌های خاک اندازه‌گیری شد (۶). برای استخراج فلزات با DTPA از روش لیندزی و نورول (۱۹) و برای عصاره‌گیری متوالی از روش تسیر و همکاران (۳۳) به صورت زیر استفاده شد. در این مرحله جزء تبادلی با کلرید منیزیم ($MgCl_2$) ۱ مولار با pH=۷، جزء پیوند شده با کربنات‌ها با استات سدیم (NaOAc) ۱ مولار با pH=۸، جزء پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید ($NH_2OH.HCl$) ۰/۰۴ مولار در اسید استیک ۲۵ درصد حجمی، جزء پیوند شده با مواد آلی با اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار و آب اکسیژنه ۳۰ درصد در pH=۲ و استات سدیم ۳/۲ مولار اسید نیتریک ۲۰ درصد حجمی و جزء باقیمانده با مخلوطی از اسید کلریدریک و اسید نیتریک به نسبت ۳ به ۱، اندازه‌گیری شد. عناصر مورد مطالعه برای DTPA و عصاره‌گیری متوالی شامل Pb، Zn، Ni، Co و Cu بودند. محاسبات کلیه پارامترهای آماری با کمک نرم‌افزار SPSS 16.0 و مقایسه میانگین پارامترها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت پذیرفت.

1- Edaphic factors
2- Non-residual
3- Fractionation



شکل ۱- منطقه مطالعاتی، موقعیت نمونه‌برداری و کاربری‌های اراضی

Fig. 1- Study area, sampling location and land uses

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در کاربری‌های اراضی مختلف

جدول ۱ توصیف آماری برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک را در کاربری اراضی مختلف نشان می‌دهد. به صورت کلی مقدار کربنات کلسیم بین ۱/۹ تا ۴۴/۹ درصد و میانگین ۱۹/۰ درصد و pH بین ۶/۹۲ تا ۷/۸۰ و میانگین ۷/۳۷ است که در دامنه خاک‌های قلیایی قرار می‌گیرد. هدایت الکتریکی خاک بین ۰/۱۲ تا ۴/۲۴ و میانگین ۰/۴۷ دسی‌زیمنس بر متر می‌باشد. در این مطالعه مقدار ماده آلی بین ۰/۳۹ تا ۶/۸۰ درصد و میانگین کل ۱/۶۴ درصد بدست آمد که نشان می‌دهد خاک‌های منطقه مطالعاتی از لحاظ ماده آلی فقیر هستند. بالاترین میانگین ماده آلی در کاربری شهری است (۳ درصد) که استفاده از کودهای حیوانی و کمپوست در فضای سبز شهری می‌تواند باعث بالا بردن درصد ماده آلی در این کاربری بشود. تغییرات CEC بین ۸/۸ تا ۲۷/۳ و میانگین ۱۹/۰ ($cmol_{(+)}kg^{-1}$) است. به صورت کلی، بافت خاک در تمام نمونه‌های خاک (بدون لحاظ کردن نوع کاربری اراضی) بر اساس مثلث بافت خاک آمریکا Loam شناسایی شد.

غلظت کل و قابل جذب فلزات سنگین در کاربری‌های اراضی مختلف

جدول ۲ خلاصه‌ای از آمار توصیفی برای غلظت کل عناصر سنگین را نشان می‌دهد. دامنه تغییرات کبالت کل در تمام منطقه مطالعاتی بین ۱۷/۰ تا ۳۵/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد و کمترین ضریب تغییرات کل (۱۴ درصد) را دارد. کاربری‌های مرتع و کشاورزی به ترتیب با ۲۵/۱ و ۲۵/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بالاترین و کاربری شهری با میانگین ۲۱/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم کمترین غلظت کبالت را نشان می‌دهد. تغییرات کروم کل بین ۷/۰ تا ۶۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که بالاترین میانگین مربوط به کاربری کشاورزی و مرتع به ترتیب با ۲۶/۱ و ۲۱/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین آن کاربری شهری است (۱۷/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم). بالاترین میانگین منگنز کل در کاربری مرتع (۶۹۸/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و در مرتبه بعدی کاربری‌های کشاورزی و شهری به ترتیب ۶۲۹/۱ و ۵۰۶/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم دیده می‌شود. کمترین دامنه غلظت نیکل کل در کاربری شهری است (میانگین=۳۷/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و غلظت‌های بالا در کاربری‌های مرتع و کشاورزی می‌باشد. میانگین غلظت آهن کل در کاربری‌های کشاورزی و مرتع بالاست و به ترتیب برابر با ۱۷/۲ و ۱۷/۰ گرم بر کیلوگرم می‌باشد. کاربری شهری کمترین میانگین آهن کل را نشان می‌دهد (۱۴/۰ گرم بر کیلوگرم).

