

بررسی اثر کود فسفات آمونیوم بر آبتیوی ارسنیک در خاک‌های آهکی با استفاده از ستون‌های خاک

فوزیه بیگ محمدی، بابک سوری¹ و هدیه بدخشان

دانشجوی کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران؛ b.fozieh36@yahoo.com

عضو هیئت علمی گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران؛ bubsouri@yahoo.ca

عضو هیئت علمی گروه زراعت و اصلاح نباتات، دانشکده کشاورزی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران؛ h.badakhshan@uok.ac.ir

دریافت: 92/8/12 و پذیرش: 93/2/22

چکیده

حضور فلز سنگین ارسنیک ناشی از تشکیلات زمین‌شناسی در منابع آب و خاک دشت قروه به‌عنوان قطب کشاورزی استان کردستان در غرب ایران، محصولات کشاورزی تولیدی در این منطقه را بیش از پیش در معرض آلودگی قرار داده است. با توجه به آنکه ارسنات بعنوان فراوان‌ترین فرم ارسنیک در محیط خاک با آنیون فسفات رقابت می‌کند از اینرو استفاده از کود فسفات آمونیوم در اراضی کشاورزی این منطقه نیاز به مطالعه دقیق با استفاده از ستون‌های خاک دارد. به همین منظور چهار ستون خاک با استفاده از نمونه خاک آلوده تهیه شده از این منطقه ساخته شدند. بطوری‌که دو ستون شاهد با استفاده از آب دو بار تقطیر و دو ستون دیگر با استفاده از آب مقطر محتوی کود فسفات آمونیوم به مدت شش ماه بطور هفتگی تحت آبتیوی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بین مقدار ارسنیک شسته شده از ستون‌های شاهد و کود اختلاف آماری معنی‌داری وجود ندارد ($P>0/05$). در پایان دوره شش ماهه آبتیوی همچنین هفت نمونه خاک نیز از امتداد هر ستون با فواصل 10cm برداشت شد و مورد تجزیه قرار گرفت. به استناد نتایج به‌دست آمده مقدار ارسنیک در سطح ستون‌های کود کمتر از ستون‌های شاهد بود. ضمن آنکه بین مقدار ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های شاهد و کود اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده شد ($p<0/01$). بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که فسفات اضافه شده به ستون‌های کود جایگزین ارسنیک موجود در سطح خاک شده و حرکت آن به اعماقی که محل فعالیت گسترده‌تر ریشه گیاهان زراعی می‌باشد را در پی داشته است.

واژه‌های کلیدی: ارسنات، آلودگی، استان کردستان، فلز سنگین

¹ نویسنده مسئول، آدرس: ایران، سنندج، صندوق پستی 416 دانشگاه کردستان، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست

مقدمه

در میان آلاینده‌های خاک، فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی که بر موجودات زنده حتی در غلظت‌های کم دارند از اهمیت خاصی برخوردار هستند. بررسی آبشویی فلزات سنگین در خاک به منظور پیش بینی پتانسیل ورود آنها به آب‌های زیر زمینی و همچنین قابلیت دسترسی زیستی آنها برای گیاهان معمولاً تحت شرایط طبیعی انجام می‌شود (هارتلی و همکاران، 2004). در عین حال آزمون‌های ستونی آبشویی ابزارهای مهمی هستند که می‌توانند برای مطالعه تعاملات میان آلاینده‌های مختلف و خاک مورد استفاده قرار گیرند (تان، 2006). ستون‌های عمودی خاک عمق پروفیل خاک را در یک محیط واقعی شبیه‌سازی می‌کنند و برای مطالعه رفتار آلاینده‌ها در خاک بیش از سایر روش‌ها مورد اعتمادند (وانگ و همکاران، 2008).

آرسنیک از جمله فلزات سنگینی است که به عنوان یک عنصر غیر ضروری برای انسان و سایر موجودات زنده مطرح است (وانگ و همکاران، 2008). سمیت و سرطان‌زایی آرسنیک به علت اختلالی که در سنتز DNA و RNA ایجاد می‌کند موجب شده EPA¹ و WHO² حد آلاینده‌گی³ آرسنیک در آب آشامیدنی را از $50\mu\text{g L}^{-1}$ به $10\mu\text{g L}^{-1}$ کاهش دهند (شفیق زمان و همکاران، 2010). ضمناً حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در خاک از 20mg kg^{-1} در خاک‌های لومی تا 10mg kg^{-1} در خاک‌های شنی تعیین شده است (افیونی و همکاران، 1388).

جذب بر روی سطوح معدنی مختلف از فرایندهای اصلی تنظیم کننده توزیع آرسنیک در محیط-زیست است (چاترجی و همکاران، 2011). جذب توسط اکسی هیدروکسیدهای آزاد آهن⁴ (به اختصار اکسیدهای آزاد آهن) مهم‌ترین مکانیسمی است که تحرک آرسنیک را در شرایط محیطی خاک تحت تأثیر قرار می‌دهد (الباسام و همکاران، 1975، لیم و کوک، 2004 و نیرا و پریانکا، 2011). تحرک، قابلیت دسترسی زیستی و سمیت آرسنیک در خاک علاوه بر اکسیدهای آزاد آهن تا حد زیادی تحت تأثیر حضور آنیون‌های رقیب همچون SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و CO_3^{2-} قرار می‌گیرد که با آرسنات (As(V)) به عنوان فراوان-ترین ترکیب آرسنیک در خاک بر سر محل‌های جذب رقابت می‌کنند.

