تقييم بعض الخواص الفيزوكيميائية وتركيز بعض المعادن الثقيلة في التربة الزراعية المسمدة بالأسمدة الكيميائية خلال فصول السنة لفترة طويلة بمشروع براك الزراعي، ليبيا

منصور عويدات سالم*& سميرة موسى الوليد
قسم علوم البيئة، كلية الهندسة والعلوم التكنولوجية. جامعة سبها، ليبيا
* Corresponding author: man.salem @ sebhau.edu.ly

الملخص:
انشاء مشروع براك الزراعي قبل أكثر من أربعين سنة مضت وذلك لغرض تزويد المنطقة بالخضروات والفواكه وكذلك اعلاف الماشية، ولغرض لتحسين الإنتاج الزراعي استخدمت العديد من الأسمدة الكيميائية والعضوية، أجريت هذه الدراسة لتقدير بعض الخواص الفيزوكيميائية مثل الرقم الهيدروجيني (pH)، الموصلية الكهربيةElectrical Conductivity (EC) ، السعة التبادلية الكاتيونية Cation Exchange Capacity (CEC) والمادة العضوية Organic Matter (OM). كما تم ايضا تقدير تركيز بعض المعادن الثقيلة والتي شملت Cr، Cu، Cd، Mn، Zn، Ni، Fe وPb. أجريت الدراسة خلال فصل الشتاء والربيع والصيف والخريف، لتقييم تأثير وقت الموسم على تركيز Heavy metals (HMs) وخصائص التربة. حيث تراوحت قيم متوسط درجة الحموضة في التربة بين 7.32-6.88 وEC 0.14-0.26 µS/cm وCEC بين 4.19-2.95 Cmol/kg، اما نسبة OM فقد كانت 0.53-0.49%. كما وجدت تراكيز من Cr، Cu، Cd، Mn، Zn، Ni وFe في التربة تختلف بشكل كبير مع الموسم (الشتاء، الربيع، الصيف والخريف) بينما لم يتم اكتشاف Pb في عينات التربة المدروسة. يوضح المؤشر الجيوكيميائي للتلوث أنه لا يوجد تلوث بتراكيز من الـ Pb ,Zn, Cd ,Cu. كما توضح النتائج وجود علاقة معنوية بين كلا من EC, OM, CEC, pH, Fe, Ni, Mn, Cr. والعناصر المعدنية المقاسة. تم تحليل عينات التربة من المناطق الغير المزروعة المجاورة لمنطقة المدروسة من أجل المقارنة واعتبرت تربة مرجعية. أظهرت النتائج أن جميع العوامل الفيزوكيميائية المقاسة قد انخفضت مقارنة بنتائج التربة غير المزروعة.
الكلمات المفتاحية: الخواص الفيزوكيميائية، المعادن الثقيلة، الاسمدة الكيميائية، مؤشر الجيوكيمياء، التلوث، الارتباط الهام.

المقدمة

تعتبر المعادن الثقيلة من المكونات الطبيعية لقشرة الأرض، حيث ان بعضها مهما بيولوجيًا ويوجد تركيزات قليلة جدا ويلعب دورًا مهمًا في صحة الإنسان [1]. ان المصدران الرئيسيان للعناصر الثقيلة في التربة هما الخلفية للكيمياء الطبيعية للأرض والتلوث الناتج عن الأنشطة البشرية المختلفة والذي يمكن أن يحدث عن طريق استخدام السماد، وحماة المجاري، وترسب الدقائق الجوية، والتسميد بفضلات الحيوانات [2]. ان التربة هي الحوض الرئيسي للمعادن المنبعثة في البيئة من مجموعة واسعة من المصادر البشرية [3]. يُعد تراكم العناصر الثقيلة في التربة الزراعية مصدر قلق متزايد بسبب علاقته بسلامة الأغذية، او وصله عن طريق الرشح الى المياه الجوفية، وكذلك المياه السطحية المتمثلة في الأنهار القريبة والمسطحات المائية مما قد يؤدي الى مخاطر صحية محتملة. كما ان المعادن الثقيلة الخطرة قد تأتي من الصخور المكونة للتربة نفسها أومن المصادر البشرية المنشأ مثل الرواسب الصلبة أو السائلة والأنشطة الزراعية او من الانبعاثات الصناعية والحضرية [4]. ان تلوث التربة بالمعادن الثقيلة هو نتيجة للأنشطة البشرية المختلفة مثل وسائل النقل المختلفة والممارسات الزراعية والأنشطة الصناعية وطرق التخلص من النفايات. وقد يشير إجمالي تركيز العناصر الثقيلة في التربة إلى إجمالي الفلزات الموجودة في التربة، لكنه لا يقيدنا بأي معلومات بشأن طبيعتها الكيميائية أو توفرها الحيوي [5]. يعكس تكوين محلول التربة كثافة وتوزيع العناصر النزرة في الطور المائي للتربة ويمثل تكامل العمليات الكيميائية والفيزيائية والبيولوجية المتعددة التي تحدث بشكل متزامن داخل التربة. من المعروف أن هذه العناصر الثقيلة توجد في التربة في مجموعة متنوعة من الأشكال الكيميائية مثل الذوبان في الماء، قابلة للتبديل ولكنها مرتبطة بمواقع محددة من المكونات العضوية وغير العضوية وفي بنية المعادن الأولية والثانوية [6]. في التربة الزراعية، يزداد تركيز المعادن الثقيلة مع تطور التربة، وفي اثناء عملية تكوين التربة، ويمكن ان تغيير حركتها بسبب الظروف البيئية مثل استخدام الأراضي،

والمدخلات الزراعية، وتغير المناخ أو التشبع بما يتجاوز قدرة التخزين المؤقت للتربة. وتوجد المعادن الثقيلة بأشكال كيميائية مختلفة في التربة، وتؤثر هذه الأشكال على حركتها التفاعلية وتوافرها الحيوي [7].

تتلوث التربة الزراعية بالعناصر الثقيلة من خلال اضافة الأسمدة الكيماوية والمبيدات الحشرية ومياه الصرف الصحي غير المعالجة أو المعالجة جزئياً والتي تعتبر من أهم عوامل تلوث التربة في جميع أنحاء العالم. كما ان نقل ومصير العناصر الثقيلة في التربة يعتمد بشكل كبير على شكله الكيميائي وعزلها من المعادن. ويتم امتصاصها في التربة عن طريق التفاعل السريع الأولي والذي يحدث في دقائق أو ساعات، ثم بعد ذلك تفاعلات الامتزاز البطيئة التي تستغرق أيامًا أو حتى سنوات ويعاد توزيعها في أشكال كيميائية مختلفة من خلال توفرها البيولوجي المتنوع، وكيفية انتقالها وسميتها [8]. يتزايد دخول العناصر الثقيلة السامة في التربة نتيجة لإعادة استخدام المواد الكيميائية الزراعية، والفضلات البلدية، والتخلص من حمأة مياه الصرف الصحي واستخدام مياه الصرف الصحي لأغراض الري. يعتمد تركيزها في التربة على الخصائص الجيوكيميائية للتربة، في حين أن جودة التربة تعتمد بشكل رئيسي على درجة التباين الزماني والمكاني لخصائصها الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية الناجمة عن التداخلات الطبيعية والبشرية المنشأ [9،10]. تمتص العناصر الثقيلة وتتراكم في الأنواع والأصناف النباتية المختلفة، ويمكنها أن تتراكم في بعض النباتات بكمية كبيرة دون ان تظهر عليها أعراض السمية، بينما يدخل عنصر الرصاص في أنسجة النباتات بسرعة كبيرة ويتراكم في الأجزاء الخضراء منها [11]. يمكن ان تتراكم العناصر الثقيلة في تربة حقول الخضار المفتوحة والبيوت الزجاجية كنتيجة للاستخدام المفرط للأسمدة الكيماوية والسماد العضوي لمدة طويلة. كما يساهم استخدام السماد الحيواني والمبيدات الحشرية والري بمياه الصرف الصحي وانسكاب البتروكيماويات والترسبات في الجو أيضًا على تلوث التربة [12،13]. ويعتقد أن أنشطة الميكروبات والإنزيمات هي مؤشرات مناسبة لجودة التربة ويمكن أن تتأثر بعدة عوامل مثل الري والتسميد، وفي معظم بيئات التربة يكون الامتصاص هو عملية التنويع المهيمنة لذلك يرتبط الجزء الأكبر من العناصر الثقيلة في التربة بـ المرحلة الصلبة من تلك التربة، وبالتالي ينشأ التلوث البيئي عندما يتم تعبئة هذه العناصر في محلول التربة وتمتصه النباتات وينتقل إلى المياه السطحية أو الجوفية. [14]. يعد تلوث التربة بالعناصر الثقيلة مثل Pb، Cr، Cd، Ni، Cu، Zn، Fe من أخطر المشكلات البيئية على مستوى العالم. وقد ساهم التخلص المستمر من تراكم المواد الخطرة في التربة والتخلص من النفايات البلدية والصناعية والممارسات الزراعية الطبيعية واستخدام الأسمدة والمبيدات الزراعية الى تراكم العديد من العناصر الثقيلة في التربة. بالإضافة الى استخدام الأسمدة غير العضوية التي تحتوي على نسبة عالية من الشوائب مثل الاسمدة الفوسفاتية والنترات وأملاح البوتاسيوم [15، 16]. يتم التحكم في توزيع العناصر الثقيلة في التربة من خلال العديد من التفاعلات التي تشمل ترسب المعادن وتفككها، وامتصاص التبادل الأيوني وادمصاصه، التشابك والتعقيد المائي، والحركة وعدم الفدرة على الحركة البيولوجية، وأخيراً عن طريق امتصاص النبات [17]

