

مطالعه اثر کود فسفات آمونیوم بر روی اسیدیته و شوری خاک‌های آهکی و قابلیت دستیابی زیستی آرسنیک با استفاده از ستون‌های خاک (مطالعه موردی: منطقه قروه)

فوزیه بیگ محمدی^۱، بابک سوری^{۲*}

۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج
۲ دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۱۳؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۱۱/۰۴)

چکیده

خاک همواره به‌عنوان عامل انتشار آلودگی‌ها به آب‌های زیرزمینی و همچنین عامل انتقال آلودگی به زنجیره غذایی مطرح بوده است. در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین مهم‌ترین عامل در دسترسی زیستی این عناصر pH و EC خاک است. بنابراین، بررسی عوامل موثر بر میزان pH و EC خاک، از جمله مطالعه اثر کودهای شیمیایی روی این پارامترها بسیار حائز اهمیت است. چهار ستون ساخته شده در این مطالعه با استفاده از خاک آهکی تهیه شده از منطقه قروه پر شدند. دو ستون شاهد با آب دو بار تقطیر و دو ستون تیمار با استفاده از آب آغشته به کود فسفات آمونیوم به مدت ۶ ماه در آزمایشگاه تحت آب‌شویی قرار گرفتند. در پایان دوره آب‌شویی ۷ نمونه با فواصل 10cm در امتداد هر ستون خاک برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان داد اثر عمق و تیمار در مورد فسفات، pH و EC معنی‌دار است. بین عمق صفر سانتی‌متری ستون‌های کود و شاهد از نظر مقدار pH اختلاف آماری معنی‌داری وجود داشت ($p < 0/01$). از اینرو، می‌توان نتیجه گرفت که کود فسفات آمونیوم استفاده شده pH خاک را کاهش داده است و با توجه به اینکه قابلیت دسترسی زیستی فلزات سنگین با pH خاک رابطه معکوس دارد، بنابراین قابلیت دستیابی زیستی عناصر سنگین از جمله آرسنیک را برای گیاهان افزایش می‌دهد و موجب انتشار هر چه بیشتر آلودگی آرسنیک در محیط‌زیست می‌گردد. با توجه به کاربرد خاک‌های منطقه برای کشاورزی، خطر انتقال فلزات سنگین به محصولات کشاورزی افزایش یافته و در نهایت سلامت انسان و دیگر موجودات زنده با خطر مواجه می‌شود.

کلید واژه‌ها: خاک آهکی، ستون خاک، کود فسفات آمونیوم، دستیابی زیستی، آرسنیک، آب‌شویی، آلودگی خاک، منطقه قروه، اسیدیته، شوری

سرآغاز

نقش خاک در انتشار آلودگی به آب‌های زیرزمینی و همچنین عامل انتقال آلودگی به محصولات کشاورزی و زنجیره غذایی همواره مورد توجه محققین بوده است و زمانی که بحث آلودگی خاک به فلزات سنگین و تهدید سلامتی انسان مطرح است اهمیت نقش خاک در انتشار آلودگی و عوامل موثر بر آن دو چندان خواهد شد.

خاک به‌عنوان مرکز توجه در مدیریت کشاورزی زیستی است و اساساً دیدگاه کشاورزی زیستی به خاک با دیدگاه نظام کشاورزی رایج متفاوت است. آلودگی فلزات سنگین به صورت مستقیم ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند، فعالیت زیستی خاک و مواد غذایی در دسترس خاک را کاهش می‌دهند و تهدیدات مهمی را نیز برای سلامتی انسان با ورود به شبکه‌های غذایی و برای سلامت محیط‌زیست با ورود به آب‌های زیرزمینی فراهم می‌کنند (میرزایی و همکاران، ۱۳۹۲).

آرسنیک سمی‌ترین شبه فلز مطرح شده در سراسر جهان است و به‌طور کلی در حدود یک سوم آرسنیک در اتمسفر زمین ناشی از منابع طبیعی است (Priyanka & Neera, 2011). مصرف مزمن آرسنیک خطر ابتلا به سرطان ریه، کلیه و کبد را به دنبال دارد و مصرف طولانی مدت غلظت‌های ناچیزی از آن حملات قلبی، سکتة مغزی، فشار خون بالا و دیابت را در فرد ایجاد می‌کند (Khandaker et al., 2009).

سرنوشت آرسنیک تجمع یافته در محیط‌زیست خاک، عمدتاً به فرایند حفظ و تحرک آن در خاک بستگی دارد. دینامیک و بویژه قابلیت آرسنیک برای پیوند با ذرات کلوئیدی خاک، به فرم شیمیایی آن که خود تابعی از تغییرات pH، پتانسیل اکسایش کاهش و شوری (Ec) است مرتبط می‌باشد (Naidu et al., 2009). بنابراین از آنجا که دسترسی زیستی، اثرات فیزیولوژیکی و سمیت زیستی آرسنیک بسته به تحرک فرم‌های شیمیایی مختلف آن متغیر است بررسی عوامل موثر در این زمینه به‌منظور مدیریت مناطق آلوده حائز اهمیت است (Corwin et al., 1999).

کاهش pH خاک سبب افزایش حلالیت آرسنات کلسیم و منیزیم در خاک شده و آرسنات وارد فاز محلول می‌شود (شاهمرادی و همکاران، ۱۳۹۴) در نتیجه افزایش تحرک آرسنات، می‌تواند جذب آن به وسیله گیاهان را افزایش دهد (Tarn et al.,

2001). تحرک آرسنیک در فاز تبادل‌ی علاوه بر شوری و pH به بارهای سطحی خاک و حضور عناصری مانند آهن، منگنز، کلسیم و فسفات در خاک بستگی دارد (Sparks, 2003). کلسیت در pHهای بالا و قلیایی جذب آرسنیک را افزایش و آب‌شویی آن را کاهش خواهد داد (Wang et al., 2009)، بنابراین در خاک‌های آهکی در pH پایین جذب آرسنیک در خاک و بر روی کلسیت کاهش خواهد یافت.

