

رابطه بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم خاک و غلظت آن در دانه گندم در برخی از خاک‌های استان خوزستان

علی خانمیرزایی^{1*}، کامبیز بازرگان، عبدالامیر معزی و کریم شهبازی

دانش آموخته دانشگاه آزاد، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، گروه خاکشناسی؛ alikhannmirzai@yahoo.com

عضو هیأت علمی موسسه تحقیقات خاک و آب کشور؛ bazargan_k@yahoo.com

عضو هیأت علمی گروه خاکشناسی دانشگاه شهیدچمران اهواز؛ moezzi251@gmail.com

عضو هیأت علمی موسسه تحقیقات خاک و آب کشور؛ shahbazikarim@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه 32 نمونه خاک سطحی (صفر تا 30 سانتیمتر) با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متنوع از نقاط مختلف استان خوزستان برداشته و شکل‌های شیمیایی کادمیوم (Cd) به روش عصاره‌گیری دنباله‌ای در این خاک‌ها استخراج گردید. پس از انجام مطالعات شکل‌های شیمیایی، به منظور بررسی ارتباط بین این شکل‌ها و جذب گیاهی اقدام به کشت گیاه گندم در شرایط گلخانه در خاک‌های مورد مطالعه گردید. نتایج نشان داد که بین کادمیوم قابل استخراج با DTPA و قابلیت هدایت الکتریکی (EC) ارتباط معنی‌داری ($r = 0.65, p < 0.01$) وجود دارد. از بین شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک شکل محلول+تبادلی کمترین (5/1 درصد) و شکل کربناتی بیشترین (40 درصد) مقدار کادمیوم را به خود اختصاص دادند. شکل کادمیوم محلول+تبادلی همبستگی مثبت و معنی‌داری با میزان کادمیوم قابل استخراج با DTPA و قابلیت هدایت الکتریکی خاک‌ها نشان داد. شکل کربناتی کادمیوم نیز همبستگی مثبت و معنی‌داری با درصد رس و میزان کربنات کلسیم فعال خاک نشان داد. بین میزان کادمیوم جذب شده در دانه گندم کشت شده بروی خاک‌های مورد مطالعه و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها و نیز شکل‌های شیمیایی کادمیوم ارتباط معنی‌داری مشاهده نگردید. در حالیکه ارزیابی توزیع وضعیت مقدار کادمیوم کل در این خاک‌ها و مقایسه آن با حدود ذکر شده در منابع علمی حاکی از آلودگی بیش از نیمی از خاک‌ها (53/1%) به کادمیوم بود. مقایسه این مقادیر با اطلاعات جذب کادمیوم در دانه نسبت به حد مجاز آلودگی (3/1% بالاتر از حد مجاز). نشان داد که مقادیر کادمیوم کل خاک، حداقل برای پیش‌بینی جذب کادمیوم در دانه گندم شاخص مناسبی نیست.

واژه‌های کلیدی: عصاره‌گیری متوالی، شکل‌های شیمیایی کادمیوم، گندم

مقدمه

سیستم خاک با برهم خوردن تعادل بین محلول خاک و فاز جامد همراه بوده به‌طوری‌که باعث انتقال این مواد از فاز محلول به بخش‌های جامد خاک همچون رس‌های سیلیکاتی، کربنات‌ها، مواد آلی، اکسیدهای آهن و آلومینیوم از طریق فرآیندهایی چون جذب سطحی،

فلزات سنگین از راه‌هایی همچون کاربرد لجن‌ها، آبیاری با پساب حاوی این مواد و نیز کاربرد کودهای ناخالصی بالا، به خاک‌های کشاورزی وارد می‌شوند (کاباتا-پندیاس و پندیاس، 2000). ورود این مواد به

¹ نویسنده مسئول، آدرس: اهواز، بلوار پاسداران سه راه فرودگاه - صندوق پستی 163

* دریافت: بهمن 1390 و پذیرش: مهر 1391

استفاده از عصاره گیری تک مرحله ای به منظور تخمین شکل متحرک عناصر سنگین در خاک، به عنوان شاخصی از سمیت یا خطر بالقوه ی برای ورود این عناصر به گیاهان، آبهای زیرزمینی، دام و انسان ها، در سال های اخیر از موضوعات مهم تحقیقاتی آلودگی منابع آب و خاک بوده است. عصاره گیری تک مرحله ای با استفاده از محلول های نمک غیریافر ابزار مناسبی برای شبیه سازی شرایطی چون بارندگی یا سیلاب می باشند (راو و همکاران، 2008). همچنین عصاره گیری با کلات ها ممکن است مقدار بیشتری از فلز را نسبت به گیاه جذب کند، اما هنوز می توان گفت این مقدار ارتباط تنگاتنگی با مقدار جذب فلزات توسط گیاه از خاک دارند. مطالعات زیادی نیز توانایی این روش ها را در تخمین جذب این فلزات توسط خاک تأیید نموده اند (فنگ، 2005 و منزیز و همکاران، 2007). از جمله این عصاره گیرها می توان به آب مقطر برای عصاره گیری کادمیوم، روی و مس (تکادا و همکاران، 2006)، محلول استات آمونیوم یک مولار برای عصاره گیری کادمیوم، روی و مس (تکادا و همکاران، 2006)، 0.005 DTPA مولار (لیندسی و نورول، 1978 و وانگ و همکاران، 2006)، و محلول 0/05 مولار EDTA (کلایتون و تیلر، 1979 و کووایلر، 1998)، نیترات آمونیوم یک مولار (مرکل، 1996 و گوپتا و سینهاریا، 2006)، کلرید کلسیم 0/1 مولار (سوربک و ستیبرک، 1985) اشاره کرد.

