

تأثیر گوگرد بر فرایند گیاه‌پالایی اسفناج از خاکهای آهکی آلوده به کادمیم

علی کسرائیان^۱

نجفعلی کریمیان^۲

ابراهیم پذیرا^۳

(دریافت ۸۹/۷/۱۴ پذیرش ۸۹/۹/۲۷)

چکیده

همزمان با افزایش آلودگی خاکها ناشی از کاربرد لجن فاضلاب و کودهای فسفره و نگرانی انتقال این عنصر به گیاهان و چرخه مواد غذایی، روشهای متعددی از جمله گیاه‌پالایی برای پاکسازی زمین‌های آلوده پیشنهاد شده است. از آنجا که آهک نقش مهمی در نگهداری کادمیم در خاکهای آهکی دارد بنابراین به‌نظر می‌رسد اکسایش گوگرد با تأثیر بر این بخش بتواند راندمان فرایند گیاه‌پالایی و استخراج کادمیم را بهبود بخشد. برای مطالعه تأثیر گوگرد تلقیح شده با باکتری تیوباسیلوس (معادل صفر، ۲، ۴ و ۶ تن در هکتار) در خاکهای آهکی آلوده به ۴۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، بر اکسایش گوگرد و غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده با دی‌اتیلن تری‌آمین پنتااستیک‌اسید و فرایند گیاه‌پالایی توسط اسفناج در طی ۵۰ روز رشد گیاه، آزمایش گلخانه‌ای انجام گردید. تغییر pH، قابلیت هدایت الکتریکی و مقدار سولفات اندازه‌گیری شده بیانگر فرایند اکسایش گوگرد بود. با این حال، به‌رغم عدم مشاهده تغییر در غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA، کاربرد گوگرد به‌طور متوسط غلظت این عنصر را نسبت به شاهد ۷۱/۶ درصد افزایش داد اما مقدار رشد گیاه متأثر از سمیت کادمیم و شوری خاک کاهش یافت. بیشترین مقدار جذب و استخراج کادمیم در تیمار معادل ۲ تن در هکتار گوگرد و با ۶۳ درصد افزایش نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد. به‌نظر می‌رسد به‌رغم کاهش رشد گیاه در تیمارهای آزمایشی، کاربرد گوگرد در این خاکها توانسته مقدار استخراج کادمیم و فرایند گیاه‌پالایی را بهبود بخشد و بیشترین بهره‌وری در تیمار معادل ۲ تن در هکتار گوگرد و با ۶۳ درصد افزایش نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، گوگرد، گیاه‌پالایی، اسفناج، خاکهای آهکی

Effect of Sulfur Application on Spinach Phytoremediation Process of Cadmium in Contaminated Calcareous Soils

Ali Kasraian¹

Najafali Karimian²

Ebrahim Pazira³

(Received Sep. 4, 2010 Accepted Dec. 17, 2010)

Abstract

Recently, cadmium (Cd) concentration has increased in croplands through sewage sludge and phosphorous fertilizers application. On the other hand, some special methods, like phytoremediation, were introduced in order to decrease soil contamination hazard. Calcium carbonate plays an important role in Cd solubility in highly calcareous soils. Sulfurs oxidation, by dissolving Cd carbonate fraction, may improve phytoremediation efficiency. An experiment was conducted to study the effects of S application (equivalent to 0, 2, 4 and 6 Mg S ha⁻¹) on Diethylene Triamine Pentaacetic Acid (DTPA) extractable Cd and also on Cd uptake and extraction by spinach (*Spinacea oleracea* L.) in calcareous soils which were contaminated by 40mg Cd kg⁻¹. To ensure biological S oxidation, all S-treated samples were inoculated by *Thiobacillus* spp. and incubated for 50 days. The soil pH, EC and soluble sulfate were affected by S application and it clearly showed that S oxidation process was occurred in Cd treated soils. The most significant change for pH and sulfate were observed at 4 Mg S ha⁻¹ and for electrical conductivity (EC) of soil it occurred at 6Mg S ha⁻¹. Application of S had no effect on DTPA

1. Former Ph.D. Student of Soil Science, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran (Corresponding Author) (+98 711) 6480712 alkasra@yahoo.com

2. Prof., Dep. of Soil Science, Shiraz University, Shiraz, Iran

3. Prof., Dep. of Soil Science, Science and Research Branch, Islamic Azad University (IAU), Tehran, Iran

۱ دانش‌آموخته دکتری بخش علوم خاک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

(نویسنده مسئول) ۶۴۸۰۷۱۲ (۰۷۱۱) alkasra@yahoo.com

۲- استاد، بخش علوم خاک دانشگاه شیراز، شیراز

۳- استاد، بخش علوم خاک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

extractable Cd in soils whereas; its concentration increased 73.55% in average in plant tissue. Plant dry matter decreased significantly (about 63 percent) following Cd application. Although the highest rate of S oxidation was observed at 4 and 6 Mg S ha⁻¹ the maximum Cd extraction (2.5µg Cd pot⁻¹) was observed at 2 Mg S ha⁻¹. This may be due to adverse effect of Cd toxicity and increase of soluble salt resulted by S oxidation in higher level of S application.