از آنجا که مقدار عناصر سنگین جابه‌جا شده در محیط خاک تابعی از میزان pH، رس، مواد آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی است و با افزایش pH، کربنات و مواد آلی خاک، تحرک عناصر سنگین کاهش می‌یابد (Singh & Agrawal, 2010)، لذا بررسی اثرات منابعی از جمله کودهای شیمیایی و زیستی که pH و مواد آلی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند در زمینه تحرک عناصر سنگین و انتقال آن‌ها به زنجیره غذایی موجودات زنده از اهمیت بالایی برخوردار است.

استفاده از کودهای شیمیایی و بیولوژیک به‌منظور بهبود کیفیت خاک از نظر عناصر مورد استفاده گیاه انجام می‌شود به‌طوری که کود فسفات آمونیم به‌منظور افزایش فسفر قابل دسترس و ازت برای گیاهان مورد استفاده قرار می‌گیرد (Hartley et al., 2010). در چند دهه اخیر مصرف کودهای شیمیایی در اراضی کشاورزی موجب بروز مشکلات محیط‌زیستی، از جمله آلودگی منابع آب، افت کیفیت محصولات کشاورزی و تأثیر منفی بر برخی خصوصیات خاک‌ها گردیده است (Van Herwijnen et al., 2007). با مصرف بیش از حد کودهای شیمیایی از جمله کودهای فسفاته عناصر سمی، توسط گیاهان جذب و وارد زنجیره غذایی انسان و حیوان می‌گردد (بایوردی و ملکوتی، ۱۳۸۰).

ذخیره عناصر غذایی در خاک‌های کشاورزی باید در سطحی بماند که سمیت و احتمال خطر برای مصرف‌کننده نداشته باشد. در این زمینه باید به pH خاک توجه نمود به‌طوری که زیاد بودن pH خاک تا حدودی می‌تواند از بروز مسمومیت جلوگیری نماید (افیونی و همکاران، ۱۳۸۲).

در خاک‌های اسیدی فسفر بیشتر به صورت فسفات‌های آهن و آلومینیم و در خاک‌های خنثی و آهکی به صورت فسفات‌های کلسیم رسوب می‌کند، بنابراین با اضافه شدن کود فسفات آمونیوم به خاک مورد مطالعه فسفات‌های کلسیم تشکیل می‌شود که با گذشت زمان نیز به فرم‌های نامحلول تبدیل می‌گردد

کردن آهن غلظت آرسنیک محلول در آب به‌طور معنی‌داری کاهش یافته در مقابل غلظت سرب قابل استخراج با CaCl_2 افزایش می‌یابد.

در مطالعه حاضر اثر کود فسفات آمونیوم که طبق بررسی میدانی صورت گرفته، از جمله کودهای پر مصرف در منطقه مورد مطالعه می‌باشد؛ بر روی میزان pH و EC خاک آهکی برداشت شده از منطقه قروه مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است این منطقه به‌عنوان قطب کشاورزی استان کردستان مطرح بوده و آلوده به آرسنیک می‌باشد، بنابراین مطالعه‌ی تغییرات pH و EC خاک می‌تواند در بررسی قابلیت دستیابی زیستی این فلز سنگین حائز اهمیت باشد.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه دشت قروه واقع در شرق استان کردستان در حوزه آبخیز رودخانه شور از سرشاخه‌های رودخانه تلوار و در جنوبی‌ترین حد حوزه سفید رود قرار دارد. نمونه‌ی خاک آهکی مورد مطالعه از نقطه‌ای با طول جغرافیایی ۴۸ درجه و ۵ دقیقه و ۲۸ ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۵ درجه و ۱۲ دقیقه و ۲۹ ثانیه واقع در منطقه قروه برداشت و به‌منظور پر کردن ستون‌های خاک مورد استفاده قرار گرفت. طبق تحقیقات محققین (ماجدی و همکاران، ۱۳۹۲؛ نوفرستی و همکاران، ۱۳۹۳؛ نبی‌الهی و همکاران، ۱۳۹۲) خاک این منطقه آلوده به آرسنیک است. همچنین طبق شواهد سنگ شناسی، آلودگی آرسنیک در استان کردستان یک نوع آلودگی طبیعی است و منشأ آن ساختارهای آتشفشانی قروه- بیجار- تکاب است (مهرزاد و دادستان، ۱۳۹۰). نزدیک‌ترین مراکز جمعیتی به محل نمونه‌برداری روستاهای دلبران و گل تپه می‌باشند که از آلوده‌ترین قسمت‌های منطقه به آرسنیک محسوب می‌شوند (مظفریان و همکاران، ۱۳۸۵).

روش پژوهش

ستون‌های عمودی خاک، عمق پروفیل خاک در یک محیط واقعی خاک را شبیه‌سازی می‌کنند در نتیجه نسبت به سایر روش‌های آزمایشی برای شبیه‌سازی حرکت املاح و عناصر از میان پروفیل خاک، بیشتر نماینگر محیط‌زیست خاک هستند (Tarn et al., 2008). بنابراین، این پژوهش با استفاده از ستون‌های خاک دست‌خورده انجام شد، که توسط محقق و با

(عطاردی و نادری خوراسگانی، ۱۳۸۸) پدیده تثبیت فسفر یکی از مشکلاتی است که در خاک‌های آهکی همواره دیده می‌شود (Lombi et al., 2004).