اسمیت و همکاران (2002) مشاهده نمودند که حضور PO_4^{3-} به مقدار زیادی تثبیت آرسنیک به وسیله خاک‌های آلوده محتوی مقادیر کم اکسیدهای آزاد آهن را تحت تأثیر قرار می‌دهد اما تأثیر کمی روی جذب آرسنیک به وسیله خاک‌های آلوده حاوی مقادیر زیاد اکسیدهای آزاد آهن دارد. داونپورت و پریا (1991) نیز طی مطالعات ستونی به بررسی اثر کود فسفات بر روی آبشویی آرسنیک در یک خاک آلوده پرداختند و به این نتیجه رسیدند که استفاده از کودهای فسفات در خاک‌های آلوده به طور موقت دسترسی زیستی آرسنیک و آلودگی آب‌های زیر زمینی به این عنصر را افزایش می‌دهد. همچنین کاو و همکاران (2003) اثر کمپوست و فسفات بر روی تحرک آرسنیک در خاک و جذب آن به وسیله سرخس (*Pteris vittata L*) را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که فسفات به طور معنی‌داری جذب آرسنیک توسط گیاه در خاک را افزایش می‌دهد ضمن آنکه، کمپوست و اصلاح کننده‌های فسفات نیز آبشویی آرسنیک در خاک را ترغیب می‌کنند. در مطالعه دیگری که توسط یانشان و همکاران (2010) انجام شد اثر فسفات و آهن بر روی حلالیت و دسترسی زیستی آرسنیک در خاک‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد اضافه کردن فسفات و آهن قابلیت انحلال آرسنیک در خاک را بطور معنی‌داری به ترتیب افزایش و کاهش می‌دهد. منطقه قروه به‌عنوان قطب کشاورزی استان کردستان در غرب ایران از جمله مناطقی است که با مشکل آلودگی آرسنیک ناشی از تشکیلات زمین شناسی در منابع آب و خاک مواجه است.

جهانگیری و همکاران (1390) و ماجدی و همکاران (1392) به بررسی رابطه خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های آهکی با آرسنیک و همچنین پراکنش آن در این منطقه پرداختند و نتیجه گرفتند که معنی‌دارترین رابطه را اکسیدهای آزاد آهن با میزان آرسنیک خاک دارد. با توجه به فراوانی کاربرد کود فسفات آمونیوم توسط کشاورزان این منطقه هدف این مطالعه بررسی اثر این کود بر آبشویی آرسنیک در خاک‌های آهکی آلوده منطقه قروه با استفاده از ستون-های خاک است.

مواد و روش‌ها

موقعیت محل نمونه‌برداری خاک مورد استفاده در ستون‌های خاک در شکل 1 نشان داده شده است. بدنه‌ی اصلی 4 ستون خاک بکارگرفته شده در این مطالعه

¹ Environmental Protection Agency

² World Health Organization

³ Maximum Contaminant Levels

⁴ Free Iron Oxy-hydroxides

مقدار آرسنیک آبشویی شده در آب خروجی از هر ستون با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی کوره (PHOENIX-986) قرائت گردید (بابائی فر و همکاران، 2012). مقادیر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی محلول نیز با استفاده از دستگاه فلیم فتومتر (BWB) و مقادیر فسفات و نیترات در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری (SPECORD 210) سنجیده شدند (بینای مطلق، 1389).

در پایان دوره آزمایش نیز از خاک هر یک از ستون‌ها در اعماق 0، 10، 20، 30، 40، 50 و 60 سانتی متری نمونه‌برداری شد و نمونه‌های خاک بدست آمده از نظر مقادیر آرسنیک، فسفات و فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مورد تجزیه قرار گرفتند.

با استفاده از نرم افزارهای آماری SPSS و SAS تجزیه و تحلیل داده‌ها انجام شد. برای آزمون صحت مفروضات تجزیه واریانس از آزمون‌های کولموگروف اسمیرنوف و لون استفاده و در موارد عدم برقراری مفروضات، تبدیل داده متناسب صورت گرفت. برای داده های حاصل از تجزیه نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها تجزیه واریانس بر مبنای طرح کاملاً تصادفی چند مشاهده‌ای (طرح آشیانه‌ای)⁴ و آزمایش فاکتوریل⁵ بر اساس طرح کاملاً تصادفی برای آزمون تفاوت بین نمونه‌های برداشت شده از اعماق مختلف ستون‌های خاک انجام شد. در آزمایش فاکتوریل عمق‌های مختلف در 7 سطح به عنوان یک فاکتور و تیمارهای کود و شاهد در دو سطح به عنوان فاکتور دیگر در دو تکرار مورد بررسی قرار گرفتند. با استفاده از آزمون همبستگی پیرسون، رابطه بین آرسنیک با سایر پارامترهای اندازه‌گیری شده در اعماق مختلف ستون‌های خاک ارزیابی شد.

نتایج

خصوصیات فیزیکوشیمیائی نمونه خاک مورد استفاده در ستون‌های خاک در جدول شماره 1 آمده است.

از جنس PVC¹ بوده که بر روی پایه فلزی قرار گرفتند. از سه دانه بندی مختلف شن (به قطرهای 0/5، 2 و 3 سانتی متر) به عنوان فیلتر با ضخامت 18cm در انتهای ستون استفاده شد و صفحه دایره‌ای به قطر 10cm به عنوان سطح مؤثری که ستون بر روی آن قرار گرفت مشبک گردید. جهت جمع آوری نمونه‌های آب ثقلی زهکش شده قیف‌های پلاستیکی به قطر 10cm در زیر این صفحه تعبیه و نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها در ارلن مایر 1000ml جمع آوری شدند. ابعاد ستون‌ها و خاک پر شده در آن‌ها در شکل شماره 2 نشان داده شده است.

