دراسة تلوث بعض الترب الكلسية بالكاديوم والرصاص وعلاقتها بالتأثير التراكمي لزيت المحركات المستعمل على مفصولات التربة المعدنية

وفاء صاحب عبود الأوسي
كلية الزراعة – جامعة القادسية
قسم علوم التربة والموارد المائية

ايمان عبد المهدي عليوي
كلية الزراعة – جامعة بغداد
قسم علوم التربة والموارد المائية

الخلاصة

تم دراسة واقع التلوث بالكادميوم والرصاص وعلاقتها بخصائص التربة في عشرة مواقع مختلفة سواء زراعية او مدنية وهي:- الديوانية ، الوزيرية، منطقة الشعب، مدينة الصدر، الجادرية ، البلديات ، الكاظمية، ابوغريب، السلمانية، الدورة). على ضوء المعطيات من الدراسة الميدانية فقد تم اجراء تجربة عاملية وفق التصميم تام التعشية CRD بثلاث مكررات وعاملين الاول مستويات زيت المحركات المستعمل 0%، 5%، % 10, %20 والثاني نسجة التربة :- طينية ومزيجة. حضنت الترب لمدة اربعة اشهر مع الحفاظ على الرطوبة بمقدار نصف السعة الحقلية. تم اجراء الاستخلاص المتعاقب للكادميوم والرصاص المتبادلين والمرتبط بالكاربونات واكاسيد الحديد والمنغنيز والمادة العضوية والمتبقي في الشبكة البلورية بالاضافة الى تقدير المادة العضوية والسعة التبادلية للايونات الموجبة والتركيز الكلي لكل من الكادميوم والرصاص.

بينت النتائج ان تركيز الكادميوم الكلي في عينات ترب الدراسة تراوح ما بين 10.6 الى 56.9 ملغم كغم$^{-1}$ وتعتبر هذه المستويات عالية جدا مقارنة مع الوجود الطبيعي للكادميوم. اما الرصاص فقد تراوح تركيزه الكلي في عينات تربة الدراسة ما بين 12.8 الى 136.0 ملغم.كغم$^{-1}$، وهذه قيم عالية بالمقارنة مع الوجود الطبيعي للرصاص وهي تفوق الحدود الدنيا المسموح بها . كما توصلت الدراسة إلى أن معظم صور الكادميوم والرصاص ارتبطت مع مفصولات التربة وفق التسلسل الاتي:- المادة العضوية > أكاسيد الحديد والمنغنيز > الكاربونات والمتبادل >الشبكة البلورية (المتبقي).

-(البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الاول)

Study the Pollution of some Calcareous Soils with Cadmium and Lead and Its Relationship with the Accumulative Effect of Used Engines Oils on Mineralogical Soil Separates*

Wafaa Sahib Abbood Alawsy
College of Agriculture-University of Qadisia

Eman Abdul Mahdi Oleiwi
College of Agriculture-University of Baghdad

Abstract

Pollution with cadmium, lead and its relationship with soil characteristics of ten different locations, whether agricultural or civilian, namely: - Diwaniyah, Waziriya, Shaab district, Sadr City, Jadiriyah, Al-Bladlyat, Kadhimiya, Abu Ghraib, Salmaniya, Al-Dorah). In the light of data from the field study it has been conducted a factorial experiment in accordance with complete randomized design (CRD) with three replications and two factors levels of used engines oils:- 0% 0.5% 0.20% 0.10% and soil texture : - clay and loam. Soils were incubated for four months while maintaining the moisture at half field capacity. Sequential extraction was conducted for exchangeable cadmium and lead and associated with carbonate, iron and manganese oxides, organic matter and the remaining in the crystal lattice in addition to the estimate of organic matter and cation exchange capacity and total concentration of each of cadmium and lead.

The results showed that the total concentration of cadmium in soils of the study ranged from 10.6 to 56.9 mg kg $^{-1}$ .These levels are considered very high compared with the natural presence of cadmium. The total concentration of lead in soil samples study ranged between 12.8 to 136.0 mg kg $^{-1}$, these high values compared to the natural presence of lead is higher than the minimum allowable limits. The study also found that most of the cadmium and lead forms were associated with soil separates in the following sequence: - organic matter> iron and manganese oxides > carbonat and exchangable> crystal lattice (the remaining).

*Part of MSc. thesis of the 1th Author

المقدمة

يعرف تلوث التربة بانه التغير في خصائص التربة الطبيعية والكيميائية والبايولوجية عن طريق اضافة او انتزاع مواد منها والتي تؤثر في حياة الانسان والحيوان والنبات بصورة مباشرة او غير مباشرة (Molina, 1997). وقد أشار العديد من الباحثين إلى أهمية التعرف على مدى تلوث الترب بالعناصر الثقيلة والتي تصل إلى التربة من عدة مصادر وتتراكم بسطح التربة وبمنطقة الجذور عام