لقد ساهم استخدام الأسمدة ومبيدات الآفات للأغراض الزراعية على المدى الطويل في استمرار تراكم كميات عالية من العناصر الثقيلة في التربة، إضافة الى الأسمدة الفوسفاتية والسوبر فوسفات والتي تعد واحدة من المصادر الرئيسية لمدخلات العناصر الثقيلة في الأنشطة الزراعية حيث تحتوي على شوائب كثيرة مثل Pb، Hg،Cd. [18]. ويلعب تركيز العناصر الثقيلة في محلول التربة دورًا مهمًا في التحكم في التوافر الحيوي للمعادن في النباتات، كما يزيد الري بمياه الصرف الملوثة بـالعناصر الثقيلة لفترة طويلة من محتواها في التربة مما يؤدي إلى زيادة امتصاصها بواسطة النباتات، وتعتمد هذه العملية على نوع التربة وأنواع النباتات ومراحل نموها [19]. كما أدى استخدام المخصبات الفوسفاتية في التربة الزراعية إلى زيادة مستويات بعض العناصر مثل Cd، Cr، Pb، ان اضافة الاسمدة الفوسفاتية قلل بشكل كبير من درجة حموضة التربة مما ادى الى امتصاص المعادن من نسجة التربة. ان من أهم مصادر تلوث التربة الزراعية بالرصاص، الحمأة والسماد العضوي والترسبات الناتجة من الغلاف الجوي [20،21]. كما تلعب المادة العضوية دور فعال في التحكم في حركة العناصر في التربة، فقد تقلل التراكيز المتاحة منها في التربة عن طريق الترسيب وعمليات الامتزاز والتشابك [22]

أدى تسميد التربة الزراعية بالأسمدة النيتروجينية إلى انخفاض درجة حموضتها وتغيير خصائصها الأخرى [23]. يمكن أن تحتوي الأسمدة الفوسفاتية على بعض المعادن الثقيلة كشوائب مثل Cd، Pb، As، كما أدى استخدام الأسمدة الفوسفاتية غير العضوية التقليدية إلى تلوث التربة الزراعية بي، الكادميوم، الكروم، النحاس، الزنك، النيكل، الرصاص في الأرجنتين [24]. اما في إنجلترا وويلز، كانت الأسمدة الفوسفاتية مصدرًا مهمًا للمعادن الثقيلة خاصةً Zn وCu وCd التي تدخل التربة الزراعية، ان

اضافة كميات زائدة ولمدة طويلة من الفوسفات والأسمدة الكيماوية الأخرى التي تحتوي على محتويات عالية نسبيًا من المعادن الثقيلة كان سببا في إضافة غير مقصودة من المعادن الى التربة [21]. وقد يحتوي السماد العضوي أيضًا على العديد من العناصر الثقيلة، حيث كانت إضافة كميات كبيرة من السماد العضوي سنويًا إلى التربة الزراعية في الصين لإنتاج الخضروات مصدر هام للعناصر الثقيلة في التربة [25]. ويمكن أن يزيد التسميد بالأسمدة المعدنية والنيتروجينية على المدى الطويل من تركيز المغذيات الصغرى في محلول التربة، ويزيد تركيز Zn وCu عندما تكون التربة المخصبة بالنيتروجين، في حين كان للميثرين تأثير كبير على تقليل هذه العناصر، ولم يؤثر التسميد بالفوسفور والبوتاسيوم على تركيز العناصر المذكورة في محلول التربة [26]. كما زادت الاضافة المستمرة للأسمدة الكيماوية الى التربة الزراعية من تركيز العناصر الثقيلة بها، وكان لاستخدام مياه الصرف الصحي البلدية والصناعية في الري على المدى الطويل مساهمة كبيرة في زيادة محتوى العناصر النزرة مثل Cd، Cu، Zn، Pb، Ni، Mn، Cr في التربة السطحية [27]. ادت زيادة السماد المركب NPK بكمية كبيرة الى زيادة تركيز عنصري Cd وNi بينما انخفض تركيز Hg في التربة الزراعية، كما ان تؤدي اضافة كميات كبيرة من الأسمدة الكيماوية والحيوانية وسماد الدواجن أيضًا إلى زيادة بعض العناصر مثل Cd، Cu، Zn، Pb في التربة والنباتات [28]. قد تؤثر المعادن الثقيلة سلبًا على بيئة التربة ، والإنتاج الزراعي أو جودة المنتج ، ونوعية المياه ، وستضر في نهاية المطاف بصحة الكائن الحي من خلال السلسلة الغذائية ، وترتبط هذه الآثار ارتباطًا وثيقًا بالتوافر البيولوجي والتي تتحكم فيها بدورها أنواع أيونات المعادن في التربة ، لذلك يصبح تحديد تركيز أيون الفلز الحر في محلول التربة أمرًا مهمًا ، ولا يعتمد تركيز أيون المعدن الحر فقط على المحتوى المعدني الكلي ولكن أيضًا على انواع المعادن الموجودة في التربة وبعض الظروف البيئية الأخرى مثل درجة الحموضة ، تركيز بروابط التعقيد في المحلول و غروانية التربة [29]. كما ان الأسمدة الجيرية والسوبر فوسفاتية لا تحتوي فقط على العناصر النزرة الضرورية لمغذيات النباتات كعناصر رئيسية، ولكنها تحتوي أيضًا على بعض شوائب المعادن الأخرى مثل الكادميوم الذي يعتبر ملوثًا خطيرًا [30]. احتوت التربة المخصبة بشكل كبير على مستويات أقل من المعادن المتاحة والإجمالية عن تلك الموجودة في التربة غير المخصبة مما يشير إلى أن الإخصاب على المدى الطويل لا يزيد من تركيز المعادن في التربة [31]. كما ان المعادن النزرة وتركيزات المعادن الثقيلة في الأسمدة التجارية الشائعة منخفضة بشكل عام، ويعتمد تلوث التربة بالمعادن الثقيلة بشكل أساسي على المادة العضوية للتربة، والموقع ومصدر الأسمدة، علاوة على ذلك، كما لا يؤدي استخدام الأسمدة الزراعية لعقود طويلة إلى زيادة كبيرة في تركيز المعادن في التربة الى مستويات أعلى من المستويات الأساسية للتربة [32].

يعد التلوث بالعناصر الثقيلة مشكلة بيئية خطيرة لأنها غير قابلة للتحلل وبعضها يظهر تراكمًا حيويًا، ومعظمها له آثار سامة على الكائنات الحية عندما يتجاوز مستوى معين في التربة، كما ان بعضها ثابتة بسبب حركتها بشكل طبيعي إلى حد ما في حين أن بعضها متنقل، وبالتالي من المحتمل أن تحدث إمكانية انتقالها من خلال طبقات التربة إلى طبقة المياه الجوفية أو من خلال امتصاص جذور النباتات [33]. من المعروف أن العناصر الثقيلة تتسبب بمشاكل صحية خطيرة مثل الاورام الناجمة عن المواد المسببة للسرطان والأمراض الأخرى، وبالتالي فإن الوعي بالمخاطر الصحية المرتبطة بالمواد الكيميائية البيئية قد أدى إلى تحول كبير في الاهتمام الدولي نحو منع تراكم المعادن الثقيلة في التربة والغذاء والنظم الإيكولوجية الأخرى، كما أنها تبعث على القلق بسبب طبيعتها غير القابلة للتحلل وطول العمر النصفي البيولوجي على المدى الطويل [27، 34].

تهدف هذه الدراسة الى معرفة مدى تأثير التسميد بسماد اليوريا وسماد الفوسفات ثنائي الامونيا (DAP) على الخواص الفيزوكيميائية للتربة وكذلك تقدير تركيز بعض المعادن الثقيلة مثل (Pb، Cd، Cr، Cu. Fe، Mn، Cr، Ni) في تربة المزارع بعد أكثر من اربعين عاما بمشروع براك الشاطئ بالجنوب الغربي من ليبيا

الجزء العملي

منطقة الدراسة

تمت هذه الدراسة على بعض المزارع بمشروع براك الزراعي والذي تم انشاءه في العام 1975م بمنطقة الشاطئ والتي تقع في جنوب غرب ليبيا بين خطي عرض 23° إلى 28.5° وخطي طول 10° إلى 16° على ارتفاع حوالي 400 متر فوق مستوى سطح البحر. كان الهدف من اقامة هذا المشروع توفير الخضروات والفواكه للاستهلاك الادمي واعلاف للحيوانات. ان منطقة الشاطئ منطقة قاحلة، ومتوسط درجة حرارة فيها تتراوح بين 10م° في فصل الشتاء وما يزيد على 45م° في فصل الصيف.