بررسی اثر کودهای شیمیایی بر خصوصیات شیمیایی و فیزیکی خاک می‌تواند در استفاده مناسب از این مولفه تولید به‌منظور رسیدن به کشاورزی پایدار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار باشد. هدایت الکتریکی یا شوری خاک (EC) و pH خاک که در منابع از آن به‌عنوان واکنش خاک یاد می‌شود به‌عنوان مهم‌ترین عواملی که سایر خصوصیات خاک را تحت تاثیر قرار می‌دهند در مطالعات مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرند. از جمله مطالعاتی که در این زمینه صورت گرفته می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(Creger & Peryea, 1994)، به مطالعه اثر کود فسفات در خاک‌های آلوده به آرسنات سرب پرداختند. کودهای مورد استفاده در این مطالعه منو فسفات آمونیم (MAP) و سولفات هیدروژن آمونیم (AHS) بودند. نتایج نشان داد که هر دو کود هدایت الکتریکی (EC) و pH خاک را به ترتیب افزایش و کاهش دادند. (Cao et al., 2003)، به مطالعه اثر کمپوست و فسفات به‌عنوان اصلاح‌کننده روی تحرک آرسنیک در خاک، و آرسنیک جذب شده به وسیله انباشته‌گر *Pteris vittata* L پرداختند و به این نتیجه رسیدند که فسفات به‌طور معنی‌داری جذب آرسنیک توسط گیاه را افزایش می‌دهد. (Shaw, 2006)، تحرک آرسنیک را تحت تاثیر تغییرات pH در رسوبات اشباع مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان داد که ۶۱٪ از آرسنیک به وسیله اکسید منگنز، اکسید آهن غیر متبلور و رس معدنی حفظ شده است. همچنین آزمون‌های ستونی آب‌شویی نشان داد که آرسنیک تحت شرایط خنثی (pH=7) بسیار پایدار است.

(Bolan et al., 2013)، به بررسی واکنش فسفر-آرسنیک با تغییر در هدایت الکتریکی خاک و ارتباط آن با تحرک و دسترسی زیستی آرسنیک پرداختند. نتایج نشان داد افزودن فسفر باعث افزایش واجذبی و رهاسازی آرسنیک شده و دسترسی زیستی آرسنیک با افزایش غلظت فسفر کاهش یافت که به رقابت فسفر و آرسنیک برای جذب توسط ریشه مربوط می‌شود. (Yanshan et al., 2010)، اثر فسفات و آهن را بر روی حلالیت و دسترسی زیستی آرسنیک و سرب در خاک‌های آلوده مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد اضافه کردن فسفات، غلظت سرب قابل استخراج با CaCl_2 را کاهش و مقدار آرسنیک محلول را افزایش می‌دهد. در مورد آهن عکس این حالت اتفاق می‌افتد و با اضافه

فیلتر پر شد و صفحه فلزی که ستون بر روی آن قرار دارد در دایره‌ای به قطر ۱۰ سانتی‌متر مشبک گردید. نمونه‌های آب ثقلی زهکش شده با استفاده از قیف‌های پلاستیکی به قطر ۱۰ سانتی‌متر که در زیر این صفحه تعبیه شده جمع‌آوری شدند. ابعاد ستون‌ها و خاک پر شده در آن‌ها در جدول (۱) آورده شده است.

رعایت استانداردهای مربوط به ساخت ستون‌های دست‌خورده، طراحی و ساخته شدند. چهار ستون خاک ساخته شده در این مطالعه با بدنه‌ی اصلی از جنس PVC بر روی چهار پایه فلزی قرار گرفتند انتهای هر ستون به اندازه ۱۸ سانتی‌متر با سه دانه‌بندی مختلف شن (برای هر دانه‌بندی ۶ سانتی‌متر) به‌عنوان

جدول (۱): ویژگی‌های ساختاری ستون‌های ساخته شده

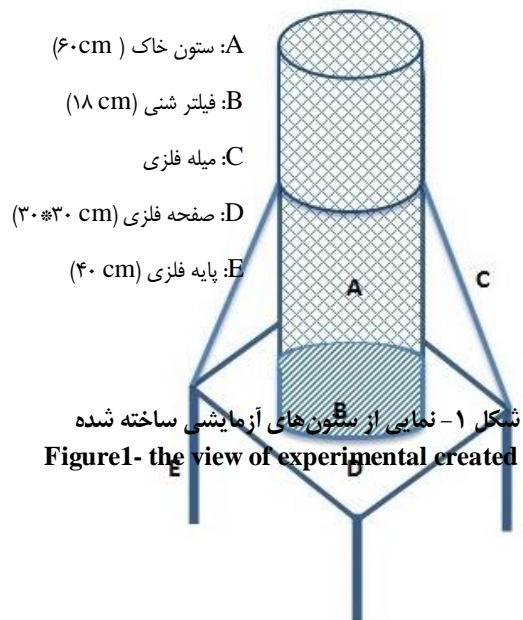
ارتفاع کل	ارتفاع خاک	ارتفاع فیلتر	قطر داخلی	حجم خاک	مساحت سطح
سانتی‌متر (cm)			سانتی‌متر مکعب (cm ³)		
۱۰۰	۶۰	۱۸	۱۰	۴۷۱۰	۷۸/۵

نسبت خاک به آب (۱ به ۲) استفاده شد و مقدار آن با استفاده از دستگاه pH متر ۳۳۰ WTW قرائت گردید. مقدار EC نمونه خاک در عصاره اشباع خاک و با استفاده از EC متر (720 WTW) تعیین شد. همچنین مقدار فسفات نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری (SPECORD 210) قرائت گردید. این آزمایش در یک نیم سال زراعی و طی ۶ ماه انجام شد. طی یک دوره ۶ ماهه با تواتر یک هفته‌ای دو ستون به‌عنوان شاهد با ۶۵۰ میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر و دو ستون دیگر با آب مقطر حاوی ۰/۰۲۵ گرم کود فسفات آمونیوم (آب حاوی ۱/۰۸ میلی گرم بر لیتر فسفات) تحت آب‌شویی قرار گرفتند. در طول هفته و بین هر دو آب‌شویی ستون‌های خاک در شرایط ظرفیت مزرعه نگه داشته شدند. در پایان دوره آزمایش از هر یک از ستون‌ها در اعماق ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ سانتی‌متری نمونه‌برداری خاک صورت گرفته و نمونه‌های برداشت شده از نظر مقادیر pH و EC مورد آنالیز قرار گرفتند.