در بین فلزات سنگین، کادمیوم و سرنوشت آن در خاک به دلیل اینکه در مقادیر کم سمی بوده و به راحتی جذب گیاهان می شود و با ورود به چرخه غذایی باعث اثرات مخرب بر سلامت انسان و دیگر حیوانات می گردد، از اهمیت ویژه ای برخوردار است (کویو و همکاران، 1985 و آنتونیادیس و آلووی، 2001). مطالعات اخیر نشان داده است که غلظت کادمیوم در برخی از خاک های کشاورزی استان خوزستان به عنوان یکی از مراکز اصلی تولید محصولات کشاورزی بدلیل آنچه کاربرد مقادیر زیاد کودهای فسفره خوانده شده در حال افزایش می باشد (جعفرزادی و همکاران، 2011). از سوی دیگر مطالعات اخیر ارتباط تنگاتنگی بین شوری خاک و مقادیر کادمیوم جذب شده گیاهان را از طریق تشکیل کمپلکس های پایدار و متحرک کلر-کادمیوم در این خاک ها نشان می دهد (اسمولدرز و مک لافلین، 1996، اسمولدرز، 1998 و وگلر، 2004). با توجه اینکه مناطق وسیعی از ارضی کشاورزی استان خوزستان متأثر از شوری بوده و یا دارای پتانسیل بالای شور شدن می باشند، این بررسی به منظور اطلاع از وضعیت و شکل های

جذب اختصاصی و رسوب شدن می گردد (استراون و اسپارکس، 2000). این فرایندها باعث تشکیل شکل های شیمیایی مختلفی از این فلزات در بخش های مختلف فاز جامد می گردند که اصطلاحاً شکل های محلول و تبادل،¹ کربناتی،² همراه با مواد آلی،³ همراه با اکسیدهای آهن و آلومینوم⁴ و شکل های باقیمانده⁵ در ساختمان کانی ها نامیده می شوند (لی و شومن، 1996). نسبت و فراهمی زیستی این شکل های شیمیایی در خاک بسته به خصوصیات خاک و نوع مدیریت اعمال شده متفاوت بوده و اطلاع از مقدار و نسبت این شکل ها در خاک از اهمیت ویژه ای برخوردار است (ماناهان، 1994). روش های عصاره گیری دنباله ای از معمولترین روش های جداسازی این شکل های شیمیایی می باشند که به منظور درک بهتر فرایندهای مؤثر در قابلیت دسترسی این عناصر بکار برده می شوند. در این روش ها هدف تخمین پتانسیل آزادسازی عناصر موجود در جزء های مختلف خاک در اثر تغییر شرایط محیط خاک است. این روش اطلاعات مفیدی در مورد وضعیت و توزیع عناصر در اجزاء مختلف خاک بدست می دهد (تسیر و کمپبل، 1991). در روش عصاره گیری دنباله ای، مقدار معینی از خاک به صورت متوالی با محلول های عصاره گیر، به ترتیب از ضعیف به قوی، عصاره گیری می شود. انتخاب نوع عصاره گیر و توالی انجام به طوری انجام می گیرد که هر عصاره گیر شکل شیمیایی خاصی را استخراج کند. در حالت ایده آل محلول های عصاره گیری و ترتیب استفاده از آنها به گونه ای انتخاب می شوند که به صورت اختصاصی تنها شکل خاصی از ترکیبات خاک، با حداقل تأثیر بر شکل های دیگر، را استخراج کرده و نیز در طول عصاره گیری عناصر آزاد شده دستخوش جذب مجدد و رسوب نگردند (آهنستروم و پارکر، 1999). روش های عصاره گیری متعددی وجود دارند که از معمول ترین آنها می توان به روش تسیر و همکاران (1979)، اسپوزیتو و همکاران (1982)، سینگ و همکاران (1988)، ما و اورن (1996) و روش اداره استاندارد اروپا BCR رورت و همکاران (1999) اشاره کرد. برخی مطالعات انجام گرفته در کشور با روش تسیر و همکاران (1979) یا اصلاح شده آن انجام گرفته است (عباسپور و همکاران، 2007 و جلالی و خانلری، 2008).

1. Soluble+Exchangeable

2. Carbonate associated

3. Organic associated

4. Al and Mn associated

5. Residual

دنباله‌ای با روش تسیر و همکاران (1979) استخراج و توسط کوره گرافیتی دستگاه جذب اتمی (مدل PG 990) اندازه‌گیری شدند. بعد از هر بار عصاره‌گیری، برای اندازه‌گیری عصاره باقیمانده از مرحله قبل، لوله‌های حاوی خاک باقیمانده توزین و سپس با استفاده از رابطه زیر میزان کادمیوم باقیمانده از مرحله قبل که به مرحله بعد منتقل می‌شد، محاسبه گردید.

$$Cd_n (\mu\text{g/g soil}) = \frac{(C_n \times V_n) - (C_{n-1} \times V')}{W_n}$$

که در آن Cd_n مقدار کادمیوم استخراج شده در مرحله n بر حسب میکروگرم بر گرم خاک، C غلظت کادمیوم بر حسب میکروگرم بر لیتر در عصاره مرحله n ، V حجم عصاره‌گیر مورد استفاده در مرحله n بر حسب میلی لیتر، V' حجم عصاره باقیمانده از مرحله قبل بر حسب میلی لیتر و W_n جرم خاک مورد استفاده می‌باشند. V' را می‌توان با استفاده از رابطه $V' = M / D$ محاسبه کرد. به طوری که M و D به ترتیب وزن و جرم مخصوص V' می‌باشند. خلاصه روش در جدول یک آورده شده است. در ادامه به منظور تعیین ارتباط بین کادمیوم قابل عصاره‌گیری با DTPA و EDTA و نیز شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک و جذب گیاهی، اقدام به کشت گیاه گندم دورم (*Triticum durum* L.) در گلدان‌های پلی اتیلنی 7 کیلویی بر روی 32 خاک مورد آزمایش در 3 تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی گردید. با توجه به اینکه انتخاب خاک‌ها در محدوده وسیعی از قابلیت هدایت الکتریکی صورت گرفته بود، پیش از کشت نمونه خاک‌هایی که قابلیت هدایت الکتریکی آنها بیشتر از 10 دسی زیمنس بر متر بود (16 نمونه خاک)، با اعمال 2 حجم تخلخل (Pore volume)، شستشو گردید. بعد از اتمام آیشویی قابلیت هدایت الکتریکی و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با DTPA در نمونه‌های آیشویی شده اندازه‌گیری گردید. برای تهیه خاک گلدان‌ها، بعد از هوا خشک نمودن خاک‌های آیشویی شده و نشده، خاک‌ها از الک 5 میلی‌متری عبور داده شدند. هر یک از گلدان‌ها به مقدار کافی کود شیمیایی نیتروژنی، فسفره و پتاسیم دریافت نمودند و بعد از آماده سازی اقدام به کاشت 10 بذر گندم گردید که بعد از گذشت یک هفته به سه گیاه در گلدان کاهش یافتند. در طول مدت رشد، رطوبت گلدان‌ها با اضافه نمودن آب مقطر در محدوده ظرفیت زراعی نگهداری شد. در نهایت با رسیدن دانه‌ها عملیات برداشت و جداسازی اجزاء گیاهی انجام گرفت. پس از جداسازی اجزاء گیاهی، دانه‌ها خشک، آسیاب و با روش هضم‌تر با استفاده از مخلوط سه اسید نیتریک، سولفوریک