بعد عام وقد يصل تركيزها بالتربة الى معدلات سامة وتسبب تهديدا مزمنا للانتاج النباتي والحيواني وعلى صحة الانسان. يعد عنصرا الرصاص والكادميوم من العناصر القابلة للامتصاص من قبل النبات ومن ثم دخولهما السلسلة الغذائية والتسبب اضرار بالغة للبيئة ولصحة الانسان. لقد بادرت العديد من الوكالات العالمية والمؤسسات البحثية بوضع حدود قياسية للعناصر والمركبات العضوية والمعدنية في التربة والماء والنبات وغيرها. وهذه المحددات هي نتائج ابحاث وتجارب اجراها العديد من الباحثين اذ ركزت معظم الدراسات على المحتوى الكلي للرصاص والكاميوم لتقييم تلوث الترب بهذين العنصريين الخطريين . يتراوح التركيز الحرج للكادميوم والرصاص وفق المحددات المعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) مابين 1–3 و 50–300 ملغم كغم $^{-1}$ تربة، على التوالي وذلك في درجة تفاعل 6 –7. وقد وجد Yobouet (2010) بان الرصاص غالبا ما يرتبط مع المادة العضوية وهيدروكسيدات المعادن وبنسبة 26.43 %. أن وجود الكادميوم في التربة يكون في صور متعددة أهمها ما يلي : 1– ذائب في محلول التربة 2– متبادل أو ممتز على سطوح مكونات التربة غير العضوية 3– مرتبط مع المادة العضوية غير الذائبة 4– مترسب في هيئة رواسب نقية أو خليطة 5– يدخل في تركيب المعادن الأولية و/ أو المعادن الثانوية (Shuman,1991). ذكر Friday (2012) ان الفحوصات الاولية كشفت عن وجود 16 أيون معدني في زيوت التشحيم حيث شكل الرصاص نسبة 20.64 % والكادميوم 0.03 % في الزيت المستعمل في حين تم الحصول على 0.25 % و 0.30 % من الرصاص والكادميوم، على التوالي في النفط الخام. ان هذه القيم تعد مشكلة خطيرة على البيئة كماانه هناك امكانية في تراكم ايونات هذه المعادن الثقيلة مسببة ضررا على صحة الانسان والبيئة . كما وجد Warmate et al. (2011) في نايجيريا بان 80% من زيوت المحركات المستعملة تتسرب للبيئة مسببة تلوث بالعناصر الثقيلة مما يستوجب وضع ضوابط مشددة لمنع تسرب هذه الزيوت الى البيئة حفاظًا على نوعية التربة soil quality ومن ثم الحفاظ على نوعية المياه وايجاد بدائل للتخلص من الملوثات المختلفة وبالاخص زيوت المحركات المستعملة التي تتسبب في الاضرار بالانتاج الزراعي اذ وجد Okonokhua et al.(2007) ان زيادة تركيز زيوت المحركات في التربة ادت الى زيادة في تراكيز العناصر الثقيلة وانخفاض معنوي في حاصل الذرة الصفراء. زيت المحرك المستعمل يمكن ان يغير المجتمعات الميكروبية، لذلك تحدث آثار سلبية في الدورات البيولوجية في التربة والتي قد تحول دون تطور النباتات (Duhalt,1988) . كما يعتبر زيت المحركات المستعمل من ملوثات المياه الصالحة للشرب،اذ ان جالون واحد من زيت المحرك المستعملة يمكن أن تلوث مليون غالون

من مياه الشرب وفقا لوكالة حماية البيئة (EPA) كمية صغيرة من زيت المحرك (50 إلى 100 جزء في المليون) يمكن ان تلوث عملية معالجة المياه عندما يصل إلى محطات المعالجة (Deton,2007). واوضح Akcay et al.(2003) ان ايون الرصاص يرتبط بنسبة تزيد عن 52% من التركيز الكلي مع المفصولات الاولى الثلاث (المتبادل والكاربونات والاكاسيد). مبينا ان هذه القيم تنذر بوجود مخاطر تلوث بالرصاص في رواسب نهر Gediz في تركيا. كمااشار Singh et al.(2005) ان نسبة عالية من Cd و Pb و Ni ترتبط مع الكاربونات مقارنة مع Cu و Mn و Zn و Fe لوجود جذب خاص للمجموعة الاولى, خاصة عند ارتفاع قيم درجة التفاعل كما بين ان اغلب العناصر ارتبطت مع الجزء المتبادل والكربونات, مشيرا الى وجود مخاطر تلوث للعناصر في رواسب نهر Gomet في الهند.

يهدف البحث الى دراسة مديات التلوث بالكادميوم والرصاص في بعض الترب العراقية ذات الخصائص الكيميائية والفيزيائية المختلفة ومن مواقع مختلفة بالاضافة الى معرفة تأثير احد الملوثات البيئية الا وهو زيوت المحركات المستعملة على ربط الكادميوم والرصاص بمفصولات التربة المعدنية والعضوية كمعادن الكاربونات واكاسيد الحديد والمنغنيز والمادة العضوية والجزء المتبقي المرتبط بالشبكة البلورية للتربة.

المواد وطرائق العمل

جمعت عينات الترب من عشرة مواقع مختلفة مدنية و زراعية وهي موضحة في (شكل 1)

قدرت بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لترب الدراسة وفقاً الى الطرق المتبعة في Black (1965) و (Page et al. (1982 . المحتوى الكلي للكادميوم والرصاص في الترب تم تقديره وفقا لطريقة AFNOR(1996) لتحديد مديات التلوث في الترب.