روش آماری

توزیع نرمال و همگنی واریانس داده‌های به‌دست آمده از تجزیه شیمیایی نمونه‌های آب ثقلی به ترتیب از طریق آزمون‌های کولموگروف اسمیرنوف و لون و با استفاده از نرم‌افزار SPSS تست شد و در صورت نیاز، نرمال‌سازی داده‌ها صورت پذیرفت. داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها با استفاده از آزمون چند مشاهده‌ای که شامل داده‌های ۲۴ هفته بودند، آنالیز شده و مقایسه میانگین بین ستون‌های شاهد و تیمار کود انجام شد. داده‌های حاصل از تجزیه شیمیایی نمونه‌های خاک برداشت شده از ستون‌ها توسط طرح آماری فاکتوریل آنالیز

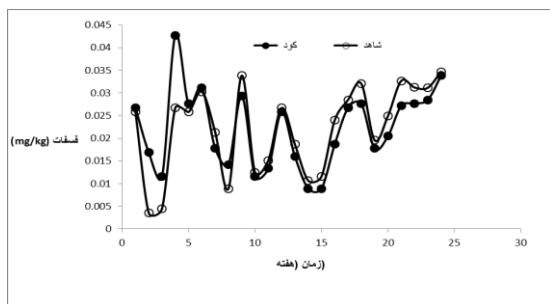
خاک برداشت شده از منطقه هوا خشک و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد، سپس ستون‌ها بر اساس وزن مخصوص ظاهری به دست آمده برای خاک منطقه و محاسبه وزن خاکی که در هر ۱۰ سانتی‌متر از ستون قرار می‌گیرد؛ پر شدند. نمایی از ستون‌های ساخته شده در شکل (۱) نشان داده شده است.



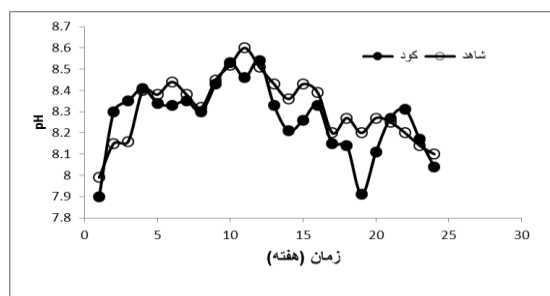
شکل (۱): نمایی از ستون‌های آزمایشی ساخته شده

بافت خاک به روش هیدرومتری، وزن مخصوص ظاهری و حقیقی به روش وزنی محاسبه شدند و نقطه پژمردگی دائمی و ظرفیت مزرعه با استفاده از دستگاه محفظه فشاری تعیین شد (احیائی و بهبهانی زاده، ۱۳۷۲). برای اندازه‌گیری pH خاک از

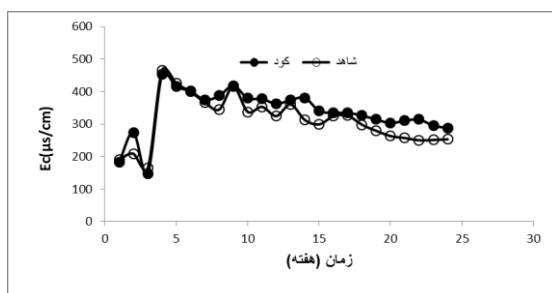
مشاهده نگردید ($p < 0.05$). در شکل‌های (۲، ۳ و ۴) ستون‌های شاهد و کود به ترتیب از نظر فسفات آب‌شویی شده و میانگین pH و EC نمونه‌های آب ثقی با هم مقایسه شده‌اند.



شکل (۲): مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر فسفات آب‌شویی شده طی ۲۴ هفته



شکل (۳): مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر pH نمونه‌های آب ثقی طی ۲۴ هفته



شکل (۴): مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر EC نمونه‌های آب ثقی طی ۲۴ هفته

آنالیز نمونه‌های خاک

در جدول (۳) نتایج تجزیه واریانس مربوط به داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک برداشت شده از ستون‌ها آورده شده است. مطابق جدول (۳) اثر عمق و تیمار برای فسفات، pH و EC معنی‌دار می‌باشد. همچنین اثر متقابل عمق و تیمار نیز برای فسفات و pH نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق مختلف، معنی‌دار است ($p < 0.05$).

شدند که بدین منظور عمق‌های مختلف در ۷ سطح به‌عنوان یک فاکتور و تیمارها در دو سطح به‌عنوان فاکتور دیگر و هر دو برای دو تکرار با استفاده از نرم افزار SAS مورد آنالیز قرار گرفتند.

یافته‌ها

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک

خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه خاک مورد استفاده به‌منظور پر کردن ستون‌های خاک در جدول (۲) آمده است.