ستون‌های خاک متناسب با وزن مخصوص ظاهری خاک منطقه که از طریق نمونه‌گیری خاک دست نخورده² بدست آمد با استفاده از خاک عبور داده شده از الک 2mm و خشک شده در هوا پر شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری و حدود رطوبتی نقطه پژمردگی دائم و ظرفیت مزرعه نیز با استفاده از محفظه فشار³ تعیین شدند. مقدار فسفر نمونه‌های خاک به روش اولسن (1954) و مقادیر کل فلزات قلیایی و قلیایی خاکی پس از هضم نمونه خاک مورد مطالعه با استفاده از تیزاب سلطانی (نسبت 3 به 1 اسید نیتریک 65% و اسید کلریدریک 37%) به وسیله دستگاه فلیم فتومتر (BWB) اندازه‌گیری شدند. به‌علاوه برای نمونه خاک مورد مطالعه، اکسیدهای آزاد آهن کل (Fe_d) و بی شکل (Fe_o) نیز اندازه‌گیری شدند (ایزریک، 1993). پس از هضم خاک با اسید کلریدریک 10 مولار نیز مقدار آرسنیک کل در عصاره خاک با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله (PHOENIX-986) قرائت گردید (گیاکومینو و همکاران، 2010). درصد کربنات کلسیم خاک به روش تیتراسیون تعیین شد و برای اندازه‌گیری pH خاک از نسبت 1 به 2 خاک به آب استفاده شد و میزان آن با استفاده از دستگاه pH متر WTW 730 قرائت گردید (احیائی و بهبهانی زاده، 1372). آزمون آبشویی طی یک دوره 6 ماهه با تواتر یک هفته‌ای (مجموعاً 24 هفته) روی ستون‌های خاک انجام شد. دو ستون شاهد با 650 میلی لیتر آب مقطر دو بار تقطیر و دو ستون دیگر (کود) با همان میزان آب مقطر حاوی کود فسفات آمونیوم با غلظت 1 mg L⁻¹ 1/08 فسفات تحت آبشویی قرار گرفتند. بین هر دو آبشویی ستون‌های خاک در شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه نگاه‌داری شدند.

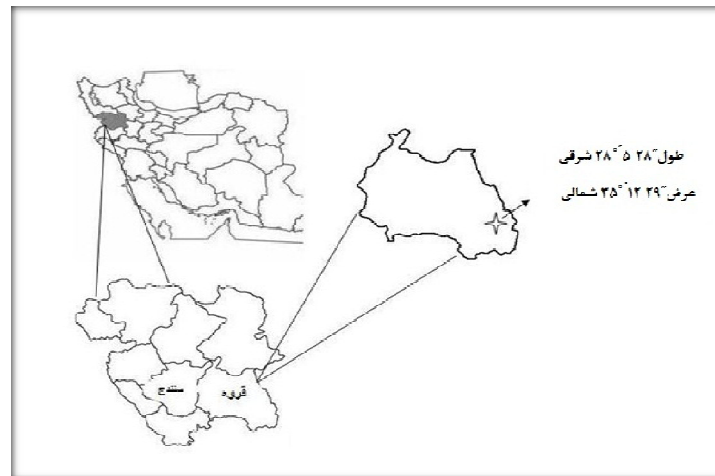
1. Poly Vinyl Chloride

2. Core Sample

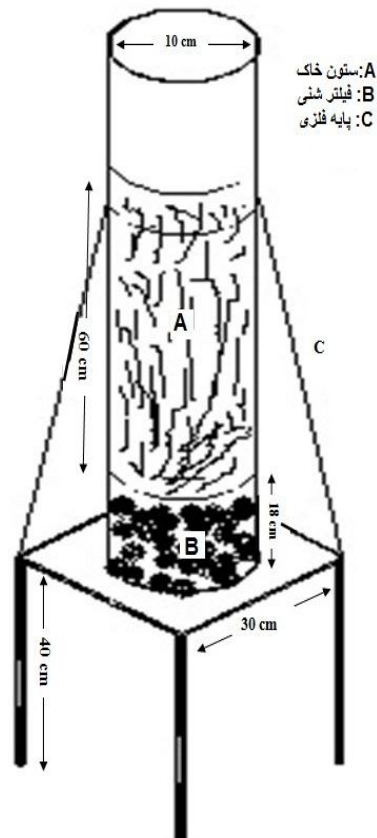
3. Pressure Chamber

4. Nested Design

5. Factorial experiment



شکل ۱- موقعیت محل نمونه‌برداری خاک مورد استفاده در ستون‌های خاک (دشت قره استان کردستان، غرب ایران)



شکل ۲- ابعاد ستون خاک

جدول شماره 1 - خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

مقادیر	خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک
17/2	رطوبت در ظرفیت مزرعه (FC)
13/8	رطوبت نقطه پژمرگی دائمی (PWP)
21/2	کربنات کلسیم
59	شن
28	رس
13	سیلت
1/29	اکسیدهای آزاد آهن کل (Fe ₀)
0/76	اکسیدهای آزاد آهن بی شکل (Fe ₀)
2239/2	منیزیم
4652/5	کلسیم
2400	پتاسیم
1800	سدیم
34/68	ارسنیک
4/6	فسفات
1/55	وزن مخصوص ظاهری
8/20	مقدار pH

فسفات شسته شده از ستون‌های خاک نیز در نمونه‌های آب خروجی اندازه‌گیری شد (جدول 2). بین ستون‌های کود و شاهد از نظر نیترات اختلاف آماری معنی‌داری وجود داشت ($p < 0/001$) ولی در مورد فسفات بین ستون‌های شاهد و کود اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده نگردید ($p > 0/05$).

مطابق با جدول 2 برای نیترات و فسفات در داخل هر تیمار بین هفته‌ها اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($p < 0/001$). در شکل‌های 3، 4 و 5 ستون‌های شاهد و کود به ترتیب از نظر میانگین نیترات، فسفات و ارسنیک آبشویی شده با هم مقایسه شده‌اند.