Keywords: Cadmium, Sulfur, Phytoremediation, Spinach, Calcareous Soils.

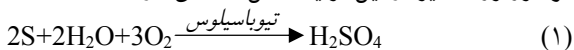
۱- مقدمه

آلودگی خاک با عناصر سنگین امروزه مسئله جدی برای سلامتی انسان و فعالیتهای کشاورزی به شمار می‌رود [۱]. کادمیم از سمی ترین عناصری است که به دلیل استفاده از کودهای فسفره با ناخالصی کادمیمی و یا لجن فاضلابها، در راستای مدیریت افزایش ماده آلی به خاک، در زمین‌های کشاورزی گسترش وسیعی دارد [۲]. جذب کادمیم توسط گیاهان، مسیر این عنصر سمی را برای ورود به چرخه غذایی سایر موجودات و به خصوص انسان هموار می‌سازد [۳ و ۴]. عوارض مختلف ناشی از سمیت کادمیم در انسان لزوم پاکسازی آن را از اراضی کشاورزی آشکار می‌نماید [۵]. در ارزیابی روشهای پاکسازی اراضی آلوده به کادمیم، بهره‌وری روش، اقتصادی بودن و سازگاری با محیط زیست از جمله موارد مورد توجه است. گیاه‌پالایی، به‌عنوان یک روش سازگار با محیط‌زیست اما با بهره‌وری کم در پاکسازی اراضی آلوده به کادمیم به‌کار می‌رود [۶]. بهره‌وری گیاه‌پالایی به قدرت تحمل گیاه در تجمع عنصر آلوده و همچنین قابلیت استفاده آن در خاک مربوط می‌شود.

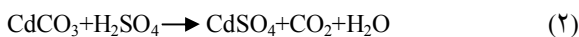
ویژگی‌های متعددی بر قابلیت استفاده و جذب کادمیم توسط گیاه تأثیر می‌گذارد که از جمله می‌توان به واکنش خاک، مقدار ماده آلی، شوری خاک، رقم و گونه گیاهی اشاره نمود که در این میان pH خاک اهمیت بسیار زیادی دارد [۷-۱۰]. به‌طور کلی، با کاهش pH قابلیت استفاده اکثر عناصر سنگین و از جمله کادمیم برای گیاهان در خاک افزایش می‌یابد.

از طرف دیگر، امروزه با توجه به اثر اکسایش گوگرد بر افزایش قابلیت استفاده فسفر و به خصوص عناصر کم‌مصرف آهن و روی در خاکهای آهکی و قلیایی، استفاده از این عنصر افزایش یافته است [۱۱]. امروزه استفاده از گوگرد و اسید سولفوریک حاصل از اکسایش آن با کاهش pH خاک و انحلال کانی‌های خاک سبب افزایش قابلیت استفاده روی، آهن و منگنز می‌شود [۱۲]. اکسایش گوگرد یک فرایند شیمیایی و بیوشیمیایی بوده که نوع بیوشیمیایی آن به‌نظر می‌رسد در خاکهای کشاورزی از اهمیت بیشتری برخوردار باشد. اعتقاد بر آن است که در بین موجودات ریز اکسید کننده گوگرد، کمواتوتروفها^۱، به خصوص جنس تیوباسیلوسها^۲،

عمده‌ترین اکسید کننده بیولوژیکی گوگرد در خاک باشند اما، ویسولینز^۳ و سوابی^۴ در سال ۱۹۶۴ بیان داشتند که باکترهای کموتروتروف^۵ نیز در این فرایند نقش عمده‌ای دارند [۱۳].



کادمیم در خاک، چه ناشی از فرایندهای پدوژنیکی و چه فعالیت بشر، نهایتاً به شکلهای محلول، اکسیدی، کربناتی و آلی و جذب شده بر روی کلوئیدها یافت می‌شود [۱۴]. در خاکهای زهکشی شده و حاوی مقدار زیاد کادمیم، اکتاویت^۶ (کربنات کادمیم) عمده‌ترین شکل مشاهده شده این عنصر بوده که غلظت کادمیم در محلول خاک را کنترل می‌نماید [۱۵]. در همین رابطه، ویگیل و همکاران^۷ در سال ۱۹۹۷ بیان داشتند که بین غلظت کادمیم و حضور کانی‌های کلسیت و دولومیت در حد اندازه سیلت و رس رابطه قوی وجود دارد [۱۵]. بنابراین به‌نظر می‌رسد در خاکهای آهکی، اسید سولفوریک حاصل از اکسایش گوگرد با انحلال اکتاویت، بتواند سبب آزادسازی کادمیم و افزایش غلظت در محلول و قابلیت استفاده این عنصر برای گیاهان شود.



