TABLE OF CONTENTS

	page
ACKNOWLEDGEMENT	i
TABLE OF CONTENTS	ii
LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
1- INTRODUCTION	1
2- REVIEW OF LITERATURE	5
2.1-The chemical behavior of heavy metals in soils	5
2.1.1-Sorption by clay minerals	5
2.1.2- Sorption on oxides and hydroxides	7
2.1.3- Sorption on calcium carbonate	8
2.2-Factors affecting chemical behavior of heavy metals in soils	10
2.2.1-Effect of pH	10
2.2.2-Effect of ionic strength and/or competing ions	11
2.2.3-Effect of inorganic ligand	12
2.2.4-Effect of organic ligand	14
2.2.4.1-Dissolved organic matter sorption by soil components	14
2.2.4.2-Low molecular weight organics	19
2.2.4.3- Heigh molecular weight organics	20
2.3-Heavy metals bioavailability	27
3-MATERIALS AND METHODS	31
3.1-Materials	31
3.1.1-Soil	31
3.1.2-Dissolved organic carbon (DOC): sources and preparation	31
3.2-Methodology	34
3.2.1-Sorption experiment	34
3.2.2 - Desorption experiment	34
3.2.2.1- Soil contamination	34
3.2.2.2-Organic ligands	35
3.2.2.3-Desorption procedure	35
3.2.3-Bioavailability Experiment	35
3.2.3.1-Soil contamination and preparation	35

3.2.3.2-DOC treatments 36

3.2.3.3-Experiment set up 36
3.2.3.4-Plant analysis 37
3.2.3.5-Soil analysis 37
4-RESULTS AND DISCUSSIONS 37
4.1-Sorption study 38
4.1.1-Sorption of Cd, Cu, and Pb onto soils 38
4.1.2-Influence of DOC on metals Sorption by soils 50
4.2- Desorption of metals from studied soil 84
4.3-Bioavailability of heavy metals 95
4.3.1- Effect of heavy metals and DOCs on maize growth 95
4.3.2- Effect of heavy metals and DOCs on metals uptake 99
4.3.3- Heavy metal availability in the rhizosphere and bulk soils 107

5-CONCLUSIONS 113
6-REFFERENCES 117
ARABIC SUMMARY

الملخص العربي

الإتاحة الحيوية وحركية العناصر الثقيلة في الأراضي : تأثير الكربون العضوي الذائب

يعتبر تلوث التربة الزراعية بالعناصر الثقيلة من المشاكل البيئية الهامة لما لها تأثيرات ضارة على الكائنات الحية وجودة النظام البيئي بصورة عامة. فمن المعروف أن العناصر الثقيلة تصل إلى التربة الزراعية من خلال إضافة الأسمدة (خاصة الفوسفاتية)، تدوير المخلفات، مياه الري الملوثة بتلك العناصر، والترسيب مع مياه الأمطار. وتعتبر إضافة المخلفات العضوية (أسمدة عضوية) وبالتالي الكربون العضوي الذائب الناتج عن تحللها من أهم طرق إدارة الإنتاج النباتي بصورة عامة. وقد أوضحت الأبحاث السابقة تضارباً (عدم توافق) للدور الذي تلعبه تلك الإضافات على سلوك العناصر الثقيلة في التربة. ويبدو أن التفسيرات تعتمد بشكل كبير على الصورة المستخدمة من المادة العضوية في الدراسات (المادة العضوية ككل أو الكربون العضوي الذائب الناتج منها) نظراً لطبيعة المادة العضوية الغير متجانسة. ولذا هدفت هذه الدراسة إلى توضيح دور الكربون العضوي الذائب على حركة وإتاحة العناصر الثقيلة في ثلاثة أنواع من الأراضي المختلفة **لتحقيق التالي**:

١- توضيح تأثير الكربون العضوي الذائب (**DOC**) والمتحصل عليها من مصادر عضوية مختلفة (تبن البرسيم ، الحمأة ، حامض الستريك) على إدمصاص وتحرر عناصر الكادميوم ، النحاس ، والرصاص (Cd, Cu, Pb) في الأراضي المختلفة وذلك من خلال تجارب معملية.