وقد تم اختيار تربتين مختلفتي في خصائصها من بين الترب المدروسة لمعرفة علاقة التلوث بزيوت المحركات المستعملة في ارتباط الكادميوم والرصاص بمفصولات التربة المعدنية والعضوية

باجراء تجربة عاملية على وفق التصميم تام التعشية CRD بثلاثة مكررات وعاملين, الاول مستويات زيت المحركات المستعمل 0% ، 5% ، 10% , 20% والثاني نسجة التربة :- طينية ومزيجة. وأخذت 200 غم من التربة المنخولة بمنخل قطر فتحاته 2 ملم ويضاف اليها المستويات الآتية من زيت المحركات المستعمل : 0% , 5% , 10% , 20% وبشكل مادة مستحلبة, ترطب بمقدار نصف السعة الحقلية ويحافظ على مستوى الرطوبة بحساب مقدار الفقد في الوزن اسبوعيا

ويبين جدول (2) بعض مواصفات زيت المحركات المستعمل. حضنت الترب لمدة اربعة اشهر ويجرى بعدها الاستخلاص المتعاقب للكادميوم والرصاص المتبادلين والمرتبط بالكاربونات واكاسيد الحديد والمنغنيز والمادة العضوية والمتبقي في الشبكة البلورية باتباع طريقة Kashem et al. (2007)وذلك بأخذ 1 غم تربة مجففة (< 2 ملم) في أنبوبة بولي اثيلين اثلين سعة (50 مللتر) وتتضمن اربع مراحل وهو ما يأتي :-

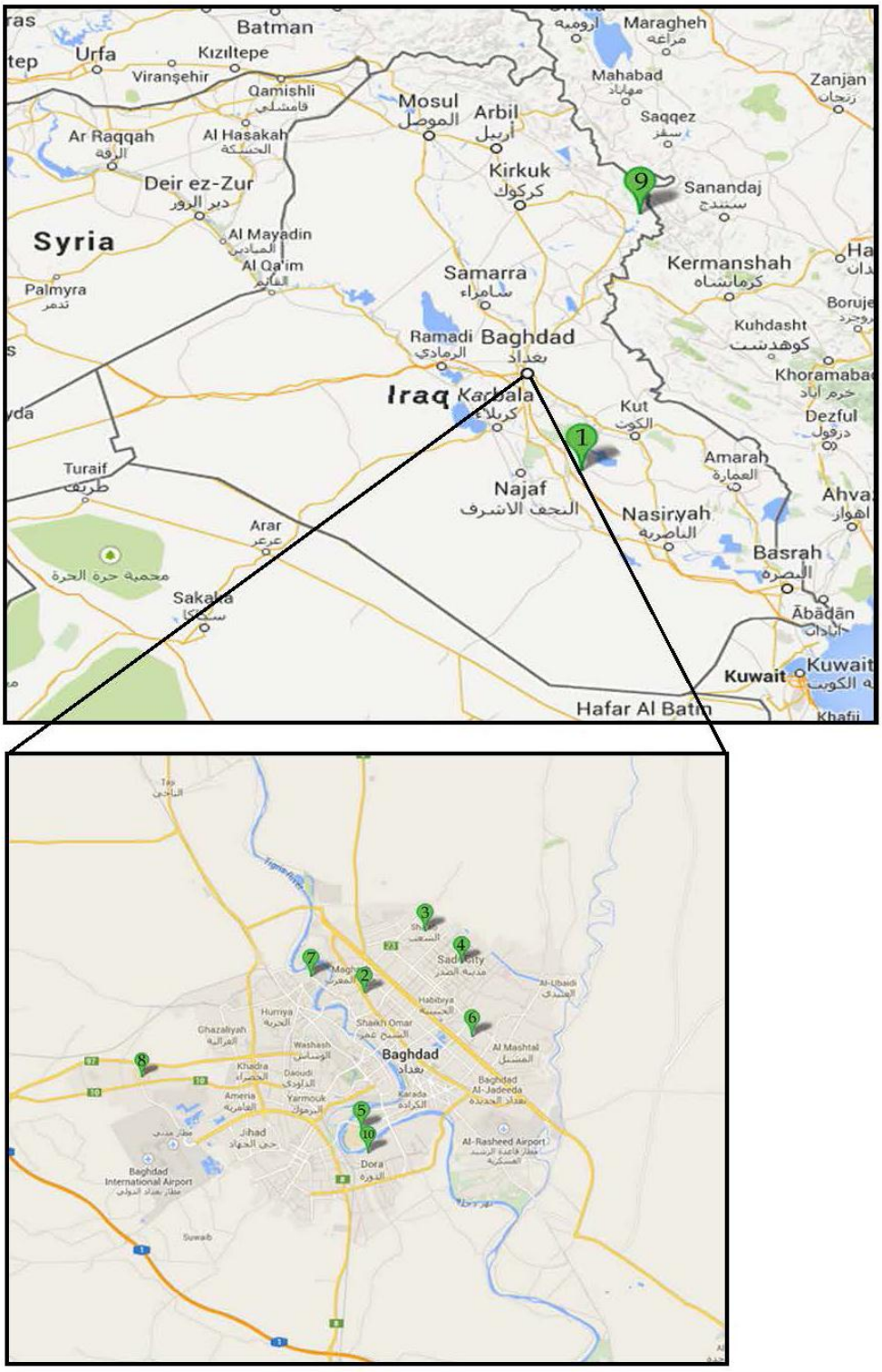
1- **استخلاص الكادميوم والرصاص المتبادلين والمرتبطين بالكاربونات :**

يستخلص باستعمال (40) مللتر من محلول (0.11 مولاري) CH_3COOH ثم رج الخليط لمدة 16ساعة .

2- **استخلاص الكادميوم والرصاص المرتبطين باكاسيد الحديد والمنغنيز** : وذلك بإضافة (40) مللتر من محلول $NH_2OH.HCL$ ذي درجة تفاعل (2) ثم رج الخليط لمدة 16ساعة .

