

تجمع فلزات سمی ناشی از کاربرد لجن در کشاورزی

آیا مقررات USEPA حفاظتی است؟*

قسمت اول

ترجمه: سید فرهاد موسوی*

چکیده

مقررات جدید سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) برای استفاده از لجن اجازه می‌دهد که غلظت فلزات سمی در زمینهای کشاورزی بیشتر از ۱۰۰ برابر غلظت‌های موجود در خاک افزایش یابد. آزمایشهای کوتاه مدت مزرعه‌ای نشان داده است که خاصیت جذبی لجن خود اغلب مانع حرکت این فلزات به داخل گیاهان می‌شود، و این حفاظت عمدتاً به ماده آلی افزوده شده نسبت داده شده است. همان‌طور که اطلاعات محللهایی که در آنها لجن برای مدت طولانی به کار برده شده نشان می‌دهد، این حفاظت را نمی‌توان دائمی و یا مؤثر برای کلیه فلزات سمی دانست. تفاوت میزان حفاظت، از آزمایشهای گلخانه‌ای و مزرعه‌ای عمدتاً به خاطر فرمهای ریشه‌زایی متفاوت گیاهان و میزان اختلاط لجن در این دو موقعیت می‌باشد. اتکاء USEPA به اطلاعات مزرعه‌ای برای جذب فلزات توسط ذرت، سبب تخمین کم آستانه سمیت قابل کاربرد در طیف وسیعتر گیاهان شده است، زیرا ریشه ذرت به اعماق خاک می‌رود و نیز در مقابل فلزات مقاوم است. همچنین، تصمیم این که ۵۰٪ کاهش محصول و غلظت فلزات سنگین در قسمت هوایی گیاه (به جای ریشه) به عنوان شاخص سمیت به کار رود ممکن است سبب کاهش آستانه سمیت شود. مشاهدات طولانی مدت مزرعه‌ای (چند دهه) اغلب نشان می‌دهد که فلزاتی که از طریق لجن به خاک اضافه می‌شوند، می‌توانند به مقدار زیادی قابل دسترس باشند. حتی در خاکهای غیراسیدی وقتی که غلظت کل فلزات کمتر از حد پیشنهاد شده USEPA باشد، می‌توانند به گیاهان حساس و میکروبیها صدمه برسانند. در این مقاله، اثر نهایی فلزات سمی حاصل از کاربرد لجن‌های فاضلاب در حدود پیشنهادی USEPA بر روی سیستمهای مختلف خاک - گیاه، بالقوه زیان‌آور معرفی شده است.

مقدمه

مقدار بعضی از فلزات سنگین در خاکهای کشاورزی به دلیل ته‌نشینی از راه اتمسفر، مواد افزوده شده به غذای دام، و استفاده از کودهای تجاری به تدریج در حال افزایش است [۳، ۱۲ و ۳۸]. اگرچه افزایش گسترده فلزاتی نظیر Cd، Hg و Pb در خاکهای کشاورزی اروپا از ابتدای این قرن در حد ۱۰ تا ۱۵٪ تخمین زده شده، اما این افزایش در مقایسه با افزایش بالقوه محلی، به خاطر کاربرد لجن فاضلاب در کشاورزی ناچیز

می‌باشد.

طبق قانون ۵۰۳ آب سالم سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱، تجمع فلزات سنگین نظیر Zn، Cu، Cd، Pb، Hg، Ni، Se و Zn در خاکهای اصلاح شده با لجن فاضلاب شهری ۱۰ تا بیش از ۱۰۰ برابر غلظت موجود این فلزات در بیشتر خاکها مجاز دانسته شده است [۸۷]. مقایسه‌ای که در جدول ۱

* دانشیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

1- USEPA Clean Water Act 503

صورت گرفته نشان می‌دهد که مقررات USEPA نسبت به استانداردهای بین‌المللی در مورد بسیاری از فلزات، مقادیر بیشتری را دارا می‌باشد. طرفداران مقررات USEPA-503 معتقدند که خاکهای اصلاح شده با لجن، توانایی غیرفعال کردن فلزات سمی به فرمهای غیرقابل دسترس را دارند. در واقع، چینی‌ورایان [۱۵] دریافتند که "تمام شواهد موجود نشان می‌دهد که ظرفیت جذب فلزاتی که همراه با لجن به خاک اضافه شده‌اند تازمانی که فلزات سنگین مورد نظر در خاک هستند باقی می‌ماند". این دانشمندان، نظریه معدنی شدن تدریجی مواد آلی در لجن که می‌تواند فلزات را به فرمهای محلول‌تری در آورد، و اغلب از آن به عنوان فرضیه بمب زمانی لجن^۱ نام برده می‌شود، وارد می‌کنند. استدلال چینی‌ورایان [۱۵] برای این نظریه، مشاهدات مزرعه‌ای است که "جذب فلزات توسط گیاه با افزایش کاربرد لجن به یک حد اکثر می‌رسد". بر اساس این استدلال، حتی اگر لجن برای مدتهای زیادی به خاک اضافه شود تا خاک که به باقیمانده لجن تبدیل شود، جذب عناصر کمیاب، در بدترین شرایط، تابعی خطی از کاربرد تجمعی لجن است، زیرا خود لجن ظرفیت جذب خاک را افزایش می‌دهد. بنابراین قابلیت دسترسی یا حلالیت فلزات سنگین در خاکهای اصلاح شده با لجن تابعی خطی از کل ظرفیت فلزات سنگین خاک است (شکل ۱). چون جذب فلزات توسط گیاهان، اغلب با مقادیر زیاد فلزات در خاک کمتر می‌شود، از منحنی b برای بیان اثر اشباع شدن استفاده شده است. از طرف دیگر، چون خاکها دارای ظرفیت محدودی برای غیرفعال کردن فلزات از طریق واکنش‌های جذب یا ترکیب هستند، بدون اثر مواد جاذب در خود لجن، انتظار می‌رود که رابطه‌ای از نوع لانگمیر^۲ (منحنی c در شکل ۱) وجود داشته باشد. این رابطه‌ای است که برای فلزات افزوده شده به خاک که به فرم نمک محلول وجود دارد [۳].

با توجه به پیامدهای جدی واکنشی شبیه به منحنی c برای افزایش فلزات بر روی کیفیت و عملکرد محصول، لازم است مشخص شود که اثر حفاظتی باقیمانده لجن به خاطر مواد آلی است یا معدنی، زیرا بیشتر مواد آلی افزوده شده نهایتاً تجزیه خواهند شد. با وجود این، شواهدی وجود دارد که بخشی از

مواد آلی تجزیه نخواهند شد و می‌توانند حفاظتی در مقابل جذب فلزات برای چندین دهه باشند. باقیمانده‌های معدنی لجن که احتمالاً می‌توانند ظرفیت طولانی مدت نگهداری بعضی از فلزات سنگین را داشته باشند عبارتند از فسفاتها، سیلیکاتها و اکسیدهای آهن، آلومینیم و منگنز. اگرچه ممکن است کربناتها و سولفیدها در لجن وجود داشته باشند، اما نمی‌توان فرض کرد که در بیشتر خاکها دوام می‌آورند زیرا تجزیه آنها ممکن است حلالیت فلزات سنگین را در درازمدت افزایش دهد. به این خاطر، باید خصوصیات شیمیایی لجن‌ها را قبل از هرگونه پیش‌بینی سرنوشت طولانی مدت فلزات سنگین بهتر شناخت.

جدول (۱) حداکثر بارگذاری مجاز در خاک (برحسب کیلوگرم برهکتار) اعمال شده توسط مقررات USEPA - 503، در مقایسه با سایر استانداردها را نشان می‌دهد. استانداردهای بین‌المللی بر اساس کل ظرفیت فلز در خاک، شامل میزان زمینه، بنا شده‌اند.

تأمین بودجه تحقیقات درازمدت بر روی رفتار فلزات لجن در خاکها مشکل بوده و در نتیجه، USEPA کار مشکلی را در تجزیه و تحلیل خطر کاربرد لجن فاضلاب بر روی زمین داشته است. زیرا لازم بوده که از آزمایشهای کوتاه مدت با مقدار کم فلزات سنگین نتایج درازمدت با بارگذاری زیاد فلزات استنتاج شود. حدود بارگذاری فلزات سنگین طبق مقررات USEPA-503 (جدول ۱) در آزمایشهای مزرعه‌ای مشاهده نشده (به جز در چند مورد و چند فلز) و باید ثابت شود که این حدود قابل اطمینان هستند. قبل از این که مشخص شود که آیا حدود USEPA از لحاظ زیست‌محیطی و کشاورزی قابل کاربرد هستند باید این سؤال پاسخ داده شود: اگر کاربرد لجن قطع شود چه اتفاقی برای فلزات سمی در طولانی مدت خواهد افتاد؟ همه این نکته را قبول دارند که سطح مواد آلی خاک باید نهایتاً به حدی برسد که از مقدار اولیه در خاک بیشتر نباشد. نیمه عمر تجزیه مواد آلی تقریباً ۱۰ سال تخمین زده شده است [۹]، اما این تخمین سرعت تجزیه ممکن است در طول چندین دهه زیاد باشد [۸۲]. بخشی از ظرفیت کمپلکس کردن فلزات توسط خاک در طول چندین دهه به تدریج از دست می‌رود. در