تغییرات کادمیم کل در کاربری کشاورزی بین ۰/۲۴ تا ۲/۸۹ و میانگین ۰/۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در کاربری مرتع بین ۰/۴۰ تا ۴/۱۱ و میانگین ۰/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد و در کاربری شهری بین ۱/۳۵ تا ۴/۰۱ و میانگین ۲/۴۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. تغییرات مس کل در تمام منطقه مطالعاتی بین ۱۱/۳ تا ۳۵۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که غلظت‌های خیلی بالا در کاربری شهری مشاهده شد و ضریب تغییرات کل آن ۷۷ درصد بدست آمد. تغییرات روی کل در کاربری کشاورزی بین ۹۱/۳ تا ۱۳۵۳/۸ و میانگین ۱۶۷/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در کاربری مرتع بین ۸۶/۳ تا ۵۶۷/۵ و میانگین ۱۴۶/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. این در حالیست که غلظت‌های خیلی بالا در کاربری شهری مشاهده شد (۱۸۰/۵ تا ۱۲۲۳/۸ و میانگین ۳۹۹/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم). تغییرات سرب همانند روی است و غلظت‌های بالا در کاربری شهری مشاهده می‌شود (۹۰/۲ تا ۱۳۵۷/۵ و میانگین ۲۲۰/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کاربری‌های مرتع و کشاورزی به ترتیب ۸۰/۶ و ۶۹/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در مقایسه با کاربری شهری میانگین بسیار پایین‌تر دارند. با توجه به نتایج بدست آمده، میانگین غلظت سرب، روی، کادمیم و مس در کاربری شهری در مقایسه با کاربری‌های کشاورزی و مرتع بسیار بالاتر است و به نظر می‌رسد کاربری شهری بیشترین تأثیر را بر غلظت این فلزات دارد. از طرف دیگر کمترین میانگین غلظت آهن، منگنز، کروم، کبالت و نیکل در کاربری شهری مشاهده شد که دارای اختلاف معنی‌دار ($P \leq ۰/۰۵$) با کاربری‌های کشاورزی و مرتع است که می‌توانند دارای منابع مختلفی باشند.

تغییرات مقادیر فلزات سنگین در خاک‌ها به صورت طبیعی آنچنان دست‌خوش تغییر نیست. تمرکز منابع آلاینده در یک منطقه می‌تواند به مرور زمان باعث افزایش غلظت هر یک از عناصر سنگین در یک منطقه به خصوص شود. برای مثال، آکوستا و همکاران (۳) در مناطق کشاورزی غلظت کادمیم را بالا گزارش کردند (میانه: ۰/۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) که احتمالاً از ته‌نشست‌های اتمسفری کادمیم از بزرگراه‌ها یا جاده‌های بزرگ تأثیر می‌پذیرد. منابع مختلف هم به این مطلب اشاره داشتند (۱۵ و ۲۳). همچنین استفاده از کودها به خصوص کودهای فسفره و حیوانی و آفت‌کش‌ها از دلایل افزایش کادمیم در اراضی کشاورزی گزارش شده است (۲۴ و ۳۵).

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در کاربری‌های اراضی مختلف در منطقه مطالعاتی (N=۷۵)

Table 1- Some physicochemical properties of soils in different land uses in the study area (N=75)

	CCE (%)	CEC ($cmol_{(+)}kg^{-1}$)	EC (dSm^{-1})	pH -	OM (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)
کشاورزی Agricultural								
حداقل Min	4.2	10.3	0.19	6.95	0.57	3	27	9
حداکثر Max	41.6	26.5	1.02	7.72	5.52	37	74	55
میانگین Mean	20.7	20.8	0.33	7.40	1.64	22.38	47.27	30.35
مرتع Pasture								
حداقل Min	1.9	8.8	0.12	6.92	0.39	8	20	8
حداکثر Max	44.9	27.3	0.52	7.80	3.07	30	62	69
میانگین Mean	14.8	17.3	0.22	7.38	1.21	16.89	35.41	47.70
شهری Urban								
حداقل Min	17.6	12.5	0.29	7.03	0.95	2.04	23	45
حداکثر Max	36.1	17.7	4.24	7.44	6.80	27.76	47	73
میانگین Mean	22.9	14.8	1.97	7.18	3.00	12.28	33.28	54.44

CCE=کربنات کلسیم، OM= ماده آلی، CEC= ظرفیت تبادل کاتیونی، EC= هدایت الکتریکی خاک

جدول ۲- برخی خصوصیات آماری غلظت کل فلزات سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در کاربری‌های اراضی مختلف (N=۲٤۱)

Table 2- Some statistical properties of the total concentration (mg/kg) of heavy metals in different land uses (N=241)

	Co	Cr	Mn	Ni	Fe	Cd	Cu	Zn	Pb
کشاورزی Agricultural									
حداقل Min	17.0	12.0	375.0	14.5	8.4	0.24	17.5	91.3	40.0
حداکثر Max	33.3	67.7	941.3	80.8	27.1	2.89	185.5	1353.8	340.0
میانگین[1] Mean	25.0[a]	26.1[a]	629.1[b]	52.6[a]	17.2[a]	0.75[b]	37.6[b]	167.8[b]	69.0[b]
S.D	3.2	9.7	134.5	13.8	3.5	0.58	19.9	125.7	34.6
مرتع Pasture									
حداقل Min	17.0	7.0	372.5	21.8	8.4	0.40	11.3	86.3	40.0
حداکثر Max	35.8	44.5	1761.3	86.8	27.6	4.11	149.0	567.5	288.8
میانگین[1] Mean	25.1[a]	21.6[b]	698.9[a]	44.5[b]	17.0[a]	0.83[b]	32.8[b]	146.7[b]	80.6[b]
S.D	3.7	7.8	212.7	13.4	4.2	0.58	24.1	80.2	38.5
شهری Urban									
حداقل Min	17.5	10.0	338.8	12.8	10.0	1.35	43.8	180.5	90.2
حداکثر Max	25.0	26.3	677.5	55.3	20.5	4.01	352.5	1223.8	1357.5
میانگین[1] Mean	21.3[a]	17.0[c]	506.9[c]	37.2[c]	14.0[b]	2.47[a]	75.9[a]	399.1[a]	220.1[a]
S.D	2.07	3.9	87.2	9.2	2.5	0.86	60.4	266.8	246.6
C.V کل	14	39	24	30	22	84	77	84	111

