

The Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Carbon Dynamics in Antimony-Contaminated Soil

NADER KHADEM MOGHADAM IGDELOU^{1*}, AHMAD GOLCHIN¹, AHMAD BYBORDI², ALI BEHESHTI ALE AGHA³

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. Agricultural and Natural Resources Research Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), East Azarbaijan, Tabriz, Iran.

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Razi, Kermanshah, Iran.

(Received: Feb. 2, 2020- Revised: July. 21, 2020- Accepted: Dec. 5, 2020)

ABSTRACT

Heavy metals affect the dynamics of organic carbon by contaminating soil and altering its chemical and biological properties. For this purpose, a split factorial experiment was conducted with three replications. Experimental factors included Antimony at four levels (0, 25, 50, and 100 mg/kg), TiO₂ nanoparticles as an adsorbent at three levels (0, 0.25, and 0.5 % by weight), and time at eight levels (the first month to the eighth month). Results showed that the basal respiration decreased from the first month to the eighth month of incubation and the highest basal respiratory rate was obtained from the first month of incubation and the lowest one was belong to the eighth month of incubation with a significant difference of 27.81%. The highest and the lowest organic matter degradation rates were obtained in control and 50 mg/kg antimony without nanoparticle application with 16.57% difference. By increasing antimony levels, the rate of degradation of organic matter decreased sharply, but by increasing the levels of contaminant, the application of 0.5 % (w/w) nanoparticles caused to increase the rate of organic matter decomposition. The highest value of half-life and mean residence time of carbon in the soil were obtained from 50 mg/kg without adsorbent treatment and the lowest value was obtained from 25 mg/kg with 0.5% (w/w). According to the results of this study it can be stated that the application of 0.5 % (w/w) TiO₂ adsorbent increased the rate of decomposition of organic matter but decreased the half-life and mean residence time of carbon in the soil. At the higher contaminant levels (100 mg/kg of antimony), compared to the lower levels (50 and 25 mg/kg), the adsorbent surface lost its efficiency because of saturation with the contaminant, therefore for higher level of contaminant application, higher level of adsorbent (more than the 0.5% (w/w) TiO₂) should be used.

Keywords: Carbon Dioxide, Degradation Rate, Equation, Half-Life, Mean Residence Time.

* Corresponding author's name: Nader.khadem@znu.ac.ir

تأثیر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر دینامیک کربن در خاک آلوده به آنتیموان

نادر خادم مقدم ایگده^{۱*}، احمد گلچین^۱، احمد بایوردی^۲، علی بهشتی آل‌آقا^۳

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، ایران.

۲. مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، آذربایجان غربی، ایران.

۳. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۱۳ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۴/۳۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۹/۱۵)

چکیده

فلزات سنگین با آلوده کردن خاک و تغییر ویژگی‌های شیمیایی و بیولوژیکی آن دینامیک کربن آلی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. برای این منظور آزمایشی به صورت اسپیلیت فاکتوریل با سه تکرار به اجرا در آمد. آنتیموان در چهار سطح (صفر، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، نانوذره TiO_2 به‌عنوان جاذب در سه سطح (صفر، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی) و فاکتور زمان هم در هشت سطح (ماه اول تا ماه هشتم) فاکتورهای آزمایش را تشکیل دادند. نتایج نشان داد که از ماه اول تا ماه هشتم آنکوباسیون، تنفس پایه کاهش یافت و بیش‌ترین میزان تنفس پایه از ماه اول آنکوباسیون و کم‌ترین آن نیز در ماه هشتم آنکوباسیون با اختلاف معنی‌داری برابر با ۲۷/۸۱ درصد حاصل شد. بیش‌ترین و کم‌ترین سرعت تجزیه مواد آلی به‌ترتیب در تیمارهای شاهد و ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد نانوذره با اختلافی برابر با ۱۶/۶ درصد به‌دست آمد. با افزایش سطوح آنتیموان، ثابت سرعت تجزیه مواد آلی به‌شدت کاهش یافت ولی هم‌زمان با افزایش سطوح آلایندگی کاربرد ۰/۵ درصد وزنی نانوذره باعث افزایش سرعت تجزیه مواد آلی گردید. بیش‌ترین نیمه‌عمر و متوسط اقامت کربن در خاک در تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدون کاربرد جاذب و کم‌ترین آن نیز از تیمار ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌همراه کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب حاصل شد. با توجه به نتایج این پژوهش می‌توان اظهار داشت که کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب TiO_2 ثابت سرعت تجزیه مواد آلی را افزایش ولی نیمه‌عمر و متوسط اقامت کربن در خاک را کاهش داد. در سطوح بالاتر آلاینده (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان) نسبت به سطوح پایین (۵۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) سطح جاذب به‌دلیل اشباع‌شدگی با آلاینده کارایی خود را از دست داد، لذا در سطوح بالاتر آلاینده باید از سطوح جاذب (TiO_2) بیش‌تر از ۰/۵ درصد وزنی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: کربن دی‌اکسید، سرعت تجزیه، متوسط اقامت کربن، معادله، نیمه‌عمر.

مقدمه

بخش وسیعی از میزان تولید اولیه ناخالص کربن در اکوسیستم‌های خشکی را تشکیل می‌دهد، ارزیابی و اندازه‌گیری آن اهمیت زیادی در برقراری و بودجه‌بندی کربن اکوسیستم دارد (Shirani et al., 2011).

تنفس میکروبی خاک تحت تأثیر ترکیب شیمیایی یا کیفیت مواد آلی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محیط، ساختار جمعیت میکروبی، رطوبت خاک، قابلیت جذب عناصر غذایی، شوری، بافت و ساختمان خاک قرار دارد (Arunachalam et al., 2003). در تجزیه بقایای گیاهی معمولاً ابتدا قندهای محلول خارج می‌شوند و به‌دنبال آن پلی‌ساکاریدها، سلولز، همی‌سلولز و نهایتاً لیگنین تجزیه می‌شود (Alef and Nannipieri, 1995). به‌دلیل پیچیدگی و تنوع پیوندهای مختلف در لیگنین این ماده در مقابل تجزیه میکروبی بسیار مقاوم‌تر از کربوهیدرات‌ها می‌باشد

خاک منبعی مهم و با ارزش در ذخیره کربن آلی است که با نگهداشت حدود ۱۵۰۰ میلیارد تن کربن نقش قابل توجهی در چرخه جهانی کربن دارد (Sheidai Karkaj et al., 2017). کربن آلی خاک یکی از ویژگی‌های مهم تعیین‌کننده حاصلخیزی خاک، قابلیت تولید و شاخص مهمی برای نشان دادن کیفیت خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک است، مناطقی که مقادیر ورودی کربن ناچیزی دارند (Chen et al., 2010). مدیریت صحیح مواد آلی، کلید حاصلخیزی و باروری خاک است و از اصول مهم کشاورزی پایدار محسوب می‌شود. برای حفظ حاصلخیزی و قدرت تولید خاک، لازم است میزان ماده آلی در سطح مناسبی حفظ شود (Najafi and Golchin, 2017). سالیانه مقدار زیادی از کربن آلی خاک به‌صورت CO_2 از خاک خارج می‌شود. تنفس خاک

اکتینومیست گزارش نمودند (Wang *et al.*, 2011). میزان حساسیت گونه‌های مختلف ریزجانداران به آنتی‌موان متفاوت است.