افزایش رهاسازی کادمیم به محلول خاک می‌تواند باعث بهبود و تسریع در جذب این عنصر توسط گیاه شده و افزایش بهره‌وری روش گیاه‌پالایی در استخراج کادمیم بیشتر از خاک را فراهم سازد. هدف از این تحقیق مطالعه تأثیر کاربرد گوگرد تلقیح شده با باکتری تیوباسیلوس در خاکهای آهکی آلوده به کادمیم بر جذب این عنصر توسط اسفناج به‌عنوان یک گیاه مناسب برای گیاه‌پالایی بود.

۲- مواد و روشها

دو خاک با ویژگی‌های مختلف از لحاظ طبقه‌بندی در منطقه استان کهگیلویه و بویراحمد انتخاب و از آنها نمونه سطحی تهیه شد. بعد از تهیه، آماده‌سازی و آزمایش‌های مقدماتی و تیمار نمونه‌ها در یک طرح کاملاً تصادفی به‌شکل کرت‌های خرد شده و در چهار تکرار،

² *Thiobacillus spp.*

³ *Vitolins*

⁴ *Swaby*

⁵ *Chemoheterotroph*

⁶ *Octavite*

⁷ *Vigil et al.*

¹ *Chemoautotroph*

جدول ۱- بعضی خصوصیات خاکهای مورد آزمایش

منگنز	روی	آهن	فسفر	درصد کربنات		رس	سیلت	شن	قابلیت هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	pH	
				درصد کربن آلی	کلسیم معادل						
میلی گرم در کیلوگرم خاک											
۳۴/۶	۰/۶۸	۲۲/۸	۱/۶	۱/۵۷	۹	۲۹	۶۵/۳	۵/۷	۰/۷۹	۷/۵۸	سیپدار
۹/۶	۱/۰۸	۱۱/۶	۱۸	۱/۰۴	۲۶	۲۶	۵۸/۱	۱۵/۹	۰/۴۳	۷/۸۵	سی سخت

مختلف گوگرد کاربردی پس از طی دوره خوابانیدن تیمارهای آزمایشی در جدول ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، مقادیر سولفات و قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاکها با افزایش سطوح گوگرد کاربردی در تیمارهای آزمایشی افزایش داشته اما pH خمیر اشباع کاهش داشت. افزایش سولفات و قابلیت هدایت الکتریکی و کاهش pH خاک بعد از سپری شدن دوره خوابانیدن، بیانگر فرایند اکسایش گوگرد در تیمارهای آزمایشی است.

همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، با کاربرد معادل ۴،۲ و ۶ تن گوگرد در هکتار در تیمارهای آزمایشی مقادیر سولفات نیز به ترتیب ۱۳/۳۰، ۲۶/۴۵ و ۳۴/۷ درصد، نسبت به شاهد، افزایش یافت. چنین روندی در قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاکها نیز مشاهده شد به طوری که با کاربرد معادل ۴،۲ و ۶ تن گوگرد در هکتار در تیمارهای آزمایشی قابلیت هدایت الکتریکی خاکها نسبت به شاهد به ترتیب ۶/۳۷، ۱۲/۷۵ و ۲۰/۴۵ درصد افزایش نشان داد. اما اکسایش گوگرد به سبب تولید اسید سولفوریک سبب کاهش pH خاک نیز می شود به طوری که با کاربرد معادل ۴،۲ و ۶ تن گوگرد در هکتار نسبت به شاهد، pH خمیر اشباع خاکها ۰/۲۶، ۱/۴۶ و ۱/۷۲ درصد کاهش پیدا کرد.

تأثیر اکسایش گوگرد در افزایش قابلیت هدایت الکتریکی و کاهش pH خاک همراه با افزایش میزان سولفات توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است به طوری که لیندمن و همکاران^۳ در سال ۱۹۹۱ با توجه به تأثیر اکسایش گوگرد در کاهش pH و افزایش قابلیت هدایت الکتریکی خاکها برای مطالعه روند اکسایش گوگرد در خاک از اندازه گیری و تغییرات ویژگی های مذکور کمک گرفتند [۱۱، ۱۲، ۱۶ و ۱۷]. آنها بیان نمودند که با فرایند اکسایش گوگرد و تولید اسید سولفوریک، pH خاک کاهش یافته و با انحلال کربنات کلسیم قابلیت هدایت الکتریکی خاک نیز افزایش می یابد. از طرفی دیگر همان طور که مشاهده می شود، درصد سولفات تولید شده نسبت به مقدار گوگردی کاربردی در هر تیمار، اندک بوده و تنها به طور متوسط ۲/۵ درصد از گوگرد مصرف شده به صورت

در گلخانه پیاده سازی شد (جدول ۱).