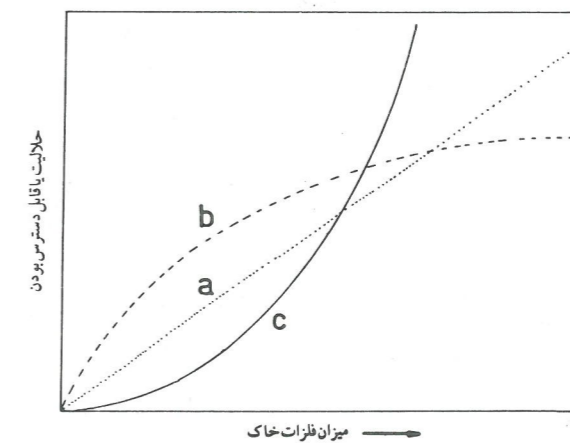
1- Sludge time bomb 2- Langmuir

جدول ۱- حداکثر بارگذاری مجاز در خاک (کیلوگرم بر هکتار) که توسط مقررات USEPA-503 در مقایسه با سایر استانداردها اعمال شده است (استانداردهای بین المللی بر اساس کل ظرفیت فلز در خاک شامل میزان زمین، بنا شده اند).

فلز	USEPA-503	N.E*	آلمان	هلند**	اناریو
As	۴۱	-	-	۶۰ (۱۰۰)	۱۴
Cd	۳۹	۵	۶	۱۰ (۴۰)	۱/۶
Co	-	-	-	۱۰۰ (۶۰۰)	۳۰
Cr	۳۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۵۰۰ (۱۶۰۰)	۲۱۰
Cu	۱۵۰۰	۱۲۵	۲۰۰	۲۰۰ (۱۰۰۰)	۱۵۰
Hg	۱۷	-	۴	۴ (۲۰)	۰/۸
Mo	۱۸	-	-	۸۰ (۴۰۰)	۴
Ni	۴۲۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰ (۱۰۰۰)	۳۲
Pb	۳۰۰	۵۰۰	۲۰۰	۳۰۰ (۱۲۰۰)	۹۰
Se	۱۰۰	-	-	-	۲/۴
Zn	۲۸۰۰	۲۵۰	۶۰۰	۱۰۰۰ (۶۰۰۰)	۳۳۰

*: اطلاعات تحقیقاتی منطقه شمال شرقی ایالات متحده، ۱۹۸۵

*: مقادیر نشان داده شده سبب آلودگی متوسط خاک می شوند، اما اعداد داخل پرانتز تهدید جدی برای انسان یا محیط زیست می باشند.



شکل ۱- روندهای ممکن در حلالیت (یا قابل دسترس بودن برای گیاه) فلزات سنگین به عنوان تابعی از ظرفیت فلزات در خاکها. این روندها نشانگر (a) مدل تجزیه شدن ثابت، (b) مدل حد حلالیت (اشباع) و (c) مدل جذب لانگمیر

فرضیه حفاظتی لجن^۱، مواد معدنی لجن (نظیر فسفاتها، اکسیدهای آهن و آلومینیم و سیلیکاتها) باید عناصر سمی را جذب کرده و یا رسوب دهند به طوری که قابلیت دسترسی به فلزات در حد پایین باشد و یا در طولانی مدت کاهش یابد. اگرچه بسیاری از خاک شناسان اعتقاد دارند که شیمی خاک در کنترل حلالیت عناصر کمیاب در طولانی مدت مهم است، اما مقررات USEPA-503 توجه خاصی به خصوصیات خاک

ندارد، جز در مواردی که توصیه می کند که pH در حد ۶/۵ به بالا نگه داشته شود. بنابراین، مقررات USEPA-503 بر اساس کافی بودن مواد دائمی برای غیرفعال کردن فلزات بررسی می شود. هدف در این مقاله تجزیه و تحلیل خواهد موجود و تعیین این نکته است که آیا دلایل قانع کننده ای برای این فرضیه وجود دارد که ظرفیت جذب لجن در درازمدت توسط فلزات سنگین برای

1- Sludge protection hypothesis

جلوگیری از کاهش تولید یا کیفیت محصول کافی است.