نانوتکنولوژی علمی بین رشته‌ای و نو ظهور است که از چند دهه گذشته در چندین حوزه از جمله علوم مواد، الکترونیک، اپتیک، پزشکی، پلاستیک، انرژی، کشاورزی و هوا فضا رو به رشد بوده است (Shrivastava *et al.*, 2019). از بین نانوذرات فلزی بیش‌ترین میزان تولید مربوط به نانوذرات nAu ، $nTiO_2$ ، $nZnO$ ، nCu ، $nCeO_2$ ، nAg ، nCu است (Khadem Moghadam *et al.*, 2019). نانوذرات اکسیدفلزی و به‌ویژه نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) جاذب‌های خوبی در آلودگی‌زایی خاک، رسوبات و آب‌ها به‌شمار می‌روند (Aryabod *et al.*, 2017). مهم‌ترین مزیت استفاده از نانوذرات به‌عنوان جاذب، تولید آسان با هزینه کم، استفاده به‌مقدار کم (1 g/L) و ظرفیت بالای جذب به‌دلیل سطح ویژه بالای آن‌ها است (Zhang *et al.*, 2010). تیتانیوم دی‌اکسید خواص متعددی مانند پایداری شیمیایی، عدم ایجاد سمیت و مقاومت در برابر خوردگی، قدرت اکسیدکنندگی زیاد، ردکس انتخابی، تمایل زیاد به واکنش با آرسنیک و ظرفیت بالای آن برای فتواکسیداسیون $As(III)$ به $As(V)$ دارد (Lata and Samadder, 2016) و از آن‌جا که رفتار شیمیایی عناصری مثل آرسینک و آنتی‌موان مشابه هم است (Ungureanu *et al.*, 2015)، لذا می‌توان گفت که نانوذرات TiO_2 می‌توانند جاذب خوبی برای آنتی‌موان نیز باشند.

آلودگی خاک با آنتی‌موان می‌تواند با مسمومیت و توقف فعالیت ریزجانداران سرعت تجزیه بقایای آلی موجود در خاک را تغییر داده و در نهایت تأثیر خود را بر نیمه‌عمر و متوسط اقامت کربن^۲ در خاک آشکار سازد. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر سطوح مختلف آلاینده آنتی‌موان به‌همراه کاربرد سطوح مختلفی از نانوذره TiO_2 به‌عنوان جاذب بر ثابت سرعت تجزیه مواد آلی خاک، نیمه‌عمر و هم‌چنین متوسط اقامت کربن در خاک است.

مواد و روش‌ها

خاک مورد نظر برای انجام این پژوهش به‌ترتیب از نقطه‌ای (محوطه اطراف دانشگاه زنجان) با طول و عرض جغرافیایی $32^\circ/3'$ و $48^\circ/24'$ و $36^\circ/41'$ و $41^\circ/08'$ تهیه شد. مختصات مذکور و موقعیت آن در پهنه جغرافیای ایران در شکل (۱) ارائه شده است.

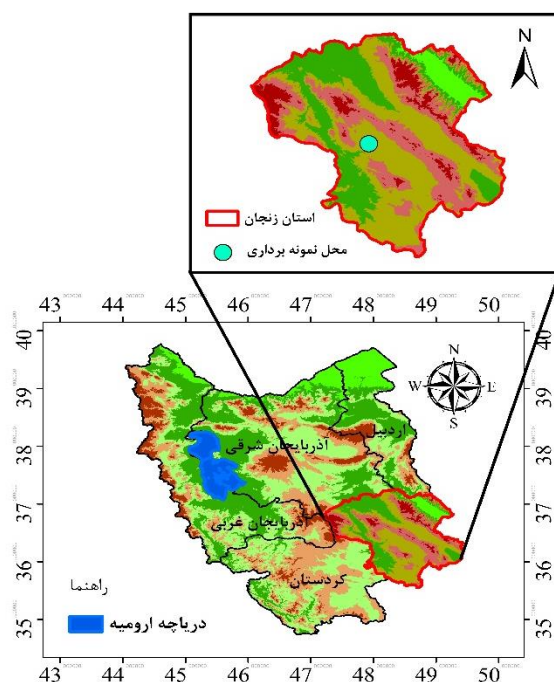
خاک مورد نظر پس از گذراندن از الک دو میلی‌متری برخی مشخصات فیزیکی‌شیمیایی آن از قبیل pH و EC در عصاره اشباع،

(Shirani *et al.*, 2011). اگرچه در حین تجزیه ماده آلی فرایندهای پیچیده‌ای اتفاق می‌افتد، ولی می‌توان سرعت تغییر شکل بقایای گیاهی و مواد آلی به گاز CO_2 را با فرمول‌های سینتیکی ساده تشریح کرد. در این حالت سرعت تغییر شکل بقایای گیاهی و مواد آلی به گاز CO_2 ممکن است تابع غلظت یا میزان مواد آلی باشد که در این صورت درجه واکنش مشخص می‌گردد. اگر سرعت تغییر شکل بقایای گیاهی به گاز CO_2 تابع غلظت ماده آلی نباشد در این صورت معادله از نوع درجه صفر و چنان‌چه سرعت تغییر شکل بقایای گیاهی تابع میزان یا غلظت ماده آلی باشد، معادله از نوع درجه یک می‌باشد (Golchin, 2016).

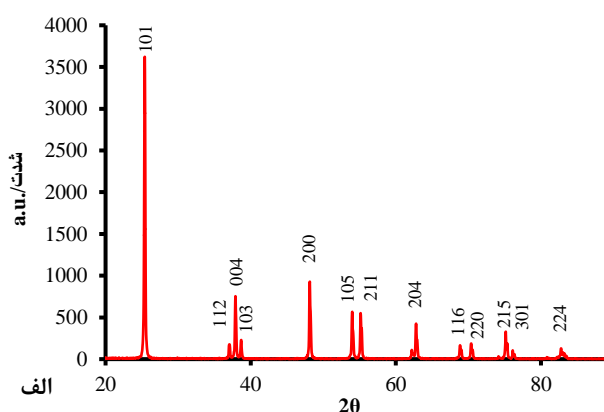
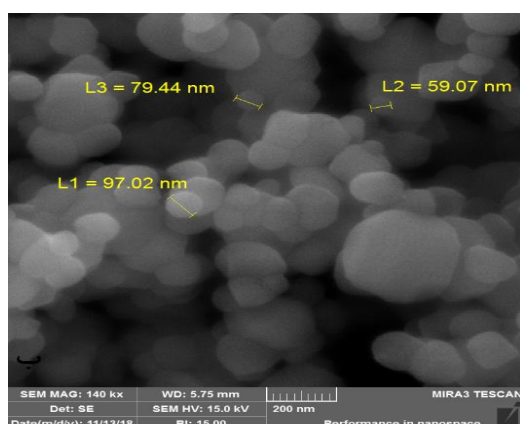
معادن از عمده‌ترین منابع آلاینده آنتی‌موان (Sb) در سطح جهان هستند (Falsolyman and Hajipour, 2015). آنتی‌موان استخراج شده از معادن در سال ۲۰۱۵ در سطح جهان بر طبق گزارشات برابر با ۱۴۲۰۰۰ تن بوده است (Bagherifam *et al.*, 2019). تعداد ۱۱ معدن آنتی‌موان در کشور وجود دارد که در استان‌های آذربایجان غربی، خراسان جنوبی، خراسان رضوی، همدان، کردستان، سیستان و بلوچستان و زنجان واقع شده‌اند (Khadem Moghadam Igdellou *et al.*, 2020). علاوه بر معادن، آنتی‌موان کاربرد بسیار گسترده‌ای در صنعت دارد و هر یک از این صنایع مرتبط با آنتی‌موان می‌تواند آلاینده محیط‌زیست باشند (Khadem Moghadam Igdellou *et al.*, 2020). از اجزای محیط‌زیستی که تحت تأثیر آنتی‌موان قرار می‌گیرد می‌توان به زیست‌کره و خاک‌کره اشاره کرد. به‌خاطر اهمیت ریزجانداران خاک در تغییر و تحول محیط‌زیست، بررسی پاسخ جامعه میکروبی به آنتی‌موان اهمیت ویژه‌ای دارد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که آلودگی خاک به فلزات سنگین نه‌تنها می‌تواند منجر به اثرات نامطلوب بر پارامترهای کیفی مختلف گیاه و عملکرد آن شود، بلکه باعث تغییر تعدادی از پارامترهای میکروبی خاک، به‌ویژه ساختار جامعه میکروبی، فعالیت میکروبی، زیست‌توده میکروبی، فعالیت‌های آنزیمی نیز می‌شود (Xiao *et al.*, 2019). مولکول خنثی $Sb(OH)_3$ می‌تواند به‌وسیله ریزجانداران از طریق آکواگلیسیروپورین‌ها^۱ (زیرگروه‌هایی از پروتئین‌های خانواده آکواپورین که آب، گلیسرول، مولکول‌های کوچک و بدون بار را منتقل می‌کنند) جذب شود. Wang *et al.* (2011) در بررسی اثر آنتی‌موان بر جامعه میکروبی خاک علاوه بر تایید سمیت بیش‌تر $Sb(III)$ نسبت به $Sb(V)$ میزان مهارکنندگی رشد جمعیت‌های میکروبی توسط آنتی‌موان را به‌صورت باکتری < قارچ ها <