شیمیایی مختلف کادمیوم و ارتباط این شکل‌ها با فراهمی زیستی این عنصر در کشت محصول استراتژیک گندم در محدوده وسیعی از خاک‌های استان خوزستان انجام پذیرفت.

مواد و روش‌ها

استان خوزستان بین طول‌های جغرافیایی 47° تا 51° 39' شرقی و عرض‌های جغرافیایی 29° تا 33° 4' شمالی واقع گردیده و یکی از مهمترین مراکز تولیدات کشاورزی و دومین تولید کننده گندم در کشور پس از استان فارس می‌باشد. سطح زیر کشت گندم در این استان بیش از 400000 هکتار می‌باشد که به دلیل پائین بودن فراهمی عناصر غذایی خاک (همانند فسفر)، کودهای شیمیایی همانند سوپر فسفات تریپل برای بیش از چهار دهه جهت تولید کشاورزی در این منطقه مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین وقوع دو جنگ بزرگ در سه دهه گذشته در این منطقه باعث اثرات نامطلوب بر کیفیت منابع طبیعی گردیده است. از جمله این اثرات سوختن چاه‌های نفت بخصوص چاه‌های نفت کویت در جنگ خلیج بود که دود غلیظ حاصل از سوختن 600 تا 750 چاه نفت به آتش کشیده شده توسط عراق در جنگ خلیج فارس باعث ایجاد خطر بر روی سلامتی انسان‌ها و محیط زیست گردید زیرا این دود حاوی تعداد زیادی از ترکیبات از قبیل دوده، سیال، ایزوسلها، جیوه، سولفور، نیتروژن، دیوکسینها، فلورننها و فلزات سنگین بود. این ذرات بوسیله باد حمل شده و در دیگر کشورها از جمله ایران را در منطقه تحت تأثیر قرار داد.

در این مطالعه ابتدا 32 نمونه خاک از مزارع مختلف سطح استان خوزستان انتخاب و در این مزارع اقدام به نمونه برداری مرکب از خاک سطحی (صفر تا 30 سانتی متر) گردید. بعد از هوا خشک کردن، کوبیدن و عبور خاک‌ها از الک 2 میلیمتری برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها شامل بافت خاک به روش هیدرومتری (جی و باوور، 1986)، pH گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع (EC_e)، درصد کربنات کلسیم معادل (CCE) (لوپرت و سوارز، 1996) و فعال (دروینو، 1942) (ACCE)، کربن آلی (نلسون و سامرز، 1996) (OC)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (چاپمن، 1965) و اکسیدهای منگنز (Mn Oxides) (لوپرت و اینسکیپ، 1996) اندازه‌گیری شدند. فراهمی زیستی کادمیوم به وسیله عصاره‌گیری با محلول DTPA 0/005 مولار به روش لیندسی و نورول (1978) و EDTA 0/05 مولار (pH 4/65) (Quevauviller, 1998) انجام گرفت. سپس شکل‌های شیمیایی کادمیوم توسط عصاره‌گیری

و پرکلریک عصاره گیری شدند. سپس غلظت کادمیوم در محلول عصاره با استفاده از کوره گرافیتی دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. داده های بدست آمده توسط نرم افزار SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نتایج و بحث

برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک- های مورد مطالعه در جدول 2 آورده شده اند. همانطور که ملاحظه می گردد، قبل از شستشوی خاک های با EC بالاتر از 10 دسی زیمنس بر متر، قابلیت هدایت الکتریکی با میانگین 16/63 دسی زیمنس بر متر و انحراف معیار 34/8 دارای تغییرات بالایی بود در حالی که بعد از آبخوبی تعدادی از خاک ها، میانگین قابلیت هدایت الکتریکی به 1/52 و انحراف معیار به 1/14 دسی زیمنس بر متر کاهش یافت. کربن آلی خاک ها در محدوده 0/1 تا 1/2 درصد اندازه گیری شد. میانگین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک ها 14/88 در دامنه 5/2 تا 26/6 سانتی مول بار بر کیلوگرم اندازه گیری گردید. میانگین میزان کادمیوم کل، قابل عصاره گیری با EDTA و DTPA در این خاک ها به ترتیب برابر با 2/1، 0/95 و 0/065 میلی گرم در کیلوگرم اندازه گیری شد که با نتایج گزارش شده توسط جعفرنژادی و همکاران (2011) مطابقت داشت. با توجه به اطلاعات علمی موجود، حد تمایز خاک های آلوده از غیر آلوده در خاک های آهکی 2 میلی گرم در کیلوگرم کادمیوم کل در نظر گرفته شده است (وانگ، 1999). بر این مبنای میزان کادمیوم کل در 17 خاک از 32 خاک مورد آزمایش (53/1% از نمونه ها)، بالاتر از 2 میلی گرم بر کیلوگرم خاک بود. جعفرنژادی و همکاران (2011) دلیل این امر را کاربرد مقادیر بیش از حد کودهای فسفوره با ناخالصی کادمیوم ذکر کردند. همانگونه که ملاحظه می شود قدرت آزادسازی عصاره گیر EDTA نسبت به عصاره گیر DTPA بیشتر بوده به طوری که EDTA، 45/7 و DTPA، 3/1 درصد کادمیوم کل را استخراج نموده است. پائین بودن pH محلول در روش عصاره گیری با EDTA (4/65) در مقابل 7/3) همراه با غلظت بالای عامل کلیت کننده (0/05) مولار در مقابل (0/005 مولار)، بالا بودن تمایل کمپلکس کنندگی فلزات توسط این بنیان کلات که بوسیله ثابت پایداری مشخص می گردد (EDTA > DTPA) باعث افزایش استخراج کادمیوم توسط EDTA در مقایسه با DTPA می گردد. کلاتون و تیلر (1979) گزارش کردند که عصاره گیر EDTA در کمپلکس نمودن فلزات 25 برابر قوی تر از DTPA می باشد. سیمس و همکاران (1991) گزارش کردند که عصاره گیر DTPA تقریباً 11 درصد کادمیوم کل را استخراج می کند، در حالی که مک براید و