مشکلات کمی کردن حفاظت لجن

چون بیشتر اطلاعات در مورد قابلیت دسترسی به فلزات در خاکهای اصلاح شده با لجن، به طور غیرمستقیم از اندازه گیری مقدار فلزات در قسمت هوایی گیاه به دست آمده است، لذا درک این نکته مهم است که بخش خط مستقیم در جذب فلزات به عنوان تابعی از کل میزان فلزات خاک (منحنی b شکل ۱). لزوماً به این معنی نیست که این منحنی قابلیت دسترسی به فلزات برای ریشه ها (و یا میکروبهای خاک) را نیز بیان می کند. ممکن است رابطه قوی بین حلالیت فلز (و یا قابلیت دسترسی برای ریشه ها) و غلظت در قسمت هوایی گیاه وجود نداشته باشد. این رابطه به عوامل زیادی نظیر گونه و رقم گیاه، شرایط محیطی و یونهای رقیب بستگی دارد، که بر جابجایی فلزات تأثیر دارند. می توان به راحتی نتیجه گیری کرد که خاک زمانی جنبه حفاظتی در مقابل جذب فلزات در بارگذارهای زیاد را دارا خواهد بود که در بازه جابجایی فلزات توسط گیاه تغییراتی ایجاد شود. اگرچه بخش خوراکی گیاه ممکن است غلظت های کم قابل قبول از فلزات سمی را در هر دو حالت داشته باشد، اما امکان دارد مقدار واقعی قابلیت دسترسی و سمیت فلزات برای ریشه ها و میکروبهای خاک، کم تخمین زده شده باشد.

شواهدی که دال بر افزایش حلالیت یا قابلیت دسترسی به فلزات باشد (نظیر منحنی c)، وقتی دیده شده که فلزات به صورت نمکهای محلول (یا غیر محلول) به خاک اضافه شده اند. اگرچه قابلیت دسترسی به چنین فلزاتی به تدریج کم می شود، اما آزمایشهایی با نمکهای مس تجمع یافته در باغهای مرکبات، تاکستانها و سایر مناطق کشاورزی نشان داده که غلظت Cu در خاک در حد چند صدمیلی گرم در کیلوگرم در بعضی گیاهان ایجاد سمیت می کند [۴۷ و ۶۳] و بر روی بعضی دیگر بی تأثیر است [۷۱]. با افزایش غلظت Cu در خاک باغهای مرکبات به خاطر کاربرد دائم آن، بخش بیشتری از کل Cu قابل عصاره گیری با EDTA^۱ است [۲۵]، یعنی قابلیت دسترسی به مس شبیه منحنی c (شکل ۱) است. همچنین، با افزایش میزان

Pb در خاک در اثر آلودگی توسط جامدات غیر آلی، می توان با اصلاح کردن شیمیایی، مقدار بیشتری از آن را عصاره گیری کرد [۶۸ و ۸۱]. از مطالعات خاکهای آلوده شده در طولانی مدت، چنین استنباط میشود که اضافه کردن فلزات آلاینده به صورت غیر آلی در چند دهه، یا حتی چند قرن، به خاک کافی نیست که آنها را به فرم غیر قابل دسترس تبدیل کند. در نتیجه، حدود فلزات سنگین تعیین شده توسط USEPA برای کاربرد لجن (که مثلاً ۷۵۰ میلی گرم مس در کیلوگرم خاک را مجاز می داند) در صورتی اطمینان بخش است که مواد داخل لجن فاضلاب بتوانند بیشتر فلزات موجود در لجن را به صورت دائمی غیر فعال کنند. مواد آلی موجود در لجن می تواند برای سالها یا حتی چندین دهه در غیر فعال کردن فلزات حیاتی باشند، اما این امر دائمی نبوده و در نتیجه، حفاظت در مقابل جذب فلزات به وسیله گیاهان به عهده عناصر معدنی خواهد بود.

نکاتی چند از مطالعات کوتاه مدت و میان مدت کاربرد لجن در مزرعه به دست آمده است. به طور کلی، قابلیت دسترسی به فلزات موجود در لجن برای گیاهان بلافاصله پس از کاربرد لجن زیاد است و به تدریج کم می شود [۱۱، ۱۷ و ۳۴]. حداقل بخشی از دلایل بالا بودن قابلیت دسترسی این است که مواد آلی به سرعت تجزیه می شوند و موادی آلی محلول را که منتقل کننده فلزات می باشند به وجود می آورند [۲، ۱۵ و ۶۶]. به نظر می رسد که ماده آلی بر حسب این که محلول (اسیدفولویک) یا غیر محلول (اسیدهیومیک) باشد، نقش های متفاوتی در کنترل جذب فلزات کمیاب توسط گیاهان دارد. مواد آلی غیر محلول به طور مؤثری از جذب کاتیونهای فلزی نظیر Cu^{2+} جلوگیری می کنند (این کاتیونها شدیداً به مواد آلی می چسبند) و در نتیجه در محیط ریشه پخش نمی شوند. بر عکس، مواد آلی محلول، با تشکیل ترکیبات (کمپلکس های فلز - ماده آلی)، ظرفیت حمل محلولهای خاک برای Cu^{2+} و سایر کاتیونهای فلزی در هر pH را افزایش می دهند [۵۷]. چون در اثر انتشار این کمپلکس ها به طرف ریشه، گیاه قادر است که فلزات کمیاب را از آنها جذب کند [۶۸]، مقادیر بالای مواد آلی محلول که در خاکهای تازه اصلاح شده با لجن یافت می شود، می تواند جذب

1- Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid

حاوی باقیمانده لجن، ظرفیت بیشتری از خاکهای بدون لجن در غیرفعال کردن Cd برای جذب توسط گیاه دارند، مفید است. بر خلاف ادعای چینی و رایان [۱۵] که مطالعه ماهر و همکاران [۵۳] را نشانگر دوام اثر لجن بر جذب فلزات می دانند، اما هیچ جواب روشنی از این مطالعه مشهود نیست. اگرچه بعضی از خاکها اثر موثری بر محدود کردن جذب Cd نشان دادند، اما این حالت عمومیت نداشت. خاکهایی نظیر کانگاری^۲ و راس^۳ که به خاطر افزودن لجن دارای مواد آلی بیشتری نسبت به خاکهای شاهد بودند جذب Cd کمتری را در ذرت (شکلهای ۲ و ۳) و چغندر قند نشان دادند. از طرف دیگر، خاکهای حاوی مقدار ماده آلی کم (احتمالاً به خاطر تجزیه لجن)، با وجود دریافت مقدار زیادی لجن، هیچ گونه برتری در کاهش جذب Cd توسط دو گیاه نشان ندادند. این نکته برای خاکهای لجن داده شده پمبروک^۴ و برکاردت^۵ بسیار واضح است (شکل ۲). این خاکها به ترتیب ۲/۳ و ۲/۱ درصد کربن دارند که بسیار بیشتر از مقدار کربن همین خاکها در شرایط بدون لجن نیست. همچنین خاکهای بلونت^۶ و راسل^۷ که مقادیر زیادی Cd را در اثر افزایش لجن دریافت کرده اند (تقریباً ۲۰۰ و ۷۰ درصد حد ۳۹ کیلوگرم در هکتار مربوط به USEPA)، نشانه متقاعد کننده ای از اثر حفاظتی لجن نشان ندادند (شکل ۳). در این خاکها، لجن آن قدر قابل دسترس بود که حتی اگر نمک Cd نیز به خاک اضافه نمی شد، مقدار Cd گیاهان بیشتر از گیاهانی بود که در خاکهای بدون لجن کشت شده بودند. با افزایش ۵ و ۱۰ میلی گرم در کیلوگرم Cd اضافه شده به صورت نمک، خاکهای لجن دار جذب بیشتری را نسبت به خاکهای بدون لجن انجام دادند. خاک سالیناز که بطور طبیعی Cd آن بالاست نیز اثر حفاظتی تیمار لجن را نشان نداد (شکل ۳). بقیه خاکها، نظیر خاک دلری^۸ نتایج یکسانی را نشان ندادند (شکل ۲). اگرچه غلظت های Cd فقط برای ذرت در شکل های ۲ و ۳ رسم شده اما برای چغندر قند نیز نتایج مشابهی مشاهده گردیده است.

- | | |
|--------------|-------------|
| 1- Salinas | 2- Congaree |
| 3- Ross | 4- Pembroke |
| 5- Burkhardt | 6- Blount |
| 7- Russell | 8- Del Rey |