3- **استخلاص الكادميوم والرصاص المرتبطين بالمادة العضوية** :وذلك باضافة (10) مللتر من محلول (8.8 مولاري) من H_2O_2 الى الجزء المتبقي من المرحلة (2) ثم بعد ساعة واحدة يسخن لدرجة حرارة 90 م° لمدة ساعة واحدة ثم تضاف مرة اخرى (10) مللتر من محلول (8.8 مولاري) من H_2O_2 وتسخن الى 90 م° مدة ساعة . يبرد الخليط ثم يضاف 50 مللتر من 1M خلات الامونيوم ويرج لمدة 16 ساعة في درجة حرارة الغرفة. وهذه المرحلة تستخلص الكادميوم والرصاص المترسبان ، كهيدروكسيدات او الممدصان على الاكاسيد او الهيدروكسيدات غير المتبلورة .

4- **استخلاص الكادميوم والرصاص المتبقيين** : وتستخرج بالطرح للأجزاء الثلاث المستخلصة من التركيز الكلي .



شكل 1 . خارطة توضح مواقع اخذ عينات ترب الدراسة

جدول 1 . التوزيع الحجمي لمفصولات التربة لعينات الترب المأخوذة من مواقع الدراسة.

رقم واسم الموقع	مفصولات التربة (غم كغم$^{-1}$)			نسجة التربة	الملاحظات
	الرمل	الغرين	الطين		
1- الديوانية	504	260	236	مزيجة طينية رملية	ارض بور تبعد حوالي80 م عن معمل النسيج
2- الوزيرية	597	160	243	مزيجة طينية رملية	ارض انشاءات مدنية تبعد 75م عن معمل البطاريات
3- منطقة الشعب	60	410	530	طينية غرينية	ارض انشاءات مدنية قرب الحي الصناعي ومستشفى الزهراء الاهلي
4- مدينة الصدر	75	465	460	طينية غرينية	الاورفلي / يبعد حوالي 100م عن معمل تعبئة الغاز
5- الجادرية	780	94	126	رملية مزيجية	موقع كري الانهر جنوب بغداد قرب جسر الطابقين
6- البلديات	670	218	112	مزيجة رملية	متنزه مقابل مركز الشهيدين الصدرين مجاور محطة كهرباء الفارابي الأنتاجية
7- الكاظمية	40.0	515.0	445.0	طينية غرينية	ارض انشاءات مدنية تبعد حوالي 120م عن معمل القطن
8- ابو غريب	249	409	342	مزيجة طينية	حقل كلية الزراعة في ابو غريب
9- السليمانية	179	246	575	طينية	ارض زراعية تبعد عن منطقة سيد صادق 5كم
10- الدورة	387	355	258	مزيجة	ارض انشاءات مدنية قرب جسر بغداد الجديدة- الدورة

جدول 2 . بعض مواصفات زيت المحركات المستعمل* .

الصفات	القيم
اللزوجة عنده 40 م°(كغم.م$^{-1}$.ثا$^{-1}$)	101.65
اللزوجة عنده 100 م°(كغم.م$^{-1}$.ثا$^{-1}$)	13.24
معامل اللزوجة	128
الكثافة النوعية عنده 15.6 م°(ميكاغرام.م$^{-3}$)	0.8884
ppm Pb	50.645
ppm Cd	1.72

*حللت في قسم البحوث و السيطرة النوعية_ شركة مصافي الوسط/ الشركة العامة 2014/4/15 .

النتائج والمناقشة

علاقة خصائص التربة بمحتوى الكادميوم والرصاص الكلي

يبين الجدول 3 الخصائص الكيميائية للتربة ,اذ لوحظ بان جميع الترب هي عبارة عن ترب كلسية وتكون ذات اس هيدروجيني pH مابين 6.70 – 7.66 والايصالية الكهربائية تراوحت مابين **0.62- 99.73 ديسيسمنز م**$^{-1}$ وبلغت قيمة السعة التبادلية الكاتيونية CEC من 10.12– 31.83 سنتي مول شحنة.كغم$^{-1}$ وقيمة الكاربون العضوي (OC) من 0.67 الى 54.50غم.كغم$^{-1}$, وتتجلى اهمية هذه الخصائص من خلال ارتباطها بامتزاز العناصر الثقيلة , لذا يمكن القول بأن تداخلات هذه العوامل ربما تزيد أو تقلل من حركة الأيونات بين السطوح الغروية ومحلول التربة (McLean and Bledsoe,1992). كما تراوح تركيز الكادميوم الكلي في عينات ترب الدراسة بين 6 .10 الى 56.9 ملغم كغم$^{-1}$ (جدول 3) تعتبر هذه المستويات عالية جدا مقارنة مع الوجود الطبيعي للكادميوم الذي لا يزيد في الصخور الرسوبية والبركانية عن 0.35 ملغم.كغم$^{-1}$ (Faure,1998)، وعند مقارنة نتائج الدراسة الحالة مع الحدود الحرجة المبينة في جدول (3) نجد

ان جميع مواقع الدراسة قد تجاوزت الحد الحرج والترب ملوثة وقد عُزيت هذه الزيادة الى وجود المصانع ومحطات

جدول 3 . بعض الخصائص الكيميائية و المحتوى الكلي للكادميوم والرصاص لترب الدراسة

رقم واسم الموقع	PH	الايصالية الكهربائيه ديسي سيميز م$^{-1}$	كربونات الكالسيوم غم كغم$^{-1}$	السعة التبادلية للايونات الموجبه سنتي مول كغم$^{-1}$	المادة العضوية غم كغم$^{-1}$	Cd الكلي ملغم كغم$^{-1}$	pb الكلي ملغم كغم$^{-1}$
1-الديوانية	7.50	66.10	91.30	15.55	6.89	17.10	12.80
2- الوزيرية	7.16	31.96	181.16	31.83	54.50	35.00	68.30
3- منطقة الشعب	7.11	80.30	114.49	19.80	13.79	41.30	83.50
4- مدينة الصدر	7.63	28.36	187.68	23.73	42.36	48.60	106.00
5- الجادرية	6.70	0.62	210.00	10.12	6.00	25.10	13.30
6- البلديات	6.95	44.76	157.97	11.05	10.35	56.90	141.10
7-الكاظمية	7.45	20.07	115.94	19.20	12.42	27.80	60.60
8-ابو غريب	7.45	4.13	213.00	20.36	13.60	14.60	29.40
9-السليمانية	7.66	1.16	217.39	21.73	15.86	10.60	18.30
10-الدورة	7.58	1.33	334.00	18.21	0.67	52.20	136.00