جدول (۲): خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک مورد مطالعه

مقادیر	خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک
۱۷/۲٪	ظرفیت مزرعه
۱۳/۸٪	نقطه پژمردگی دائمی
۱/۵۵ g/cm ³	وزن مخصوص ظاهری
۲/۲ g/cm ³	وزن مخصوص حقیقی
۵۸٪	درصد شن
۲۸/۲٪	درصد رس
۱۳/۲۵٪	درصد سیلت
۴/۶ mg/kg	فسفات
۲۱/۲٪	کربنات کلسیم
۸/۲	pH
۰/۶۹ ds/m	EC

با توجه به مقدار pH، خاک مورد مطالعه در طبقه خاک‌های قلیایی قرار می‌گیرد. خاک‌هایی که دارای pH هفت و یا بیشتر باشند اغلب بر روی مواد اولیه آهکی تشکیل شدند. با توجه به درصد شن، رس و سیلت خاک مورد مطالعه در طبقه‌بندی خاک‌های نسبتاً سبک قرار گرفت. از آنجا که تحرک عناصر و آلاینده‌ها در خاک‌های شنی و سبک بیشتر است بنابراین، مطالعه تحرک فلزات سنگین از جمله آرسنیک در این خاک از اهمیت بیشتری برخوردار خواهد بود.

آنالیز نمونه‌های آب ثقی

نتایج تجزیه واریانس مربوط به داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقی نشان داد بین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار pH و EC نمونه‌های آب خروجی، اختلاف آماری معنی‌داری وجود ندارد ($p < 0.05$). به‌علاوه مقدار فسفات شسته شده از ستون‌های خاک نیز در نمونه‌های آب خروجی اندازه‌گیری شد که بین ستون‌های شاهد و کود اختلاف آماری معنی‌داری

داشتهن عمق، ستون‌های کود و شاهد برای عمق‌های متناظر با هم مقایسه شدند. نتایج تجزیه واریانس مربوط به فسفات و pH پس از slice در جدول (۴ و ۵) آورده شده است.

بنابراین برای فسفات و pH تفکیک به اجزای تشکیل‌دهنده هر فاکتور (slice) انجام شد. به این منظور در سطح ثابت تیمار، عمق‌های مختلف با هم مقایسه شدند. همچنین با ثابت نگه

جدول (۳): نتایج تجزیه واریانس نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق (۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ سانتی‌متر) ستون‌ها

میانگین مربعات			درجه آزادی (df)	منابع تغییر
PO ₄ ⁻³	EC	pH		
۲۵/۷۶**	۱۴۱۴/۴**	۱/۷**	۱	تیمار
۴/۸۳**	۲۰۰/۲۳ ^{ns}	۰/۲۶**	۶	عمق
۶/۰۷**	۲۱۵/۷۵ ^{ns}	۰/۲۷**	۶	تیمار*عمق
۰/۳۱۹	۱۹۷/۰۷	۰/۰۴	۱۴	اشتباه آزمایشی

(ns: عدم رابطه معنی‌دار، **معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۱ و *معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۵)

جدول (۴): تجزیه واریانس اعماق مختلف در سطح ثابت ستون‌های شاهد و کود

میانگین مربعات		درجه آزادی (df)	منابع تغییر
pH	PO ₄ ⁻³		
۰/۱۱ ^{ns}	۰/۱۳ ^{ns}	۶	شاهد
۰/۵۲**	۱۰/۷۸**	۶	کود
۰/۰۴۰	۰/۳۱	۱۴	اشتباه آزمایشی

(ns: عدم رابطه معنی‌دار، **معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۱ و *معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۵)

جدول (۵): تجزیه واریانس اعماق متناظر برای ستون‌های شاهد و کود

میانگین مربعات							منابع تغییر
۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	۰	
۰/۲۳ ^{ns}	۰/۰۰۴۳ ^{ns}	۰/۰۵۳ ^{ns}	۰/۲۰ ^{ns}	۱۰/۷۶**	۳۱/۶۲**	۱۹/۳۵**	PO ₄ ⁻³
۰/۰۲۲ ^{ns}	۰/۲۵*	۰/۰۶ ^{ns}	۰/۰۹ ^{ns}	۰/۰۹ ^{ns}	۰/۰۹ ^{ns}	۲/۷۲**	pH

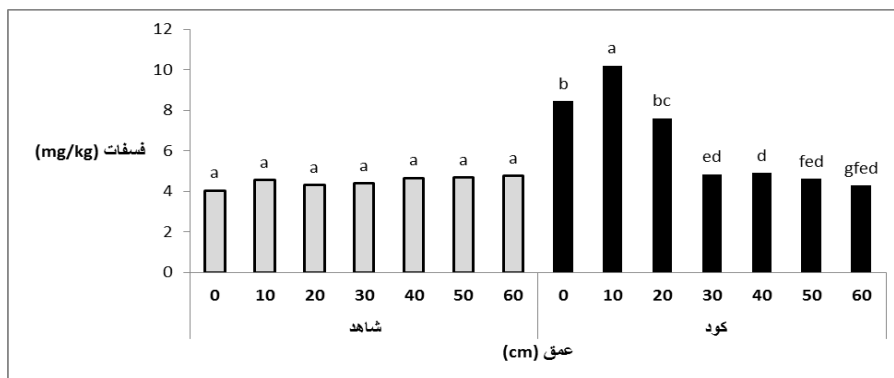
(ns: عدم رابطه معنی‌دار، **معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۱ و *معنی‌داری در سطح احتمال ۰/۰۵)

نشان‌دهنده عدم معنی‌داری می‌باشد.