٢- إختبار الإتاحة الحيوية (**Bioavailability**) للعناصر الثقيلة (**Cd, Cu, Pb**) لنبات الذرة وتوضيح دور الكربون العضوي الذائب على تلك الإتاحة وتأثيرها على استنزاف وتراكم تلك العناصر في منطقة نمو الجذور(**rhizosphere**).

٣- محاولة فهم العلاقة بين النتائج المتحصل عليها من التجارب المعملية (الإدمصاص والتحرر) وتلك المتحصل عليها من تجربة الزراعة (الإتاحة الحيوية).

ولتحقيق الأهداف السابقة ، تم اختيار ثلاثة أراضي مختلفة القوام والمحتوى من كربونات الكالسيوم. (تربة رسوبية من طنطا ، تربة جيرية من النهضة ، تربة رملية من البستان). و تم الحصول على مستخلصات تحتوي على الكربون العضوي الذائب من كل من تبن البرسيم (٠،٥%) أو الحمأة (١% تركيز منخفض أو ٥% تركيز مرتفع) أو حامض الستريك (٠،٠٥% تركيز منخفض أو ٠،٢٦% تركيز مرتفع)

وقد أجريت تجربة معملية لدراسة امتصاص العناصر الثقيلة (**Cd, Cu, Pb**) في الثلاثة أراضي وذلك في وجود أوغياب معاملات DOC المختلفة. وكانت تركيزات العناصر الثقيلة الابتدائية ٥ ، ١٠ ، ٢٠ ، ٤٠ ، ٨٠ ، ١٦٠ ملجم/ لتر. وقد تمت التجربة برج ٥ جم تربة مع ١٠ مل من محلول العنصر و ١٠ مل من مستخلصات الكربون العضوي لمدة ١٢ ساعة وقدرت تركيزات العناصر الثقيلة المتبقية في المحلول بواسطة جهاز **ICP**. وتم معاملة النتائج المتحصل عليها تبعاً لمعادلات الإدمصاص القياسية.

ولدراسة تحرر المعادن الثقيلة من الأراضي المستخدمة وتأثير الكربون العضوي الذائب على تحررها ، تم تلويث عينات الأراضي الثلاثة بمعدل ١٦٠ملجم/كجم تربة لكل عنصر من العناصر الثقيلة على حدة. تم رج ٥ جم تربة مع ٢٠ مل من كل من مستخلصات الكربون العضوي مستخدماً التركيزات المرتفعة من مستخلص الحمأة وحامض الستريك فقط على حدة بالإضافة إلى ٠،٠٠٥ مولر **DTPA** أو٣ ملليمولر **$CaCl_2$** للمقارنة لمدة ٢٤ ساعة على ثلاثة دورات متتالية. بعد الرج والطرد المركزي والترشيح تم قياس العناصر الثقيلة في المستخلصات٠

بناءاً على النتائج المتحصل عليها من الدراسة المعملية تم إجراء تجربة زراعة في الصوبة لتوضيح تأثير إضافة معاملات **DOC** المختلفة على تراكم العناصر الثلاثة في المجموع الخضري والجذري لنبات الذرة النامي في التربة الجيرية والرملية لمدة ٣٠ يوم و الملوثة بالعناصر الثقيلة الثلاثة معاً عند مستويات صفر ، ٢٠ ، ١٦٠ ملجم / كجم تربة. وقد تم ري النباتات كل يومين بالماء بالإضافة إلى ٢٠ مل من مستخلصات الكربون العضوي المختلفة المصدر وباستخدام التركيزات المرتفعة من مستخلص الحمأة وحامض الستريك فقط (من اليوم الحادي عشر حتى الحصاد). بعد فترة النمو تم حصاد النباتات وتم تقدير الوزن الجاف لكل من المجموع الخضري والجذري وتقدير محتواها من العناصر الثقيلة. أيضاً تم استخلاص العناصر الثقيلة من الأراضي بعد الزراعة باستخدام DTPA من المنطقة المحيطة بالجذر (**rhizosphere**) أو المنطقة البعيدة عنه (**bulk**) والتي تم فصلها أثناء الزراعة باستخدام شبكة من النايلون.