توليد الطاقة الكهربائية ومصفى النفط وغيرها من المنشاة الصناعية , اما في حالة اعتماد الحدود الحرجة والمعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) المبينة في جدول (4) نجد ايضا ان جميع مواقع الدراسة فوق الحدود المسموح بها. اذ سجلت اعلى قيمة في موقع (6 /البلديات , قرب محطة توليد الطاقة الكهربائية و 10/ الدورة) وهي مواقع قريبة من مصادر التلوث وهذه النتائج جائت موافقة مع مع Yim–Youl و Yim (1998) اذ وجد ان الكادميوم والرصاص تزداد كمياتهما في تربة البساتين الموجودة بالقرب من المصانع. وهذا يؤكد دور محطات توليد الطاقة الكهربائية

وغيرها من المنشأة الصناعية في تلوث الترب بالكادميوم عن طريق انتقالها بواسطة الهواء الجوي وسقوطها على التربة والنبات.كما يمكن ترتيب المواقع حسب تركيز الكادميوم فيها كما يلي :

الدورة > البلديات > مدينة الصدر > منطقة الشعب > الوزيرية > الكاظمية > الجادرية> الديوانية> ابوغريب > السليمانية

وهذا الترتيب يبين إن هنالك تباين في محتوى الترب من الكادميوم الكلي اذ ان التراكيز العالية قد تواجدت في المناطق القريبة من مصادر التلوث مما يؤكد إن الجزء الأعظم من الكادميوم الموجود في التربة يكون مصدره الرئيس النشاطات البشرية المختلفة, خاصة عمليات حرق الوقود والزيوت ورماد الفضلات المنزلية الذي يعد مصدرا أساساً للكادميوم المحمول هوائياً, ومن هنا تتضح حجم المشكلة الكبير بزراعة الاراضي القريبة من تلك المناطق المعرضة لمصادر التلوث خوفا من انتقال عنصر الكادميوم عبر السلسلة الغذائية الى الانسان والحيوان.

وتراوح تركيز الرصاص الكلي في عينات تربة الدراسة بين 12.8 الى 136.0 ملغم.كغم$^{-1}$. وهذه قيم عالية بالمقارنة مع الوجود الطبيعي للرصاص وهي تفوق الحدود الدنيا المسموح بها حيث اشار Baize (1997) ان معدل محتوى القشرة الارضية من الرصاص هو حوالي 13- 16ملغم كغم$^{-1}$ وفي الصخور 30 ملغم .كغم$^{-1}$ ويعود سبب هذه الزيادة في محتوى الترب من الرصاص الكلي الى اقترابها من مصدر التلوث وتساقط المواد الملوثة المحمولة من الغازات المنبعثة من مداخن المعامل والمحتوية على عنصر الرصاص (الحمداني,1987 ؛ و Warmate واخرون 2011) اذ كان اعلى تركيز في موقع 10, 6, 4 حيث بلغ 136.0, 141.10, 106.0 ملغم .كغم$^{-1}$ على التوالي كما يمكن ترتيب المواقع حسب تركيز الرصاص فيها كما يلي:

الدورة- بغداد > البلديات- بغداد > مدينة الصدر- بغداد > منطقة الشعب- بغداد > الوزيرية- بغداد > الكاظمية- بغداد> ابوغريب- بغداد> السليمانية > الجادرية- بغداد > الديوانية

ان مناطق الدراسة وبشكل عام تتعرض الى الملوثات سواء مما تطرحه المنشآت الصناعية من معامل او محطات الكهرباء ومن عوادم السيارات والانبعاثات الهوائية من الرصاص الناتج من احتراق البنزين الذي يحتوي على مادة رابع اثيل الرصاص (tetraethyl lead) والذي يتراكم في الترب المدنية المتاخمة للطرق السريعة(USEPA, 1996) مما يوجب الحذر من الزراعة في تلك المناطق القريبة من مصادر التلوث خوفا من انتقال الملوثات عبر السلسلة الغذائية وتعرض الانسان الى مخاطر صحية.

تأثير مستوى زيوت المحركات المستعمل على ارتباط الكادميوم والرصاص بمفصولات التربة

يتضح من جدول4 أن إضافة زيت محركات الديزل المستعمل بمستويات مختلفة الى التربة، أدت الى زيادة معنوية في تركيز الكادميوم الكلي في التربة بزيادة مستوى الإضافة، إذ حققت المعاملة 20% من اضافة زيت المحركات المستعمل زيادة معنوية بمعدل37.395 ملغم .كغم$^{-1}$ ، في حين كان معدل تركيز الكادميوم في التربة في معاملة المقارنة مساوية الى31.400 ملغم كغم$^{-1}$ اي بنسبة ازدياد مقدارها 16.03% أن هذه الزيادة تعزى الى محتوى زيت المحركات المستعمل من الكادميوم الكلي. اظهرت النتائج بان ترب الدراسة تقع فوق الحد الحرج وهي تعد ترب ملوثة بالكادميوم .وهذه النتائج تتوافق مع ما وجده Jarup (2003) و Ebong et al. (2008) اذ لوحظ زيادة مستوى الكادميوم في ترب مجمع النفايات وعزى ذلك لوجود زيت المحركات المستعمل في تلك المواقع.