يتم ري المزارع بواسطة الآبار الارتوازية عن طريق الرش، وتعتبر طبيعة التربة بها تربة الرملية [35]

عينات التربة

جمعت عينات التربة خلال العام 2014م، وبواقع ست عينات لكل فصل من فصول السنة. حيث تم استخدام مثقاب التربة (Auger) لجمع العينات، خلال شهر يناير وابريل ويوليو ونوفمبر. تم جمع 1.0كيلوجرام من التربة في أكياس البولي إيثيلين من كل موقع، دونت البيانات المطلوبة على كل كيس ونقلت إلى المختبر. جففت التربة هوائيا بعد مجانستها لوزن ثابت، وغربلة من خلال غربال قطره 2 مم وتم حفظها في مكان جاف لأجراء التحاليل المطلوبة عليها

عينات المياه.

تم اخذ 1.0لتر من مياه من الابار التي تروي المزارع لغرض اجراء التحاليل الفيزيائية والكيميائية عليها.

عينات الأسمدة

خلال الدراسة الميدانية، أفاد المزارعون أنهم غالبا ما يستخدمون اليوريا (46%) وفوسفات ثنائي الامونيا (DAP) في التسميد، لذلك تم اخذ 1.0 كجم من كل نوع من هذه الاسمدة إلى المختبر لأجراء التحليل الكيميائي.

التحاليل الفيزوكيميائية.

تم قياس درجة الحموضة (pH) والموصلية الكهربائية (EC) والسعة التبادلية الكاتيونية (CEC) والمادة العضوية (OM) حسب الطريقة الموصوفة في [36].

قياس العناصر الثقيلة في عينات التربة ومياه الري والأسمدة الكيميائية

تم هضم حوالي 1.0 جم من عينة التربة المجففة في حوالي 15 مل من aqua-regiaحمض الهيدروكلوريك :حمض النيتريك ($HCl: HNO_3$) (3:1) لمدة 4-5 ساعات تقريبًا. باستخدام مسخن كهربائي، عند درجة حرارة حوالي 110م°. تم تبريد ناتج الهضم ثم رشح من خلال ورق الترشيح (Whatman رقم 42) ونقل إلى دورق حجمه 50 مل، أكمل الراشح الى العلامة بماء منزوع الأيونات. تم قياس تركيز العناصر الثقيلة في العينات بواسطة جهاز امتصاص الطيف الذري Atomic (AAS) Absorption Spectrophotometer(NOVA-A400). كما تم قياس تركيز المعادن الثقيلة في مياه الري أيضًا كما هو موضح في [37]. حيث تم أخذ 1.0 لتر من مياه الري في قنينة بلاستيكية نظيفة وأضيف اليها 2.5 مل من حمض النتريك المركز. تم إجراء قياس المعادن الثقيلة في ثلاث مكررات باستخدام طيف الامتصاص الذري (AAS) NOVA-A400. تم استخدام الماء الخالي من الايونات كا شاهد. اما الأسمدة الكيميائية (فوسفات ثنائي الامونيا واليوريا) فقد تم تحديد محتوها من المعادن الثقيلة عن طريق وضع 5 غرام من هذه العينات في دورق سعته 150 مل واضيف اليها 40 مل من 5 % (حجم/ حجم) $H_2O:HNO_3$ ثم سخنت عند 80 م° الى ان اصبح الحجم حوالى 2 -3 مل، رشح الناتج بواسطة ورق ترشيح Whatman 42 في دورق سعته 50 مل و اكمل الحجم بمحلول من حمض النيتريك 5 % [24].

مؤشر الجيولوجي (I_{geo}).

تم حساب مؤشر الجيوكيميائي (Igeo) على النحو المذكور في [38] هذه الطريقة مستخدمة على نطاق واسع لتقييم درجة التلوث من خلال مقارنة مستويات المعادن الثقيلة التي تم الحصول عليها مع مستويات الخلفية المستخدمة أصلاً مع الرواسب السفلية، ويمكن تطبيقها أيضًا على تقييم تلوث التربة. كما هو مبين في المعادلة (1):

$$I_{geo} = \log_2(C_n/1.5B_n) \qquad \text{المعادلة (1)}$$

حيث ان Cn تركيز العنصر في العينات المخصبة، Bn تركيز العنصر في تربة الخلفية أو القيمة الأولية للعنصر، اما الثابت 1.5 لتقليل تأثير الاختلافات المحتملة في قيم الخلفية التي يمكن أن تعزى إلى التباين الاختلافات الصخرية. وهذه الطريقة يتم بواسطتها تقييم درجة تلوث المعادن من حيث سبع درجات من التلوث بناءً على القيم المتزايدة للمؤشر، الجدول (1).

جدول (1): معامل التراكم الجيولوجي، قيمته ودرجته

قيمةIgeo	درجةIgeo	مستوي التلوث
>5	6	شديد التلوث
4-5	5	عالي التلوث او شديد التلوث
3-4	4	عالي التلوث
2-3	3	ملوث الى حد ما او عالي التلوث
1-2	2	ملوث الى حد ما
0-1	1	غير ملوث او ملوث الى حد ما
0	0	غير ملوث

التحليل احصائي

أجريت جميع التجارب بأخذ ثلاث مكررات. تم إجراء التحليل الإحصائي للبيانات باستخدام حزمة برمجيات SPSS 16، وتم حساب أهمية ارتباط بيرسون بين مختلف الخواص الفيزوكيميائية وتركيز المعادن الثقيلة في التربة عند مستويات ثقة 0.95 و0.01 ($P < 0.05$ و$P<0.01$) باستخدام التحليل أحادي الاتجاه من التباين (ANOVA).

النتائج والمناقشة

تم اختيار منطقة وادي الشاطئ لأنشاء مشروع براك الزراعي في أوائل السبعينات من القرن الماضي لخدمة المنطقة كمصدر للخضروات والحبوب والفواكه للاستهلاك البشري والأعلاف للحيوانات. حيث اشارت نتائج تحليل في ذلك الوقت الى ان قوام التربة في موقع الدراسة رمليًا يتميز بمادته العضوية المنخفضة ومساميته العالية واحتباس الماء فيها [39]. تمت مقارنة نتائج التحليل الفيزوكيميائي لعينات تربة منطقة الدراسة بنتائج عينات التربة المرجعية والتي تمثل التربة الغير مزروعة وذلك لمعرفة تأثير التسميد الطويل الأجل للتربة على الخواص الفيزوكيميائية ومستوي تركيز العناصر الثقيلة المدروسة في التربة.

الخواص الفيزوكيميائية للتربة في المواسم المختلفة

تشير نتائج تحليل الخواص الفيزوكيميائية لعينات التربة المدروسة خلال المواسم المختلفة، جدول (2) الى ان متوسط درجة الحموضة لعينات التربة كان، 7.25±0.10، 6.82 ±0.01، 6.98 ±0.06 و6.82±0.10 خلال الشتاء والربيع والصيف والخريف على التوالي، وربما يعود انخفاض درجة الحموضة في التربة في فصلي الربيع والخريف بسبب إضافة سماد اليوريا في هذين الموسمين. اما درجة الحموضة في عينات التربة غير المزروعة فتميل إلى القلوية قليلا حيت كانت ما بين 8.14±0.04 و8.22±0.06. يعتبر الرقم الهيدروجيني عامل أساسي يؤثر على حركة الكاتيون وينظم قابلية ذوبان الفلزات الثقيلة في التربة ومعظمها يميل الى درجة الحموضة في الاوساط الحمضية [40]. كما تشير النتائج الى ان عينات التربة غير المزروعة تميل قيلا الى القلوية، لا تضر بخصوبة التربة لأن هذه القيم لا تزال تميل إلى الحياد. هذه النتائج تتفق مع ما اشار [41]. تعمل اضافة الأسمدة المحتوية على النيتروجين مثل فوسفات ثنائي الامونيا واليوريا على المدى الطويل إلى انخفاض درجة الحموضة في التربة نتيجة التحمض وكذلك إطلاق أيونات H+ بواسطة الجذور [42]. اما متوسط الموصلية الكهربائية (EC) للتربة الجدول (2)، فقد كانت 0.14 ±0.01، 0.16±0.01، 0.27±0.01 µS/cm0.01±0.18، في الشتاء والربيع والصيف والخريف على التوالي. في حين بلغة تراوحت قيمة الموصلية الكهربائية لعينة التربة غير المزروعة بين 0.83 - 17.97 µS/cm. وقد يعزى انخفاض في الموصلية الكهربية للتربة المزروعة مقارنة بالتربة غير المزروعة إلى طبيعة نسيج التربة. حسب ما اشار اليه [41، 43]. اما السعة التبادلية الكاتيونية (CEC) (جدول - 2) والتي تعبر عن قدرة التربة على ربط الكاتيونات القابلة للتبديل أو حملها. فقد أظهرت النتائج أن متوسطها خلال الفصول كان 3.55±0.17 و4.18±0.39 و2.94 ±0.37 و2.97 ±0.29 cmol/kg خلال الشاء والربيع والصيف والخريف على التوالي. اما عينات التربة المرجعية فكان متوسط السعة التبادلية الكاتيونية بين 2.70-6.80 cmol/kg . هذه النتائج تتوافق مع النتائج السابقة [44،45].