S.D=انحراف معیار، C.V=ضریب تغییرات، آهن بر حسب گرم بر کیلوگرم، سایر عناصر بر حسب میلی‌گرم برکیلوگرم می‌باشند

۱: مقایسه میانگین عناصر بر حسب میانگین در کاربری‌های اراضی مختلف است (عمودی است)

1: Mean separation of elements based on the average under different land uses (vertical)

** معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد و * معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۵ درصد

در مناطق شهری استفاده از کود حیوانی در فضای سبز شهری و سایش وسایل ماشین (۳) و فعالیت‌های صنعتی (۴) می‌توانند در افزایش مقدار کادمیم نقش مهمی داشته باشند. تأثیر کاربری‌های کشاورزی و مرتع بر غلظت مس کل معنی‌دار نیست ولی در کاربری شهری این تأثیر محسوس‌تر است (۷۵/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم). آکوستا و همکاران (۳) بالاترین غلظت مس را در خاک‌های جمع‌آوری شده از مناطق با کاربری اراضی متروک و غیراستفاده و کاربری اراضی کشاورزی بدست آوردند که استفاده از آفت‌کش‌ها و کود کشاورزی را باعث تجمع مس در این کاربری نسبت دادند. غلظت بالای روی در مناطق کشاورزی احتمالاً به علت کاربرد غیریکنواخت[1] و کنترل نشده کودها و آفت‌کش‌ها گزارش شده است (۳ و ۲۴). متغیر بودن مقدار سرب در شهرهای مختلف می‌تواند ناشی از تغییرات نوع زندگی، تعداد جمعیت و نوع فعالیت‌های تجاری و صنعتی شرکت‌کننده در فرونشست سرب در خاک باشد (۳). منابع انسانی سرب و روی در محیط شهری، ترافیک بالای ماشین، سوخت بنزین، زباله‌های شهری و صنعتی و فرونشست اتمسفری گزارش شده است (۹ و ۳۴).

جدول ۳ غلظت فلزات استخراج شده با DTPA را نشان می‌دهد. میانگین غلظت فلزات عصاره‌گیری شده با DTPA در کاربری شهری بالاتر از کاربری کشاورزی و مرتع است و برای کبالت، مس، نیکل، سرب و روی به ترتیب برابر با ۰/۴۲، ۴/۴۶، ۱/۱۳، ۵۶/۴۱ و ۳۴/۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. میانگین این فلزات به ترتیب برای کاربری مرتع برابر ۰/۳۲، ۲/۴۲، ۰/۷۸، ۷/۴۸ و ۷/۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم و برای کاربری کشاورزی به ترتیب ۰/۳۷، ۲/۸۱، ۱/۱۸، ۵/۱۶ و ۶/۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. زیست‌فراهمی عناصر

1- Uneven

سنگین در خاک با گذشت زمان تغییر می‌کند (۱۶). بافت خاک (غلظت رس)، pH، مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز بیشترین خصوصیات مهم خاک هستند که بر زیست‌فراهمی و جذب بیولوژیکی عناصر سنگین تأثیر می‌گذارند (۲). کاربرد کودهای کشاورزی تازه می‌تواند محلولیت عناصر سنگین را افزایش دهد چون کمپلکس ترکیبات محلول با فلزات از بین می‌رود (۳۵). فاواس و همکاران (۱۱) در خاک‌های آلوده اطراف معادن ارتباط مثبت بین جزءهای محلول در آب و تبادلی با مقدار استخراج شده با DTPA بدست آوردند. غلظت تمام فلزات عصاره‌گیری شده با DTPA با pH رابطه منفی نشان دادند. از طرف دیگر EC نیز با تمام عناصر عصاره‌گیری شده با DTPA رابطه مثبت و معنی‌دار ($P \leq ۰/۰۱$) نشان داد. همچنین ماده آلی با تمام عناصر استخراج شده با DTPA رابطه‌ای مثبت نشان داد که نیکل و مس معنی‌دار بود و بالاترین ضریب همبستگی مربوط به غلظت مس ($r=۰/۳۴۴$) بود. CEC و درصد رس با نیکل رابطه‌ای مثبت و معنی‌دار ($P \leq ۰/۰۱$) به ترتیب با $r=۰/۳۴۲$ و $r=۰/۳۵۱$ نشان دادند (جدول ۴).

جدول ۳- غلظت فلزات عصاره‌گیری شده با DTPA (میلی‌گرم برکیلوگرم) در کاربری‌های اراضی مختلف (N=۷۵)

Table 3- Concentration of metals extracted with DTPA-extractable (mg/kg) under different land uses (N=75)

کشاورزی Agricultural					
حداقل Min	0.26	0.83	0.63	1.65	0.47
حداکثر Max	0.62	21.23	2.32	38.25	76.50
میانگین حسابی[۱] Mean	0.37^{ab}	2.81^{a}	1.18^{a}	5.16^{b}	6.80^{b}
میانگین هندسی Geometric Mean	0.36	2.31	1.14	3.40	1.91
میانه Median	0.35	2.15	1.15	2.43	1.17
مرتع Pasture					
حداقل Min	0.13	0.85	0.28	1.07	0.56
حداکثر Max	0.55	17.65	1.62	63.38	70.38
میانگین حسابی[۱] Mean	0.32^{b}	2.42^{a}	0.78^{b}	7.48^{b}	7.48^{b}
میانگین هندسی Geometric Mean	0.31	1.81	0.72	3.93	2.35
میانه Median	0.33	1.59	0.74	2.87	1.92
شهری Urban					
حداقل Min	0.30	2.67	0.89	3.63	11.25
حداکثر Max	0.58	7.12	1.51	281.18	71.35
میانگین حسابی[۱] Mean	0.42^{a}	4.46^{a}	1.13^{a}	56.41^{a}	34.20^{a}
میانگین هندسی Geometric Mean	0.41	4.24	1.11	27.24	27.09
میانه Median	0.41	4.24	1.04	28.48	28.01

۱: مقایسه میانگین در کاربری‌های اراضی مختلف بر اساس میانگین می‌باشد (عمودی است)

1: Mean separation of elements based on the average under different land uses (vertical)

جدول ٤- ارتباط (اسپیرمن) بین فلزات عصاره‌گیری شده با DTPA با برخی خصوصیات فیزیک و شیمیایی خاک

Table 4- Correlation (Spearman) between metals extracted with DTPA-extractable (mg/kg) to some soils physiochemical properties.