تغییرات مقدار ارسنیک آبشویی شده در آب خروجی در طی هر هفته از ستون‌های شاهد و کود به ترتیب بین 0/17 (هفته 7) تا 2/19 (هفته 22) و 0/21 (هفته 15) تا 1/69 (هفته 13) میکروگرم بر کیلوگرم به نسبت وزن خاک خشک متغیر بود. نتایج تجزیه واریانس بر اساس طرح آشیانه‌ای برای بررسی تفاوت معنی‌دار بین ستون‌های شاهد و کود (هفته‌ها به عنوان مشاهدات درون هر تیمار در نظر گرفته شد) در جدول 2 آورده شده است. بر اساس این تجزیه بین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار ارسنیک آبشویی شده اختلاف آماری معنی‌داری وجود نداشت ($p > 0/05$). علاوه بر ارسنیک مقدار نیترات و

جدول 2- تجزیه واریانس نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها

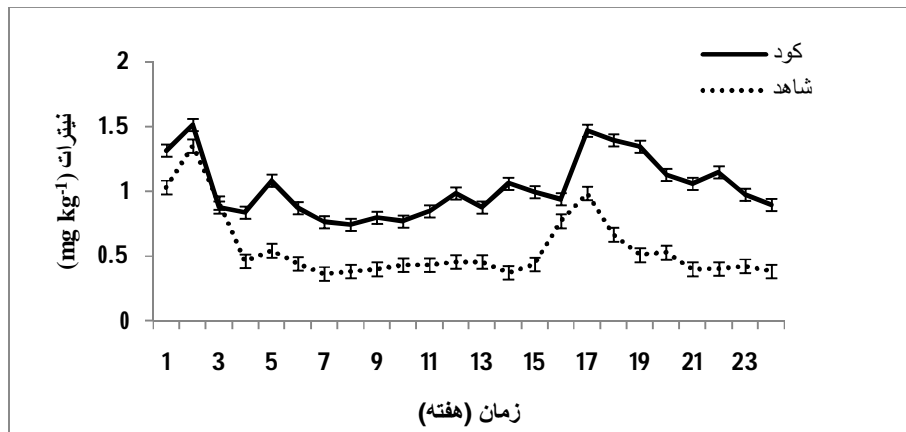
منابع تغییر	df	میانگین مربعات		
		As	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³
تیمار (کود و شاهد)	1	0/000014 ^{ns}	1/820 ^{***}	0/000031 ^{ns}
زمان در هر تیمار	46	0/102 ^{***}	0/033 ^{**}	0/00012 ^{***}
اشتباه نمونه برداری	48	0/014	0/014	0/0000048

ns عدم رابطه معنی‌دار

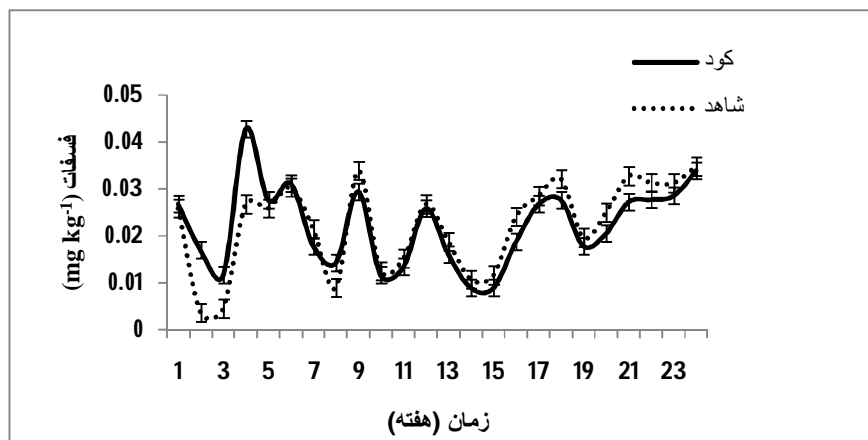
*** معنی‌داری در سطح احتمال 0/001

** معنی‌داری در سطح احتمال 0/01

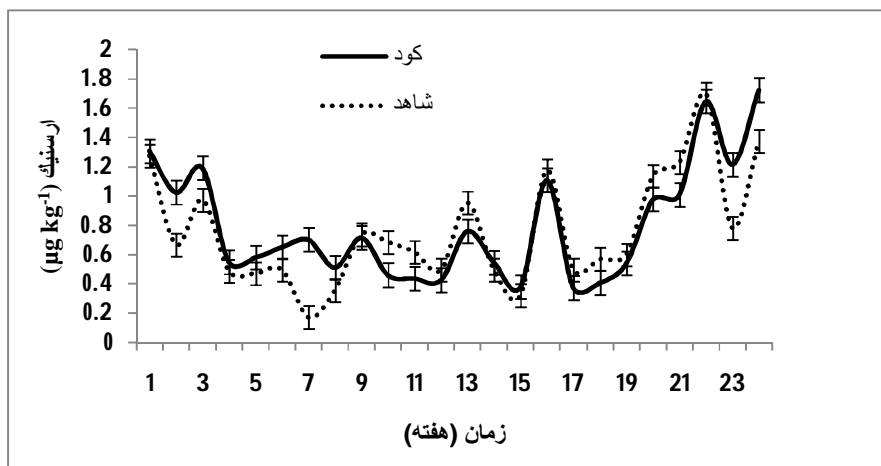
* معنی‌داری در سطح احتمال 0/05



شکل 3- مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین نیترات آزشویی شده طی 24 هفته / نوارهای خطا (Error bars) براساس اشتباه استاندارد میانگین ترسیم شده است



شکل 4- مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین فسفات آزشویی شده طی 24 هفته / نوارهای خطا (Error bars) براساس اشتباه استاندارد میانگین ترسیم شده است



شکل 5- مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین آرسنیک آزشویی شده طی 24 هفته / نوارهای خطا (Error bars) براساس اشتباه استاندارد میانگین ترسیم شده است

جدول 3- نتایج تجزیه واریانس عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک اعماق مختلف ستون‌ها

میانگین مربعات								
منابع تغییر	df	ارسنیک	سولفات	پتاسیم	سدیم	منیزیم	کلسیم	فسفات
تیمار (کود و شاهد)	1	385/14**	0/12 ^{ns}	13860/35 ^{ns}	14484/11 ^{ns}	69246/46 ^{ns}	1323270/32 ^{ns}	51/65**
عمق	6	627/57**	0/0053 ^{ns}	2184/01 ^{ns}	4508/03 ^{ns}	116490/12 ^{ns}	867479/36 ^{ns}	14/47**
تیمار* عمق	6	512/23**	12/69 ^{ns}	82279/28 ^{ns}	8601/27 ^{ns}	51058/52 ^{ns}	56263/48 ^{ns}	30/21**
اشتباه آزمایش	24	42/59	13/18	19592/56	9917/02	124252/01	362337/07	0/82

ns عدم رابطه معنی‌دار

** معنی‌داری در سطح احتمال 0/01

* معنی‌داری در سطح احتمال 0/05

شکل‌های 8 و 9 نتایج مربوط به مقادیر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را در پایان دوره آبخوئی به ترتیب برای ستون‌های شاهد و کود نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که فلزات قلیایی و قلیایی خاکی از سطح ستون به اعماق پایین شسته شده‌اند.