كما يظهر الجدول (2) الى ان متوسط المادة العضوية في عينات التربة المزروعة كان 0.49±0.10% 0.53±0.07، 0.49±0.08، 0.44±0.09% في كلا من الشاء والربيع والصيف والخريف على التوالي، اما عينات التربة الغير مزروعة فقد تراوحت نسبة المادة العضوية فيها بين 0.60 – 1.80%. ويعزي النقص في المادة العضوية للتربة المزروعة مقارنة بالتربة غير المزروعة إلى النسيج الرملي

للتربة، كما أن ارتفاع درجة حرارة التربة يعزز تدهور المادة العضوية، كما ان انخفاض المواد العضوية في التربة يقلل من امتصاص المعادن الثقيلة بها. هذه النتائج تتوافق مع ما اشار اليه [44، 46، 47].

جدول (2): الخواص الفيزوكيميائية للتربة خلال فصول السنة

Season	Location		Parameter			
		N = 6	pH	OM%	EC(µS/cm)	Cmol/kg)(CEC
Win.	OF	Mean ±STD	7.25 ± 0.1(	± 0.10 0.49	0.14 ± 0.01	± 0.17 3.55
		Range	6.99 - 7.6(	0.85 - 0.20	0.12 - 0.16	4.00 - 3.00
	Uncult.	Mean ±STD	8.14 ± 0.0	± 0.18 0.93	4.05 ± 2.79	± 0.67 5.17
		Range	8.00 - 8.2	1.80 - 0.60	0.83 - 17.97	6.80 - 2.70
Spr.	OF	Mean ±STD	± 0.10 6.8	± 0.07 0.53	± 0.01 0.16	4.18 ± 0.39
		Range	7.11 – 6.5	0.75- 0.33	± 0.17 0.13	3.13 – 5.38
	Uncult.	Mean ±STD	± 0.04 8.1	± 0.18 0.93	4.05 ± 2.79	5.17 ± 0.67
		Range	8.22–8.0	1.80 – 0.60	0.83 – 17.97	2.70 – 6.80
Sum.	OF	Mean ±STD	± 0.06 6.9	± 0.08 0.49	0.27 ± 0.01	2.94 ± 0.37
		Range	7.15 - 6.8	0.75 - 0.27	0.23 - 0.31	1.83 - 4.25
	Uncult.	Mean ±STD	± 0.04 8.1	± 0.18 0.93	4.05 ± 2.79	5.17 ± 0.67
		Range	8.22- 8.00	1.80-0.60	0.83 -17.97	2.70 - 6.80
Aut.	OF	Mean ±STD	± 0.10 6.8	± 0.09 0.44	0.18 ± 0.01	2.97 ± 0.29
		Range	7.28-6.62	0.77 - 0.23	0.14 - 0.22	2.25 - 3.88
	Uncult.	Mean ±STD	± 0.04 8.1	0.93 ± 0.18	4.05 ± 2.79	5.17 ± 0.67
		Range	8.22-8.0	1.80 - 0.60	0.83 - 17.97	2.70 - 6.80

Win. = Winter, Spr. = Spring, Sum. = Summer, Aut. = Autumn, OF = Open Farm, Unculti. = Uncultivated

التحليل الكيميائي للأسمدة ومياه الري

عادة ما يتم إضافة الأسمدة الكيماوية مثل فوسفات ثنائي الامونيا (DAP) واليوريا في بداية نوفمبر ومنتصف يناير بكميات عشوائية بغض النظر عن الحاجة الفعلية لها. الجدول (3). يظهر نتائج كيز العناصر الثقيلة في عينات الاسمدة ومياه الري المستخدمة. وأظهرت النتائج ان تركيز بلغ الكادميوم (1.15 ملجم/كجم)، الكروم (3.3 ملجم/كجم) والنيكل (2.6 ملجم/كجم) والتي كانت أعلى بكثير من حدوده المسموح بها التي وضعتها WHO/FAO 2001 [48]. وقد تمت الاشارة الى وجود تركيزات عالية من العناصر الثقيلة في الأسمدة الفوسفاتية بما في ذلك Cd وNi. ومع ذلك كان تركيزهما في سماد اليوريا ضمن الحد المسموح به [48]. كما تحدث بعض الدراسات الى أن الأسمدة الفوسفاتية في مختلف البلدان تحتوي على تركيزات عالية من الكروم وتركيزات منخفضة من الزئبق [49-50]. ومن خلال النتائج المتحصل عليها يظهر ان الاسمدة الكيميائية المستخدمة في الزراعة تحتوي على تركيزات منخفضة من المعادن الثقيلة (الجدول 3). هذه النتائج تتفق مع النتائج السابقة [51] حيث وجدوا أن الأسمدة الفوسفاتية تحتوي على كمية كبيرة من النحاس (7.8 ملجم/كجم) والزنك (15.80 ملجم/كجم) كشوائب، بينما يحتوي سماد اليوريا على آثار فقط من الزنك والنيكل والكروم (الجدول - 3). ويذكر أيضا أن الأسمدة الفوسفاتية المصنعة في تركيا تحتوي على شوائب عالية في اسمدة الأمونيوم واليوريا [52]. اما نتائج تحليل مياه الري فقد أظهرت أنها تحتوي على تراكيز عالية من Fe (6.4 ملجم/كجم)، Mn (1.7 ملجم/كجم)، Cr (0.05 ملجم/كجم) وCu (1.7 ملجم/كجم) مقارنة بالحدود المسموح بها والتي حددتها المعيار الكندي (الجدول - 3) [53]

جدول (3): تركيز العناصر الثقيلة (ملجم/كجم) في الفوسفات ثنائي الامونيا، اليوريا، مياه الري، مقارنة بالمعايير الكندية

Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	العنصر / العينة
6.4	ND	0.8	33.0	ND	2.6	1.15	3.3	DAP
1.9	ND	ND	0.2	ND	0.23	ND	0.14	Urea
6.4	1.7	1.7	0.3	ND	0.05	0.25	0.05	Irrig. water
-	-	-	1850	500	180	20	-	Canadian STD*

ND=Not Detected * الحدود المسموح بها حسب المعايير الكندية للأسمدة (-)

تركيز المعادن الثقيلة في عينات التربة

يبين الجدول (4). تركيز العناصر الثقيلة في عينات التربة المزروعة مقارنة التربة غير المزروعة كمرجع خلال فصول السنة، حيث كان متوسط تركيز Cr، 0.16±20.15، 0.15±31.93، 0.33±13.75، 0.55±38.05 ملجم/كجم في الشتاء والربيع والصيف والخريف على التوالي، بينما كان متوسطه في عينة التربة غير المزروعة 27.42 ± 0.54 ملجم/كجم. ومع ذلك، وجد أن متوسط تركيز الكروم في التربة المزروعة وغير المزروعة كان أقل من الحدود المسموح بها لمنظمة الصحة العالمية / منظمة الأغذية والزراعة 2001 [48]. لقد تم تسجيل تراكيز عالية من عنصر الكرم بلغت 58.3 - 62.3 ملجم/كجم، في الأراضي الزراعية التي تروي بمياه الصرف الصحي [54]. اضافة الى وجود تراكيز عالية من عنصر الكروم تراوحت بين 47.76 - 89.23 ملجم/كجم في الترب الزراعية التي سمدت بالأسمدة الكيماوية لفترة طويلة [55]. قد يعزى تسجيل تغييرات كبيرة في تراكيز عنصر الكروم خلال فصول السنة الى حقيقة أن المزارعين عادة ما يضيفون الأسمدة الكيماوية في الشهر الأول من الخريف (نوفمبر)، ولا يتم اضافة اي اسمدة بعدها، لذلك يستهلك المحصول معظم العناصر الثقيلة الموجود في الأسمدة قبل وقت الصيف. تتوافق النتائج الحالية مع ما تم تسجيله في منطقة البنجاب في الهند حيث كان تركيز عنصر الكروم قريبا مما تم تسجيله في هذه الدراسة الجدول (4) حيث تراوحت قيمته بين 8.86-35.58 ملجم/كجم [46]. وكذلك ما تسجيله في التربة الزراعية الاسبانية فقد بلغ تركيز عنصر الكروم 28.3 ملجم/كجم من الكروم بسبب التغيرات المناخية [56].