	Zn	Pb	Ni	Cu	Co
$CaCO_3$	-0.088	-0.065	0.144	0.182	0.116
EC	0.320**	0.230*	0.436**	0.463**	0.331**
pH	-0.132	-0.076	-0.232*	-0.339**	-0.150
CEC	-0.089	-0.184	0.324**	-0.004	0.173
OM	0.225	0.204	0.253*	0.344**	0.127
Silt	-0.252*	-0.210	0.450**	0.121	0.236*
Sand	0.261*	0.214	0.506**	-0.135	0.254*
Clay	-0.160	-0.109	0.351**	0.104	0.131

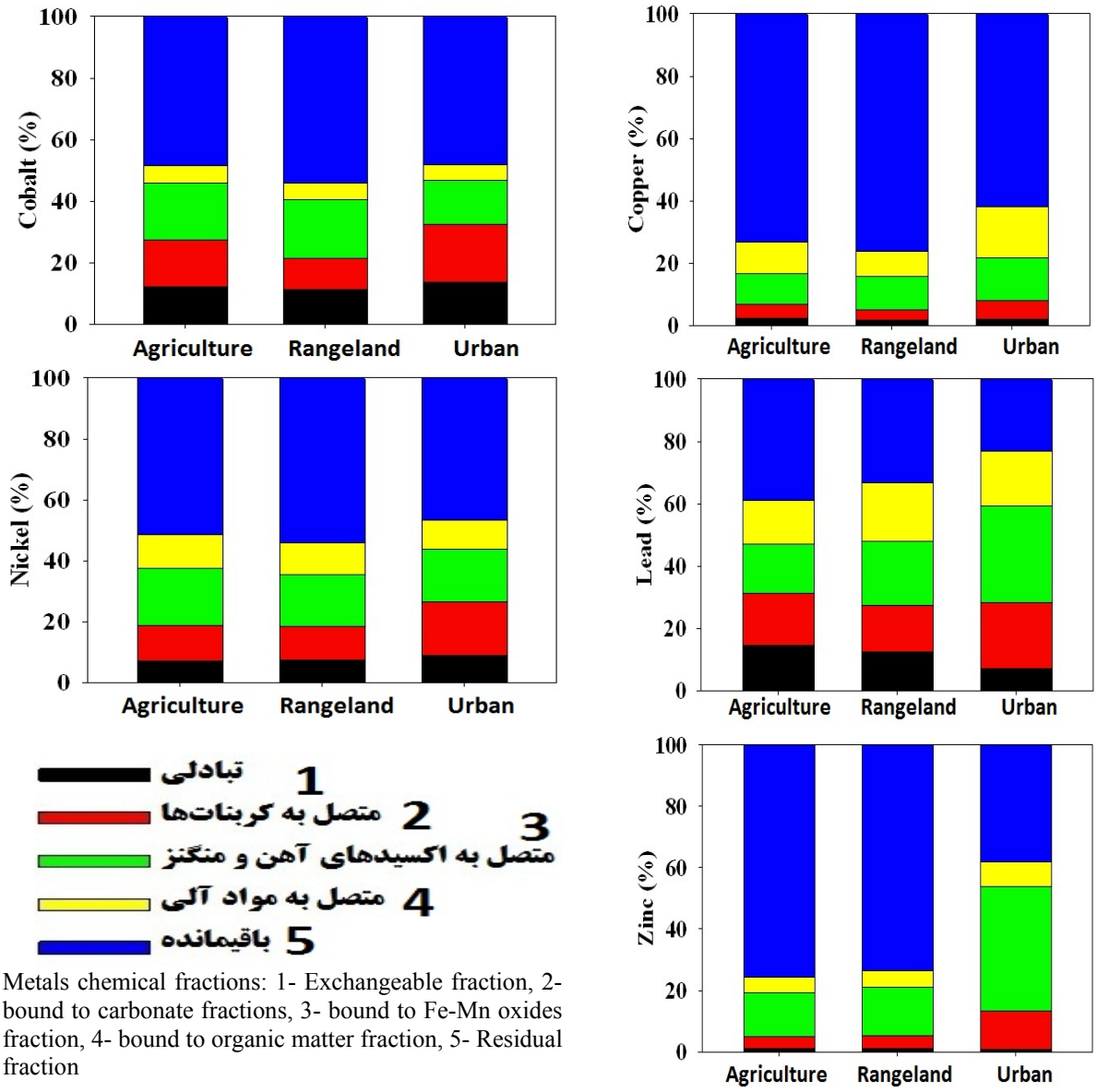
جزءبندی عناصر سنگین در کاربری اراضی مختلف