برای تهیه تیمار نمونه های مختلف، در ابتدا بر اساس اطلاعات آزمایشگاهی و توصیه کودی، عناصر غذایی به طور یکنواخت در تمام نمونه ها تأمین گردید. همچنین برای آلوده کردن تیمارهای آزمایشی با کادمیم از ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، به شکل نمک سولفات استفاده شد و مقادیر معادل ۰،۲، ۴ و ۶ تن در هکتار گوگرد تلقیح شده با باکتری تیوباسیلوس به خاکها افزوده شد. مابقی تلقیح از مؤسسه آب و خاک کشور تهیه گردید. برای اطمینان از اختلاط مناسب مواد غذایی، کادمیم و تیمارهای گوگردی با خاکهای آزمایشی، از هر نمونه دو کیلوگرمی خاک، ۲۰۰ گرم نمونه تهیه و کلیه تیمارها در ابتدا بر آنها اعمال شد. سپس در چند نوبت به نمونه اصلی برگردانده و مخلوط شد تا از یکنواختی نمونه ها اطمینان حاصل گردد.

مقدار دو کیلوگرم از نمونه خاکهای تیمار شده در گلدان ریخته و در هر کدام ۱۰ بذر اسفناج رقم ویروفلی^۱، کاشته و بعد از سبز شدن به ۵ بذر تقلیل داده شد. گلدان ها به مدت ۵۰ روز در شرایط گلخانه ای و در رطوبت ۷۰ درصد ظرفیت مزرعای نگهداری شده و پس از طی این مدت، از هر گلدان نمونه های جداگانه تهیه و بعضی از ویژگی های شیمیایی و همچنین غلظت آهن، منگنز، روی و کادمیم قابل عصاره گیری با دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید^۲ در خاکهای آزمایشی با دستگاه جذب اتمی و غلظت کادمیم همراه با عناصر کم مصرف آهن، روی و منگنز در قسمت هوایی گیاه بعد از خاکستر کردن با دستگاه ICP اندازه گیری شد. داده های حاصله از آزمایش های مختلف به وسیله نرم افزار آماری SAS پردازش گردید و سپس نتایج به دست آمده از آن به صورت جداول مختلف بحث و بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- قابلیت هدایت الکتریکی، pH و مقدار سولفات خاک
مقادیر اندازه گیری شده قابلیت هدایت الکتریکی، pH و سولفات خاک، به عنوان نمایه هایی از اکسایش گوگرد در خاک، در سطوح

³ Lindeman et al.

¹ Viroflay

² Diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)

جدول ۲ - تأثیر سطوح گوگرد کاربردی بر سولفات، قابلیت هدایت الکتریکی و pH خاکهای آلوده به کادمیم

سطوح معادل گوگرد کاربردی (mg S ha ⁻¹)				خصوصیات خاک
۶	۴	۲	۰	
۱۷/۳۱A	۱۶/۲۵A	۱۴/۵۶B	*۱۲/۸۵C	سولفات (meqkg ⁻¹)
۳۴/۴۹	۲۶/۲۶	۱۳/۱۳	---	تغییرات سولفات (%)
۱۹۱/۴	۱۲۷/۶	۶۳/۸۰	---	افزایش سولفات مورد انتظار** (meqkg ⁻¹)
۲/۳۳	۲/۶۶	۲/۶۸	---	سولفاتی که عملاً اضافه شده*** (%)
۳/۵۹A	۳/۳۶AB	۳/۱۷BC	۲/۹۸C	قابلیت هدایت الکتریکی (dSm ⁻¹)
۷/۴۰B	۷/۴۲B	۷/۵۱A	۷/۵۳A	pH

* میانگین‌های یا حروف مشترک در هر ردیف از نظر آماری در سطح ۵ درصد بر اساس آزمون دانکن معنی‌دار نیستند.
 ** مقدار سولفات اضافه شده در شرایطی که کل گوگرد خاک به سولفات اکسید شود (با فرض وزن مخصوص ۱/۴ gcm⁻³ خاک، به‌ازای هر تن گوگرد در هر هکتار خاک به عمق ۱۵ سانتی‌متر به شرطی که تمام آن اکسید شود ۳۱/۹ meqkg⁻¹ سولفات به خاک اضافه می‌گردد).
 *** درصد سولفات خالص اضافه شده ناشی از کاربرد تیمارهای گوگردی به افزایش سولفات مورد انتظار (ردیف ۳).