اما عنصر النحاس، جدول (4) فقد كان متوسط تركيزه 0.03±0.04، 0.13±0.70، 0.25±2.27، 0.04±0.78 ملجم/كجم في الشتاء، الربيع، الصيف والخريف، على التوالي. اما عينات التربة الغير المزروعة فلم يتم اكتشاف النحاس فيها. يعزى المحتوى المنخفض من النحاس في التربة إلى ان منطقة الدراسة غير صناعية وكذلك العدم وجود اي تركيز للنحاس في الأسمدة الكيماوية المضافة ومياه الري،

لذلك لا يوجد مصدر واضح للتلوث بهذا العنصر. يُعزى التلوث بالنحاس إلى الأنشطة البشرية المختلفة مثل الإفراط في اضافة الاسمدة الكيميائية ومياه الري المنخفضة الجودة [46 ،57، 58].
يعتبر عنصر الكادميوم أحد أكثر المعادن الثقيلة سمية للبيئية حيث إنه يظهر آثارًا ضارة على صلاحية التربة، وأيض النباتات، والنشاط البيولوجي، وصحة الحيوانات والبشر [59]. ويظهر جدول-4. ان تركيز هذا العنصر كان 0.69± 0.3 ،6.72± 2.2 ،5.71±1.15 ملجم/كجم، خلال فصل الربيع والصيف والخريف على التوالي ولم يتم تسجيل اي تركيز لهذا العنصر خلال فصل الشتاء والسبب غير معرف، وهذه التراكيز أقل من الحدود المسموح بها [48]. ولم يتم الكشف عن اي تركيز للكادميوم في عينات التربة غير المزروعة، الجدول (4). يعزى وجود الكادميوم في عينات التربة المزروعة في الفصول اعلاه، إلى اضافة الاسمدة الكيميائية التي تحتوي على بعض الكادميوم كا شوائب خلال 40 سنة من الزراعة. كما تشير النتائج الحالية إلى أن اضافة الأسمدة الفوسفاتية لأكثر من 40 عامًا لم يؤثر بشكل كبير على المحتوى المتاح من الكادميوم في للتربة. النتائج الحالية تتفق مع النتائج السابقة المشار اليها في [60]. لقد تم تسجيل مستويات عالية من الكادميوم في التربة المروية بمياه الصرف الصحي أو التي تقع في مناطق بها كثافة عالية من حركة السيارات، والإفراط في استخدام الكيماويات الزراعية أو التي تقع بالقرب من المناطق الصناعية [46، 61].
اما عنصر المنغنيز فقد كان متوسط تركيزه في التربة المزروعة، جدول (4) 22.80±1.87، 12.78±7.09،1.93±4.66 ،6.35±3.12 ملجم/كجم خلال فصل الشتاء والربيع والصيف والخريف على التوالي. اما عينات التربة غير المزروعة فقد كان تركيز المنغنيز بها، 13.51±1.12 ملجم/كجم، وتركيز عنصر المنغنيز في التربة المزروعة وغير المزروعة أقل من الحدود المسموح بها [48]. كان تركيز المنغنيز في فصل الشتاء أعلى من بقية فصول السنة. يمكن أن يكون السبب المحتمل الى أن معظم الأمطار قد هطلت في فصل الصيف والتي تزيل جزئيًا محتويات المعدن القابل للذوبان من التربة. هذه النتائج تتوافق مع النتائج المشار اليها في [54] حيث تم تسجيل تراكيز منخفضة من Mn، Cr، Cu، Ni، Cd، Zn في عينات التربة المروية بمياه النهر في مقاطعة سوات (Swat) في باكستان.
كان متوسط تركيز الزنك في عينات التربة المزروعة 0.26±0.09، 6.45±1.74 ،2.14±0.44 ملجم/كجم خلال الشتاء والصيف والخريف على التوالي، بينما لم يتم تسجيل اي تركيز لهذا العنصر في فصل الربيع، اما عينات التربة الغير المزروعة لم يتم تسجيل اي تراكيز بها (جدول - 4). تشير النتائج الى ان التراكيز المسجلة منخفضة للغاية مقارنة بالحدود المسموح بها الجدول (4) [48]. ويعزى وجدود التركيزات المنخفضة للزنك إلى الطبيعة الرملية للتربة، وتراكم أيون الزنك في التربة المزروعة ربما كان بسبب اضافة الأسمدة الكيماوية. أشارت تقارير سابقة أيضًا إلى انخفاض تركيز الزنك في عينات التربة في أكرا بي غانا [63]. بينما تم تسجيل تراكيز عالية من الزنك في عينات التربة التي تم جمعها من مواقع طمر النفايات الالكترونية ومواقع طمر النفايات الأخرى [55].
اما عنصر النيكل فقد كان متوسط تركيزه في عينات تربة المزرعة خلال فصول السنة، 3.78±0.27، 5.69±0.11 ،8.02±0.75 ،24.79 ±0.36 ملجم/كجم خلال الشتاء والربيع والصيف والخريف على التوالي، بينما كان متوسط تركيزه في عينات التربة الغير مزروعة 6.92 ±0.25 ملجم/كجم، الجدول (4). وهذه التراكيز قل من التراكيز الحدود المسموح بها للتربة الزراعية [48]. ويمكن أن يعزى وجود تراكيز من عنصر النيكل في عينات التربة إلى وجوده كا شوائب في الأسمدة الكيماوية والطبيعة الرملية للتربة. كما يمكن ان يتواجد النيكل بكمية منخفضة للغاية في الطبيعة، كما انه ضروري للكائنات الحية بتراكيز قليلة جدا، ويمكن أن يكون سامًا عند تجاوزه الحد الأقصى المسموح به [70]. وقد تم تسجيل تراكيز عالية من النيكل بلغت 15.1 ملجم/كجم في التربة المزروعة وغير المزروعة في تركيا [65]. كما تم الإبلاغ عن تراكيز عالية من النيكل تراوحت بين 21.16 - 41.18 ملجم/كجم في التربة الزراعية نتيجة للأنشطة الزراعية طويلة الأجل [66]. وفي منطقة البنجاب بالهند تم العثور على تراكيز من النيكل بلغت 9.67-24.32 ملجم/كجم في عينات التربة التي جمعت من أربعة مواقع مختلفة [69].
يعتبر ايون الحديد من المعادن السائدة بين العناصر الأساسية في التربة الزراعية، حيث بلغ متوسط تركيزه في عينات التربة المدروسة، 149.23±37.05، 305.16±19.38 ،269.08±34.03 ،346.53±45.11 ملجم/كجم خلال الشتاء والربيع والصيف والخرف على التوالي، بينما كان متوسط تركيزه في عينات التربة الغير مزروعة 651.17±59.38 ملجم/كجم، جدول- 4، وهو اعلى بكثير من تركيزه في عينات التربة المزروعة، وبالرغم من ذلك لا يزال أقل بكثير من الحد المسموح به في التربة الزراعية [48]. وقد تم الإبلاغ عن تراكيز عالية من عنصر الحديد تراوحت بين 10979-19807 ملجم / كجم في عينات التربة الزراعية في وادي نهر سيغورا في إسبانيا [68]، تراكيز عالية من عنصر الحديد سجلت ايضا في عينات التربة المأخوذة من منطقة أمريستار بمقاطعة البنجاب، بالهند، حيث

تراوح تركيزه بين، 2809-5304 ملجم/كجم في التربة الزراعية في، ومن المعتقد ان يعود ذلك كنتيجة للري لوقت طويل بمياه الصرف الصحي والاستخدام المستمر للأسمدة غير العضوية [69].
أظهرت النتائج أن تركيز كلا من Cu، Zn، Ni، Fe كان أقل في فصل الشتاء عن الفصول الأخرى. هذه النتيجة تتوافق مع نتائج اخري اشارت الى أن تركيز المعادن الثقيلة يكون أقل في موسم الأمطار من موسم الجفاف، ويعود ذلك الى ان معظم المواد العالقة والتي لم يتم التصاقها بالتربة أو المواد العضوية يتم غسلها خلال التربة في مواسم الأمطار الغزيرة وتنطلق عبر القنوات والمجاري إلى الأراضي الشاسعة المجاورة الى منطقة الفيضان [71].