زیست‌فراهمی عناصر در خاک‌ها وابسته به توزیع آن‌ها در فاز محلول و جامد و ترکیبات فاز جامد است که بیشترین مقدار تغییرات را دارد (۱۲). منابع ورودی انسانی و لیتوژنیکی تأثیر آشکاری بر روند جزءبندی عناصر دارند. مقدار آنتروپوژنیکی عناصر سنگین در تمام جزءهای خاک توزیع می‌شوند که بیشترین آن مربوط به غنی‌شدگی در واحدهای استخراج شدنی[1] و احیا شدنی[2] است. ورودی‌های با منشاء انسانی باعث می‌شوند که برخی عناصر سنگین از حالت جزءبندی طبیعی[3] خارج شوند (۲۸). برای مثال سهم بالای جزءهای تبادلی و پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز فلزات سنگین، نشان‌دهنده منابع با منشاء انسانی و پتانسیل بالای زیست‌فراهمی آن‌هاست (۳۶). همچنین تحرک فلزات سرب، روی و کادمیم در خاک‌های آلوده به طور معنی‌داری بالاتر از حالت طبیعی گزارش شده است که این عناصر می‌توانند به آسانی در دسترس گیاهان و ارگانیسم‌های خاک قرار بگیرند (۲۸). با این توضیحات جزءبندی فلزات در جزءهای فاز جامد در کاربری‌های مختلف متنوع خواهد بود (۱۲).

شکل ۲ توزیع جزءهای مختلف عناصر سنگین را در کاربری‌های مختلف نشان می‌دهد. در تمام نمونه‌ها بیشترین درصد کبالت در جزء باقیمانده مشاهده می‌شود و به ترتیب برای کاربری کشاورزی ۴۸/۴ درصد ، مرتع ۵۴/۰ درصد و شهری ۴۸/۱ درصد است و کمترین درصد جزء متصل به مواد آلی است که برای هر کاربری اراضی به طور متوسط ۵ درصد می‌باشد. جزءبندی نیکل نیز همانند کبالت می‌باشد. در تمام نمونه‌های خاک بیشترین درصد نیکل مربوط به جزء باقیمانده می‌باشد و برای کاربری کشاورزی، مرتع و شهری به ترتیب برابر ۵۱/۴، ۵۳/۹ و ۴۶/۹ درصد بدست آمد. در تمام نمونه‌های خاک کمترین درصد نیکل مربوط به جزء تبادلی است. جزء غالب در تمام نمونه‌های خاک در مس مربوط به جزء باقیمانده می‌باشد و ۷۳/۳ درصد، ۷۶/۰ درصد و ۶۱/۹ درصد به ترتیب برای کاربری‌های کشاورزی، مرتع و شهری است. ترتیب جزءبندی روی در کاربری‌های کشاورزی و مرتع یکسان است و ترتیب آن بدین صورت می‌باشد: باقیمانده > متصل به اکسید آهن و منگنز > متصل به ماده آلی > متصل به کربنات > تبادلی می‌باشد. در کاربری شهری جزءبندی روی کاملاً متفاوت است و بیشترین درصد روی در جزء متصل به اکسید آهن و منگنز با ۴۰/۸ درصد و در مرتبه‌های بعدی به ترتیب جزء باقیمانده (۳۸/۱ درصد)، جزء متصل به کربنات (۱۲/۵ درصد)، جزء متصل به مواد آلی (۷/۹ درصد) و جزء تبادلی (۰/۷ درصد) می‌باشد. جزءبندی سرب نیز تقریباً شبیه روی می‌باشد و در کاربری شهری بالاترین درصد در جزء متصل به اکسید آهن و منگنز (۳۰/۸ درصد) قرار دارد و به ترتیب کاهشی جزء باقیمانده (۲۲/۹ درصد)، جزء متصل به کربنات‌ها (۲۱/۳ درصد)، جزء متصل به مواد آلی (۱۷/۸ درصد) و جزء تبادلی (۷/۱ درصد) است. استالیکاس و همکاران (۳۲) در خاک‌های سطحی کشاورزی آبیاری شده با آب دریاچه گزارش کردند که درصد کمی از فلزات در جزءهای تبادلی و متصل به کربنات‌ها بود. بیشترین درصد استخراج شده فلزات در جزءهای اکسید شدنی[4] و ساده شدنی (اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و منگنز) بود. همچنین لوچو-کانستانتینو و همکاران (۲۲) نتایج مشابهی را برای سرب در خاک‌های آبیاری شده با آب فاضلاب در مرکز مکزیک گزارش کردند. روش عصاره‌گیری متوالی تسیر در خاک‌های کنار جاده‌ای در سوئد نشان داد که سرب و روی بیشتر وابسته به جزء اکسیدی هستند در حالی‌که مس بیشتر وابسته به جزء آلی می‌باشد. جزء مهم دیگر برای سرب جزء کربنات‌ها بود (۲۹). یو و همکاران (۳۶) در رسوبات سطحی خاک‌های شهری، بیشترین درصد مس و روی را در فاز تبادلی و سرب را بیشتر در فاز پیوند شده با اکسیدهای آهن و منگنز گزارش کردند همچنین بیان داشتند که زیست‌فراهمی سرب توسط اکسیدهای آهن و منگنز تنظیم می‌شود و تغییرات جزء تبادلی مربوط به تغییرات اکسید و احیا[5] است.

1- Extractable
2- Reducible
3- Natural fractionation

4- Oxidizable
5- Redox shifts



شکل ۲- شکل‌های شیمیایی مختلف فلزات در کاربری‌های اراضی مختلف.

Fig. 2- The chemical form of various metals in different land uses.