همکاران (2003) گزارش کردند این مقدار به قدری زیاد است که گیاه بایستی در طی یک دهه جذب کند. همانطور که ملاحظه می گردد خاک ها از نظر قابلیت هدایت الکتریکی با میانگین 16/63 دسی زیمنس بر متر و انحراف معیار 34/8 در ابتدا دارای تغییرات بالایی می باشند. نکته قابل توجه همبستگی مثبت و معنی دار بین مقادیر قابلیت هدایت الکتریکی و کادمیوم قابل عصاره گیری با DTPA ($r = 0.65, p < 0.01$) در 32 خاک مورد مطالعه قبل از آبخوبی بود (شکل 1). این در حالی است که پس از شستشوی خاک های با EC بیشتر از 10 ds m^{-1} همبستگی بین EC و کادمیوم قابل عصاره گیری به میزان قابل توجهی کاهش یافت. این موضوع نشان دهنده آن است که همبستگی بین شوری و کادمیوم قابل عصاره گیری با DTPA در شوری های بالا معنی پیدا می کند. از طرف دیگر این موضوع بیانگر آن است که بخش مهمی از کادمیوم قابل عصاره گیری با DTPA در خاک های شور، به شکل محلول در آب بوده و با شستشوی خاک خارج می گردد. میانگین قابلیت هدایت الکتریکی خاک های مورد مطالعه از 16/63 ds/m در زمان قبل از آبخوبی به 1/52 ds/m بعد از آبخوبی کاهش چشمگیری را نشان می دهد.

نتایج مشابهی در ارتباط با همبستگی مثبت بین شوری و کادمیوم قابل عصاره گیری بوسیله DTPA گزارش شده است (امینی و همکاران، 2005، و گلر و همکاران، 2004، مک لافلین و همکاران 1994). مک لافلین و همکاران (1994) با نمونه برداری همزمان خاک و غده سیب زمینی در 89 مزرعه ارتباط مستقیم بین EC و غلظت کادمیوم در غده ($R^2 = 0.57; p < 0.001$) را گزارش کردند. در روش عصاره گیری دنباله ای به روش تسیر و همکاران (1979) کادمیوم به 6 شکل شیمیایی متفاوت تقسیم می شود (جدول 1). این شش شکل به صورت عملی با عصاره گیری کردن دنباله ای استخراج می گردند و به ترتیب با کاهش حلالیت همراه است (ژیان، 1989، کلونگر و مولینز، 1982، سون و بتز، 1982 و لیک و همکاران، 1984). با فرض اینکه قابلیت استفاده با حلالیت مرتبط می باشد بنابراین قابلیت استفاده به ترتیب کاهشی به صورت زیر خواهد بود $\text{water soluble} > \text{exchangeable} > \text{carbonate} > \text{Fe-Mn oxide} > \text{organic} > \text{residual}$. عمومی بوده و تنها اطلاعات کیفی درباره قابلیت استفاده فلزات می دهد. بر اساس اطلاعات بالا می توان فرض کرد که فلزاتی که در شکل غیر باقیمانده می باشند بیشتر از فلزات مرتبط با شکل تنمه قابلیت استفاده دارند. شکل غیر باقیمانده، مجموع تمام شکل ها، غیر از تنمه می باشد. شکل محلول+ تبدالی با میانگین 90/4 میکروگرم بر

میلی‌گرم بر کیلوگرم) با میزان کادمیوم جذب شده در دانه گندم (% 3/1 دارای غلظت بالاتر از حد مجاز) نشان می‌دهد با شرایط این خاک‌ها، مقدار کادمیوم کل خاک نمی‌تواند شاخص خوبی برای مرزبندی خاک‌های آلوده از خاک‌های غیر آلوده برای کشت گندم باشد. البته این موضوع قابل تعمیم به سایر کاربری‌های خاک نیست. کم‌اینکه خاک‌هایی که برای کاشت و برداشت دانه گندم غیر آلوده شناخته می‌شوند ممکن است از هر منظر دیگر از جمله از نظر زیست محیطی آلوده تشخیص داده شوند. از بین ویژگی‌های خاک اندازه‌گیری شده، هیچ یک همبستگی قابل توجهی با غلظت یا جذب کادمیوم توسط دانه گندم نشان نداد.