جدول (4): تركيز العناصر الثقيلة في عينات التربة خلال فصول السنة،

Season	Location	Heavy metals mg.kg-1. dwt							
		N = 4	Cr	Cu	Cd	Mn	Zn	Ni	
Win	OF	Mean ±STD	.160 ± 520.1	3.00.04 ±0	ND	22.80 ±1.87	.090 ±6.20	.270 ±83.7	149.2
		Range	19.49-20.63	.150.00-0	ND	18.59-28.92	.520.01-0	2.81-4.68	26.1
	Uncult.	Mean ±STD	.54027.42±	ND	ND	213.51±1.1	ND	.2506.92±	±59.
		Range	25.56-29.43	ND	ND	10.66-17.90	ND	6.35-8.05	516.0
Spr.	OF	Mean ±STD	5.10 ±331.9	.130.70±0	.0.69±033	3±1.9812.7	ND	1.105.69±	305.
		Range	31.56-32.40	.36-1.120	.00-02.12	6.92-18.52	ND	5.40-6.06	257.4
	Uncult.	Mean ±STD	.540±227.4	ND	ND	213.51±1.1	ND	.2506.92±	±59.
		Range	25.56-29.43	ND	ND	10.66-17.90	ND	6.35-8.05	516.0
Sum.	OF	Mean ±STD	3.3013.75±	5.20±72.2	6.72±2.28	7.09±4.66	46.45±1.7	5.70±28.0	3±34
		Range	12.89-14.92	1.40-3.00	.67-015.00	.00-29.810	.79-13.580	6.22-10.22	194.2
	Uncult.	Mean ±STD	.54027.42±	ND	ND	2±1.1113.5	ND	.250±26.9	±59.
		Range	25.56-29.43	ND	ND	10.66-17.90	ND	6.35-8.05	516.0
Aut.	OF	Mean ±STD	±0.55538.0	.0400.78±	5.71±1.15	2±3.156.3	.4402.14±	.30±924.76	1346
		Range	37.02-40.62	.68-0.940	3.47-9.33	.00-18.430	.90-3.440	23.58-25.94	226.8
	Uncult.	Mean ±STD	.54027.42±	ND	ND	213.51±1.1	ND	.2506.92±	±59.
		Range	25.56-29.43	ND	ND	10.66-17.90	ND	6.35-8.05	516.0

ND =Not Detected

من بين المعادن الثقيلة التي تمت دراستها في عينات التربة المزروعة وغير المزروعة عنصر الرصاص، الا ان هذا العنصر لم يتم الكشف عنة في عينة من عينات التربة المدروسة (جدول - 4)، ويعتقد ان يعود السبب في ذلك المحتمل الى استخدام مياه الري الجوفية والأسمدة الكيماوية الخالية من الرصاص (جدول - 3). كما ان منطقة الدراسة أيضًا بعيدة عن أي مصدر من مصادر هذا العناصر مثل حركة المرور الكثيفة أو العمليات الصناعية او استخدام أي نوع من مياه الصرف في الري والتي من المحتمل ان يكون ملوث بالرصاص. لقد تم تسجيل تراكيز عالية من الرصاص تجاوز الحد الأقصى المسموح به في التربة الزراعية وهو 100 ملجم/كجم في بعض المواقع، في كلا من إيطاليا بلغت 582 ملجم/كجم [44]. وفي جمهورية التشيك بلغ تركيز عنصر الرصاص 4705 ملجم/كجم في التربة الغربية في منطقة Pribram نتيجة لصناعة الصهر [72]. تراكيز عالية من الرصاص تم الابلاغ

عنها ايضا في المناطق الزراعية بمنطقة أمريستار بمقاطعة البنجاب في الهند بلغت 350 ملجم/كجم، نتيجة لاستخدام مركبات تحتوي على الرصاص [69] وفي مقاطعة Olkusz في بولندا، بلغ تركيز عنصر الرصاص في بعض التربة الصالحة للزراعة 404 ملجم/كجم بالقرب من المناطق الصناعية [73]

مؤشر التراكم الجيولوجي.

يبين الجدول - 5. متوسط مستويات التلوث وقيمة التراكم الجيولوجي للمعادن المختلفة في عينات التربة. أوضحت النتائج أن منطقة التربة التي تم دراستها كانت غير ملوثة بشكل خاص بـ Cu وCd وZn وPb بسبب عدم وجود مصدر ملوث مثل الأنشطة البشرية، حركة المرور الكثيفة أو الري بمياه الملوثة. ومع ذلك، تعتبر بقية العناصر المتمثلة في Crو Mn وNi وFe غير ملوثة او ملوثة قليلا. يمكن أن يعزى هذا التلوث إلى استخدام الأسمدة الكيماوية المحتوية على شوائب من هذه العناصر على المدى الطويل. تتوافق النتائج الحالية مع النتائج السابقة التي أبلغ عنها في [63، 71]

جدول (5): متوسط التراكم الجيوكيميائي ومستوى التلوث في عينات التربة

العنصر	قيمة I_{geo}	مستوى التلوث
Cr	0.188	غير ملوثة او ملوثة قليلا
Cu	0.0	غير ملوثة
Cd	0.0	غير ملوثة
Mn	0.230	غير ملوثة او ملوثة قليلا
Zn	0.0	غير ملوثة
Ni	0.326	غير ملوثة او ملوثة قليلا
Fe	0.081	غير ملوثة او ملوثة قليلا
Pb	0.0	غير ملوثة

التحليل الإحصائي.

اشارت دراسة معامل الارتباط لبيرسون مع اختبار 2-tailed عند مستوى 0.01 (P <0.01) جدول - 6. بين المعادن الثقيلة والخصائص الفيزوكيميائية للتربة، الى وجود علاقات ارتباط هامة إيجابية بين r =) OM-Fe ،(r = 0.931)OM-Mn ،(r = 0.924) CEC- Fe ،(r=0.960) CEC- OM 0.966) وMn-Fe (r = 0.987) والى وجود علاقة عكسية بين pH-CEC(r = -0.949)، EC - Cr(r = -0.926)، Cr-Mn (r = -0.943). وتؤكد النتيجة الحالية النتائج السابقة التي أبلغ عنها [74]. اما عند المستوى 0.05 (p<0.05) فقد وجد أيضًا ارتباط إيجابي مهم بين EC- (r = 0.90) Mn، EC-Zn (r = 0.81)، EC-Fe (r = 0.85)، CEC-Mn (r = 0.91))، في حين أن هناك علاقة عكسية بين pH-OM (r = -0.82)و CEC- Cr (r = -0.82) و Cr-Fe (r = -0.88). هذه النتائج تشير الى ان للخواص الفيزوكيميائية للتربة مصادر مشتركة أو اعتماد متبادل خاضع لضوابط معينة للعوامل، واما وجود علاقة عالية بين المعادن الثقيلة في التربة توحي بأن التراكيز المتراكمة لهذه العناصر ناتجة من مصادر تلوث مماثلة [75].

	pH	EC	CEC	OM	Cr	Cu	Cd	Mn	Zn	Ni	Fe	Pb
pH	1											
EC	-.534-	1										
CEC	-.949**	.689	1									
OM	-.824*	.752	.960**	1								
Cr	.758	-.926**	-.821*	-.785-	1							
Cu	.434	.454	-.174-	.058	-.143-	1						
Cd	.547	-.174-	-.377-	-.154-	.502	.422	1					
Mn	-.785-	.901*	.913*	.931**	-.943**	.172	-.344-	1				
Zn	-.280-	.813*	.512	.643	-.714-	.688	-.154-	.777	1			
Ni	-.024-	-.635-	-.025-	-.067-	.468	-.529-	-.073-	-.264-	-.341-	1		
Fe	-.773-	.852*	.924**	.966**	-.878*	.163	-.245-	.987**	.760	-.156-	1	
Pb	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a	.a

جدول (6): علاقة الارتباط بين الخواص الفيزوكيميائية والعناصر الثقيلة في عينات التربة

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

.*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

a. Cannot be computed because at least one of the variables is constant.

الاستنتاجات

أظهرت النتائج وجود اختلافات في الخواص الفيزوكيميائية من فصل لأخر وكذلك مقارنتها بالتربة الغير مزروعة. كان تركيز جميع المعادن الثقيلة المدروسة أقل من الحد الأقصى المسموح به في التربة الزراعية حسب معايير منظمة الصحة العالمية/منظمة الأغذية والزراعة 2001، وذلك بالرغم من الممارسات الزراعية المكثفة كما يعزي عدو وجود تراكيز عالية في التربة الى قوام التربة الرملي الى غسل هذه المعادن الى أسفل في طبقات الأرض المنخفضة، كما اظهرت النتائج ايضا وجود تفاوت في تركيز بعض المعادن خلال فصول السنة. اما مؤشر التراكم الجيوكيميائي فقد اظهر ان عينات التربة كانت غير ملوثة بي Cu وCd وZn وPb، بينما اظهر ان بقية العناصر المتمثلة في Cr, Ni, Fe, Mn كانت غير ملوثة او ملوثة قليلا، بينما لم يتم تسجيل اي تركيز لعنصر الرصاص. اما التحليل الاحصائي فقد اظهر علاقة ارتباط كبيرة بين (الكروم، المنغنيز، الزنك) وكذلك بين الخواص الفيزوكيميائية للتربة (الرقم الهيدروجيني، EC، CEC، OM). تشير هذه النتائج إلى أن استخدام الأسمدة الفوسفاتية واليوريا لأكثر من أربعين عامًا لم ينتج عنه اي تراكم للمعادن الثقيلة المدروسة أعلى من الحدود المسموح بها. ليس من المتوقع أن يسبب استخدام هذه الأسمدة تأثيرًا ضارًا فيما يتعلق بالتلوث بالمعادن الثقيلة، ولكن يمكن توقع زيادة سنوية طفيفة. هذه الزيادة إلى جانب المدخلات الأخرى المحتملة للمعادن الثقيلة في التربة الزراعية ينبغي أن يتم مراقبتها ورصد التغيرات التي يمكن أن تحدث في التربة ووضع استراتيجيات للحد من التلوث ومكافحته.