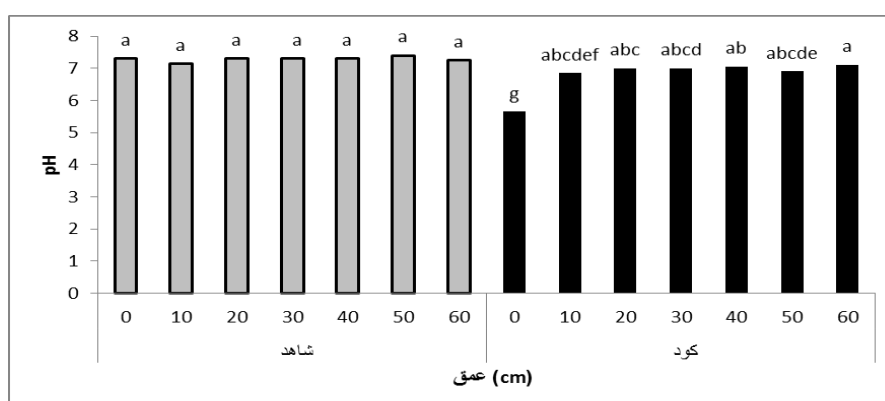
بحث و نتیجه‌گیری

آلودگی خاک‌های کشاورزی به فلزات سنگینی همچون آرسنیک علاوه بر ریسک آلوده شدن آب‌های زیرزمینی، احتمال انتفال و تجمع آن‌ها در محصولات کشاورزی را نیز در پی خواهد داشت. رقابت فسفات و آرسنات در خاک از جمله عوامل موثر بر تحرک آرسنیک محسوب می‌شود بنابراین، مطالعه رفتار و تحرک آرسنیک در خاک‌های کشاورزی در حضور کودهای فسفاته بسیار مهم خواهد بود.

طبق نتایج جداول (۴ و ۵) بین اعماق مختلف ستون‌های شاهد از نظر مقادیر فسفات و pH اختلاف آماری معنی‌داری وجود ندارد ($p > 0.05$). در حالی که برای ستون‌های کود بین اعماق مختلف از نظر فسفات و pH اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده شد ($p < 0.01$). به‌علاوه بین ستون‌های شاهد و کود در عمق‌های صفر ($p < 0.01$) و ۵۰ cm ($p < 0.05$) برای pH و عمق‌های ۰، ۱۰ و ۲۰ سانتی‌متری برای فسفات اختلاف آماری وجود داشت ($p < 0.01$). شکل‌های (۵ و ۶) نتایج مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود را به ترتیب از نظر مقدار فسفات و pH در اعماق مختلف نشان می‌دهد. در این اشکال حروف مشترک



شکل (۵): مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار فسفات در اعماق مختلف با استفاده از روش FLSD در سطح معنی‌داری ۰/۰۵*



شکل (۶): مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار pH در اعماق مختلف با استفاده از روش FLSD در سطح معنی‌داری ۰/۰۵*

اما در ستون‌های تیمار شده با کود فسفات آمونیوم، فسفات در اعماق ۰، ۱۰ و ۲۰ سانتی‌متر تجمع پیدا کرده و تحرک آن محدود به این اعماق گردیده است (شکل ۴) ضمن آن که بین اعماق ۰، ۱۰ و ۲۰ سانتی‌متری ستون‌های شاهد و تیمار از نظر مقدار فسفات اختلاف معنی‌داری ($p < 0.05$) وجود داشت (جدول ۵). به نظر می‌رسد فسفات در سطح خاک آهکی مورد مطالعه تثبیت شده است که با نتایج (Lombi et al., 2004) همخوانی دارد که این مسئله سبب شده تا تغییرات pH و EC در سطح ستون‌های خاک بیشتر مشاهده شود.

کودهای از ته غالباً حاوی یون آمونیوم هستند، آمونیوم در اثر فرایند نیتریفیکاسیون پتانسیل تولید اسید را داشته به طوری که اثر خالص آمونیاک در خاک ایجاد یون هیدروژن است. کودهای فسفره نظیر سوپر فسفات‌ها نیز می‌توانند در طولانی مدت خاک را اسیدی کنند. بنابراین با توجه به عدم استریل بودن خاک در ستون‌های مورد مطالعه احتمال می‌رود پدیده نیتریفیکاسیون

گیاهان بیشتر آرسنیک را به فرم ارسنات $As(V)$ جذب می‌کنند (Neera & Priyanka, 2011) و از آنجا که pH و EC خاک از عوامل تعیین‌کننده فرم شیمیایی آرسنیک در خاک می‌باشند، بنابراین بررسی این خصوصیات خاک بر روی دسترسی زیستی آرسنیک موثر خواهد بود.

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق مختلف ستون‌های شاهد و کود نشان داد اثر تیمار بر روی pH و EC معنی‌دار می‌باشد و در واقع کود فسفات آمونیوم افزوده شده باعث کاهش pH و افزایش EC در خاک ستون‌های تیمار کود، شد؛ و در نهایت به دلیل تحرک و آب‌شویی پایین فسفر این تغییرات بیشتر در سطح ستون‌های کود نمایان شده است که با نتایج (Peryea & Creger, 1994) مطابقت دارد.

پس از نمونه‌برداری از اعماق مختلف ستون‌های خاک در پایان دوره آب‌شویی (۶ ماه)، مشاهده شد؛ که در ستون‌های شاهد بین عمق‌های مختلف از نظر فسفات اختلاف معنی‌داری وجود ندارد.

اسیدیته (pH) اساساً رفتار و دسترسی زیستی گیاهان را به فلزات سنگین در خاک تعیین می‌کند به طوری که قابلیت دسترسی فلزات سنگین با pH خاک رابطه معکوس دارد (افیونی و همکاران، ۱۳۸۲).