علاوه بر این نتایج بررسی رابطه بین ارسنیک و فسفات در اعماق مختلف ستون‌های خاک در پایان دوره 24 هفته‌ای آبخوئی نشان داد بین این دو در اعماق مختلف ستون‌های شاهد و کود رابطه معنی‌دار وجود ندارد ($p > 0/05$).

در جدول شماره 3 نتایج تجزیه فاکتوریل بر اساس طرح کاملاً تصادفی برای نمونه‌های خاک برداشت شده از ستون‌ها در پایان دوره 24 هفته‌ای آبخوئی آورده شده است. مطابق با نتایج جدول 3 اثر تیمار، عمق و اثر متقابل عمق و تیمار برای ارسنیک و فسفات معنی‌دار بود ($p < 0/01$). بنابراین با توجه به معنی‌دار بودن اثر متقابل تیمار و عمق تفکیک به اجزای تشکیل دهنده هر فاکتور (Slice¹) انجام شد. به این منظور عمق‌های مختلف در ستون‌های شاهد با هم و در ستون‌های کود نیز با هم مقایسه شدند. علاوه بر این، عمق‌های متناظر در ستون‌های کود و شاهد نیز با یکدیگر مقایسه گردیدند. نتایج تجزیه واریانس مربوط به فسفات و ارسنیک پس از تفکیک در جداول 4 و 5 آورده شده است.

مطابق با جدول 4 بین اعماق مختلف ستون‌های شاهد از نظر مقادیر ارسنیک اختلاف آماری معنی‌داری وجود داشت ($p < 0/01$). در حالی که برای ستون‌های کود بین اعماق مختلف علاوه بر ارسنیک ($p < 0/05$) از نظر فسفات ($p < 0/01$) نیز اختلاف آماری معنی‌دار مشاهده شد. بر اساس جدول 5 بین ستون‌های شاهد و کود در عمق‌های 0 و 50 سانتی متر ($p < 0/05$) و 10 و 60 سانتی-متری ($p < 0/01$) برای ارسنیک و عمق‌های 0، 10 و 20 سانتی متری برای فسفات ($p < 0/01$) اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده گردید. در شکل‌های 6 و 7 اعماق مختلف ستون‌های شاهد و کود در پایان مدت آبخوئی به ترتیب برای ارسنیک و فسفات با هم مقایسه شده‌اند.

¹ زمانی که اثر متقابل فاکتورها معنی‌دار شود تفکیک به اجزای تشکیل دهنده هر فاکتور (Slice) انجام می‌شود بدین ترتیب که در هر سطح ثابت یک فاکتور تفاوت میانگین فاکتور دیگر نیز ارزیابی می‌شود.

جدول 4- تجزیه واریانس ستون‌های شاهد/کود برای آرسنیک و فسفات در اعماق مختلف

میانگین مربعات			
منابع تغییر	df	As	PO ₄ ⁻³
شاهد	6	147/03**	0/12 ^{ns}
کود	6	75/45*	10/78**
اشتباه آزمایش	14	18/17	0/31

ns عدم رابطه معنی‌دار

** معنی‌داری در سطح احتمال 0/01

* معنی‌داری در سطح احتمال 0/05

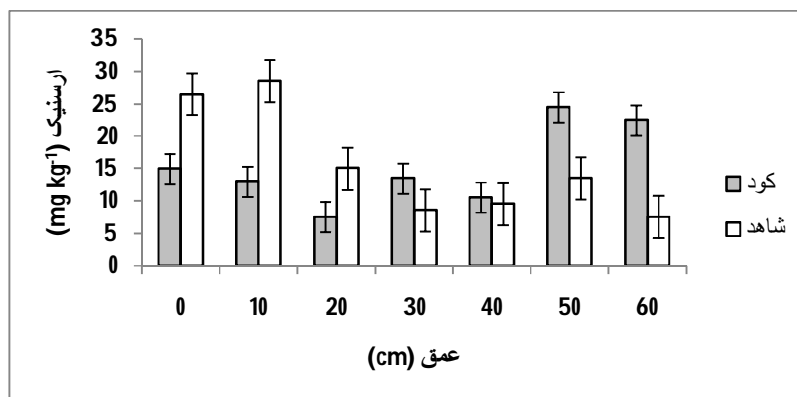
جدول 5- تجزیه واریانس ستون‌های شاهد و کود برای آرسنیک و فسفات در اعماق متناظر

میانگین مربعات								
منابع تغییر	df	0	10	20	30	40	50	60
As	1	132/94*	241/33**	55/27 ^{ns}	24/20 ^{ns}	1/01 ^{ns}	120/23*	222/30**
PO ₄ ⁻³	1	19/35**	31/62**	10/76**	0/20 ^{ns}	0/053 ^{ns}	0/0044 ^{ns}	0/23 ^{ns}