خوشگفتار و همکاران (2004) ضمن تأیید تأثیر کلرید سدیم آب آبیاری بر بالا بردن غلظت کادمیوم محلول، سه مکانیسم احتمالی شامل (1) رقابت کاتیون‌ها برای نقاط جذب خاک، (2) قدرت بالای کمپلکس‌کنندگی کلر و (3) افزایش قدرت یونی محلول خاک را دلیل این افزایش بیان کردند. وگلر-بتون (2003) نشان داد که غلظت کادمیوم در ریشه گندم همبستگی بسیار بیشتری با فعالیت گونه یونی $CdCl^+$ نسبت به فعالیت Cd^{2+} دارد. جلالی و خانلری (2008) نشان دادند که کادمیوم قابل استخراج در خاک‌های مورد مطالعه آنها با خصوصیات خاک از قبیل pH، ماده آلی، قابلیت هدایت الکتریکی، رس، سیلت، شن و کلر همبستگی دارد.

نتیجه‌گیری

مطالعه شکل‌های مختلف شیمیایی کادمیوم در خاک‌های آهکی مورد بررسی نشان داد که شکل کربناتی کادمیوم شکل غالب خاک‌های منطقه بوده و کربنات کلسیم فعال خاک یکی از عوامل عمده تعیین‌کننده رفتار کادمیوم در این خاک‌هاست. شوری خاک یکی از خصوصیات مؤثر خاک بر قابلیت استفاده کادمیوم می‌باشد به طوری که با افزایش شوری مقادیر کادمیوم قابل عصاره‌گیری با DTPA افزایش نشان داد. این افزایش می‌تواند در ارتباط با نقش آنیون کلر در افزایش حلالیت کادمیوم از طریق تشکیل کمپلکس‌های محلول توضیح داده شود. از بین پنج شکل شیمیایی استخراج شده در عصاره‌گیری دنباله‌ای تنها شکل محلول + تبادلی کادمیوم که بین 2/32 تا 12/81 درصد از کل کادمیوم خاک را شامل می‌شد با شوری خاک همبستگی معنی‌داری داشت. بررسی توزیع وضعیت کادمیوم کل در خاک‌ها و نیز غلظت کادمیوم در دانه گندم برداشت شده از همان خاک‌ها نشان داد که با شرایط این خاک‌ها، مقدار کادمیوم کل خاک نمی‌تواند شاخص مناسبی برای تعیین آلودگی یا

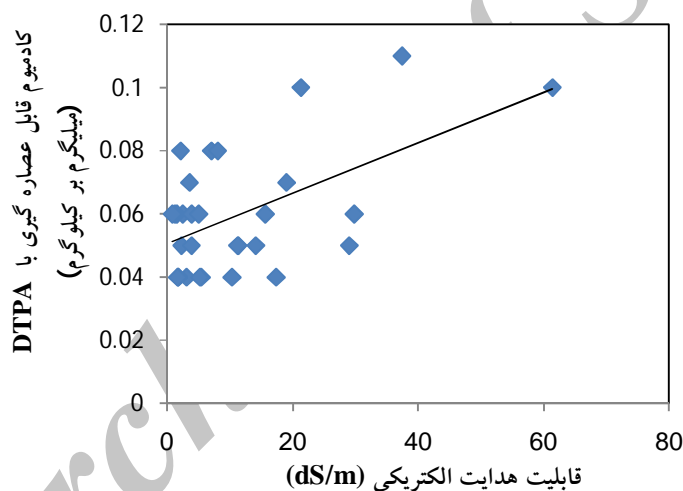
کیلوگرم، 5/12 درصد و شکل کربناتی با میانگین 705 میکروگرم بر کیلوگرم 40 درصد کادمیوم کل را به خود اختصاص داده‌اند (جدول 3). بین شکل محلول و تبادلی و کادمیوم قابل عصاره‌گیری با DTPA ($r = 0.59, p >$ 0.05) و نیز EC ($r = 0.36, p >$ 0.05) همبستگی مثبت و معنی‌داری مشاهده گردید. وگلر و همکاران (2004) دلیل این همبستگی را تشکیل کمپلکس‌های محلول کلر- کادمیوم عنوان کرده‌اند. شکل کربناتی نیز با درصد رس و کربنات کلسیم فعال همبستگی قابل توجهی را نشان داد (جدول 4). شکل‌های همراه با اکسیدهای منگنز و اکسیدهای آهن به ترتیب با میانگین 219/7 و 399/4 میکروگرم بر کیلوگرم 12/46 و 22/64 درصد کادمیوم کل را شامل شدند.

شکل همراه با مواد آلی و تنمه نیز به ترتیب 210 و 400 میکروگرم بر کیلوگرم خاک به ترتیب 9/6 و 10/2 درصد، اندازه‌گیری شدند. به این ترتیب شکل کربناتی بیشترین و شکل محلول و تبادلی کمترین شکل اندازه‌گیری شده کادمیوم را به خود اختصاص داده‌اند (شکل 2). توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیوم در خاک‌ها به صورت کربناتی < همراه با اکسیدهای آهن > همراه با اکسیدهای منگنز < باقیمانده < آلی < محلول و تبادلی تخمین زده شد. رجایی و همکاران (2006) نشان دادند که کربنات کلسیم کنترل‌کننده اصلی حلالیت کادمیوم در خاک‌های آهکی است. رنلا و همکاران گزارش کردند که در خاک‌های آهکی که تحت مدیریت‌های مختلف می‌باشند، تنها قسمت بسیار جزئی از کادمیوم بومی خاک قابل استفاده بوده و بیشتر آن در شکل کربناتی و تنمه می‌باشد. با توجه به مقادیر بالای کادمیوم همراه با اکسیدهای آهن و آلومینیوم، می‌توان پیش‌بینی نمود که در صورت ایجاد شرایط احیاء، چه از نظر کشت محصولات غرقابی و نیز مشکل در سیستم زهکشی می‌توان تغییر فراهمی کادمیوم را انتظار داشت. غلظت کادمیوم دانه گندم در جدول 2 آورده شده است. میانگین غلظت کادمیوم 0/133 میلی‌گرم در کیلوگرم در محدوده 0/064 تا 0/273 میلی‌گرم در کیلوگرم اندازه‌گیری شد. اتحادیه اروپا حداکثر غلظت کادمیوم مجاز دانه گندم را 0/2 میلی‌گرم در کیلوگرم وزن تر دانه در نظر گرفته است. با در نظر گرفتن 15 درصد رطوبت دانه‌تر، این حد به 0/235 میلی‌گرم در کیلوگرم وزن خشک دانه افزایش خواهد یافت (کمیسو اروپا، 2006). با این مبنا تنها در یک نمونه از 32 نمونه دانه گندم (% 3/1 از نمونه‌ها)، غلظت کادمیوم دانه از حد فوق فراتر رفت. مقایسه وضعیت توزیع میزان کادمیوم کل در خاک‌ها (% 53/1 بالاتر از حد مجاز 2