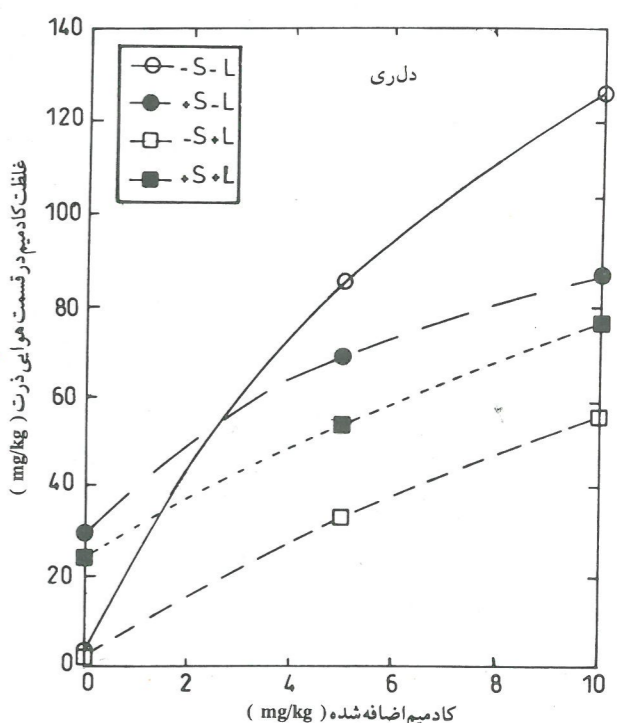
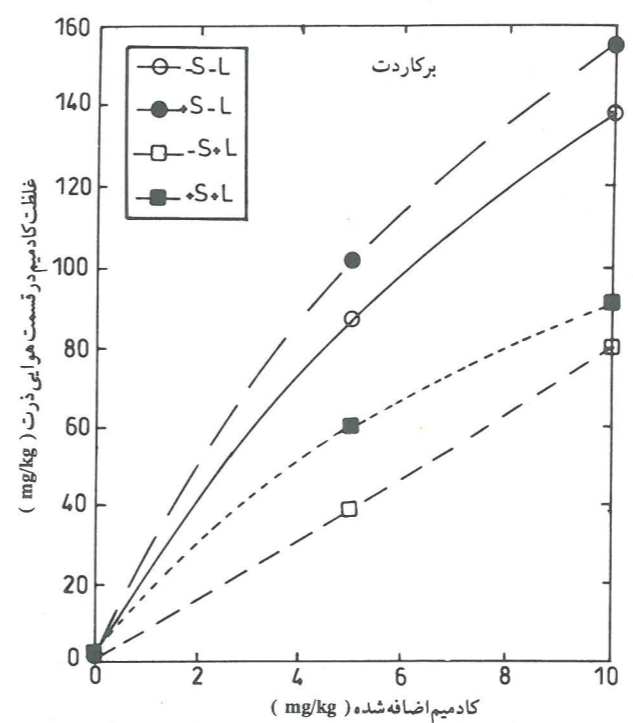
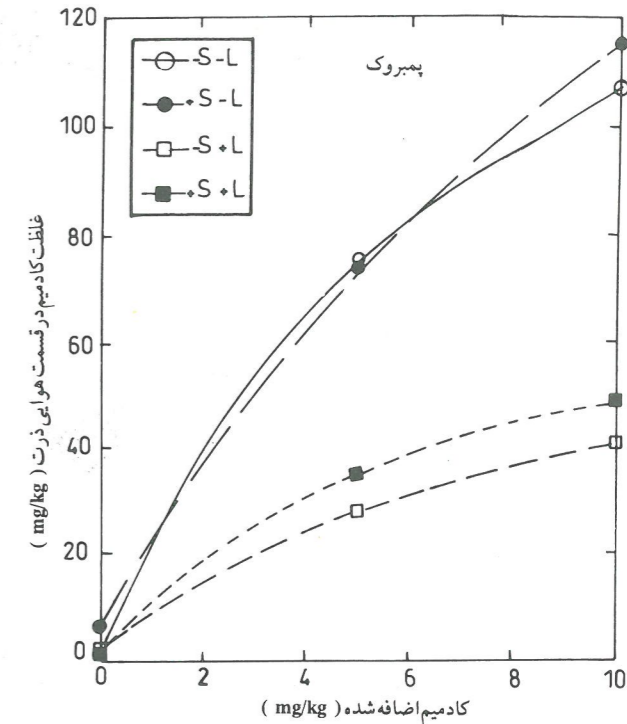
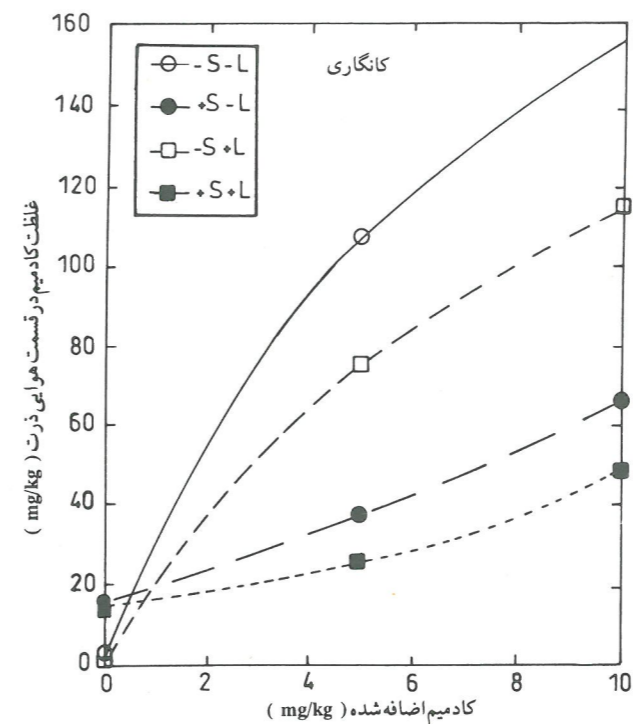
فلزات کمیاب توسط ریشه را سرعت بخشد. با گذشت زمان، سرعت تجزیه و مقدار مواد آلی کاهش می یابد، احتمالاً کل فلزات محلول به میزان کمتری تثبیت می شوند و قابلیت دسترسی به آنها کم می شود.