الکساندر^۲ بیان داشت که اکسایش گوگرد با حل کردن کانی‌ها، سبب افزایش قابلیت استفاده بعضی از عناصر غذایی در خاک می‌شود [۱۸]. کاشی راد^۳ و بازرگانی^۴ با افزایش گوگرد به خاکهای آهکی و افزایش فسفر قابل استفاده در این خاکها، محصول بیشتری از ذرت علوفه‌ای به‌دست آوردند [۱۹]. مقدار اکسایش گوگرد در خاکهای آهکی در راستای بهبود قابلیت استفاده عناصر غذایی اهمیت داشته و نقش تعیین‌کننده‌ای دارد. به‌طور کلی، از تأثیر گوگرد بر آهن، روی، منگنز و مس عصاره‌گیری شده با EDTA از خاکهای آهکی گزارشهای گوناگونی ارائه شده که به‌نظر می‌رسد عوامل شیمیایی مؤثر در قدرت بافری خاک و همچنین مقدار طبیعی این عناصر در خاک عامل تعیین‌کننده باشد [۹]. در مقادیر جزئی اکسایش گوگرد، اسید سولفوریک حاصل از آن، قبل از آنکه مقدار قابل ملاحظه‌ای از عناصر غذایی را برای گیاه آزاد سازد، توسط کربنات کلسیم خاک خنثی می‌شود [۱۱ و ۲۰]. بنابراین به‌نظر می‌رسد اکسایش گوگرد در خاکهای آهکی به‌منظور آزادسازی عناصر غذایی، تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار گرفته و نرخ آزادسازی این عناصر به‌خصوص به‌نرخ اکسایش گوگرد، ویژگی‌های خاک و وضع موجود عناصر در خاک بستگی پیدا می‌کند.

بنابراین همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکسایش گوگرد تیمارهای آزمایشی بر مقدار کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA بعد از طی دوره خوابانیدن تأثیری نداشته و با توجه به اکسایش اندک گوگرد این نتیجه قابل پیش‌بینی است. اما از طرفی دیگر، حضور فعال ریشه در طی دوره اکسایش گوگرد و جذب کادمیم آزاد شده از این فرایند، باعث افزایش معنی‌دار غلظت این عناصر در بخش هوایی اسفناج شد به‌طوری که غلظت کادمیم در مقایسه با تیمار شاهد

سولفات اکسید شده است. موداییش و همکاران^۱ در سال ۱۹۸۹ عدم افزایش میزان اکسایش گوگرد در خاک همراه با مصرف بیشتر آن را به اختلاط نامناسب گوگرد با خاک مرتبط دانستند [۱۱]. بنابراین به‌نظر می‌رسد با توجه به تغییرات مشاهده شده در قابلیت هدایت الکتریکی، pH و مقدار سولفات، اکسایش گوگرد هرچند جزئی در تیمارهای آزمایشی صورت گرفته اما به‌رغم افزایش سطح گوگرد کاربردی، بازده این فرایند به‌طور متوسط در تمام تیمارها ۲/۵ درصد بوده و مابقی گوگرد به‌رغم حضور باکتری‌های تیوباسیلوس به سولفات تبدیل نشده است.

۳-۲- غلظت کادمیم در اسفناج و غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده از خاک با DTPA

تأثیر سطوح مختلف گوگرد کاربردی بر غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA و همچنین غلظت آن در بخش هوایی اسفناج پس از طی دوره خوابانیدن تیمارهای آزمایشی در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطوح مختلف کاربرد گوگرد بر غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA تأثیر معنی‌داری نداشته اما سبب افزایش غلظت کادمیم در گیاه شده است.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود کاربرد معادل ۲، ۴ و ۶ تن گوگرد در هکتار در تیمارهای آزمایشی، پس از طی دوره خوابانیدن، اثر معنی‌داری بر غلظت کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA نداشته است. با این حال، حضور فعال ریشه گیاه در طی دوره خوابانیدن گوگرد در تیمارهای آزمایشی بر غلظت کادمیم بخش هوایی اسفناج اثر گذاشته و سبب افزایش غلظت این عنصر در گیاه شد. به‌طوری که در مقایسه با تیمار شاهد، غلظت کادمیم به‌طور متوسط ۷۱/۶ درصد در تمام سطوح کاربرد گوگرد افزایش نشان داد.

² Alexander
³ Kashirad
⁴ Bazargani

¹ Modaihi et al.

جدول ۳- تأثیر سطوح گوگرد کاربردی بر غلظت‌های کادمیم در خاک، اسفناج و مقدار استخراج کادمیم بخش هوایی گیاه از خاک

سطح معادل گوگرد کاربردی (mg S ha^{-1})				خصوصیات خاک	
۶	۴	۲	شاهد دوم**	شاهد اول*	
۲۰/۶۳ A	۲۰/۳۰ A	۲۰/۵۳ A	۲۰/۰۳A***		غلظت عصاره‌گیری شده با DTPA (mg kg^{-1})
۰/۴۸۷ A	۰/۴۳۷ A	۰/۴۸۷ A	۰/۲۷۱ B		غلظت در قسمت هوایی اسفناج (meq kg^{-1})
۷۹/۷۰	۶۱/۲۵	۷۹/۷۰			تغییرات نسبت به شاهد (درصد)
۴/۳۵ C	۴/۴۰ C	۵/۲۵ BC	۵/۵۰ B	۸ A	وزن ماده خشک اسفناج (g pot^{-1})
-۴۵/۶۲	-۴۵	-۳۴/۳۷	-۳۱/۲۵		تغییرات نسبت به شاهد (درصد)
۲/۱۰ B	۱/۲۹ B	۲/۵۵ A	۱/۴۹ B	---	مقدار کل کادمیم جذب شده ($\mu\text{g pot}^{-1}$)
۳۶/۸۴	۱۵/۷۹	۶۳/۱۶			تغییرات نسبت به شاهد (درصد)