به روش اولسن (Olsen, 1954)، غلظت عناصر میکرو نظیر آهن، روی و مس خاک با استفاده از DPTA (Lindsay and Norvell, 1987) تعیین و در جدول (۱) ارائه شده است. الگوی پراش اشعه ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذره TiO_2 (ساخت کشور آلمان) خریداری شده در شکل (۲) الف و ب) ارائه شده است. نانوذرات TiO_2 از نوع آناتاز با کد (۱۷۶۴-۰۷۳-۰۱) می باشد. قطر نانوذرات TiO_2 ۷۸ nm می باشد.

بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، درصد کربن آلی به روش والکی و بلک (Walky and Black, 1934)، درصد کربنات کلسیم معادل (Loeppert and suarez, 1996)، ظرفیت تبادل کاتیونی به روش باور (Chapman, 1965)، نیتروژن کل خاک به روش هضم کجهدال (Bremner and Mulvaney, 1996)، پتاسیم قابل جذب با استفاده از استات آمونیوم (Hemke and Spark, 1996)، غلظت فسفر قابل جذب



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی نمونه خاک برداشت شده



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از نانوذره TiO_2

صفر، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم در نظر گرفته شد. بعد از هوا خشک شدن خاک آلوده شده، نانوذره TiO_2 در مقادیر مناسبی به این خاک اضافه شدند تا صفر، ۲۵/۰ و ۵۰/۰ درصد وزنی حاصل شود. خاک آلوده شده (۵۰ گرم) به داخل قوطی های ۵۰

برای آلوده سازی خاک با آنتیموان، ۵۰ گرم از خاک الک شده توزین و مقادیر مناسبی از نمک کلرید آنتیموان ($SbCl_3$) در آب مقطر معادل ۷۰ درصد ظرفیت مزرعه حل شد و به خاک مورد نظر اسپری و مخلوط گردید. سطوح آلودگی برای آنتیموان؛

$$t_{mrt} = \frac{SOC}{R_h} = \frac{SOC}{e^{(0.73Ln(R)+1.22)}} \quad (\text{رابطه ۳})$$

C_t : مقدار ماده آلی باقیمانده در هر زمان یا زمان (t) ؛ C_0 : مقدار ماده آلی در زمان اولیه یا زمان صفر؛ K : ثابت سرعت تجزیه $(1/\text{month})$ ؛ $t_{1/2}$: زمان نیمه‌عمر (ماه)؛ t_{mrt} : متوسط اقامت کربن^۱ در خاک (ماه)، SOC : کربن آلی خاک (mgC/g soil) ؛ R_h : میزان تنفس هتروتروفیک $(\text{mgC-CO}_2/\text{g soil. month})$ ؛ R : میزان تنفس خاک $(\text{mgC-CO}_2/\text{g soil. month})$ است.

آزمایش مورد نظر به صورت اسپیلیت فاکتوریل، در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی و با سه تکرار به اجرا درآمد. آلاینده آنتیموان در چهار سطح (صفر، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، نانوذره TiO_2 در سه سطح (صفر، ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی) و زمان در هشت سطح (ماه اول تا ماه هشتم) فاکتورهای این آزمایش را تشکیل دادند.

مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۵ درصد توسط نرم‌افزار SPSS نسخه (22) صورت پذیرفت و ترسیم شکل‌ها نیز با نرم افزار Excel انجام شد.

نتایج و بحث

جدول (۲) نتایج تجزیه واریانس مربوط به تأثیر سطوح مختلف آنتیموان و نانوذره TiO_2 بر میزان تنفس پایه، سرعت تجزیه مواد آلی خاک (K)، کربن آلی باقیمانده (C_t)، نیمه‌عمر کربن آلی خاک ($t_{1/2}$) و متوسط اقامت کربن آلی در خاک (t_{mrt}) را در طول مدت هشت ماه انکوباسیون نشان می‌دهد.

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف آنتیموان و نانوذره TiO_2 بر میزان تنفس پایه، سرعت تجزیه ماده آلی خاک، میزان کربن آلی باقیمانده، نیمه‌عمر و متوسط اقامت کربن آلی در خاک.

BR	میانگین مربعات				درجه آزادی	منابع تغییرات
	t_{mrt}	$t_{1/2}$	C_t	K		
۰/۰۷۵**	۶۶۹/۱۵۵**	۱۷/۴۱۹**	۳۷/۰۴۵**	۰/۰۰۰۰۴۳**	۷	زمان
۰/۰۰۱	۶/۳۰۸	۰/۵۰۱	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰۰۱	۱۶	خطای اصلی
۰/۰۲۳**	۳۲۸/۲۵۳**	۵۰/۷۲۵**	۰/۶۶۲**	۰/۰۰۱**	۳	آلاینده
۰/۰۰۲ ^{ns}	۱۲/۷۰۶ ^{ns}	۰/۹۰۷ ^{ns}	۰/۰۱۱ ^{ns}	۰/۰۰۰۰۱۱ ^{ns}	۲۱	زمان×آلاینده
۰/۰۰۵*	۴۰/۵۲۸*	۲/۲۰۰ ^{ns}	۰/۰۴۸**	۰/۰۰۰۰۴۲*	۲	جاذب TiO_2
۰/۰۰۱ ^{ns}	۱۰/۹۷۹ ^{ns}	۰/۵۱۷ ^{ns}	۰/۰۰۷ ^{ns}	۰/۰۰۰۰۰۶ ^{ns}	۱۴	زمان×جاذب
۰/۰۰۳*	۲۹/۹۱۹**	۴/۱۱۵**	۰/۰۶۱**	۰/۰۰۰۰۶۲**	۶	آلاینده×جاذب
۰/۰۰۱ ^{ns}	۷/۸۸۲ ^{ns}	۰/۲۵۴ ^{ns}	۰/۰۰۴ ^{ns}	۰/۰۰۰۰۰۴ ^{ns}	۴۲	زمان×آلاینده×جاذب
۰/۰۰۱	۱۰/۳۴۳	۰/۸۹۰	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰۰۱۲	۱۷۶	خطای فرعی
۸/۵۱	۷/۰۰	۷/۳۶	۱/۱۹	۶/۵۵	-	ضریب تغییرات (/)

**، * و ^{ns} به ترتیب نشانگر تفاوت معنادار در سطح احتمال ۱ درصد، ۵ درصد و عدم تفاوت معنادار است.

K ، C_t ، $t_{1/2}$ و t_{mrt} به ترتیب نشانگر سرعت تجزیه مواد آلی خاک، کربن آلی باقیمانده در زمان t ، نیمه‌عمر کربن آلی خاک، متوسط اقامت کربن آلی در خاک و تنفس پایه خاک است.