مجموع ریاضی جزءهای تبادلی، پیوند شده با کربنات، اکسید آهن و منگنز و ماده آلی جزء غیرپایدار[1] محسوب می‌شود و غیرلیتوژنیکی[2] است (۲۷). منابع مختلفی گزارش کردند که جزء غیرپایدار وابسته به منبع انسانی است (۸، ۱۳، ۲۷ و ۳۳). بر پایه گفته‌های بالا غلظت سرب در تمام نمونه‌ها فاز غیرپایدار چیرگی دارد (فاز غیرپایدار ۶۵ درصد و فاز پایدار ۳۵ درصد) و در کاربری اراضی شهری بیشترین غلظت عناصر سرب و روی در جزء غیرپایدار قرار گرفته‌اند. ناجی و همکاران (۲۷) اظهار داشتند که روی بیشتر فلز ناپایداری است زیرا وابستگی قوی به جزءهای غیرپایدار نشان می‌دهد. وانگ و لی (۳۴) بالاترین درصد سرب را در خاک شهری در جزءهای غیرپایدار مخصوصاً در جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۶۰ درصد) گزارش کردند که اشاره به منبع آنتروپوژنیکی سرب و پتانسیل سمیت و تحرک بالای آن در خاک دارد. فاز غیرپایدار برای موجودات زنده پتانسیل سمیت[3] دارد زیرا به آسانی برداشته شده و قابل استفاده است

1- Non-resistant fraction
2- Non-lithogenous
3- Potentially toxic

(جزء تبادلی و محلول در آب). در حالی‌که جزء محلول در اسید[1] و جزء اکسید شدنی – آلی[2] حل شدنشان وابسته به پارامترهای فیزیکی و شیمیایی از قبیل غلظت اکسیژن، تغییرات پتانسیل احیا و فعالیت باکتریایی است (۲۵ و ۲۷). عناصر نیکل، کبالت و مس بیشتر در جزء باقیمانده قرار گرفتند. قرار گرفتن درصد بالای فلز در جزء باقیمانده (پایدار) شاید نشان‌دهنده منبع لیتوژنیکی فلز (هوادیدگی شیمیایی سنگ‌های مادری و تجزیه توسط جانوران و گیاهان) باشد (۲۷). عناصری که بیشتر در جزء باقیمانده هستند و درصد پایینی در جزءهای غیرپایدار قرار دارند، در زمان اندک به عنوان آلاینده محسوب نمی‌شوند (۷). با توجه به اینکه خاک‌های منطقه مطالعاتی در زمره خاک‌های قلیایی قرار گرفتند، تأثیر آهک آشکارتر می‌باشد. جلالی و خانلری (۱۶) گزارش کردند در خاک‌های آهکی مس بیشتر در فرم‌های آلی و باقیمانده غالب است. با گذشت زمان در خاک‌های آهکی مقدار فاز تبادلی عناصر سنگین از فرم محلول در خاک به جزءهای پایدارتر (متصل به کربنات و اکسیدهای آهن و منگنز و باقیمانده) تبدیل می‌شود (۱۶). در خاک‌های آهکی، علت پایین بودن جزء تبادلی به خاطر کربنات کلسیم بالا و مقدار سیلت و رس بالا در خاک است (۱۶). همچنین پالومبو و همکاران (۳۰) در خاک‌های آهکی غلظت‌های بالای سرب، روی و مس را در جزء ساده شدنی گزارش کردند.

نتیجه‌گیری کلی

این مطالعه با هدف بدست آوردن اطلاعاتی در مورد تأثیر کاربری اراضی مختلف بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، غلظت عناصر سنگین و جزءبندی آنها در اراضی مرکزی استان زنجان انجام گرفت. نتایج نشان داد که دامنه تغییرات Cr، Co، Ni، Mn و Fe در خاک وسیع نیست، در عوض عناصر Pb، Zn، Cu و Cd دارای بیشترین تغییرات در منطقه بودند که مقادیر بالای آن‌ها در کاربری شهری مشاهده شد. همچنین میانگین غلظت فلزات عصاره‌گیری شده با DTPA در کاربری شهری بالاتر از کاربری کشاورزی و مرتع بود. سهم هر یک از اجزاء ماتریکس خاک در جزءبندی فلزات در کاربری اراضی مختلف و حتی در نوع فلز متفاوت بود. عناصری مثل سرب، روی و تا حدی مس بالاترین سهم را در جزءهایی که بیشتر متأثر از منابع خارجی (فعالیت‌های انسانی) هستند (از قبیل جزء تبادلی، کربناتی و اکسیدها) نشان دادند که جزء غیرپایدار در خاک محسوب می‌شود. بیشترین سهم در فرم‌های شیمیایی کبالت و نیکل در جزء باقیمانده که جزء پایدار محسوب می‌شود مشاهده گردید. در بین کاربری‌های اراضی مختلف، بیشترین فرم شیمیایی تمامی عناصر در جزءهای غیرپایدار بود ولی در کاربری‌های اراضی مرتع و کشاورزی عناصر بیشتر در فرم باقیمانده حضور داشتند.

منابع

1- Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., and Petrella F. 2002. Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. Chemosphere, 49: 545-557.

2- Achiba W.B., Gabteni N., Lakhdar A., Laing G.D., Verloo M., Jedidi N., and Gallali T. 2009. Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil. Agriculture, Ecosystems and Environment, 130: 156-163.

3- Acosta J.A., Faz A., Martinez-Martinez S. and Arocena J.M., 2011. Enrichment of metals in soils subjected to different land uses in a typical Mediterranean environment (Murcia City, southeast Spain). Applied Geochemistry, 26: 405-414.

4- Aelion C.M., Davisa H.T., McDermottb S. and Lawson A.B., 2009. Soil metal concentrations and toxicity: associations with distances to industrial facilities and implications for human health. Science of the Total Environment, 407: 2216-2223.