* بدون کادمیم

** تیمار شده با ۴۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک

*** میانگین‌های با حروف مشترک در هر ردیف از نظر آماری در سطح ۵ درصد براساس آزمون دانکن معنی‌دار نیستند

اسپانکون^۱ نشان داد که رشد گیاهان تحت تأثیر کادمیم کاهش می‌یابد [۲۱]. در مطالعه دیگر، آدهیکاری^۲ در تأثیر کادمیم در رشد اسفناج نیز نشان داد که سطوح بالاتر از ۱۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک سبب کاهش معنی‌داری در وزن ماده خشک این گیاه می‌شود [۱]. بابولا^۳ در مطالعه تأثیر گوگرد بر کاهش سمیت کادمیم در گیاه دیوناموسیپولا^۴ نشان داد که وجود این عنصر می‌تواند سبب سمیت‌زدایی کادمیم شود [۲۲]. اما با این حال، کویی و همکاران^۵ در مطالعه تأثیر گوگرد بر جذب کادمیم گیاه منداب بیان داشتند که استفاده از این عنصر سبب کاهش pH خاک شده و وزن ماده خشک گیاهی نیز کاهش می‌یابد [۲۳]. آنها در اظهارنظری دیگر در رابطه با تأثیر گوگرد در گیاه پالایی کادمیم، بیان داشتند که به‌رغم افزایش غلظت کادمیم در قسمت هوایی گیاه، اثر منفی سمیت این عنصر بر رشد گیاه، تأثیر مثبت گوگرد در گیاه پالایی کادمیم را کاهش داد. به‌نظر می‌رسد کادمیم با تأثیر بر روابط آبی و ایجاد تنش، سمیت خود را بر رشد گیاهان به‌جا می‌گذارد. تجمع زیاد پرولین می‌تواند گواهی بر تنش آبی ناشی از مقدار زیاد کادمیم در گیاه باشد. در مطالعه تأثیر کادمیم بر گیاه براسیکایونسا^۶ مشاهده شد که کاهش رشد مشاهده شده در این گیاه ناشی از تأثیر کادمیم بر روابط آبی و همچنین متابولیسم مواد اکسیدکننده در آن است [۲۴]. کوستا و همکاران^۷ در مطالعه دیگری نشان دادند که در غلظت بالای کادمیم کادمیم شدت تنفس و فتوسنتز خالص گیاه به‌دلیل بسته شدن روزنه‌ها کاهش می‌یابد [۲۵].

¹ Spankton

² Adhikari

³ Babola

⁴ *Dionaea muscipula*

⁵ Cooi et al.

⁶ *Brassica juncea L.*

⁷ Costa et al.

افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان داد. بنابراین به‌نظر می‌رسد که اکسایش گوگرد بتواند بر روی منابع عمدتاً کربناتی کادمیم در خاکهای آهکی اثر گذاشته و با انحلال این ترکیبات و کاهش pH خاک سبب افزایش جذب این عنصر توسط گیاه اسفناج از خاکهای آلوده به این عنصر شود.

۳-۳- وزن ماده خشک اسفناج و مقدار استخراج کادمیم بخش هوایی از خاک (گیاه پالایی)

وزن ماده خشک اسفناج و جذب کل کادمیم بخش هوایی گیاه، به‌عنوان نمایه‌هایی از تأثیر گوگرد بر گیاه پالایی و استخراج کادمیم توسط اسفناج در تیمارهای آزمایشی از خاک است (جدول ۳). همان‌طور که ملاحظه می‌شود علاوه بر اینکه کادمیم سبب کاهش ماده خشک گیاهی شد، افزایش سطوح گوگرد نیز این کاهش را تشدید نمود اما به‌طور کلی مقدار استخراج کادمیم از خاک تحت تیمارهای کاربرد گوگرد بهبود یافت.

در مقایسه تیماری که تنها کادمیم دریافت نمود، مقدار وزن ماده خشک گیاهی ۳۱/۲۵ درصد نسبت به شاهد کاهش پیدا کرد که بیانگر تأثیر سمیت کادمیم بر رشد اسفناج بود. در همین حال با افزایش سطوح گوگرد کاربردی در تیمارهای آزمایشی، روند کاهش وزن ماده خشک گیاهی ادامه یافت که این کاهش به‌خصوص در تیمار معادل ۴ و ۶ تن گوگرد در هکتار نسبت به شاهدی که تنها کادمیم دریافت کرده بیشتر نمایان است. از طرف دیگر همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش سطوح کاربرد گوگرد در تیمارهای آزمایشی، مقدار کل استخراج کادمیم قسمت‌های هوایی اسفناج به‌طور متوسط ۴۷ درصد نسبت به شاهد افزایش یافت که بیشترین آن در سطح معادل ۲ تن در هکتار به مقدار ۷۱ درصد اندازه‌گیری شد.