قابلیت دسترسی زیاد اولیه در بعضی از آزمایشهای مزرعه ای ممکن است از مخلوط نشدن کامل لجن با خاک حاصل شده باشد. ذرات لجن ممکن است به آهستگی با ذرات خاک به تعادل برسند. بنابراین اثر خواص جذبی خاک بر حلالیت فلزات، تدریجی است. به هر حال، باید توجه داشت که این کاهش فراهم بودن فلزات، که اغلب به صورت طولانی مدت عنوان می شود، فقط در چند سال اولیه پس از قطع کاربرد لجن معلوم می شود. پس چنین نتیجه گیری بر اساس آزمایشهایی بوده که بیشتر از ۶ سال پس از قطع کاربرد لجن نیافته است.

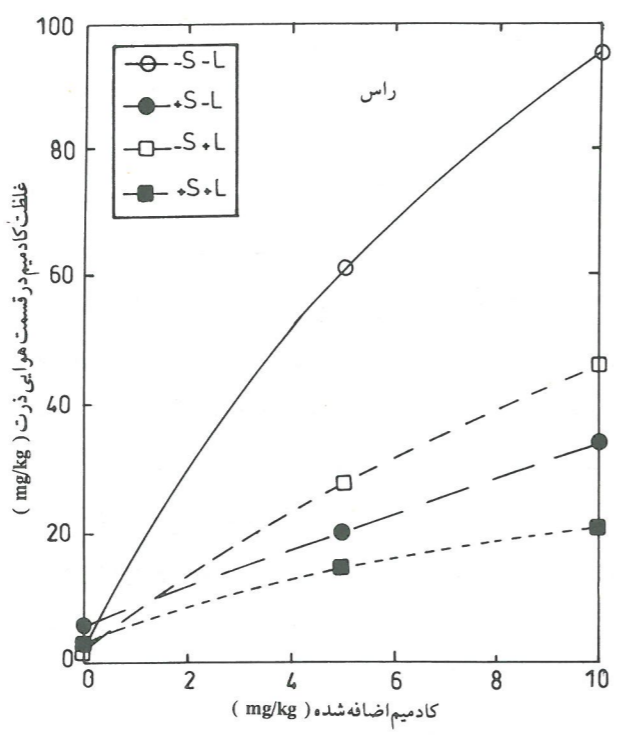
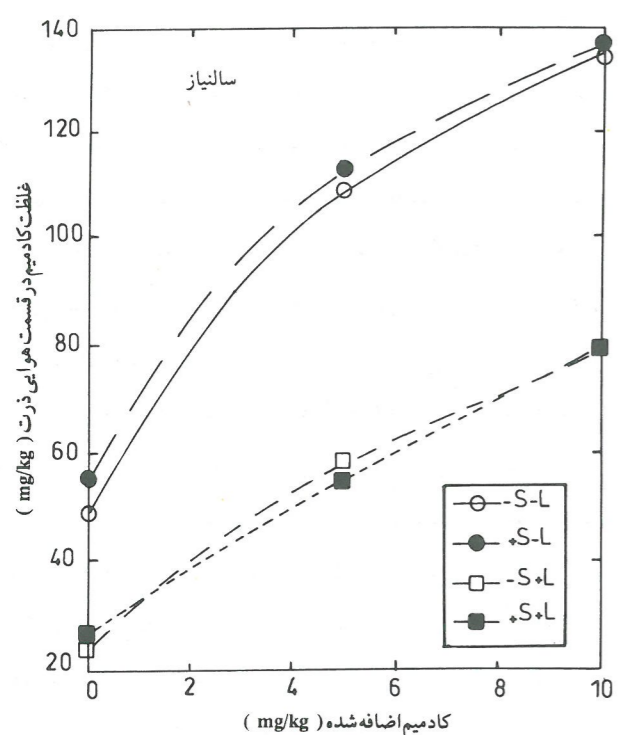
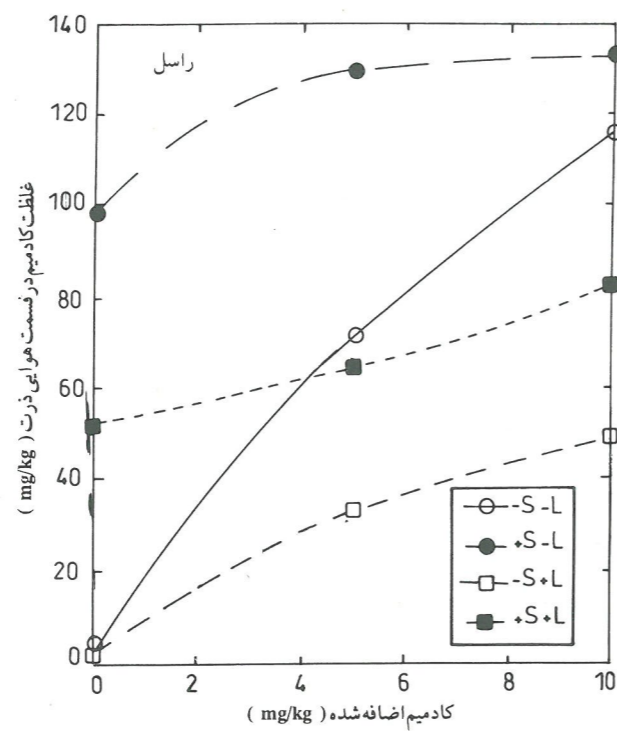
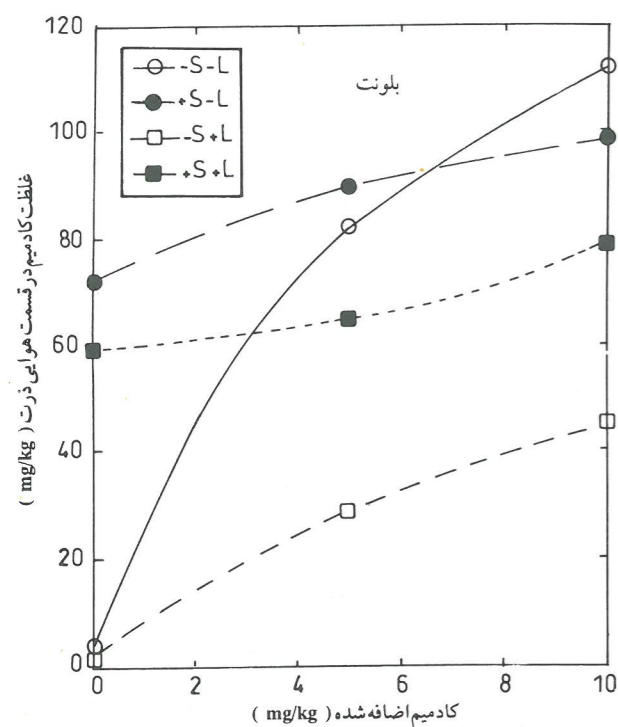
تجزیه و تحلیل مجدد مطالعات ماهر و همکاران