5- Batjargal T., Otgonjargal E., Baek K. and Yang J.S., 2010. Assessment of metals contamination of soils in Ulaanbaatar, Mongolia. Journal of Hazardous Materials, 184: 872-876.

6- Burt, R., (Ed.). 2004. Soil Survey Laboratory Methods Manual, Soil Survey Investigations, Report No. 42, Version 4.0, USDA, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE, USA.

7- Chopin E.I.B. and Alloway B.J., 2007. Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinta and Huelva, SW Spain. Science of the Total Environment, 373: 488-500.

8- Cuong D.T. and Obbard N., 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. Applied Geochemistry, 21: 1335-1346.

9- Delgado J., Barba-Brioso C., Nieto J.M., and Boski T., 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in

1- Acid-reducible
2- Oxidisable-organic

estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. Science of the Total Environment, 409: 3666-3679.
10- De Miguel E., De Grado J.J., Llamas J.F., Dorado A.M., and Mazadiego L.F., 1998. The overlooked contribution of compost application of the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). Science of the Total Environment, 215: 113-122.
11- Favas P.J.C., Pratas J., Gomes M.E.P., and Cala V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailing and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. Journal of Geochemical Exploration, 111: 160-171.
12- Han F.X., Kingery W.L., Hargreaves J.E., and Walker T.W., 2007. Effects of land uses on solid-phase distribution of micronutrients in selected vertisosls of the Mississippi River Delta. Geoderma, 142: 96-103.
13- Hanson P.J. Evans D.W., Colby D.R., and Zdanowicz V.S., 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. Marine Environmental Research, 36: 237-266.
14- Illera V., Walker I., Souza P., and Cala V., 2000. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste application on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. Science of the Total Environment, 255: 29-44.
15- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Arienzo M., Stanzione D., and Violante P. 2003. Spacial distribution of heavy metals in urban soils of Naples City (Italy). Environmental Pollution, 124: 247-256.
16- Jalali M. and Khanlari Z.V., 2008. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. Geoderma, 143: 26-40.
17- Kabala C. and Singh B.R., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. Journal of Environmental Quality, 30: 485-492.
18- Li Z. and Shuman L.M., 1995. Redistribution of forms of zinc, cadmium, and nickel in soils treated with EDTA. Science of the Total Environment, 191: 95-107.
19- Lindsay W.L. and Norvell W.A., 1978. Development of DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of American Journal, 42: 421-428.
20- Lu Y., Gong Z., Zhang G., and Burghardt W. 2003. Concentration and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. Geoderma, 115: 101-111.
21- Luo X.S., Yu S. and Li X.D. 2012. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. Applied Geochemistry, 27: 995-1004.
22- Lucho-Constantino C.A., Prieto-Garcia F., Del Razo L.M., Rodriguez-Vazquez R., and Poggi-Varaldo H.M. 2005. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. Agriculture, Ecosystems and Environment, 108: 57-71.
23- Manta D.S., Angelone M., Bellanca A., Neri R., and Sprovieri M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. Science of the Total Environment, 300: 229-243.
24- Mermut A.R., Jain J.C., Kerrich R., Kozak L., and Jana S., 1996. Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. Journal of Environmental Quality, 25: 845-853.
25- Morillo J., Usero I., and Gracia I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere, 55: 431-442.
26- Nael M., Khademi H., Jalalian A., Schulin R., Kalbasi M., and Sotohian F., 2009. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. Geoderma, 152: 157-170.
27- Naji A., Ismail A., and Ismail A.R., 2010. Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia. Microchemical Journal, 95: 285-292.
28- Nannoni F., Protano G., and Riccobono F., 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. Geoderma, 161: 63-73.
29- Norrstrom A.C., and Jacks G., 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. Science of the Total Environment, 218: 161-174.
30- Palumbo B., Angelone M., Bellanca A., Dazzi C., Hauser S., Neri R., and Wilson S., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. Geoderma, 95: 247-266.
31- Sposito, G., Laud, L.J., Chang, A.C., 1982. Trace metal chemistry in aird-zone field soils amended with sewage sludge: I .Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. Soil Science Society of American Journal, 46, 260-264.
32- Stalikas C.D., Pilidis G.A., and Tzouwara-Karayanni. 1999. Use of a sequential extraction scheme with data normalization to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. Science of the Total Environment, 236: 7-18.
33- Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51: 844-851.
34- Wong C.S.C. and Li X.D., 2004. Pb contamination and isotopic composition of urban soils in Hong Kong. Science

of the Total Environment, 319: 185-195.
35- Wu L., Tan C., Liu L., Zhu P., Peng C., Luo Y., and Christie P., 2012. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manure. Geoderma, 173-174: 224-230.
36- Yu G.B., Liu Y., Yu S., Wu S.C., leung A.O.W., Luo X.S., Xu B., Li H.B., and Wong M.H., 2011. Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. Chemosphere, 85: 1080-1087.

Journal of Water and Soil
Vol. 30, No. 5, Nov.-Dec. 2016, p. 1489-1501

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۰، شماره ۵، آذر – دی ۱۳۹۵، ص. ۱۵۰۱-۱۴۸۹

The Fractionation of Some Heavy Metals in Calcareous Soils Affected by Land Uses of Central Area of Zanjan Provine (Northwest of Iran)

A. Afshari[1*]- H. Khademi[2]- Sh. Ayoubi[3]

Received: 11-11-2013
Accepted: 29-02-2016

Introduction: Heavy metals are found to be one of the major environmental hazardous contaminants, for human health, animal life, air quality and other components of environment. They can affect geochemical cycles and accumulate in animal tissues since physical processes are not able to remove them, so they are consistent in long term. The analysis of the total concentration of heavy metals in soil may provide information about soils enrichment but in general, it is widely used to determine the potential mobility of heavy metals in environmental behavior under chemical forms of metals in soils. Heavy metals existat several phases including water-soluble, exchangeable, bounded to organic matter, bounded to carbonates, bounded to Fe-Mn oxides, secondary clay minerals and residual fraction within primary minerals network. There is a dynamic equilibrium between different fractions of elements in soil. The main objectives of the present study were a) The analysis of the total concentration of heavy metals such as Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Pb, Zn, Cd and Cu and b) The fractionations of heavy metals and identification of controlling factors to distribution and behavior of heavy metals in soils at different land uses.