جدول 4 . تاثير مستوى زيت المحركات المستعمل على تركيز الكادميوم الكلي (ملغم. كغم$^{-1}$).

الموقع	النسجة	نسبة الزيت %				المعدل
		%0	%5	%10	%20	
السليمانية	طينية	10.600	13.000	15.600	17.790	14.247
الدورة	مزيجة	52.200	53.000	55.000	57.000	54.300
المعدل		31.400	33.000	35.300	37.395	34.273
LSD 0.05	النسجة					0.0352
	نسبة الزيت					0.0498
	النسجة * نسبة الزيت					0.0705

اما الرصاص فقد بين جدول 5 أن إضافة زيت محركات الديزل المستعمل بمستويات مختلفة الى التربة، أدت الى زيادة معنوية في تركيز الرصاص الكلي في التربة بزيادة مستوى الإضافة، إذ حققت المعاملة 20% من اضافة زيت المحركات المستعمل 95.500 ملغم كغم$^{-1}$ في التركيز الكلي من الرصاص في التربة، في حين كان تركيز الرصاص في التربة في معاملة المقارنة مساوية الى 77.150ملغم كغم$^{-1}$ اي بنسبة ازدياد مقدارها 19.21% أن هذه الزيادة تعزى الى ان كمية الرصاص الموجود في الزيت المستعمل في الدراسة كان عالي جدا 50.645 ملغم. كغم$^{-1}$.

اظهرت نتائج التحليل الاحصائي عن وجود تداخل معنوي بين عوامل الدراسة اذ سجلت اعلى زيادة للنسجة الطينية عند مستوى اضافة زيت المحركات المستعمل 20 % وكانت 31.00 ملغم.كغم$^{-1}$ وبنسبة ازدياد مقدارها 40.96 % مقارنة مع النسجة المزيجة اذ كانت قيمتها 160ملغم كغم$^{-1}$ عند مستوى 20% وبنسبة ازدياد مقدارها 15 % عن معاملة المقارنة وقد يعزى ذلك لوفرة دقائق الطين, اذ ان للطين والغرين جذبا خاصا للرصاص نتيجة لطبيعة نصف قطره المقارب لنصف قطر ايون البوتاسيوم الذي يرتبط مع المعادن الطينية (2001) Kabata –Pendias& Pendias.

جدول 5 . تاثير مستوى زيت المحركات المستعمل على تركيز الرصاص الكلي (ملغم .كغم$^{-1}$)

الموقع	النسجة	نسبة الزيت %				المعدل
		%0	%5	%10	%20	
السليمانية	طينية	18.300	22.000	24.00	31.000	23.825
الدورة	مزيجة	136.000	140.000	146.500	160.000	114.000
المعدل		77.150	81.000	85.250	95.500	68.912
LSD 0.05	النسجة					0.0734
	نسبة الزيت					0.1038
	النسجة * نسبة الزيت					0.1467

وتعد قيم الاخيرة فوق الحد الحرج وهذه النتائج لاتتفق مع Brown et al. (1985) و Raymond et al. (1976) حيث لاحظوا عدم وجود تأثير معنوي لاضافة زيوت السيارات المستعمل في تركيز الرصاص الكلي في الترب المعاملة, ولكنها تتفق مع القره غولي (2012) اذ وجد أن تركيز الرصاص الكلي في التربة المعاملة بمستويات مختلفة من زيت محركات الديزل المستعمل قد أزداد معنوياً بزيادة مستوى الإضافة من زيت محركات الديزل المستعمل, كما لاحظ كل من الباحثين Benka-Cooker و Elkundayo (1995) وجود معنوي لعنصر الرصاص في تربة دلتا النيجر الملوثة بالنفط الخام.

الجدول 6 يوضح النسب المئوية للرصاص والكادميوم المرتبط بمفصولات التربة من الكادميوم والرصاص الكلي. تراوحت القيم ما بين58.62% و 0.61 % للنسب المئوية للكادميوم المرتبط مع المادة العضوية والمتبقي ،على التوالي في التربة الطينية. وهذا الارتفاع في الكادميوم المرتبط بالمادة العضوية قد يعود الى وفرة دقائق الطين مما يؤكد دور الغرويات المعدنية والعضوية في كمية الكادميوم المرتبط بالمادة العضوية, يتلائم عادة مع وجود المادة العضوية وبنسبة عالية نتيجة للتلوث بزيوت المحركات المستعمل مع وجود غرويات التربة المعدنية من الطين والغرين لتكوين معقدات من نوع Organo – Mineral complexes ولهذا كانت العلاقة معنوية.في حين انخفضت نسبة الكادميوم المتبقي في الشبكة البلورية اذ من المعروف ان تحرك العناصر الى الجزء المتبقي بعمليات الامدصاص غير العكسي عبر بعض الاليات, مثل الانتشار البطيء للعناصر النزرة في البناء البلوري او احلال العناصر الكبرى محل الايونات الموجبة في وحدة الاوكتاهيدرا للطين تؤدي الى تحول الترب من ملوثة الى قليلة التلوث والى غير ملوثة نتيجة تحول هذه الصور الى غير جاهزة للاحياء (Williamson et al.,1995).