المراجع

1. Juvanovic. S., Carrot, F., Deschamps, N and Vukotic. P. (1995). "A study of the air pollution in the surroundings of an Aluminum smelter using epiphytic and Litophytic Li-chem" Journal of trace microprobe techniques. 13: 463-471.
2. Abdolhossien, H. P., Vahid, B., Abasali, A. Z and Ali, H. (2012). Concentration, distribution and comparison of total and bioavailable HMs in top soils of Bonab district in Zanjan Province. Open J. of Soil Sci. 2:123-132.
3. Niragu, J. O. (1991). Human influence on the global cycling of the metals. In J. G Farmer (ed) heavy metals in the environment CEP consultants Ltd, Edinburgh UK. 1: 1-5.
4. Wilson. B and Pyatt. F. B. (2007). Heavy metal dispersion, persistence, and bioaccumulation around an ancient copper mine situated in Anglesey, UK. Ecotoxicology and environmental safety. 66: 224-231.
5. Jin, C. W., Zheng, S. J., He, Y. F., Zhou, G. D and Zhou, Z. X. (2005). Lead contamination in tea garden soils and factors affecting its bioavailability. Chemosphere, 59:1151-1159.
6. Lake. D. L., kirk. P and Lester. J. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils. A review. J. Environ. Qual. 13: 175-183.
7. Zhang, M., Gong. Z. T (1996). Contents and distribution of some heavy metal elements in the vegetables cultivated soils in China. Acta Pedologica Sinica. 33(1), 85-93.
8. Smith, W. H. (1997). Lead contamination of roadside ecosystems. J. of . Air Pollution Control. Association. 26: 753-766.
9. Schindelbeck. R. R.,Van Es. H. M., Abawi, G. S., Wolf, D. W., Whitlow, T. L., Gugino, B K., Idowu, O. J and Moebius, B. N (2008). Integrated Assessment of Soil Quality for Landscape and Urban Management. Landscape Urban Plan. 88: 73-80.
10. Maltas, A., Charles, R., Jeangros, B and Sokart, S. (2013) Effect of organic fertilizers and reduced – tillage on soil properties, crop nitrogen response and crop yield: Results of 12-year experimental in Changings, Switzerland. Soil Till. Res. 126: 11-18.
11. Lehoczky. E, Loth. L and Kiss. Zs. (2002). Cadmium and Lead uptake by white mustard (Sinapis alba L) grown in different soils. Commn. In soil sci. plant anal. 33, (15-18): 3167-3176.

12. Fytianos. J. S., Katsianis. G., triautafyllou. P and Zachariadis. G (2001). Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil. Bull. Environ. Contami. Toxicol. 67: 423-430.
13. Huang, S. W and Jin, J. Y. (2008). States of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. Environmental monitoring and assessment. 139(1-3): 317-327.
14. Ben Achiba, W., Gabteni, A. Lakhder, G. Du Lang, M. Verloo, N., Jedidi, 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.
15. Tu. C., Zheng. C. R., Chen. H, M. (2000). Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil. Chemosphere. 41: 133- 138.
16. Savci, S. (2012). An agricultural pollutant: chemical fertilizers. Int. J. of Environ. Sci. and Develop. 3(1): 77- 80.
17. Kumperman. R. G and Crreiro. M (1997). Soil heavy metal concentrations, microbial biomass and enzyme activities in a contaminated grassland ecosystem. Soil biology and biochemistry. 29: 179 – 190.
18. Cyedele. D. J., Asonugho. C and Awotoye. (2006). Heavy metals in soil and accumulation by edible vegetables after phosphate fertilizer application. Electronic chemistry of environmental. Agricultural and food chemistry. 5(4) 1446-1453.
19. Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Ur Rehman, H., Ur Rauf, N., Shahab, S., Ameer, N., Sajed, M., Mohib Ullah, Rafeeq, M., & Shaheen Z. (2015) "Accumulation of Heavy Metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physicochemical parameters of soil and water Collected from Tanda Dam kohat" J. of Pharm. Sci. 7(3): 89-97.
20. Alloway, B. J. (1995). Soil processes and the behavior of metals. New York. Wiley.
21. Nicholson. F. A, Smith, S. H, Alloway, B. J, Carlton-Smith, C. and Charmbers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs into agricultural soils in England and Wales. The sciences of the total environment. 311(1-3). 205-219.
22. Bernal. M. P., Clemente, R., Walker. D. J. (2007). The role of organic amendments in the bioremediation of heavy metals-polluted soils. In: Gore RW (ed) environmental research at the leading edge. Nova Science Publishers, Inc. New York, pp. (1-57).
23. Brady, A. C and Weil, R. R (2002). The nature and properties of soils. 13th Edn. Prentice Hall, New Jersey, USA.
24. Giuffrede Lopez Carnle. L., Ratto de Miguez. S and Marban. L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. Sci. of the total Environ. 204(3), 245-250.
25. Liu. R. L., Li. S. T., Wang. X. B and Wang. M. (2005). Contents of heavy metal in commercial organic fertilizers and organic wastes (In Chinese). J. of Agro-environment Sci. 24(2): 392-297
26. Rutkowska. B., Szulc. W., Labetowicz. J. (2009). Influence of soil fertilization on concentration of micronutrients in soil solution of sandy soil. J. of Elementology. 14(2): 349-355.
27. Mapanda, F., Mangwayana, E. N., Nyamangara, J and Giller, K. E (2005). The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. Agric. Ecosyst. Environ. 107:151-165.
28. He. Z. L. L., Yang. X. E. and Stoffela. P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J. Trace elements Med. Biol. 19: 125-140.
29. Ene. A., Popescu. L. v., Stihi, C (2009). Application of proton-indexed X-ray emission technique in materials and environmental sciences, Ovidine Univ. Ann. Chem.20(1): 35.
30. Taylor. M. D & Percival. H. J. (2001). Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. Environ. Poll. 113(1): 35-40.

31. Jones. C. A., Jacobson. J., Lorbeer. S. (2002). Metal concentration in three Montana soils following 20 years of fertilization and cropping. Communication in soil sciences and plant analysis. 33(9 and 10) 1401-1414.
32. McBride. M. B and Spiers. G (2001). Trace element content selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. . Communication in soil sciences and plant analysis. 32 (1 & 2)139-156.
33. Sherene, T. (2010). Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. Biological forum – An international Journal. 2(2): 112-121.
34. Ahmed, G., Uddin, M. K., Khan, G, M., Rahman, M. S and Chowdhury, D. A. (2009). Distribution of trace metals pollutants in surface water system connected to effluent disposal points of Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: A statistical approach. J. Nat. Sci. Sust. Technol. 3:293-304.
35. Al-danasuri, J. (1967). Geography of Fezzan, a regional study. Dar-Libya for publication and distribution. Tripoli, Libya.
36. Tewari. G , Khati. D , Rana. L , Yadav. P , Pande. C , Bhatt. S , Kumar. V , Joshi. N and Joshi. P. K. (2016). Assessment of Physicochemical Properties of Soils from Different Land Use Systems in Uttarakhand, India. J. Chem. Eng. Chem. Res (3)11: 1114-1118
37. Inoti. J. K., Fanuel. K., George. O and Paul. O. (2012). Assessment of heavy metals concentrations in urban grown vegetables in Thika Town, Kenya. Afr. J. food Sci. 6(3): 41-46.
38. Muller, G. (1969) Index of Geo-Accumulation in Sediments of the Rhine River. Geo Journal, 2, 108-118.
39. Ben Mahmoud, Khalid Ramadan (1995) Libyan soil (composition, classification, characteristics, agricultural potential, the first edition, the definition of the scientific branch - Zawia Dahmani Tripoli – Libya
40. Rodriguez , J. A., Nanos. N., Grau. J. M., Gil. L., Lopez-Arias. M .(2008). Multi scale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. Chemosphere. 70: 1085-1096
41. Geetha.S., Reddy. B and Hemalatha, K.P.J (2017). Physicochemical analysis of selected agricultural soil samples in KOMMANGI PANCHYTHI, CHINTAPALLI MADAL, VISAKHAPATNAM. Inter. J. of Info. Res. and Rev. 04(1):pp. 3530-3532.
42. Belay. A., Claassens. A.S., Wehner. F. C (2002). Effects of direct nitrogen and potassium and residual phosphorus fertilizers on soil chemical properties, microbiological components and maize yield under long-term crop rotation. Boil. Fertil. Soils. 35:420-427.
43. Niklasch. H and Joergensen. R. G (2001). Decomposition of peat, biogenic municipal waste compost, and shruh/grass compost added in different rates to a silt loam. J. Plant Nutr. Soil Sci. 164:365-369.
44. Abollino. O., Aceto. M., Malandrino. M., Mentasti. E., Sarzanini. C and Petrella. F. (2002). Heavy metals in agricultural soil from Piedomont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. J. Chemosphere. 49: 545-557.
45. Abah. J., Mashebe. P., Ubwa. S.T and Denuga. D. D. (2014). Some heavy metals content of Cabbage and soil cultivated in the Bezi Bar farm area of Katima Mulilo, Namibia. Amer. j of Chem. 4(3): 101-108.
46. Bhatti, S. S., Kumar, V., Singh, N., Sambyal, V., Singh, J., Katnoria, J. K and Nagpal, A. K (2016). Physico-chemical properties and heavy metals contents of soils and Kharif crops of Punjab, India. Procedia Environmental Sciences. 35: 801-808.
47. Kabata-Pendias, A. (2007). Trace elements in soils and plants. 3rd ed. CRC Press. Boca Rotan. USA
48. WHO/FAO 2001. Food and additives and contaminants, Joint Codex. Alimentarius , FAO/WHO. Food standard programme, ALINORM 01/12A.
49. Mortvedt. J. J. (1996). Heavy metals contaminants in inorganic and organic fertilizers. Fertilizer Res. 43: 55-61.