(Smith, 1994)، گزارش کرد که رسوب عناصر به صورت هیدروکسیدها، کربنات‌های نامحلول و کمپلکس‌های آلی، با افزایش pH خاک افزایش می‌یابد در نتیجه قابلیت دستیابی گیاهان به فلزات سنگین در pH پایین، بیشتر است. همچنین (Shaw, 2006) تحرک آرسنیک را تحت تاثیر تغییرات pH در رسوبات اشباع مورد بررسی قرار داد و به این نتیجه رسید که آرسنیک تحت شرایط خنثی (pH=7) بسیار پایدار است.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که کود فسفات آمونیوم افزوده شده باعث کاهش pH در خاک مورد مطالعه و در نتیجه افزایش قابلیت دستیابی زیستی آرسنیک به عنوان یک فلز سنگین گردید. منطقه قروه به عنوان قطب کشاورزی استان کردستان مطرح است که این موضوع اهمیت دستیابی زیستی آرسنیک توسط محصولات کشاورزی را دو چندان می‌کند. مشکلات بهداشتی از جمله سرطان‌های مختلف ناشی از جذب آرسنیک به بدن انسان در پی مصرف آب و مواد غذایی آلودگی به آرسنیک اتفاق خواهد افتاد. به علاوه مطالعات صورت گرفته نشان داد که آلودگی خاک به آرسنیک در منطقه قروه دارای منشا زمین شناسی می‌باشد (مهرزاد و دادستان، ۱۳۹۰) در نتیجه انتشار آلودگی آرسنیک به منابع آب و موجودات زنده از خاک‌های آلوده آغاز می‌شود در نتیجه، مطالعه تحرک آرسنیک در پروفیل خاک و آب‌شویی آن به آب‌های زیر زمینی می‌تواند در جلوگیری از انتشار این آلاینده در محیط‌زیست موثر باشد. بنابراین به جهت طبیعی بودن منشا آرسنیک در منطقه پیشنهاد می‌شود به بررسی اثر اصلاحی کودهای آلی و کمپوست به همراه استفاده از کوه‌های شیمیایی در منطقه قروه و خاک‌های آلوده به آرسنیک آن پرداخته شود.

انجام شود و محصولات حاصل از این پدیده اسیدی شدن خاک را در پی دارد. بنابراین در ستون‌های تیمار شده با کود فسفات آمونیوم کاهش pH در سطح ستون مشاهده شد.

در خاک‌های آهکی تغییرات EC و pH بیشتر از هیدرولیز کربنات در خاک ناشی می‌شود. به نظر می‌رسد کود فسفات آمونیوم اضافه شده با کلسیم و دیگر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی تشکیل رسوب داده و باعث افزایش کربنات‌های محلول در خاک و در نتیجه افزایش EC خاک شده است. به علاوه افزایش فسفات و تشکیل نمک‌های فسفات کاهش pH و افزایش EC را به دنبال داشته است که در این زمینه (Peryea & Creger, 1994) نتایج مشابهی را با تحقیق حاضر به دست آورده‌اند. همچنین (عطاردی و نادری خوراسگانی، ۱۳۸۸)، در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که با اضافه شدن کود فسفات آمونیوم به خاک مورد مطالعه فسفات‌های کلسیم تشکیل می‌شود که با گذشت زمان نیز به فرم‌های نامحلول تبدیل می‌گردد.

از آنجا که خاک مورد مطالعه در طبقه بندی خاک‌های آهکی قرار گرفته (Souri & Watanabe, 2011) و بخش عمده آن را کلسیت تشکیل می‌دهد و با توجه به این که خاک‌های آهکی منطقه قروه آلوده به آرسنیک می‌باشند (ماجدی و همکاران، ۱۳۹۲) بنابراین، در خاک مورد نظر از میان عوامل موثر در جذب آرسنیک (اکسیدهای آزاد آهن، مواد آلی، کربنات‌ها و...) کلسیت مهم‌ترین نقش را در جذب این فلز سنگین برعهده دارد. در این مطالعه مشاهده شد که کود فسفات آمونیوم pH خاک را کاهش داده و از آنجا که جذب آرسنات روی کلسیت در pH اسیدی کمتر است و در pH بین ۱۰ و ۱۲ به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد (Goldberg & Glaubig, 1998) بنابراین، جذب آرسنیک توسط کلسیت در خاک مورد مطالعه کمتر خواهد شد. در نتیجه تحرک و جابه‌جایی این فلز سنگین افزایش خواهد یافت و شرایط برای انتشار هرچه بیشتر آن در محیط‌زیست و ورود به زنجیره غذایی موجودات زنده، فراهم خواهد شد.

فهرست منابع

- افیونی، م.؛ واقفی، س.؛ شریعتمداری، ح و مبلی، م. ۱۳۸۲. اثر لجن فاضلاب و pH خاک بر قابلیت جذب عناصر کم مصرف و فلزات سنگین، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، سال هفتم، شماره سوم، صص ۹۵-۱۰۵.
- احیائی، م. و بهبهانی‌زاده، ع. ۱۳۷۲. شرح روش‌های تجزیه شیمیایی خاک، موسسه تحقیقات خاک و آب، نشریه ۸۹۳، جلد اول.