عدم آلودگی خاک برای کشت گندم باشد. البته این موضوع قابل تعمیم به سایر کاربری های خاک نیست. کماینکه خاک هایی که برای برداشت گندم غیر آلوده شناخته می شوند ممکن است از منظر زیست محیطی، آلوده تشخیص داده شوند.

جدول 1- عصاره گیری دنباله ای به روش Tessier و همکاران (1979)

مرحله	جزء عصاره گیری شده	عصاره گیر	pH	روش
1	محلول و تبادل	20 ml 1 M NH ₄ OAc	7	30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
2	همراه با کربناتها	20 ml 1 M NaOAc	5	5 ساعت تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
3	همراه با اکسیدهای منگنز	20 ml 0.1 M NH ₂ OH.HCl in 0.1 M HNO ₃	2	30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ
4	همراه با اکسیدهای آهن	20 ml 0.04 M NH ₂ OH.HCl in 25% w/v HOAc	2	6 ساعت تکان دادن در 96°C سپس سانتریفیوژ
5	همراه با مواد آلی	5 ml 0.1 M HNO ₃ / 10 ml H ₂ O ₂ 30% m/v	-	5 ساعت تکان دادن در 85°C
6	تمه	+ 15 ml NH ₄ OAc 3.2 M HNO ₃ +HClO ₄ +H ₂ SO ₄		30 دقیقه تکان دادن در 25°C سپس سانتریفیوژ



شکل 1- نمودار مقادیر قابل عصاره گیری با DTPA در مقابل هدایت الکتریکی خاک های مورد مطالعه

جدول 2- برخی از ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد بررسی (تعداد 32). فاکتورهای کادمیوم قابل عصاره گیر با DTPA و قابلیت هدایت الکتریکی قبل و بعد از آبشویی اندازه گیری شده اند.

چولگی	کشیدگی	انحراف معیار	دامنه	میانگین	میانگین	خصوصیات خاک
0/64	0/7	0/3	7/05-8/37	7/50	7/51	پ هاش
4/5	22/7	34/8	0/8-193/1	5/28	16/63	قابلیت هدایت الکتریکی (dS.m ⁻¹)
1/8	4/1	1/14	0/43-5/63	0/98	1/52	قابلیت هدایت الکتریکی بعد از آبشویی (dS.m ⁻¹)
0/26	-0/8	0/3	0/1-1/2	0/55	0/58	کربن آلی (%)
-0/007	-0/69	5/3	5/2-25/6	14/98	14/88	CEC (Cmol ₊ kg ⁻¹)*
0/62	-0/44	14/0	8-60	24	27/7	شن (%)

0/3-	2/3	7/3	24-62	44	45/1	سیلت (%)
0/20	1/4	11/1	12-46	28	27/2	رس (%)
0/16	-0/7	9/5	26/7-63/2	44/1	43/6	کربنات کلسیم معادل (%)
-1/01	1/2	3/7	10/9-27/6	22/0	21/0	کربنات کلسیم فعال (%)
0/84	1/0	102/5	37/5-495	207/7	221/4	اکسیدهای منگنز (mg kg^{-1})
0/16	-1/12	0/65	1-3/3	2/3	2/1	کادمیوم کل خاک (mg kg^{-1})
0/35	-1/16	0/4	0/45-1/65	0/9	0/95	$\text{EDTA}_{\text{Cd}}^{**}$ (mg kg^{-1})
1/6	2/4	0/02	0/04-0/15	0/06	0/065	$\text{DTPA}_{\text{Cd}}^{***}$ (mg kg^{-1})
1/7	5	0/02	0/02-0/13	0/04	0/05	DTPA_{Cd} بعد از آیشویی (mg kg^{-1})
0/2	-0/5	1/80	7/1-1/17	4/89	4/14	عملکرد دانه (گرم در گلدان)
0/82	1/13	0/047	0/064-0/273	0/133	0/132	کادمیوم دانه گندم (mg kg^{-1})

* ظرفیت تبادل کاتیونی، ** و *** به ترتیب کادمیوم قابل عصاره‌گیری با EDTA و DTPA

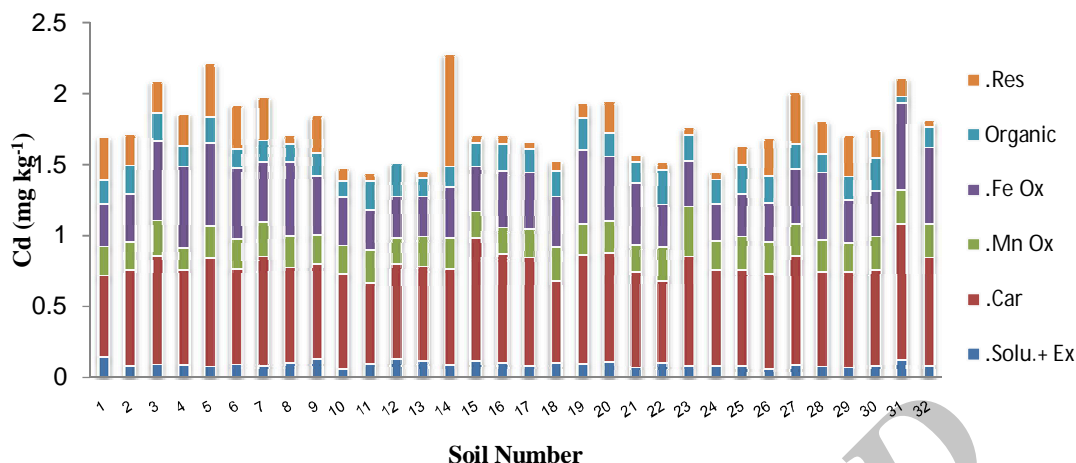
جدول 3- آمار توصیفی شکل‌های مختلف شیمیایی کادمیوم در خاک‌های مورد مطالعه (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، تعداد 32)