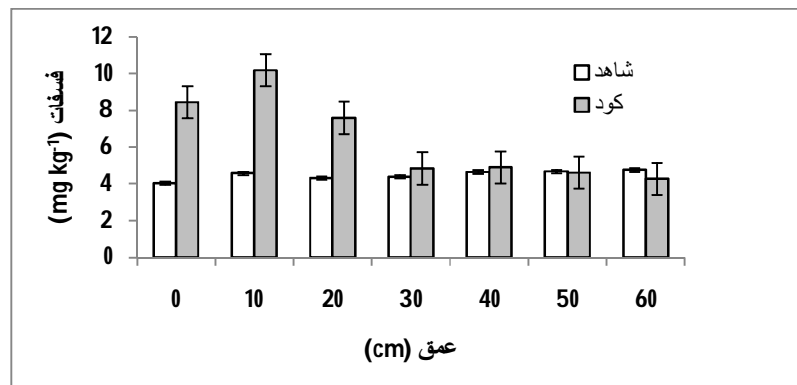
ns عدم رابطه معنی‌دار

** معنی‌داری در سطح احتمال 0/01

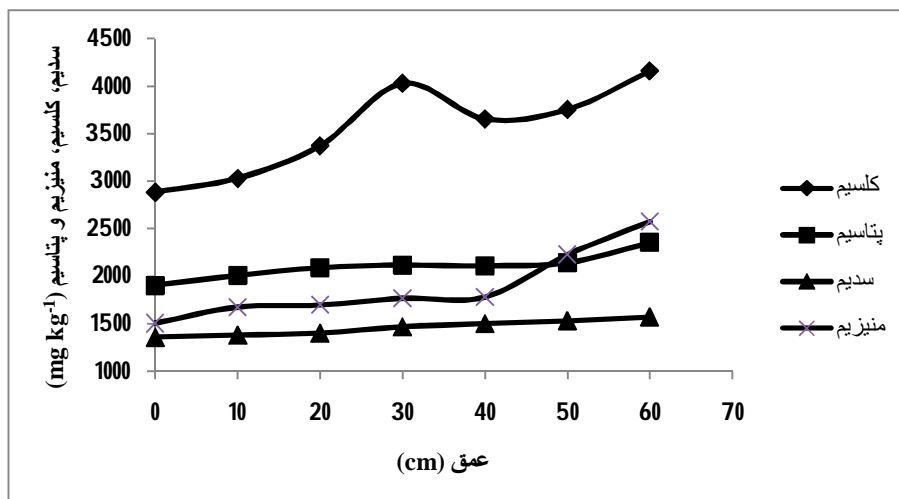
* معنی‌داری در سطح احتمال 0/05



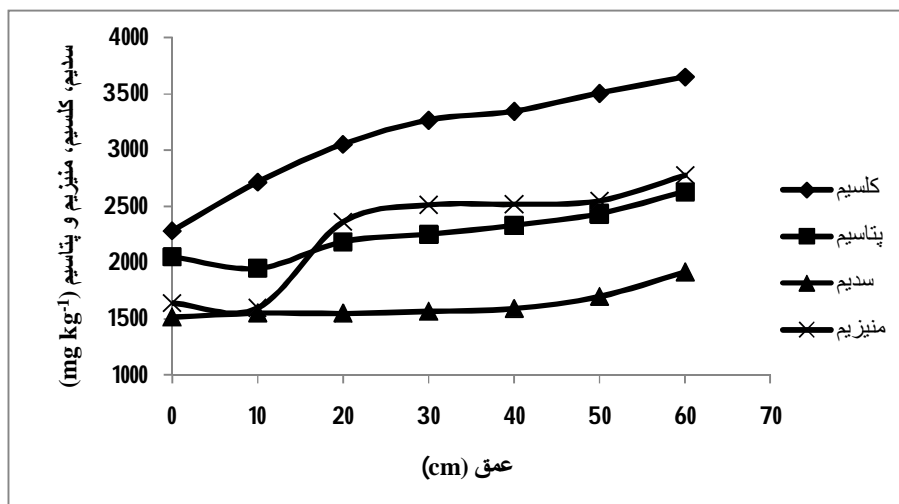
شکل 6- مقایسه میانگین آرسنیک در عمق‌های مختلف ستون‌های خاک در پایان دوره آبشویی/نوارهای خطا (Error bars) براساس اشتباه استاندارد میانگین ترسیم شده است



شکل 7- مقایسه میانگین فسفات در عمق‌های مختلف ستون‌های خاک در پایان دوره آبشویی/نوارهای خطا (Error bars) براساس اشتباه استاندارد میانگین ترسیم شده است



شکل 8- مقایسه مقادیر میانگین کل فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در اعماق مختلف ستون‌های شاهد در پایان دوره آیشویی



شکل 9- مقایسه مقادیر میانگین کل فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در اعماق مختلف ستون‌های کود در پایان دوره آیشویی

بحث و نتیجه‌گیری

به نظر می‌رسد فسفات اضافه شده در 9 هفته اول به سرعت بخش محلول‌تر آرسنیک را شسته و جایگزین آن در سطح کلونیدهای خاک شده است (کاو و همکاران، 2003) و سپس به دلیل کاهش قابل توجه بخش محلول‌تر آرسنیک از هفته 9 تا 21 مقدار آرسنیک شسته شده در ستون‌های کود نسبت به شاهد کاهش یافته است. پس از این مدت به دلیل شرایط رطوبتی ستون‌های خاک و افزوده شدن بیشتر فسفات به آن‌ها مقداری از آرسنیک نامحلول خاک به فرم‌های محلول‌تر بدل شده و در نتیجه در سه هفته آخر آیشویی آرسنیک شسته شده در ستون‌های کود مجدداً افزایش یافته است. بنابراین، علاوه بر کود، اثر زمان نیز در هر تیمار (کود و شاهد) مورد بررسی قرار گرفت (جدول 2) که روابط معنی‌داری را با آیشویی آرسنیک، نترات و فسفات نشان داد ($p < 0/001$). با

با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه در این تحقیق می‌توان آن را در زمره خاک‌های آهکی با بافت نسبتاً سبک طبقه‌بندی نمود (سوری و واتانابه، 2011). همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود مقدار آیشویی آرسنیک در ستون‌های کود تا هفته 9 بیشتر از ستون‌های شاهد است و از هفته 9 تا 21 مقدار آرسنیک آیشویی شده در ستون‌های شاهد بیشتر بوده و مجدداً در سه هفته پایانی آزمایش مقدار آرسنیک آیشویی شده در ستون‌های کود بیشتر از ستون‌های شاهد است. با این حال در کل دوره آیشویی بین ستون‌های شاهد و کود از نظر آرسنیک آیشویی شده اختلاف آماری معنی‌داری وجود نداشت ($p > 0/05$).