بنابراین همان طور که ملاحظه می‌شود سمیت کادمیم سبب کاهش رشد اسفناج شد و این روند کاهش در سطوح کاربرد گوگرد نیز ادامه یافت. اسید سولفوریک حاصل از اکسایش هر چند اندک گوگرد احتمالاً به دلیل حلالیت منابع کربناتی کادمیم و همچنین کاهش pH سبب افزایش قابلیت استفاده و غلظت این عنصر در اسفناج شد و بنابراین مقدار استخراج کادمیم به طور کلی در کاربرد سطوح گوگرد افزایش پیدا کرد اما به رغم تصور، بیشترین مقدار استخراج کادمیم در سطح معادل ۲ تن در هکتار گوگرد کاربردی حاصل شد که این موضوع با حداکثر اکسایش گوگرد در سطح معادل ۴ و ۶ تن در هکتار، تطابق نداشت. فرایند اکسایش گوگرد با انحلال کانی‌های کربناتی خاک و کاهش pH سبب افزایش قابلیت استفاده کادمیم گردید اما با این حال همراه با افزایش غلظت این عنصر در اسفناج و تأثیر سمیت آن به خصوص بر روابط آبی گیاه، با افزایش قابلیت هدایت الکتریکی ناشی از اکسایش گوگرد و تأثیری که شوری نیز بر روابط آبی گیاه به جا می‌گذارد، مقدار گیاه پالایی کادمیم توسط اسفناج در سطوح بالاتر کاربرد گوگرد کاهش پیدا نمود.

۴- نتیجه‌گیری

تغییرات اندازه‌گیری شده سولفات، pH و قابلیت هدایت الکتریکی ناشی از سطوح کاربردی گوگرد به خاکهای آلوده به ۴۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک پس از طی دوره خوابانیدن، فرایند اکسایش هر چند اندک گوگرد (۲/۵ درصد) تحت تیمارهای

آزمایشی را نشان می‌دهد. اگر چه اسید سولفوریک حاصل از اکسایش گوگرد نتوانست در مقدار کادمیم عصاره‌گیری شده با DTPA تغییر چندانی دهد اما افزایش استخراج کادمیم از خاکهای آلوده به این عنصر توسط اسفناج نشان داد که اکسایش گوگرد احتمالاً با کاهش pH محلول خاک و انحلال جزء کربناتی کادمیم باعث بهبود جذب و استخراج این عنصر در تیمارهای آزمایشی شده باشد. در تیمارهای کاربرد گوگرد، با وجود کاهش رشد اسفناج، فرایند استخراج کادمیم از خاک بهبود یافته و بیشترین راندمان این فرایند در سطح معادل ۲ تن در هکتار مشاهده شد. از آنجا که گیاه پالایی عناصر سنگین همزمان تحت تأثیر مقدار قابل دسترس این عناصر در خاک و همچنین تحمل گیاه در تجمع و سمیت‌زدایی از آن قرار دارد، افزایش سطوح کاربرد گوگرد در تیمارهای آزمایشی احتمالاً با فرایند مشابهی که بر غلظت سایر عناصر غذایی اثر می‌گذارد سبب افزایش قابلیت استفاده کادمیم در تیمارهای آزمایشی شد. بیشترین مقدار استخراج کادمیم از خاک در سطح معادل ۲ تن گوگرد در هکتار مشاهده شد اما در سطح معادل ۴ و ۶ تن در هکتار گوگرد، به رغم غلظت بالای کادمیم در بافت گیاهی، به دلیل اثر سمیت این عنصر و احتمالاً اثر شوری ناشی از کاربرد گوگرد در خاک بر رشد اسفناج، مقدار استخراج کادمیم از خاک توسط این گیاه کاهش پیدا کرد. بنابراین در عمل، گوگرد می‌تواند به منظور بهبود و افزایش راندمان گیاه پالایی کادمیم از خاکهای آهکی آلوده به این عنصر توسط اسفناج موثر باشد اما با افزایش سطح کاربرد این عنصر، مقدار راندمان این فرایند کاهش می‌یابد.