اما الرصاص فقد بينت نتائج جدول 6 بان النسب تراوحت مابين 48.90 % و2.68% للكادميوم المرتبط مع المادة العضوية والمتبقي ،على التوالي. بينما ترب الدراسة الحالية كانت ذات محتوى عالي من المادة العضوية نتيجة لمعاملتها بمستويات مختلفة من زيوت لمحركات المستعمل والذي ادى الى زيادة نسبة المادة العضوية اذ سجلت اعلى نسبة عند مستوى 20 % من زيوت المحركات وبمعدل 8.952 %، ولكنها مقاربة لنتائج Elsokkary et al. (1995) حيث وجد ان نسبة الرصاص المرتبط بالمادة العضوية في الترب الرسوبية المتوسطة التلوث Alluvial و Lacustrine هو ضمن المدى 2.2 الى 40.0 و 10.0 الى 30.0 ملغم كغم$^{-1}$ وبنسبة مئوية قدرها 25.2 و 32.5 % من الرصاص الكلي , ووجد Yobouet et al. (2010) بان الرصاص يرتبط غالبا مع المادة العضوية وهيدروكسيدات المعادن بنسب 26.43 % من الرصاص الكلي .

جدول 6. النسب المئوية للرصاص والكاديوم المرتبط بمفصولات التربة من الكاديوم والرصاص الكلي (%)

النسجة	تركيز الزيت %	المتبادل والمرتبط بالكاربونات		المرتبط باكاسيد الحديد والمنغنيز		المرتبط بالمادة العضوية		المتبقي	
		Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
طينية	0	21.69	22.29	28.86	25.51	43.67	48.90	5.75	3.27
	5	20	25.09	25.76	26.09	52.38	46.13	1.84	2.68
	10	17.30	23.29	23.20	26.00	58.20	46.20	1.28	4.50
	20	16.97	27.00	23.77	27.70	58.62	41.5	0.61	3.77
مزيجة	0	18.37	25.16	21.87	25.94	35.05	33.11	24.69	15.77
	5	23.24	25.57	31.5	26.26	36.60	33.78	9.13	14.37
	10	25.32	26.58	30.52	26.98	39.23	33.47	4.90	12.95
	20	26.98	27.63	30.28	28.14	39.98	33.71	2.75	10.5
المعدل		22.49	26.07	27.86	26.82	40.82	35.17	8.43	11.90

وتشابهت نتائج الدراسة الحالية مع نتائج حسن (2007) التي توصلت الى ان نسبة الرصاص المرتبط مع المتبقي كان ضمن المدى 3.40 الى 18.05 % وبمعدل 8.88 % من التركيز الكلي للرصاص عند امتزاز عنصر على احد المفصولات الجيوكيميائية فانه ينتشر الى بقية المفصولات الى ان يصل مرحلة

الاستقرار ويترسب, وهذا يعتمد على سرعة الحركة نحوها, اذا كانت الحركة سريعة (حركة العنصر باتجاه المفصولات) فان توزيع العنصر على المفصولات الجيوكيميائية سوف يعمد على تركيز او نسب هذه المفصولات و لايعتمد على تركيزه في الوسط, اما اذا كانت حركة العنصر باتجاه المفصولات بطيئة فهنا سوف يعتمد توزيع العنصر او انتشاره على المفصولات على تركيز هذا العنصر في الوسط (Oakley et al., 1980) نظرا لحركة الرصاص البطيئة اذ ان اغلب المتراكم من الرصاص كان في المفصولات الاولى لذا يمكن ان يكون التوزيع بين الاوجه الجيوكيميائية اعتمد على تركيز العنصر.

وبناءا على هذه النتائج يمكن ترتيب صور الكادميوم والرصاص المرتبطين مع مفصولات التربة العضوية والمعدنية كالآتي : المادة العضوية > الاكاسيد > المتبادل ومعادن الكاربونات > المتبقي

نستنتج من الدراسة الحالية بان تراكيز ونسب عنصري الرصاص والكادميوم اعلى من معدلات وجودها في القشرة الارضية ووجد ان تركيز الكادميوم في جميع مواقع الدراسة قد تجاوزت الحد الحرج . اثر اضافة مستويات مختلفة من زيوت المحركات المستعمل على بعض صفات التربة الفيزيوكيمائية وان اعلى مستوى من الاضافة ادى الى زيادة المادة العضوية وبالتالي زيادة التركيز الكلي للكادميوم والرصاص مما يؤكد دور زيوت المحركات المستعمل في تلوث التربة بهذين العنصرين السامين .

المصادر

القره غولي، مازن فاضل خضير. 2012. أستخدام تقنية الـ phytoremediation في ازالة الملوثات النفطية وتأثيره في بعض صفات التربة الكيميائية ونمو النبات . رسالة ماجستير , كلية الزراعة – جامعة بغداد , العراق .

حسن , وصال فخري . 2007. دراسة جيوكيميائية وهيدروكيميائية لرواسب مجرى شط العرب والمياه الملامسة لها. اطروحة دكتوراه . كلية الزراعة – جامعة البصرة . العراق .

الحمداني, رائدة اسماعيل عبد الله.1987. التلوث الصناعي للعناصر الصغرى والثقيلة على التربة والنبات . رسالة ماجستير , كلية الزراعة والغابات – جامعة الموصل . العراق .

منظمة الصحة العالمية .2003 .تقرير استعمال مياه الفضلات في الزراعة – دليل ارشادي للمخططين .المكتب الاقليمي للشرق الاوسط .المركز الاقليمي لانشطة صحة البيئة .عمان .الاردن.

AFNOR,1996. Soil quality-soil, sediments-setting total solution by acid attack. NF X31-147.Paris.