های خنثی و آهکی به صورت فسفات‌های کلسیم رسوب می‌کند. بنابراین، با اضافه شدن کود فسفات آمونیوم به خاک، فسفات‌های کلسیم تشکیل می‌شود که با گذشت زمان نیز به فرم‌های نامحلول تبدیل می‌گردد (عظاردی و همکاران، 1388).

مطابق با نتایج تجزیه واریانس (جدول 5) در عمق‌های 0 و 50 سانتی‌متر ($p < 0/05$) و 10 و 60 سانتی-متری ($p < 0/01$) بین ستون‌های شاهد و ستون‌های کود از نظر آرسنیک اختلاف آماری معنی‌داری وجود داشت. از آنجا که خاک اولیه برای همه ستون‌ها مشابه بوده می‌توان نتیجه گرفت که در ستون‌های تیمار شده با کود فسفات آمونیوم آرسنیک از سطح به سمت عمق‌های پایین شسته شده و در اعماق 50 و 60 سانتی‌متری تجمع یافته است (شکل 6). با توجه به نتایج آنالیز خاک مورد مطالعه در این تحقیق به نظر می‌رسد مقادیر فسفات اضافه شده بصورت کود و همچنین مقادیر آبشویی شده فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر تحرک آرسنیک در ستون‌های خاک مورد مطالعه می‌باشند. ضمن فرآیند آبشویی، فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی از سطح ستون‌های خاک به سمت پایین آبشویی می‌شوند که این امر منجر به افزایش سهم آرسنیک در سطح ستون‌های شاهد می‌گردد در حالی که در ستون‌های کود بعلت حضور فسفات بخش زیادی از آرسنیک جذب شده توسط کلونیدهای خاک خصوصاً اکسیدهای آزاد آهن شسته شده و بسمت انتهای ستون نقل مکان می‌کند (شکل 6). حضور فسفات در خاک‌های حاوی مقادیر کم اکسیدهای آزاد آهن، نظیر خاک بکار رفته در این مطالعه، موجب تشدید و جذب آرسنیک از سطح کلونیدهای خاک شده (اسمیت و همکاران، 2002) و تأثیر عمده‌ای بر تحرک آرسنیک و آبشویی آن در ستون‌های کود داشته است. در نتیجه افزودن کود فسفات آمونیوم به خاک باعث افزایش تحرک آرسنیک از سطح ستون به سمت اعماق پایین تر شده است (کرگر و پریا، 1994).

حین کاربرد کود فسفات آمونیوم وجود مکانیسم‌های تثبیت کننده عناصر غذایی از جمله فسفر در خاک‌های آهکی سبب می‌شود که همواره بخش کمی از فسفر کود مصرف شده، در اختیار گیاهان قرار گیرد (صیامی و همکاران، 1391). علاوه بر این نتایج این مطالعه نشان داد که فسفات افزوده شده در سطح خاک باقی می‌ماند و باعث تشدید تحرک آرسنیک به اعماق پایین می‌شود. بنابراین نه تنها فسفات در اختیار گیاه قرار نمی‌گیرد بلکه دسترسی زیستی آرسنیک نیز برای محصولات کشاورزی که ریشه سطحی ندارند بیشتر

استمرار مرطوب نگه داشتن خاک در شرایط رطوبتی ظرفیت مزرعه در طول دوره شش ماهه این مطالعه شرایط برای انجام واکنش‌های خاک و جدا شدن فلزات سنگین از سطح کلونیدهای خاک بیشتر فراهم می‌شود که منجر به شستشوی آرسنیک بیشتری می‌گردد. بعلاوه در ستون‌های تیمار شده با کود با گذشته زمان کود بیشتری به خاک اضافه می‌شود که در نتیجه حضور فسفات به عنوان رقیب آرسنیک بیشتر شده و افزایش آبشویی آرسنیک در این ستون‌ها را به دنبال دارد. علاوه بر این با توجه به کاربرد کود فسفات آمونیوم بین ستون‌های شاهد و کود از نظر نیترات شسته شده نیز اختلاف آماری معنی‌داری مشاهده شد (جدول 2 و شکل 3) که استریل نشدن خاک و وقوع پدیده نیتریفیکاسیون از مهمترین دلایل چنین امری بنظر می‌رسد. ضمناً عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین میزان فسفات موجود در آب خروجی از ستون‌های شاهد و کود (جدول 2 و شکل 4) می‌تواند به دلیل آبشویی بسیار پایین فسفر (یانگ و همکاران، 2003) و تثبیت آن در سطح ستون‌های خاک باشد.

پس از تجزیه نمونه‌های خاک اعماق مختلف ستون‌های شاهد و کود آبشویی فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی از سطح به عمق این ستون‌ها مورد تأیید قرار گرفت (شکل 8 و 9) ضمن آنکه تفاوت آماری معنی‌داری در این خصوص بین ستون‌های کود و شاهد مشاهده نگردید (جدول 3). به نظر می‌رسد بافت نسبتاً سبک خاک آهکی مورد مطالعه آبشویی ترکیبات عمدتاً کربناته فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی در آن را تشدید می‌نماید که با نتایج بدست آمده توسط ویل و کرونتج (2000) و سوری و واتانابه (2011) مطابقت دارد.

همان طور که در شکل 7 مشاهده می‌شود در ستون‌های شاهد بین عمق‌های مختلف از نظر فسفات اختلاف معنی‌داری وجود نداشت. اما در ستون‌های تیمار شده با کود فسفات آمونیوم در اعماق 0، 10 و 20 سانتی-متری فسفات تجمع پیدا کرده و تحرک آن به این اعماق محدود شده است ضمن آنکه بین اعماق 0، 10 و 20 سانتی متری ستون‌های شاهد با کود (جدول شماره 5) از نظر مقدار فسفات اختلاف معنی‌دار وجود داشت ($p < 0/01$). پدیده تثبیت فسفر یکی از مشکلاتی است که در خاک‌های آهکی همواره دیده می‌شود (لومبی و همکاران، 2004). وجود pH بالا و غلظت زیاد یون کلسیم در خاک‌های آهکی باعث می‌شود برخی از عناصر غذایی مانند فسفر تثبیت شده و از دسترس گیاهان خارج شوند (صیامی و همکاران، 1391). در خاک‌های اسیدی فسفر بیشتر به صورت فسفات‌های آهن و آلومینیم و در خاک-

می‌شود. در نتیجه گیاهانی که ریشه عمیق‌تری دارند بیشتر در معرض خطر جذب آرسنیک قرار می‌گیرند. همچنین گذشت زمان باعث حرکت بیشتر آرسنیک به اعماق پایین‌تر شده و ریسک آلودگی آب‌های زیر زمینی را در پی دارد.