چولگی	کشیدگی	انحراف معیار	دامنه	میانۀ	میانگین	شکل‌های شیمیایی کادمیوم
0/52	0/03	0/02	0/14-0/05	0/085	0/090	محلول و تبدالی
0/83	1/7	0/08	0/96-0/58	0/672	0/705	همراه با کربنات‌ها
0/03	7/9	0/03	0/35-0/15	0/220	0/220	همراه با اکسیدهای منگنز
1/7	-0/96	0/11	0/62-0/26	0/370	0/399	همراه با اکسیدهای آهن
0/57	1/6	0/04	0/24-0/04	0/167	0/169	همراه با مواد آلی
-0/61	5/9	0/15	0/79-0	0/132	0/180	تمه

جدول 4- ضریب همبستگی ساده بین کادمیوم قابل عصاره‌گیری با EDTA و DTPA، شکل‌های شیمیایی کادمیوم و برخی ویژگی‌های خاک

شکل‌های شیمیایی کادمیوم	خصوصیات خاک		محلول+ تبدالی	DTPA _{Cd}	EDTA _{Cd}	
	ماده آلی	اکسید آهن				
تتمه						
تتمه	-0/09	-0/08	0/26	0/33	-0/23	EDTA _{Cd}
-0/01	-0/23	0/15	0/17	0/39	0/59 ^{**}	DTPA _{Cd}
-0/04	-0/25	-0/08	0/22	-0/04	-0/27	pH
0/05	-0/03	0/01	-0/12	-0/01	0/36 [~]	EC
0/28	0/10	0/31	0/01	0/26	-0/17	کربن آلی
0/17	0/11	-0/18	0/39 [~]	0/32	-0/31	CEC
-0/22	-0/13	-0/1	-0/36 [~]	-0/40 [~]	0/37 [~]	شن
-0/04	-0/03	0/26	0/10	0/12	-0/22	سیلت
0/31	0/18	-0/04	0/39 [~]	0/42 [~]	-0/32	رس
0/07	-0/34	0/69 ^{**}	-0/15	0/25	0/10	^a CCE
0/17	0/03	0/40 [~]	0/25	0/44 [~]	-0/17	^b ACCE
-0/17	-0/01	-0/45 ^{**}	0/32	0/09	-0/29	اکسید منگنز

a و b به ترتیب کربنات کلسیم معادل و فعال خاک، * و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح 5 و 1 درصد



Res = شکل تمه، Organic = جزء همراه مواد آلی، Fe Ox = همراه با اکسیدهای آهن، Mn Ox = همراه با اکسیدهای منگنز، Car = کربناتی، Solu.+Ex = محلول + تبادل.

شکل 2- مقادیر شکل های مختلف شیمیایی کادمیوم در 32 خاک مورد

فهرست منابع:

1. Abbaspour, A., M. Kalbasi, S. Hajrasuliha, and A. Golchin. 2007. Effects of Plant Residue and Salinity on Fractions of Cadmium and Lead in Three Soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 16: 6, 539 - 555
2. Ahnstrom, Z. S., and D. R. Parker. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society American Journal*. 63: 1650–1658.
3. Amini, M., H. Khademi, M. Afyuni, and K.C. Abbaspour. 2005. Variability of available cadmium in relation to soil properties and land use in an arid region in central Iran. *Water Air and Soil pollution Journal*. 162: 205-218.
4. Antoniadis, N., and B.J. Alloway. 2001. Availability of Cd, Ni, and Zn to ryegrass in sewage sludge treated soils at different temperatures. *Water Air Soil Pollut.* 132: 201–204.
5. Chapman H. D. 1965. Cation exchange capacity. In 'Methods of Soil Analysis'. (Eds Black, C.A., D.D. Evans, L.E. Ensminger, J.L. White, and F.E. Clark). pp. 891–901. (Part 2. Monograph, vol. 9. Agron., Madison, Wisconsin)
6. Clayton, P. M., and K. G. Tiller. 1979. A chemical method for determination of the heavy metal content of soils in environmental studies. Division of Soils Technical Paper (Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 41, 17 pp.
7. Clevenger, T.E., and W. Mullins. 1982. The toxic extraction procedure for hazardous waste. p. 77-82. In Trace substances in environmental health XVI. Univ. of Missouri, Columbia, MO.
8. Drouineau G. 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: Nouvelles données sur la separation et la nature des fractions calcaires. *Annals of Agronomy*. 12: 441–450.
9. European Commission. 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006. Official Journal of the European Union.
10. Feng, M.H., X.Q. Shan, Z.Z. Shu, and W. Bei. 2005. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*. 59: 939–949.