میلی‌لیتری منتقل و بعد به‌داخل جارهای تنفس ۱/۳ لیتری انتقال داده شدند. برای اندازه‌گیری تنفس پایه، نمونه‌های خاک موجود در درون جار تنفس در کنار محلول NaOH یک نرمال در دمای 25°C به مدت هشت ماه انکوباسیون گردید. پس از چند روز انکوباسیون، ظروف حاوی سود با HCl ۰/۱ نرمال تیتر شد (Isermeyer, 1952) و این کار به مدت هشت ماه به طول انجامید. پس از پایان دوره انکوباسیون، مقدار تنفس پایه بر حسب میلی‌گرم کربن در گرم خاک $(\text{mgCO}_2\text{-C/g soil})$ برآورد شد. برای تعیین میزان سرعت تجزیه کربن آلی خاک (K)، کربن آلی باقیمانده در خاک (C_t)، نیمه‌عمر کربن آلی ($t_{1/2}$) و متوسط اقامت کربن در خاک (t_{mrt}) از معادله درجه یک استفاده شد (روابط ۱ تا ۳) (Golchin, 2016; Chen et al., 2013).

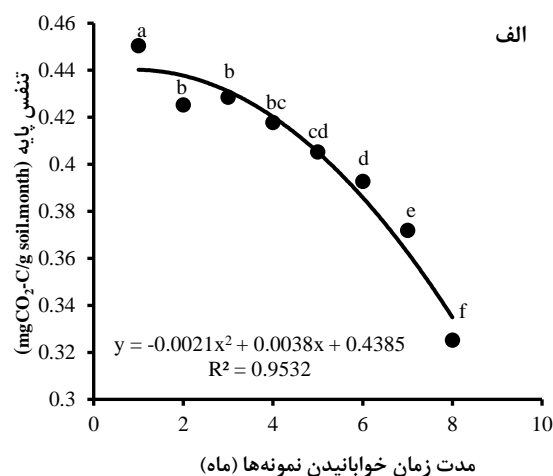
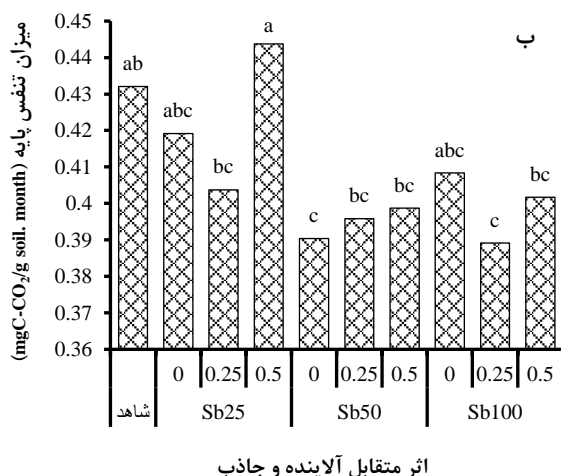
$$C_t = C_0 \cdot e^{-Kt} \Rightarrow \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -Kt \quad (\text{رابطه ۱})$$

با داشتن مقدار کربن آلی خاک، مقدار C_0 مشخص شد و با اندازه‌گیری کربن باقیمانده (تفاضل مقدار کربن آلی خاک و کربنی که به صورت CO_2 و از طریق تنفس میکروبی خارج شد) در زمان مشخص t حاصل شد و K با استفاده از رابطه (۱) به دست آمد. برای به دست آوردن نیمه‌عمر مواد آلی از رابطه (۲) (Golchin, 2016) و برای برآورد متوسط اقامت کربن در خاک به ترتیب از رابطه (۳) استفاده شد (Chen et al., 2013).

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \quad (\text{رابطه ۲})$$

آلاینده‌گی کاربرد جاذب موجب افزایش میزان تنفس پایه شد، به طوری که می‌توان گفت کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب در سطح آلاینده‌گی ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان، به دلیل جذب سطحی آلاینده توسط جاذب موجب افزایش معنادار تنفس میکروبی در این تیمار شد. دلیل آن را می‌توان این گونه توجیه کرد؛ در این سطح از آلاینده، کل آلاینده توسط جاذب جذب شده است، بنابراین مقداری از نانوذرات TiO_2 که باقیمانده جذب ریزجانداران شده و موجب افزایش تنفس آن‌ها گردیده است. افزایش تنفس ریزجانداران یا از طریق مسمومیت ریزجانداران و یا از طریق مرگ ریزجانداران و تجزیه لاشه آن‌ها توسط سایر ریزجانداران مقاوم صورت می‌گیرد (Haris and Ahmad, 2017; Comotto *et al.*, 2014). با افزایش سطح آلاینده از ۲۵ به ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دلیل اشباع سطح جاذب با آلاینده، جاذب کارایی خود را از دست داد و به خاطر تأثیر سوء آلاینده بر جامعه ریزجانداران، تنفس پایه به ویژه در سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان از روند قابل پیش‌بینی خارج شد (شکل ۳ ب). تنفس میکروبی یا معدنی شدن کربن آلی خاک نه تنها نشان‌دهنده وضعیت و فعالیت میکروبی خاک است، بلکه نشانگر روند تعادل و چگونگی تجزیه ماده آلی و چرخه برخی عناصر غذایی خاک نیز می‌باشد (Karimi and Khodaverdilo, 2014). تنفس میکروبی و تنفس برانگیخته از مهم‌ترین شاخص‌های بیولوژیکی کیفیت خاک می‌باشند که به تنش‌های خاک از جمله تنش فلزات سنگین حساس هستند (Gai *et al.*, 2011).

اثرات اصلی زمان بر میزان تنفس پایه در شکل (۳) ارائه شده است. مطابق با شکل (۳ الف) در ماه اول تا ماه هشتم انکوباسیون، تنفس پایه کاهش یافت و بیش‌ترین میزان تنفس پایه در ماه اول انکوباسیون و کم‌ترین آن نیز از ماه هشتم انکوباسیون با اختلاف معناداری برابر با ۲۷/۸ درصد حاصل شد. در ماه اول انکوباسیون به دلیل بیش‌تر بودن ماده آلی خاک و همچنین بیش‌تر بودن تعداد ریزجانداران اعم از باکتری‌های مقاوم و حساس به آنتیموان میزان تنفس پایه بیش‌تر بود، ولی در ماه دوم انکوباسیون کاهش در میزان تنفس پایه مشاهده شد که می‌تواند به دلیل از بین رفتن ریزجانداران حساس به آنتیموان باشد. در ماه سوم انکوباسیون میزان تنفس پایه افزایش یافت که می‌تواند ناشی از سازگار شدن ریزجانداران به آنتیموان و عدم محدودیت مواد آلی موجود در خاک و همچنین تجزیه لاشه ریزجانداران حساس به آنتیموان باشد. در ماه‌های بعد به دلیل محدودیت مواد آلی میزان تنفس پایه کاهش یافت. تنفس میکروبی از مهم‌ترین شاخص‌های زیستی خاک است که در اثر آلودگی خاک به فلزات سنگین تغییر می‌کند (Gai *et al.*, 2011). بررسی اثر متقابل آلاینده آنتیموان و جاذب بر میزان تنفس پایه نشان داد که بیش‌ترین میزان تنفس پایه از تیمار ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان به همراه کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب حاصل شده و کم‌ترین آن نیز از تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب با اختلافی برابر با ۱۲/۰ درصد به دست آمد (شکل ۳ ب). با افزایش سطوح آلاینده‌گی از میزان تنفس پایه نیز کاسته شد، ولی همزمان با افزایش سطوح