۵- مراجع

- 1- Adhikari, T., Biswas, A.K., and Saha, J.K. (2007). "Cadmium phytotoxicity in spinach with or without spend was in a vertisols." *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 36, 1499-1511.
- 2- Gairola, C.G., Wagner, G.J., and Diana, J.N. (1992). "Tobacco: Cd and health." *J. of Smoking Rel. Dis.*, 3, 3-6.
- 3- Chorm, M., and Aghaei Foroshani, M. (2007). "Effect of amended sewage sludge application on yield and heavy metal uptake of barley: A case study of Ahwaz sewage treatment plant." *J. of Water and Wastewater*, 62, 53-63. (In Persian)
- 4- Panahpoor, E., Afyuni, M., Homaeae, M., and Hoodaji, M. (2008). "Cd, Cr, and Co, motion in soil treated with sewage sludge and salts of the metals and their uptake by vegetable crops A case study in east Isfahan." *J. of Water and Wastewater*, 67, 9-17. (In Persian)
- 5- Maftoun, M., Rassooli, F., Alinejad, Z., and Karimian, N. (2004). "Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran." *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 35, 1271-1282.
- 6- McGrath, S.P., Zhao, F.J., and Lombi, E. (2001) "Plant and rihzosphere processes involved in phytoremediation of metal- contaminated soils." *Plant and Soil*, 232, 207- 214.
- 7- Guttormsen, G., Singh, B.R., and Jeng, A.S. (1995). "Cadmium concentration in vegetable crops grown in a sandy soil as affected by Cd levels in fertilizers and soil pH." *Fertilizer Research*, 41, 27-32

- 8- He, Q.B., and Singh, B.R. (1993). "Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soil." *J. of Soil Sci.*, 44, 641-650.
- 9- McLaughlin, M.J., Palmer, L.T., Tiller, K.G., Beech, T.A., and Smart, M.K. (1994). "Soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato tuber." *J. of Environ. Qual.*, 23, 1013-1018.
- 10- Hamon, R., Wundke, J., McLaughlin, M., and Naidu, R. (1997). "Availability of zinc and cadmium to different plant species." *Aust. J. of Soil Res.*, 35, 1267-1277.
- 11- Modaihsh, A.S., Al - Mustafa, W.A., and Metwally, A.L. (1989). "Effect of elemental sulphur on chemical changes and nutrient availability in calcareous soils." *Plant and Soil*, 116, 96-101.
- 12- Cifuentes, E.R., and Lindeman, W.C.(1993). "Organic matter stimulation of elemental sulfur oxidation in a calcareous soil." *J. of Soil Sci. Soc. Am.*, 57, 727-731.
- 13- Vitolins, M.I., and Swaby, R.I. (1969). "Activity of sulfur oxidizing microorganisms in some Australian soils." *Aust. J. of Soil Res.*, 7, 171-183.
- 14- Hirsch, D., and Banin, A. (1990). "Cadmium speciation in soil solution." *J. of Environ. Qual.*, 19, 366-372
- 15- Vigil, De la Villa, Flor, M.D., and Cala, V. (1997). "Influence of carbonate on cadmium distribution in soils under semiarid environment." *Agrochimica*, 41, 270-278.(In Germany)
- 16- Lindemann, W.C., Abutro, J.J., Haffner, M.W., and Bono, A.A. (1991). "Effect of sulfur source on sulfur oxidation." *J. of Soil Sci. Soc. Am.*, 55, 85-90.
- 17- Lawrence, L.R., and Germida, J.J. (1988). "Relationship between microbial biomass and elemental sulfur oxidation in agricultural soils." *J. of Soil Sci. Soc. Am.*, 52, 672-677.
- 18- Alexander, M. (1977). *Introduction to soil microbiology*, 2nd Ed., John Wiley and Sons. Inc., New York, USA.
- 19- Kashiraz, A., and Bazargani, J. (1972). "Effect of sulfur on pH and availability of phosphorous in calcareous soils, influences of sulfur and nitrogen on yield and chemical composition of corn." *Z. Pf. Bodenkunde*, 131, 6. (In Germany)
- 20- Dawood, F., Al-Omari, S.M., and Murtatha, N. (1985). "High levels of sulphur affecting availability of some micronutrients in calcareous soils." *In Proc. Sec. Reg. Conf. on Sulfur and it's usage in Arab Countries, Riyadh*, Saudi Arabia, 1, 55-68.
- 21- Stepanok, V.V. (2002). "The influence of the heavy metal complex on crop yield and the intake of heavy metals by plants." *Agrokhimiya*, 31, 74-80. (In Germany)
- 22- Babula, B., Ryant, P., Adam, V., Zehnalek, J., Havel, L., and Rene, K. (2009). "The role of sulfur in cadmium (II) ions detoxification demonstrated in vitro model: *Dianaea muscipula* EII." *Environ. Chem. Let.*, 7, 353-361.
- 23- Cui, Y., Zhang, X., and Zhu, Y. (2008). "Dose copper reduce cadmium uptake by different rice genotype?" *J. of Environ. Sci.*, 20(3), 332-338.
- 24- Singh, P.K., and Tewari, R.K. (2003). "Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of *Brassica juncea* L." *Plants J. of Environ. Biol.*, 24, 107-112.
- 25- Costa, G., Michaut, J.C., and Morel, J.L. (1994). "Influence of cadmium on water relations and gas exchanges, in phosphorous deficient *Lupinus albus*." *Plant Physiol. Biochem.*, 32, 105-114.