- بایوردی، ا. و ملکوتی، م. ج. ۱۳۸۰. تاثیر کاربرد سطوح مختلف عناصر فسفر و روی بر غلظت کادمیم در دو رقم سیبزمینی در سراب آذربایجان شرقی. مجله علوم آب و خاک، جلد ۱۵، شماره ۱. صفحه‌های ۲۵ تا ۳۸.
- شاهمرادی، س.؛ افیونی، م.؛ حاج عباسی، م. ع.؛ خوشگفتارمنش، ا. ح. و شیروانی، م. ۱۳۹۴. تأثیر جاذب‌های معدنی بر تحرک آرسنیک و فسفر در یک خاک آلوده به آرسنیک، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال نوزدهم، شماره هفتادویکم، ص ۱۷۹-۱۸۸.
- عطاردی، ب. و نادری خوراسگانی، م. ۱۳۸۸. تعیین عصاره گیر مناسب و حد بحرانی فسفر برای سورگوم (*Sorghum bicolor L. Var.* Speedfeed) در خاک‌های آهکی منطقه بیرجند، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی (علوم آب و خاک)، شماره ۵۰، ص ۱۴۶-۱۳۳.
- مظفریان، ک.؛ مدائنی، س. و خشنودی، م. ۱۳۸۵. ارزیابی عملکرد فرآیند اسمز معکوس در حذف آرسنیک از آب، نشریه آب و فاضلاب، دوره ۱۷، شماره ۴، ص ۲۸-۲۲.
- ماجدی، س.؛ سوری، ب. و شیرزادی، ع. ۱۳۹۲. پهنه بندی احتمال حضور آرسنیک در برخی خاک‌های آهکی دشت قروه با استفاده از رگرسیون لجستیک، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، شماره ۲، صص ۲۲۷-۲۳۸.
- مهرزاد، ج. و دادستان، ا. ۱۳۹۰. تعیین منشأ و شاخص‌های آلودگی فلزی منابع آب و خاک و اثرات آن بر سیستم ایمنی جانداران جنوب باختر بیجار کردستان. مجموعه مقالات سی امین گردهمایی علوم زمین، تهران، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- میرزایی، ر.؛ اسماعیلی ساری، ع.؛ قربانی، ه.؛ حافظی مقدس، ن.؛ همای، م. ر. و رضایی، ح. ر. ۱۳۹۲. پیش‌بینی توزیع مکانی کادمیوم، آرسنیک، کروم و مس در خاک سطحی استان گلستان، پژوهش‌های محیط‌زیست، سال ۴، شماره ۷، ص ۳۵ تا ۴۴.
- نوفرستی، ع. ر.؛ شریعتی، س. و نیک پور، ط. ۱۳۹۳. اندازه‌گیری آرسنیک موجود در گیاهان سیب زمینی و هویج در دشت قروه به روش جذب اتمی، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، دوره ۱۶، شماره ۱، ص ۷۴-۶۱.
- نبی‌الهی، ک.؛ حیدری، ا.؛ تومانیان، ن. و ثوابقی، غ. ۱۳۹۲. ارتباط خصوصیات خاک در سطوح مختلف ژئومورفیک با تغییرات مکانی آرسنیک خاک (مطالعه موردی: منطقه بیجار، استان کردستان)، مجله مدیریت خاک و تولید پایدار، دوره ۳، شماره ۲، ص ۱ تا ۲۶.
- Bolan, N.; Mahimairaja, S.; Kunhikrishnan, A. & Choppala, G. 2013. Phosphorus-arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability. *Journal of Science of the Total Environment*, 463: 1154-1162.
- Goldberg, S. & Glaubig, R.A. 1998. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil Arsenic. *Journal of Applied Geochemistry*, 52:1297-1300.
- Corwin, D.L, David, A. & Goldberg, S. 1999. Mobility of arsenic in soil from the Rocky Mountain Arsenal area. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39: 35-58.
- Cao, X.; Ma, L.Q. & Shiralipour, A. 2003. EffECts of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata L.* *Journal of Environmental Pollution*, 126, 157-167.
- Hartley, W.; Dickinson, N.M.; Riby, P. & Leese, E. 2010. Arsenic mobility and spECiation in a contaminated urban soil are affECted by different methods of green waste compost application. *Journal of Environmental Pollution*, 158:3560-3570.
- Khandaker, N.; Brady, P. & Krumhansl, J. 2009. Arsenic Removal form derinking water: A Handbook for Communities.

- Lombi, E.; Laughlin, M.J.; Johnston, C.; Armstrong, R.D. & Holloway, R.E. 2004. Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertilizer in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. *Journal of Plant and Soil*, 269: 25–34.
- Naidu, R.; Smith, E.; Imamul Huq, S.M. & Owens, G. 2009. Sorption and bioavailability of arsenic in selected Bangladesh soils. *Journal of Environ Geochem Health*, 31: 61–68.
- Peryea, F.J. & Creger, T.L. 1994. Phosphate Fertilizer Enhances Arsenic Uptake by Apricot Liners Grown in Lead-arsenate- enriched Soil. *Journal of HORT SCIENCE*, 29: 88–92.
- Priyanka, S. & Neera, G. 2011. Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Journal of Environ Chem Lett*, 9: 303–321.
- Singh, R.P. & Agrawal, M. 2010. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 632-641.
- Smith, S.R. 1994. Effect of soil pH on availability to crops of metals in sewage sludge-created soils. I. Nickel, copper and zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Journal of Environ Pollute*, 85: 321- 327.
- Souri, B. & Watanabe, M. 2011. Contribution of Cao/Zro2 and parker Indexes to Evaluate Leaching Intensity among Calcareous soils in Western Iran. *Journal of Arid land studies*, 21: 81-88.
- Shaw, D. 2006. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions. *Journal of Engineering Geology*, 85: 158-164.
- Sparks, D. L. 2003. *Environmental soil chemistry*. Access Online via Elsevier.
- Tarn, L.H.; Wang, M.C. & Chenli, G. 2001. Effect of Water Extract of Compost on the Adsorption of Arsenate by Two Calcareous Soils. *Journal of Water, Air, and Soil Pollution*, 138: 359–374.
- Tarn Lin, H.; Wang, M.C. & Seshaiyah K. 2008. Mobility of adsorbed arsenic in two calcareous soils as influenced by water extract of compost. *Journal of Chemosphere*, 71: 742-746.
- Van Herwijnen, R.; Hutchings, T.R.; Al-Tabbaa, A.; Moffat, A.J.; Johns, M.L. & Ouki, S.K. 2007. Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Journal of Environ Pollute*. 150: 347–354.
- Wang, T.; Wang, J.; Tang, Y.; Shi, H. & Ladwig, K. 2009. Leaching Characteristics of Arsenic and Selenium from Coal Fly Ash: Role of Calcium. *Journal of Energy & Fuels*, 23: 2959–2966.
- Yanshan, C.; Xin, D.; Liping, W.; Willem, H. & Van, R. 2010. Assessment of In Situ Immobilization of Lead (Pb) and Arsenic (As) in Contaminated Soils with Phosphate and Iron: Solubility and Bioaccessibility. *Journal of Water Air Soil Pollut*, 213, 95–104.