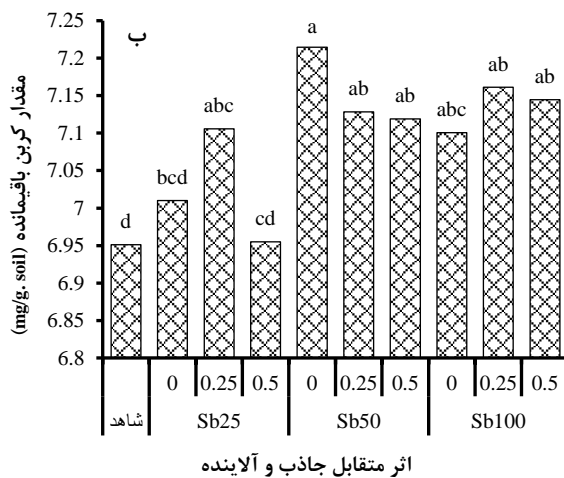


شکل ۳- اثر مدت زمان انکوباسیون، آلاینده و جاذب بر میزان تنفس پایه خاک.

Sb100 و Sb50، نشانگر سطوح مختلف آنتیموان (mg/kg) و 0، 0.25 و 0.5 نشانگر سطوح مختلف جاذب (درصد وزنی) هستند.

حروف لاتین مشترک در هر ستون نشانگر عدم تفاوت معنادار است.

آنتیموان با ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان تفاوت آماری معناداری از لحاظ کربن آلی باقیمانده نداشت. به عبارتی دیگر، در سطوح پایین آلاینده با کاربرد جاذب، آلاینده جذب شده و اثر سوء آن بر ریزجانداران کاهش می‌یابد و از این‌رو ریزجانداران کربن آلی موجود در خاک را تبدیل به CO₂ می‌کنند، ولی با افزایش سطوح آلاینده و همزمان با کاربرد جاذب، به‌نظر می‌رسد که سطح جاذب با آلاینده اشباع شده و مقداری از آلاینده باقیمانده در خاک ریزجانداران را از بین برده و از این‌رو میزان کربن آلی باقیمانده افزایش می‌یابد. Bigdeli *et al.* (2016) گزارش کردند که با افزایش سطوح کادمیم خاک میزان هدررفت کربن آلی خاک کاهش یافت. به‌طوری که در تیمار کادمیم ۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم هدررفت کربن آلی خاک به‌طور معناداری کم‌تر از تیمار شاهد بود.



اثر متقابل جاذب و آلاینده

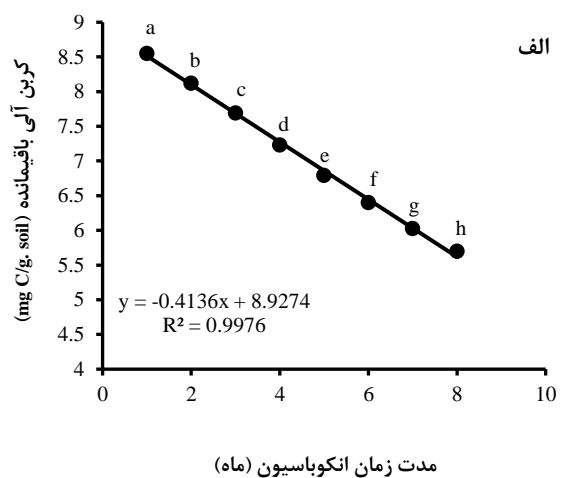
شکل ۴- اثر مدت زمان انکوباسیون، آلاینده و جاذب بر کربن باقیمانده خاک.

Sb25, Sb50 و Sb100 نشانگر سطوح مختلف آنتیموان (mg/kg) و 0, 0.25 و 0.5 نشانگر سطوح مختلف جاذب (درصد وزنی) هستند.

حروف لاتین مشترک در هر ستون نشان‌دهنده عدم تفاوت معنادار است.

میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد نانوذره به‌دست آمد. بین بیش‌ترین و کم‌ترین سرعت تجزیه مواد آلی اختلافی به‌میزان ۱۶/۶ درصد مشاهده شد. با افزایش سطوح آنتیموان، ثابت سرعت تجزیه مواد آلی به‌شدت کاهش یافت ولی هم‌زمان با افزایش سطوح آلاینده‌گی کاربرد ۵/۰ درصد وزنی نانوذره باعث افزایش سرعت تجزیه مواد آلی گردید. با افزایش سطوح آنتیموان به‌دلیل مسمومیت ریزجانداران و توقف فعالیت آن‌ها سرعت تجزیه مواد آلی کاهش یافت. با افزودن نانوذره TiO₂ به‌عنوان جاذب به خاک، آلاینده آنتیموان جذب سطوح جاذب شده و لذا سمیت آن برای

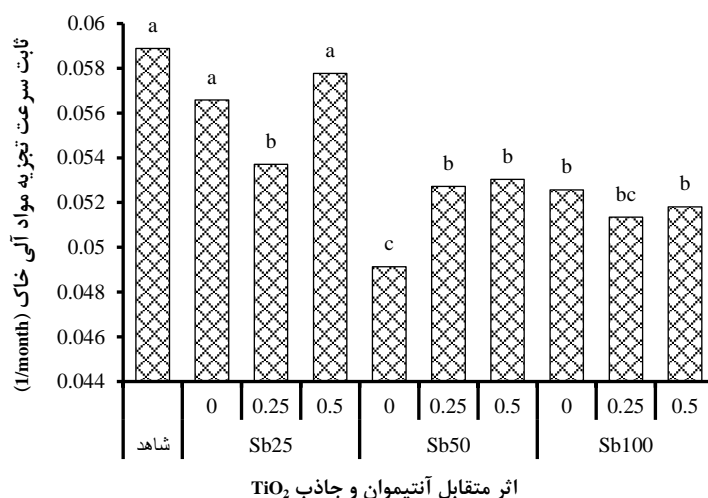
بررسی اثر زمان بر مقدار کربن آلی باقیمانده نشان داد که با افزایش زمان انکوباسیون، مقدار کربن آلی باقیمانده نیز به‌طور معناداری کاهش یافت (شکل ۴ الف). ماه اول بیش‌ترین مقدار کربن آلی باقیمانده و ماه هشتم انکوباسیون کم‌ترین مقدار کربن آلی باقیمانده را به خود اختصاص دادند که اختلاف معناداری برابر با ۳۳/۳ درصد داشتند. بررسی اثر متقابل جاذب و آلاینده بر مقدار کربن آلی باقیمانده نشان داد که بیش‌ترین و کم‌ترین مقدار کربن آلی باقیمانده به‌ترتیب در تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب و شاهد با اختلاف معناداری برابر با ۳/۶ درصد حاصل شد (شکل ۴ ب). با افزایش سطح آلاینده، به‌دلیل اثر سمیت آنتیموان بر جامعه ریزجانداران، فعالیت آن‌ها تحت تأثیر قرار گرفته و تبدیل کربن آلی به CO₂ کاهش یافت، لذا مقدار کربن آلی باقیمانده در تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب بیش‌تر بود. سطح ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم



ترکیبی از عوامل محیطی و زیستی در سرعت تجزیه مواد آلی موجود در بقایای گیاهی نقش دارند. عوامل غیرزنده شامل دما، رطوبت، کیفیت آب آبیاری، نوع خاک و چگالی ظاهری و کیفیت بقایای گیاهی مانند مقدار فسفر اولیه، نسبت کربن به نیتروژن، میزان لیگنین و عناصر غذایی بقایا که بر اندازه و ترکیب جامعه میکروبی تجزیه‌کننده و در نهایت فعالیت آن‌ها تأثیر گذارند، در سرعت تجزیه مواد آلی موجود در بقایای گیاهی نیز موثرند (Silveira *et al.*, 2011). مطابق با شکل (۵) بیش‌ترین و کم‌ترین سرعت تجزیه مواد آلی به‌ترتیب در تیمارهای شاهد و ۵۰

اختلاف معنادار بود. هر چه K بزرگتر باشد مفهوم آن این است که بقایای گیاهی با سرعت بیش تری تجزیه می‌شوند و برعکس هر چه K عدد کوچک‌تری باشد نشانگر آن است که بقایای گیاهی با سرعت کم‌تری تجزیه می‌گردند. مقدار K تحت تأثیر مقدار یا غلظت بقایای گیاهی قرار نمی‌گیرند، ولی تحت تأثیر شرایط آب و هوایی (دما و رطوبت) قرار می‌گیرد، بنابراین سرعت تجزیه بقایای گیاهی ممکن است در آب و هوای مختلف متفاوت باشد (Golchin, 2016). در اوایل فرایند تجزیه، سرعت تجزیه فندهای ساده و اسیدهای آمینه بسیار بالاست. در صورتی که پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها با سرعت بسیار کم‌تری تجزیه می‌شوند. لیگنین پنج تا ۳۰ درصد بقایای گیاهی را تشکیل می‌دهد و در مقایسه با سایر اجزای تشکیل دهنده بقایا نسبت به تجزیه بسیار مقاوم است. لیگنین به علت مقاومت در برابر تجزیه، یک جزء بسیار مهم برای شکل‌گیری هوموس خاک می‌باشد (Singh et al., 2005).

ریزجانداران کاهش یافت. چنان‌که در سطح ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب، سرعت تجزیه مواد آلی توسط ریزجانداران افزایش یافت. با افزایش سطح آلاینده‌گی به ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بیش‌ترین سرعت تجزیه مواد آلی با کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب به‌دست آمد ولی اختلاف سرعت تجزیه نسبت به تیمار ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌همراه ۰/۵ درصد وزنی جاذب بسیار زیاد بود. وقتی سطح آلاینده از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان افزایش یافت. به‌دلیل این که سطح جاذب با آلاینده اشباع شده بود، جاذب‌ها کارایی خود را از دست داده و تفاوت در سرعت تجزیه در تیمارهای با و بدون جاذب فاقد اختلاف معنادار بود. با دو برابر شدن غلظت آنتیموان (افزایش غلظت آنتیموان از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیش‌تر ریزجانداران حساس به این عنصر از بین رفته و فقط ریزجانداران مقاوم به آنتیموان باقیمانده و به‌موجب غیرفعال شدن جاذب TiO_2 ، ثابت سرعت تجزیه فاقد



شکل ۵- اثر متقابل آنتیموان و جاذب TiO_2 بر میزان ثابت سرعت تجزیه مواد آلی خاک. Sb25، Sb50 و Sb100 نشانگر سطوح مختلف آنتیموان (mg/kg) و 0، 0.25 و 0.5 نشانگر سطوح مختلف جاذب TiO_2 (درصد وزنی) هستند. حروف لاتین مشترک در هر ستون نشانگر عدم تفاوت معنادار است.

کیلوگرم آنتیموان با تغییر ترکیب جمعیتی ریزجانداران و یا توقف فعالیت آن‌ها موجب افزایش $t_{1/2}$ شده است. برعکس، در تیمار شاهد به‌دلیل وجود شرایط بهینه برای رشد ریزجانداران ماده آلی خاک با سرعت بیش‌تری تجزیه شده و کم‌ترین $t_{1/2}$ نیز از این تیمار مشاهده شد. مدت زمانی که طول می‌کشد تا نصف ماده آلی خاک تجزیه شود، به‌عنوان $t_{1/2}$ تعریف شده است (Golchin, 2016).

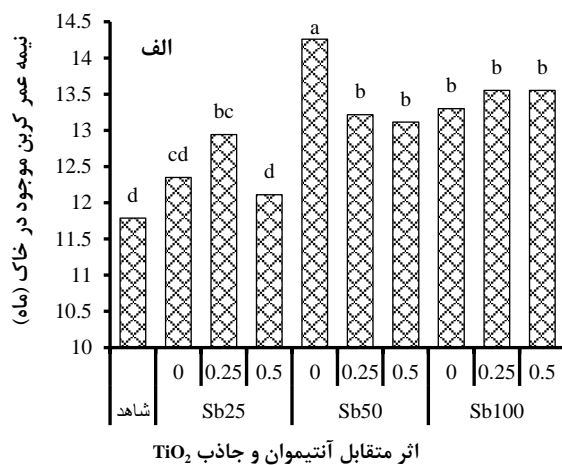
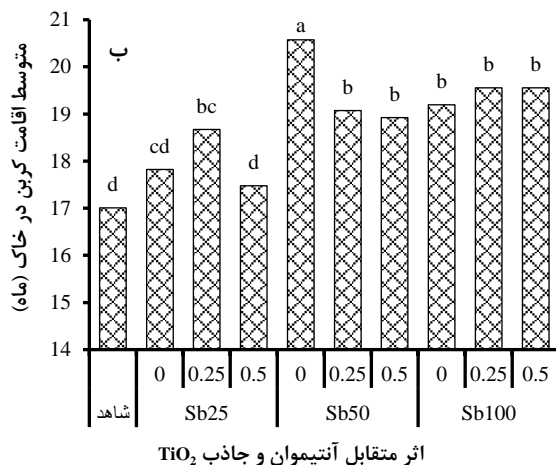
متوسط اقامت کربن در خاک به‌مفهوم مدت زمانی که طول می‌کشد تا کربن آلی اضافه شده به خاک یا موجود در خاک

Bigdeli et al. (2018) با بررسی تأثیر معدنی شدن کربن و نیتروژن آلی بقایای گندم در خاک‌های آلوده به سرب، عنوان کردند که با افزایش سطوح آلودگی سرب به بیش از ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم ثابت سرعت تجزیه و هدررفت کربن به‌طور معناداری کاهش یافت.

مطابق با شکل (۶ الف) بیش‌ترین $t_{1/2}$ از تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و بدون جاذب حاصل شد (۱۴/۳ ماه) و کم‌ترین آن نیز از تیمار شاهد به‌دست آمد (۱۱/۸ ماه) که اختلافی برابر با ۱۷/۳ درصد داشتند. به‌نظر می‌رسد کاربرد ۵۰ میلی‌گرم بر

خاک از تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب به‌ترتیب به‌میزان ۱۴/۳ و ۴۹/۰ ماه به‌دست آمد، در حالی که انتظار بر این بود که بیش‌ترین مقدار t_{mrt} ، دو برابر $t_{1/2}$ ، یعنی به‌میزان ۲۸/۵ ماه باشد، ولی برعکس بیش‌ترین میزان t_{mrt} بیش از سه برابر $t_{1/2}$ به‌دست آمد (شکل ۶ الف و ب)، دلیل آن را می‌توان به ساختار شیمیایی مواد آلی موجود در خاک نسبت داد. مواد آلی از ترکیبات مختلفی ساخته شده که بعضی از آن‌ها طی چند ساعت و برخی دیگر طی چند هفته یا چند ماه تجزیه شده ولی با این حال همیشه جزء کوچکی از کربن آلی باقی می‌ماند که این امر باعث افزایش t_{mrt} می‌شود. در صورتی که توده کربن آلی خاک خیلی سریع‌تر و در فاصله زمانی کم‌تری تجزیه می‌شود. از این‌رو، به متوسط اقامت کربن در خاک (t_{mrt})، سن ظاهری کربن^۱ نیز گفته می‌شود (Golchin, 2016).