فهرست منابع:

1. افیونی، م؛ س، صدر و ن، فتحیان پور. 1388. تغییرات مکانی آرسنیک در اراضی با کاربردهای مختلف در استان اصفهان، مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی (علوم آب و خاک)، شماره 5، ص 65-75.
2. احیائی، م و بهبهانی‌زاده، ع. 1372. شرح روش‌های تجزیه شیمیائی خاک، موسسه تحقیقات خاک و آب، نشریه 893، جلد اول.
3. بینای مطلق، پ. 1389. دستورالعمل و روش‌های اندازه‌گیری عوامل فیزیکوشیمیایی و مواد شیمیایی معدنی سمی در آب آشامیدنی، وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی.
4. جهانگیری، ش؛ ب، سوری و ه، بدخشان. 1390. رابطه خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی برخی خاک‌های آهکی حوزه آبخیز قروه با آرسنیک خاک، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، شماره 4، ص 337-348.
5. عطاردی، ب و م، نادری خوراسگانی. 1388. تعیین عصاره‌گیر 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 50، ص 133-146.
6. صیامی، آ و ح، بشارتی. 1391. روند آزادسازی آهن و روی بر اثر اکسایش زیستی گوگرد، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، جلد 26، شماره 3، ص 255-267.
7. مشایخی، پ و م، تدین نژاد. 1390. ارزیابی چهار روش عصاره‌گیری مختلف فسفر قابل استفاده گیاه در خاک‌های گچی و غیر گچی استان اصفهان، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، شماره 3، ص 207-215.
8. ماجدی، س؛ ب، سوری و ع، شیرزای. 1392. پهنه بندی احتمال حضور آرسنیک در برخی خاک‌های آهکی دشت قروه با استفاده از رگرسیون لجستیک، مجله پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب)، شماره 2، ص 227-238.
9. Chatterjee, D., S. J. Sahu, S. Roy, B. Nath and B. Mandal. 2011. Bioavailability of arsenic in the soil horizon: a laboratory column study. *Environ Earth Sci*, 65, 813–821.
10. Cao, X., Ma, L, Q. and Shiralipour, A. 2003. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata L.* *Environmental Pollution*, 126, 157–167.
11. Creger, T. L and F. J. Peryea. 1994. Phosphate fertilizer enhances arsenic uptake by apricot liners grown in lead-arsenate- enriched soil. *Hort Science*, 29, 88–92.
12. Babaiefar, L., B. Souri, M. Heidari and R. Khoshnavazi. 2012. Evaluation of iron and manganese-coated pumice application for the removal of As(v) from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Research and Engineering*, 9(21), 1-9.
13. Davenport, J. R and F. J. Peryea. 1991. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. *Water, Air and Soil Pollution*, 57, 101-110.
14. Elbassam, N., H. Keppel and C. Tietjen. 1975. Arsenic transfer in soil, cycle in natural waters. *Water research*, 6, 1259-1274.
15. Giacomino, A., M. Malandrino, O. Abollino, M. Velayutham, T. Chinnathangavel and E. Mentasti. 2010. An approach for arsenic in a contaminated soil: speciation, fractionation, extraction and effluent decontamination. *Environmental Pollution* 158: 416–423.

16. Goh, K. H. and T. T. Lim. 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55, 849–859.
17. Hartley, W., R. Edwards and N. W. Lepp. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131, 495-504.
18. ISRIC. 1993. Procedures for soil analysis. Vol. 4. International soil reference and information center.
19. Lombi, E., M. J. McLaughlin, C. Johnston, R. D. Armstrong and R. E. Holloway. 2004. Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertilizer in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. *Plant and Soil*, 269, 25–34.
20. Neera, G and S. Priyanka. 2011. Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Environ Chem Lett*, 9, 303–321.
21. Olsen, S.R., C.V. Cole, F.S. Watanabe, and L.A. Dean. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circular 939, 1-19. Gov. Printing Office Washington D.C.
22. Shafiquzzaman, M. d., M. d. Shafiul Azam, J. Nakajima and Q. Hamidul Bari. 2010. Arsenic leaching characteristics of the sludges from iron based removal process. *Desalination*, 261, 41–45.
23. Smith, E., R. Naidu and A. M. Alston. 2002. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *Journal of Environmental Quality* 31, 557-563.
24. Souri, B. and 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.
25. Tan, B. K. 2006. Leaching column tests on arsenic-soil interactions. IAEG2006 Paper number 26.
26. Wang, M.C., H. Tarn Lin and K. Sessaiah. 2008. Mobility of adsorbed arsenic in two calcareous soils as influenced by water extract of compost. *Chemosphere*, 71, 742-746.
27. Weil, R and W. Kroontje. 2000. Physical condition of a Davidson clay loam after five years of heavy poultry manure application. *Environ Qual*, 8, 389-392.
28. Yanshan, C., D. Xin, W. Liping, H. Willem and R. Van. 2010. Assessment of *in situ* immobilization of lead (Pb) and arsenic (As) in contaminated soils with phosphate and iron: solubility and bioaccessibility. *Water Air Soil Pollut*, 213, 95–104.
29. Ying, X. C., G. W. Zhu., G. M. Tian and H. L. Chen. 2003. Phosphorus and copper leaching from dredged sediment applied on a sandy loam soil: column study. *Chemosphere* 53, 1179–1187.