11. Gee G.W. and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis, In 'Methods of soil analysis'. (Ed Klute A) p. 383–411. (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin)
12. Gupta A. K., and S. Sinha. 2006a. Role of Brassica juncea (L.) Czern. (var. Vaibhav) in the phytoextraction of Ni from soil amended with fly ash: Selection of extractant for metal bioavailability. *Journal of Hazardous Materials*. 136(2): 371–378.
13. Jafarnejadi, A.R., M. Homaei, G. Sayyad, and M. Bybordi. 2011. Large Scale Spatial Variability of Accumulated Cadmium in the Wheat Farm Grains. *Soil and Sediments Contamination*. 20: 98-113.
14. Jalali M., and Z.V. Khanlari. 2008. Cadmium availability in calcareous soils of agricultural lands in Hamadan, Western Iran. *Soil and Sediment Contamination*. 17(3): 256-268
15. Kabata-Pendias A. and H. Pendias. 2000. 'Trace Elements in Soil and Plants' (third ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA).
16. Khoshgoftar, A.H., H. Shariatmadari, N. Karimian, M. Kalbasi, S.E.A.T.M. van der Zee, and D.R. Parker. 2004. Salinity and Zn application effects on phytoavailability of Cd and Zn. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1885–1889.
17. Kuo, S., Jellum, E.J., and Baker, A.S., 1985. Effect of soil type and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard. *Soil Sci.* 139, 122–130.
18. Lake, D.L., P. Kirk, and J. Lester. 1984. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soil: A review. *J. Environ. Qual.* 13:175-183.
19. Loepfert R. H. and D. L. Suarez. 1996. Carbonate and gypsum. In 'Methods of Soil Analysis'. (Eds.) (Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loepfert, P.N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, and M. E. Sumner). pp. 437–474. (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin)
20. Loepfert, R. H., and W. P. Inskeep, 1996. Iron. In: 'Methods of Soil Analysis'. (Eds.) (Sparks, D. L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loepfert, P.N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, and M. E. Sumner). pp. 639-664. (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin)
21. Li, Z., and L. M. Shuman. 1996. Redistribution of forms of zinc, cadmium, and nickel in soils treated with EDTA. *Journal of Science and Total Environment*. 191: 95–107.
22. Lindsay W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Science Society of American Journal*. 42: 421–428.
23. Ma Y.B., and N.C. Uren. 1998. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*. 84: 157–168.
24. Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
25. McBride, M.B., E.A. Nibarger, B.K. Richards, and T. Steenhuis. 2003. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. *Soil Science*. 168: 29-38.
26. McLaughlin, M.J., K.G. Tiller, T. Beech, and M.K. Smart. 1994. Soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato tubers. *Journal of Environmental Quality*. 23: 1013–1018.
27. Menzies, N.W., M. J. Donn, and P.M. Kopittke. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental pollution*. 145(1): 121–130.
28. Merkel D. 1996. Cd-, Cu-, Ni-, Pb-, and Zn-contents of wheat grain and soils, extracted with CaCl₂/DTPA (CAD), CaCl₂, and NH₄NO₃ respectively. *Agribiological Research*, 49(1): 30–37.
29. Nelson D.W. and L.E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In 'Methods of soil analysis'. (Eds Sparks, D. L., A.L. Page, P.A. Helmke, R. H. Loepfert, P.

- N. Soltanpour, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, M. E. Sumner) pp. 961–1010, (Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin)
30. Quevauviller Ph. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis: II. Certified reference materials. *Trends Anal. Chem.* 17: 632– 642.
 31. Rao, C. R. M., A. Sahuquillo, and J. F. Lopez Sanchez. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollution.* 189: 291-333.
 32. Rauret, G., J. F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, and A. Ure. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1(1): 57–61.
 33. Renella, G., P. Adamo, M.R. Bianco, L. Landi, P. Violante, and P. Nannipieri. 2004. Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *European J. Soil Sci.*, 55, 123–133.
 34. Sauerbeck D. R., and P. Styperek. 1985. Evaluation of chemical methods for assessing the cadmium and zinc availability from different soils and sources. *Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR, (EUR 9538, Chemical Methods Assess. Bio-Available Met. Sludges Soils),* 49–66.
 35. Sims, J.T., E. Igo, and Y. Skeans. 1991. Comparison of routine soil tests and EPA Method 3050 as extractants for heavy-metals in Delaware. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22: 1031-1045
 36. Singh, J. P., S. P. S. Karwasra, and M. Singh. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Sci.* 146, 359–366.
 37. Smolders, E., and M.J. McLaughlin. 1996. Effect of Cl and Cd uptake by Swiss chard in nutrient solution. *Plant Soil* 179: 57–64.
 38. Smolders, E., R.M. Lambergts, M.J. McLaughlin, and K.G. Tiller. 1998. Effect of soil solution chloride on cadmium availability to Swiss chard. *J. Environ. Qual.* 27:426–431.
 39. Soon, Y .K., and T. E. Bates. 1982. Chemical pools of cadmium, nickel, and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *J. Soil Sci.* 33:477488.
 40. Sposito, G., L. J. Lund, and A.C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
 41. Strawn D.G. and D.L. Sparks. 2000. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:144–156.
 42. Takeda, A., H. Tsukada, Y. Takaku, S. Hisamatsu, J. Inaba, and M. Nanzyo. 2006. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: application for phytoavailability assessment. *Soil Science and Plant Nutrition,* 52(4): 406–417.
 43. Tessier, A. and P. G. C. Campbell. 1991. Partitioning of trace metals in sediments. In Kramer, J.R., and H.E. Allen (Eds.), *Metal speciation: Theory, analysis and application* (pp. 183–199). Boca Raton, FL: Lewis.
 44. Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analitical Chemistry* 51: 844–851.
 45. Wang H. K. 1999. Heavy metal pollution in soils and its remedial measures and restoration in Mainland China. In 'Soils and Groundwater Pollution and Remediation'. (Eds Huang, P.M., I.K. Iskander) (Lewis, USA)

46. Wang, G., M. Y. Su, Y. H. Chen, F. F. Lin, D. Luo, and S. F. Gao. 2006. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environmental Pollution*, 144(1): 127–135.
47. Weggler, K., M. J. McLaughlin, and R. D. Graham. 2004. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *Journal of Environmental Quality* 33: 496–504.
48. Weggler-Beaton, K., R.D. Graham, and M.J. McLaughlin. 2003. The influence of low rates of air-dried biosolids on yield and phosphorus and zinc nutrition of wheat (*T. durum*) and barley (*H. vulgare*). *Aust. J. Soil Res.* 41:293–308.
49. Xian, X., 1987. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead, and copper in soils near smelter. *Environ. Sci. Heal.* 22: 527–5541.

Archive of SID