به‌صورت CO_2 از خاک خارج شود (Golchin, 2016). بیش‌ترین و کم‌ترین متوسط اقامت کربن در خاک (t_{mrt}) به‌ترتیب از تیمارهای ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب و ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان به‌همراه ۰/۵ درصد وزنی جاذب و با اختلاف معناداری برابر با ۱۲/۳۸ درصد حاصل شد (شکل ۶ ب). به‌عبارتی در تیمار ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان بدون کاربرد جاذب، مدت زمانی که طول می‌کشد تا کربن آلی موجود در یک گرم از خاک به‌صورت CO_2 خارج شود، ۴۹/۰ ماه (۴ سال) است، ولی در تیمار ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌همراه ۰/۵ درصد وزنی جاذب t_{mrt} در خاک ۴۲/۹ ماه، معادل ۳/۶ سال است. وجود آلاینده آنتیموان به‌دلیل مسمومیت ریزجانداران و توقف رشد آن‌ها، از تجزیه مواد آلی خاک جلوگیری کرده و $t_{1/2}$ و t_{mrt} کربن در خاک را افزایش داد. بیش‌ترین $t_{1/2}$ و t_{mrt} کربن در



شکل ۶- اثر متقابل آنتیموان و جاذب TiO_2 بر میزان کربن خاک.

Sb25, Sb50 و Sb100 نشانگر سطوح مختلف آنتیموان (mg/kg) و 0, 0.25 و 0.5 نشانگر سطوح مختلف جاذب (درصد وزنی) هستند. حروف لاتین مشترک در هر ستون نشانگر عدم تفاوت معنادار است.

سوم که سرعت تجزیه بسیار کم می‌باشد مواد مقاوم به تجزیه مثل لیگنین تجزیه می‌شوند. Najafi and Golchin (2017) با بررسی تأثیر رطوبت خاک بر معدنی شدن و ثابت سرعت تجزیه فسفر آلی بقایای گیاهی، عنوان کردند که سرعت تجزیه فسفر آلی بقایا در طی سه مرحله، مرحله تجزیه سریع، متوسط و کند صورت می‌گیرد و هم‌چنین آنان گزارش کردند که سرعت تجزیه فسفر آلی در مرحله سوم بیش‌تر از مرحله دوم بود. Bigdeli et al. (2016) با بررسی معدنی شدن کربن و نیتروژن آلی بقایای گندم در خاک‌های آلوده به کادمیم، گزارش کردند که با افزایش غلظت کادمیم خاک به بیش از ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم میزان هدررفت کربن و نیتروژن آلی از بقایای گندم به‌طور معناداری کاهش یافت

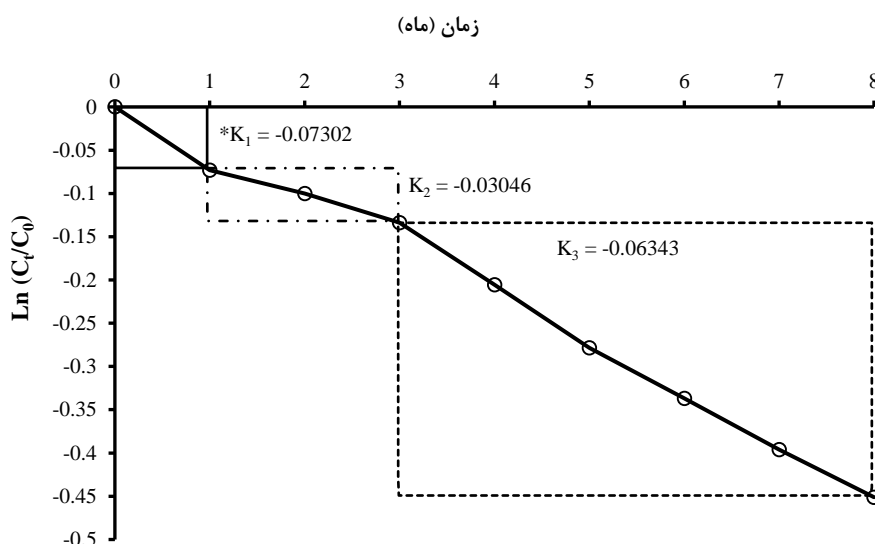
مقادیر ثابت سرعت تجزیه مواد آلی موجود در خاک از شیب خط حاصل از ترسیم لگاریتم طبیعی نسبت کربن آلی باقیمانده به مقدار کربن آلی اولیه در مقابل زمان به‌دست آمد (شکل ۷) و نشان داد که در این آزمایش، مواد آلی خاک طی سه مرحله با سرعت زیاد، کم و متوسط تجزیه گردیدند که این نتایج با یافته‌های برخی از پژوهشگران مبنی بر این که تجزیه مواد آلی از لحاظ سرعت شامل سه مرحله است مطابقت دارد. Baldock (2007) گزارش کرد که در مرحله اول که سرعت تجزیه زیاد می‌باشد قندهای ساده، اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها تجزیه می‌شوند. در صورتی که در مرحله دوم که سرعت کم‌تری نسبت به مرحله اول دارد سلولز و همی‌سلولز تجزیه می‌شود و در مرحله

رنگ‌های مختلف نشان داده شده‌اند، همان‌طوری که در شکل (۷) نشان داده شده است، بیش‌ترین سرعت تجزیه مواد آلی خاک در مرحله اول تجزیه بود (K_1) و کم‌ترین آن نیز در مرحله دوم تجزیه ثبت شد (K_2) و مرحله سوم تجزیه دارای سرعت متوسط بود (K_3).

$$K_1 > K_3 > K_2$$

و کم‌ترین درصد هدررفت کربن و نیتروژن آلی مربوط به سطح ۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم کادمیم خاک بود و آلودگی خاک به کادمیم باعث کاهش سرعت چرخه کربن و نیتروژن شده و به نگرده‌داشت بیش‌تر این عناصر در خاک کمک می‌کند.

مطابق با شکل (۷)، تجزیه کربن آلی در خاک آلوده شده با آنتیموان دارای سه مرحله تجزیه بود که با مستطیل‌هایی با



شکل ۷- تغییرات نسبت کربن آلی باقیمانده به کربن آلی اولیه در طول هشت ماه انکوباسیون نمونه خاک مورد مطالعه.

C_t : کربن آلی باقیمانده در فواصل زمانی مختلف و C_0 : کربن آلی اولیه می‌باشد.
*علامت منفی در کنار سرعت تجزیه مواد آلی (K) نشانگر کاهش سرعت تجزیه است.