Materials and Methods: The study was performed at central area of Zanjan province (Iran). The study area was over 2000 km^2 in coordinates 20′ 36° to 41′ 36° E and 19′ 48° to 53′ 48° N. The average altitudes were over 1500 meters above sea level. The major land uses of the study area included agriculture (AG), rangeland (RA) and urban (UR). Sample collection was done based on the random grid method in August 2011. Surface soil samples (0-10 cm depth) were taken from grid centers included 137, 77 and 27 samples from AG, RA and UR land uses, respectively. The samples were digested in Nitric acid 5 normal (Sposito et al., 1982) and total concentration of Pb, Zn, Ni, Mn, Cu, Cr, Fe and Co were measured by Perkin-Elmer: AA 200 atomic absorption instrument and cadmium was measured by atomic absorption equipped with Rayleigh: WF-1E graphite furnace. 75 soil samples were selected, DTPA-extraction and sequential extraction were performed and physiochemical characteristics of these samples analyzed. To extract the metals by DTPA, the method developed by Lindsay and Norvell, (1978) was used and sequential extraction was done by Tessier et al., (1979) method. All statistical parameters were calculated using SPSS 16.0 software, and mean comparison (mean separation) was carried out using Duncan test at probability level of 5%.

Results and Discussion: The results indicated that heavy metals concentrations and patterns were evidently affected by different land uses. Co concentration was between 17.0 – 35.7 mg/kg and had the lowest total coefficient of variation (14%). The maximum total Cr and Ni values were measured in AG land use (26.1 and 52.6 mg/kg, respectively) and lowest was in UR land use (17.0 and 37.2 mg/kg, respectively). The highest total average value of Mn was found in RA (698.9 mg/kg) and the lowest in UR (629.1mg/kg) land use. The highest Fe concentrations were measured in AG and RA land uses (17.2 and 17.0 g/kg, respectively) and the lowest in UR land use (14.0 g/kg). The maximum Concentration of total Cd was observed in UR land use (2.47 mg/kg) and its minimum values were found in RA and AG (0.83 and 0.75 mg/kg, respectively) in the study area. In UR land use, Cu and Zn were more significant than AG and RA land uses. Pb variation was the same as Zn so that its increased concentration was found in urban land use (90.2 to 1357.5 on average 220.1 mg/kg). The highest Pb values were measured in UR land use (220 mg/kg) while the lowest concentrations were found in RA and AG land uses (80.6 and 69.0 mg/kg, respectively).

Different elements showed various fractional distribution in different land uses. The highest Co percentage was related to residual fraction at all land uses, with values up to 48.4%, 54.0% and 48.1% in AG, RA and UR land uses, respectively. Ni fractionation had approximately the same pattern with Co in all factions and land uses, except exchangeable fraction of Ni that showed the lowest percentage in all land uses. The dominant fraction of Cu was residual fraction with the amounts of 73.3% 76.0% and 61.9% in AG, RA and UR land uses, respectively. The second dominant fraction in UR and AG land uses was related to that was bounded to OM, with 16.5% and 10.1%, respectively. Zn distribution in the AG and RA land uses had the same trend:

1, 2 and 3- MSc Student, Professor and Associate Professor of Soil Science, College of Agriculture, Isfahan University of Technology
(*-Corresponding Author Email: a.afshari66@yahoo.com)

Residual>bounded to Fe-Mn oxides>bounded to OM>bounded to carbonate>exchangeable fraction. Whereas, Zn distribution showed different trend in UR land use as bounded to Fe-Mn oxides>residual>bounded to carbonate>bounded to OM>exchangeable fraction. Pb distribution was different in each land use. Pb showed similar distribution to Zn in UR. In AG and RA land uses residual fraction of Pb was measured as highest value while other fractions of Pb had these distributions: Pb bounded to carbonate>bounded to Fe-Mn oxides>exchangeable >bounded to OM fraction in AG land use and Pb bounded to Fe-Mn oxides>bounded to OM>bounded to carbonate>exchangeable fraction in RA land use.

Conclusion: Based on the results of this study, Cr, Co, Ni, Mn and Fe magnitudes are uneven in soils. The total heavy metal concentrations fractionation can provide information on the contaminant metals sources. High levels of exchangeable fractions, acid soluble and easily reducible perhaps indicates anthropogenic activities. Naturally, Chemicals are associated to resistant soil fractions such as oxy hydroxides, organic matter and sulfides. In soil fractionation, the contribution of each fraction in soil was a function of metal type and land uses. Those metals were affected by anthropogenic activities such as lead, zinc, and partly copper, showed the highest percentage in the fraction that influenced by external input sources. Those were characterized by lithogenic origin (cobalt and nickel) was mainly found to be highest in residual fraction. However, in all metals, those fractions affected by anthropogenic activities (non-resistant fractions) were much more in urban land use than agriculture and rangeland ones.

Keywords: DTPA-extraction, Land Use, Sequential extraction, Soil Contamination