Akcay, H.; A. Oguz; C. Karapire. 2003. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gedizriver sediments. Water Research. 37: 813 – 822.

Baize, D.,1997. Total concentration of trace metals in sols (France). References and interpretation strategies Le Courrier de Environment de IINRA(39) 39-54.

Benka-Cooker, M. O. and J. A. Ekundayo, 1995. Effects of oil spill on soil physiochemical properties of a spill sitein Niger dlta Niger. Environ . Monitoring Assessment, 36:93-109.

Black, C.A. 1965. Method of soils analysis. Part I. Am. Soc. of Agron Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, fifth printing physical and mineralogical properties.

Brown , K.W. Deuel , L.E , Jr. Thomas , J.C.1985. Distribution of inorganic coustituents in soil following lead treatment of refinery wastes water ,Air and soil pollution, 25(3) :285-300.

Duhalt.R .V. (1988). Environmental Impact of used motor oil.The science of the Total Environment, Vol. (79).p.1–23.

Ebong, G. A., Akpan , M.M. and Mkpene , V. N. 2008. Heavy metal content of municipal and rural dumpsite soils rate of accumulation by Carica papaya and Talinum triangulare in Uyo Nigeria . E-Journal of Chemistry ,5(2):281-290.

Elsokkary. I. H ., M. A. Amen and E. A. Shalaby, 1995. Assesment of inorganic Lead species and total organo-alkyllead in some Egptian agricultural soil . Environmental Pollution 87:225-233.

Faure, G. 1998. Principles and applications of geochemistry. 2nd edition prentice ltall, New Jersey. pp 600.

Friday O. Nwosu, Bamidele I. Olu-Owolabi and Kayode O. Adebowale. 2012. Kinetics and thermodynamic adsorption of Pb (II) and Cd(II)Ions fom

used oil onto thevetia neriifontlia Nutshell Active carbon.Knoledgia Review , Malaysia Current Research in Chemistry. 4(2):26-40.

Jarup, L. 2003.Toxicity of heavy metals and sources in the environment .British Medical Bulletin 68 : 167-182 .

Kabata-Pendias, A. and H, Pendias. 2001. Trace elements in soil and plant. 3ed. CRC pressllc. p 413.

Kashem, M, A, Singh, B. R., Konodo, T., ImamulHuq, S. M., Kawai, S. 2007. Comparison of extractabilityof Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. Int . J. Environ. Sci.Tech. 4(2):169-176.

McLean, J. E. and Bledsoe, B. E. 1992. Behavior of metals in soils. EPA. Ground Water Issue / 540 / S – 92 / 018.

Molina C. 1997: Introduction: soil pollution, agriculture & public health. Bull – Acad-Natal – Med. 181 (1) : 9-17.

Oakley, S. M.; C. E. Delphey; K. J. Williamson and P. O. Nelson. 1980. Kinetics of trace metal partitioning in model anoxic marine sediments.Water Res. 14: 1067 – 1072.

Okonohua. B. O ; Ikhajiagbe , B; Anoliefo, G. O; Emede,T. O. 2007. The effects of spent engine oil on soil properties and growth of Maize (*Zea mays L.*) J. Appl. Sci. Environ. Manage Vol. 11 (3) 147 – 152.

Page , E. R. ; R. H. Miller and D. R. Kenny . 1982 . Methods of soil analysis , Part 2 , 2nd ed. Agron. 9 .

Raymond, R.L., J.O. hudson , and V.W.Jamison.1976. Oil degradation in soil .Appl. Environ .M:crobiol. 31:522-535.

Shuman, L. M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In J. J. Mortvedt (ed.). Micronutrients in agriculture. Soil Soc. Soc. Amer. Book Series #4. Soil Sci. Soc. Amer., Inc., Madison, WI. (C. F. McLean, J. E. and

Bledsoe, B. E. 1992. Behavior of Metals in Soils. EPA. Ground Water Issue / 540 / S – 92 / 018).

Singh, K. P.; D. Mohan; V. K.Singh and A. Malik. 2005. Studies on distribution and fraction of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. J. of Hydro. XX: 1 – 14.(in press). Available online at www.sciencedirect.com

USEPA,1996. Report: recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils, U. S. Environmental Protection Agency , Office of solid waste and emergency response .

Warmate. A. G. , T. J. K.Ideriah, I. T. Tamunobereton A. R. I., U. E. Udonam Inyang and T. Ibaraye.2011. Concentration of heavy metals in soil and water receiving used engine oil in Port Harcourt, Nigeria. journal of Ecology and the Natural Environment Vol. 3(2), p.54-57.

Warmate. A. G. , T. J. K.Ideriah, I. T. Tamunobereton A. R. I., U. E. Udonam Inyang and T. Ibaraye.2011. Concentration of heavy metals in soil and water receiving used engine oil in Port Harcourt, Nigeria. journal of Ecology and the Natural Environment Vol. 3(2), p.54-57.

Williamson, R. B.; J. M. Krijnen; L. V. Dam. 1995. Trace metal partitioning in bioturbated, contaminated, surficial sediments from manger intent, New Zealan. New Zealand J. of Mar. and Fresh water Res. 29: 117 – 130.

Yim, Y. and Y. J Yim. 1998. Comparison of mineral nutrient contents of soil and leaf in the Fuji apple orchards near roadside and industrial area around Chungju lake. J. Korean Soc. for Hort. Sci. 39:(4) 437-441.

Yobouet Y. A., Adouby K., Trokourey A. and Y Ao B. 2010. Cadmium, Copper, Lead and Zinc speciation in contaminated soils. International Journal of Engineering Science and Tecnology Vol.2(5), p 802-812.