50. Modalhsh. A.S., Sawallem. M. S and Mahjoub, M. O. (2004). Heavy metals content of commercial inorganic fertilizers used in the kingdom of Saudi Arabia. Agricultural and marine sciences.9(1): 21-25.
51. Banson. N.U., Anake. W.U and Etesin. U. M (2014). Trace metals levels in inorganic fertilizers commercially available in Nigeria. J. of Sci. Res. & Rep. 3(4): 610-620.
52. Saltali. K., Mendil D. A and Sari H. (2005). Assessment of trace metal contents of fertilizers and accumulation risk in soils, Turkey. Agrochimica. 49(3/4): 104-111.
53. Heekmah, J.K (2006). Public Concerns with Hazardous materials in fertilizers. The soil Profile; A newsletter providing information on issues relating to soils and plant nutrition, in New Jersey, USA. 16; 1-10.
54. Khan, K., Lu, Y., Khan, H., Ishtiaq, M., Khan, S., Waqas, M., Wei, L and Wang, T. (2013). Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat district, Pakistan. Food and chemical toxicology. 58:449-458.
55. Li, H. Z., Bai, J. M., Li, Y. T., Cheng, H. F., Zeng, E. Y and You. J. (2011). Short-range transport of contaminants released from e-waste recycling site in South China. J. Environ. Monti. 13(4): 836-843.
56. Naveedullah., Hashmi. M. Z., Yu. C., Shen. H., Duan. D., Shen. C., Lou. L and Chen. Y. (2013). Risk assessment of heavy metals pollution in agricultural soils of Siling reservoir watershed in Zhejiang province, China. BioMed Res. Inter. vol. 2013, 1-10.
57. Markovic. M., Cupac. S., Durovic. R., Milinovic. J and Kljajic. P. (2010). Assessment of heavy metal and pesticide levels in soil and plant products from agricultural area of Belgrade, Serbia. Arch. Environ. Contami. Toxicol. 58: 341-351.
58. Hang. S and Jin. J (2008). Status of heavy metals in agricultural soils as affected by diffl erent patterns of land use. Environ. Monit. Assess. 39: 317-327.
59. Kabata-Pendias. A. (2000). Trace element in soils and plants. CRC Press: FL., USA. P.413.
60. Lehoczky. E., Debreczeni. K., Kiss. Z and Szala. T. (2004). Effect of long-term fertilization on the available toxic element content of different soils. J. of Cent. Euro. Agri. 5(4):309-314.
61. Ebong. G. A and Ekong. C. I (2015). Pollution status of trace metals in waste impacted soils within Borokiri town, port Harcourt metropolis, Rivers State, Nigeria. Int. J. of Sci. Res. In Environ. Sci. 3(2): 436-444.
62. Iqbal. J and shah. M. H. (2011). "Distribution, correlation and risk assessment of selected metals in urban soils from Islamabad, Pakistan' J. of Hazardous materials. 192(2): 887-898.
63. Fosu-Mensah, B. Y.,Addae, E., Yiernyo-Towiah, D and Nyame, F. (2017). Heavy metals concentration and distribution in soils and vegetation at Korle Lagoon in Accra, Ghana. Cogent Environ. Sci. 3: 1-14.
64. kabata-pendais, A and pendais, H. (2001). Trace elements in soils and plants. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, 413 pp.
65. Aydinalp. C. (2009). Concentration and speciation of Cu, Ni, Pb and Zn in cultivated and uncultivated soils. Bulgarian J. of Agri. Sci. 15(2): 129-134.
66. Jia L., Wang. W., Li. Y., and Yang. L. (2010). Heavy metals in soil and crops of an intensively farmed area: A case study in Yucheng city, Shandong province, China. Int. J. Environ. Res. public health. 7: 395-412.
67. Mahmood. A and Malik, R. N (2014). Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different sources in Lahore, Pakistan. Arab. J. chem. 7: 91-99.
68. Mico Llopis. C., Peris. M, Sánchez. J., Recatalá. L. (2006). Heavy metal content of agricultural soils in a Mediterranean semiarid area: the Segura River Valley (Alicante, Spain). Spanish J. for Agri. Res.4(4);363-372. Important for soil texture.

69. Vanita. C., Plar. C., Avinash. N., Kaur. K. J and Yogesh B. P..(2014). Evaluation of heavy metals contamination and its geotoxicity in agricultural soil of Amritsar, Punjab, India. Int. J. Res. Chem. Environ. 4(4): 20-28.
70. Sreekanth. T. V. M., Nagajyothi. P.C., Lee. T. N.V and Prasad. K. V (2013). Occurrence, physiological responses and toxicity of nickel in plants, Int. J. Environ. Sci. and Tech. 10(5): 1129-1140.
71. Rahman. S A., Khanam. D., Adyel. T. M., Islam. M. S. Ahsan. M. A and Akbor. M. A. (2012). Assessment of heavy metals contamination of agricultural soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation and Indices. Appl. Sci. 2; 584-601.
72. Vanek. A., Boruvka. L., Drabek. O., Mihaljevic. M and Komarek. M. (2005). Mobility of Lead, Zinc and Cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. Plant Soil Environ. 51(7): 316-312.
73. Miskowiec. P., Laptas. A and Zieba. K. (2015). Soil pollution with heavy metals in industrial and agricultural areas: A case study of OLKUSZ district. J. Elem. 20(2): 353-362.
74. Wokhe. T. B., Mohammed. Y and Chima. M. P. (2013). Evaluation of Physicochemical properties of Irrigated Soil. J. Nat. Sci. Res. 3(9): 135-140.
75. Nagarajan. R., Rajmohan. N., Mahendran. U and Senthamilkumar. S. (2010). Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in Thanjavur city, Tamil Nadu, India Environ. Monit. Assess. 171:289–308.

Assessment of physiochemical properties and concentration of some heavy metals at different seasons in agricultural soils fertilized with phosphate and urea for long-time at BRCK agricultural project. Libya

Mansour Awiedat Salem* & Samera Mousa Alwalayed
Department of Environmental Sciences, Faculty of Engineering Sciences and Tecnology
Sebha University. Libya
* Corresponding author. man.salem@sebhau.edu.ly

Abstract:
This study was carried out to evaluate the physicochemical properties, pH, Electrical conductivity (EC), Cation Exchange Capacity (CEC) and Organic Matter (OM) and heavy metals (HMs) Cr, Cu, Cd, Mn, Zn, Ni, Fe and Pb content of agricultural soil which was exposed to phosphate containing fertilizers during cultivation for more than forty years. The study was conducted during winter, spring, summer and autumn, to evaluate the effect of season time on concentration of HMs and soil properties. Mean values of soil pH were ranged between 6.88-7.32. EC 0.14-0.26 µS/cm. CEC. 2.95-4.19 Cmol/kg and OM ranged between 0.49-0.53%. The concentrations of Cr, Cu, Cd, Mn, Zn, Ni and Fe in the soil was found to be significantly vary with the season (winter, spring, summer and autumn) while Pb was not detected in the studied soil samples. Geochemical index (Igeo) for contamination shows that there is no contamination with Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Mn, Ni and Fe, the results also show that there is significant correlation between, pH, CEC, OM, EC and the studied heavy metals. Soil samples from uncultivated area in which there was no exposure of phosphate containing fertilizers adjacent to studied area were analyzed for comparison and considered as reference. The results revealed that all measured physicochemical parameters were decreased comparing to uncultivated soil samples.

Keywords: Physicochemical properties, Heavy metals, Cultivation, Fertilization, Geochemical index, Contamination, Significant correlation.