وقد أوضحت نتائج الدراسة ما يلي :

- نجحت معادلة فريندلخ الغير خطية في وصف منحنيات الادمصاص بدرجة عالية واختلفت قيم K_d (المعبرة عن كمية الإدمصاص) ، **n** (ميل منحنى الإدمصاص أوقابليته لإدمصاص العنصر) المتحصل عليهما من هذه المعادلة تبعاً لاختلاف العناصر الثلاثة تحت الدراسة وكذلك اختلفت تبعاً لاختلاف نوع التربة.

- إضافة معاملات **DOC** أدت إلي خفض إدمصاص العناصر الثلاثة أو بمعنى آخر زيادة الكمية من العنصر المتواجدة في المحلول بدرجات متفاوتة اعتمدت على نوع التربة والعنصر وكذلك **DOC**.
- أوضحت دراسة تحرر العناصر من الأراضي في غياب **DOC** انخفاض الكمية المتحررة من الكادميوم والنحاس بالنسبة للمضاف(معدل التلويث) بينما كانت الكميات غير محسوسة لعنصر الرصاص بغض النظر عن نوع التربة.
- أدت إضافة **DOC** إلى زيادة تحرر العناصر من التربة وإن اختلفت الكميات المتحررة تبعاً لنوع العنصر والتربة و**DOC** .
- اختلفت مقدرة مستخلصات **DOC** على تحرر العناصر المختلفة من التربة حسب الترتيب التالي: **citric>sludge>clover** وقد اعتمدت النتائج على تركيز **DOC** في المستخلص.
- بالنسبة لنوع العنصر اختلفت الكمية المتحررة نتيجة لإضافة **DOC** تبعاً للترتيب التالي: **Cu > Cd > Pb**
- أوضحت نتائج دراسة الإتاحة الحيوية (**bioavailability**) انخفاضاً واضحاً في نمو النباتات نتيجة لإضافة العناصر الثقيلة وقد اعتمد هذا الانخفاض على تركيز العناصر ونوع التربة حيث كان الانخفاض أكثر وضوحاً في التربة الرملية.
- أدى ري الأراضي بمعاملات DOC إلي زيادة الإتاحة الحيوية للعناصر الثقيلة و بالتالي زيادة امتصاص نبات الذرة لهذه العناصر و ربما أدى ألي زيادة حركة العناصر داخل النبات من المجموع الجذري إلي المجموع الخضري.
- أوضحت نتائج قياس العناصر في منطقة نمو الجذور(**rhizosphere**) حدوث استنزاف لكل من الكادميوم و الرصاص المستخلص من التربة الجيرية.

التأثيرات البيئية لإضافة المخلفات العضوية للأراضي:

بالرغم من أهمية المادة العضوية في تحسين الأراضي وتغذية النبات فإن إضافة المخلفات العضوية إلى الأراضي قد يكون لها بعض المخاطر وذلك لتأثيرها على حركة العناصر الثقيلة في الأراضي الملوثة وخاصة في الأراضي الرملية ذات القدرة الإدمصاصية المنخفضة. فعلى سبيل المثال فإن الكربون العضوي الذائب **(DOC)** المنطلق من هذه المواد العضوية يمكن أن يرتبط مع العناصر الثقيلة مثل النحاس والكادميوم في صورة معقدات عضوية ذائبة مما يؤدي إطلاق وحركة هذه المعادن في قطاع التربة وذلك يؤدي في النهاية إلى زيادة الإتاحة الحيوية لهذه العناصر وبالتالي زيادة امتصاص النبات لهذه الملوثات السامة. أيضا يمكن أن يؤدي ذلك إلى زيادة في حركة هذه العناصر الثقيلة حتى تصل إلى الماء الأرضي مما يؤدي إلى تلوث الماء الجوفي بهذه العناصر الملوثة. وغني عن الذكر أن تلوث المياه الجوفية يعتبر من المخاطر البيئية الهامة التي يجب تفاديها بكل حسم.