از یک سو با کاهش اثرات سمی آنتیموان بر جامعه ریزجانداران، موجب افزایش تنفس پایه و سرعت تجزیه مواد آلی شده و از سویی دیگر کاهش $t_{1/2}$ ، t_{mrt} را به دنبال داشت. سرعت تجزیه مواد آلی در طول انکوباسیون یکسان نبوده به‌طوری‌که روند $K_1 > K_3 > K_2$ را داشت. در کل می‌توان این‌گونه اظهار کرد که تیمار ۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم آنتیموان به‌همراه کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب TiO_2 بیش‌ترین تأثیر را در کاهش اثرات سوء آنتیموان بر جامعه ریزجانداران داشت و در غلظت‌های بالاتر آنتیموان، کاربرد ۰/۵ درصد وزنی جاذب به‌دلیل اشباع شدن سطح جاذب با آلاینده، جاذب کارایی خود را از دست داد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Alef, K. and Nannipieri, P. (1995). *Methods in applied soil microbiology and biochemistry* (No. 631.46 M592ma). Academic Press.
- Arunachalam, K., Singh, N. D. and Arunachalam, A. (2003). Decomposition of leguminous crop residues in a 'jhum' cultivation system in Arunachal Pradesh, India. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(6), 731-736.
- Aryabod, S., Fotovat, A., Khorasani, R. and Entezari, M. (2017). Cadmium adsorption on TiO_2 Nanoparticles in soil suspensions. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 48(2), 349-358. (In Farsi)
- Bagherifam, S., Brown, T. C., Fellows, C. M. and Naidu, R. (2019). Bioavailability of Arsenic and Antimony in Terrestrial Ecosystems: A Review. *Pedosphere*, 29(6), 681-720.
- Baldock, J. A. (2007). Composition and cycling of

- organic carbon in soil. In: *Nutrient cycling in terrestrial ecosystems* (pp. 1-35). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Bigdeli, Z., Golchin, A. and Mansouri, T. (2018). Mineralization of organic carbon and nitrogen of wheat residues in lead contaminated soils. *Journal of Water and Soil Science*, 21(4), 215-228. (In Farsi)
- Bigdeli, Z., Golchin, A. and Shafiei, S. (2016). Mineralization of organic carbon and nitrogen of wheat straw residue in cadmium contaminated soils. *Journal of Water and Soil*, 31(2), 581-596. (In Farsi)
- Bremner, J. M. and Mulvaney, C. S. (1996). Kjeldhal Method. *Method of Soil Analysis Part-2: Chemical and Microbiological Properties*, American Society of Agronomy, Madison, 903-948.
- Chapman, H. D. (1965). Cation Exchange Capacity. In: *Methods of Soil Analysis- Part 2*. Black C.A. (ed.). American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp. 891-901.
- Chen, D. Z., Zhang, J. X. and Chen, J. M. (2010). Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(2), 235-242.
- Chen, S., Huang, Y., Zou, J. and Shi, Y. (2013). Mean residence time of global topsoil organic carbon depends on temperature, precipitation and soil nitrogen. *Global and Planetary Change*, 100, 99-108.
- Falsolyman, M. and Hajipour, M. (2015). The spatial-temporal analysis of anthropogenic hazards management of mines in Iran. *Journal of Spatial Analysis of Environmental Risks*, 2(2), 33-51. (In Farsi)
- Gai, N., Yang, Y., Li, T., Yao, J., Wang, F. and Chen, H. (2011). Effect of lead contamination on soil microbial activity measured by microcalorimetry. *Chinese Journal of Chemistry*, 29(7), 1541-1547.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. (1986). Physical and mineralogical methods. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of soil analysis, Part 1*. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 383-411.
- Golchin, A. (2016). *Soil organic matter*. Zanjan: Jahade Daneshgahi, 300p. (In Farsi)
- Helmke P. A. and Sparks D. L. (1996). Lithium, Sodium and Potassium. In: Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Sultanpour P.N., Tabatabai M.A., Jhonston C.T., and Sumner M.E. (ed.), *Methods of Soil Analysis- part 2*. Chemical and Microbiological Properties. Soil Science Society of America, WI, USA, pp. 551-574.
- Isermeyer, H. (1952). Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, 56(1-3), 26-38.
- Karimi, A. and Khodaverdiloo, H. (2014). Soil biologic quality as influenced by lead (Pb) contamination under *Centaurea (Centaurea cyanus)* vegetation. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 4(1), 127-144. (In Farsi)
- Khadem Moghadam Igdellou, N., Golchin, A. and Rouhi Kelarlou, T. (2020). Antimony and Its Effects on the Components of Environment. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 50(9), 2373-2399. (In Farsi)
- Khadem Moghadam, N., Hatami, M., Rezaei, S., Bayat, M. and Lajayer, B. A. (2019). Induction of plant defense machinery against nanomaterials exposure. In: *Advances in Phytonanotechnology* (pp. 241-263). Academic Press.
- Lata, S. and Samadder, S. R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *Journal of Environmental Management*, 166, 387-406.
- Lindsay, W. L. and Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421-428.
- Loeppert R. H. and Suarez D. L. (1996). *Carbonate and Gypsum*. Publications from USDA Agricultural Research Service. University of Nebraska-Lincoln, 504p.
- Najafi, Z. and Golchin, A. (2017). The effects of soil moisture levels on organic phosphorus mineralization and rate constant of decomposition. *Journal of Soil Management and Sustainable Production*, 7(1), 39-54. (In Farsi)
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA. Cire.939.U.S.Gov.Print office*, Washington, DC.
- Sheidai Karkaj, E., Sepehry, A., Barani, H. and Motamedi, J. (2017). Soil organic carbon reserve relationship with some soil properties in East Azerbaijan rangelands. *Journal of Rangeland*, 11(2), 125-138.
- Shirani, H., Abolhasani Zeraatkar, M., Lakzian, A. and Akhgar, A. (2011). Decomposition rate of municipal wastes compost, vermi compost, manure and pistaco compost in different soil texture and salinity in laboratory condition. *Journal of Water and Soil*, 25(1), 84-93. (In Farsi)
- Shrivastava, M., Srivastava, A., Gandhi, S., Roychoudhury, A., Kumar, A., Singhal, R. K., Jha, S. K. and Singh, S. D. (2019). Monitoring of engineered nanoparticles in soil-plant system: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100218.
- Silveira, M. L., Reddy, K. R. and Comerford, N. B. (2011). Litter decomposition and soluble carbon, nitrogen, and phosphorus release in a forest ecosystem. *Open Journal of Soil Science*, 1(03), 86.
- Singh, Y., Singh, B. and Timsina, J. (2005). Crop residue management for nutrient cycling and improving soil productivity in rice-based cropping systems in the tropics. *Advances in Agronomy*. 85, 269-407.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R. and Botelho, C. (2015). Arsenic and antimony in water and

wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151, 326–342.

- Walky A. and Black I. A. (1934). An examination of Degtareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid in soil analysis. 1. Experimental. *Soil Science Society American Journal*, 79, 459-465.
- Wang, Q., He, M. and Wang, Y. (2011). Influence of combined pollution of antimony and arsenic on culturable soil microbial populations and enzyme activities. *Ecotoxicology*, 20(1), 9–19.
- Xiao, E., Sun, W., Han, F., Sun, X., Xiao, T. and Li, B. (2019). Impacts of Arsenic and Antimony Co-Contamination on Sedimentary Microbial Communities in Rivers with Different Pollution

Gradients. *Microbial Ecology*, (February), 1–15.

- Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y. and Xu, X. (2010). Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(6), 439-445.
- Haris, Z. and Ahmad, I. (2017). Impact of metal oxide nanoparticles on beneficial soil microorganisms and their secondary metabolites. *International Journal of Life-Sciences Scientific Research*, 3, 1020-1030.
- Comotto, M., Casazza, A. A., Aliakbarian, B., Caratto, V., Ferretti, M. and Perego, P. (2014). Influence of TiO₂ nanoparticles on growth and phenolic compounds production in photosynthetic microorganisms. *The Scientific World Journal*, 2014.