چینی و رایان [۱۵] مطالعات ماهر و همکاران [۵۳] را به عنوان مرجع فرضیه حفاظت لجن ذکر می کنند. در آن مطالعه، ۱۲ خاک با سابقه نسبتاً طولانی از کاربرد لجن (۵ تا ۳۰ سال)، همراه با خاکهای بدون لجن به عنوان شاهد، با مقادیر مختلف Cd (به صورت Cd SO₄) به مقدار ۵، ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم در هر کیلوگرم خاک اصلاح شده، استفاده شد. بنابراین، خاکهای اصلاح شده با لجن دارای دو منبع Cd بودند: یکی Cd قدیمی از کاربردهای قبلی لجن و دیگری Cd جدید از Cd SO₄ اضافه شده به خاک. خاکهای شاهد هیچ Cd از لجن دریافت نکرده و مقدار Cd زمینه در آنها از ۰/۱ میلی گرم در کیلوگرم نیز کمتر بود. استثنای این گروه فقط خاک سالیناز^۱ از کالیفرنیا بود که به طور طبیعی ۴/۲ میلی گرم در کیلوگرم Cd داشت. در این خاکها، چغندر قند و ذرت در اطاقک های رشد، کشت شدند و دو تیمار با و بدون افزایش آهک (۱٪ کربنات کلسیم) در نظر گرفته شد. قسمت های هوایی گیاهان پس از ۵ هفته برداشت شد و برای تعیین میزان Cd آنالیز گردید.

اگرچه این آزمایش به دلیل اینکه Cd اضافه شده به پلاتهای لجن همراه با ذرات لجن است، نه به فرم نمک، غیر واقعی است اما هنوز در تعیین این نکته که آیا خاکهای قدیمی



شکل ۲- غلظت کادمیم در قسمت هوایی گیاه ذرت (میلی گرم کادمیم در کیلوگرم وزن خشک) پس از رشد در خاکهای کانگاری، پمبروک، برکاردت و دلری با و بدون لجن (-S, +S) و آهک (+L, -L) و افزایش کادمیم محلول (Cdso₄) (اطلاعات این شکل و شکل های بعدی از تحقیق ماهر و همکاران (۱۹۸۷) به دست آمده است).



شکل ۳- غلظت کادمیم در قسمت هوایی گیاه ذرت (میلی گرم کادمیم در کیلوگرم وزن خشک) پس از رشد در خاکهای بلونت، راسل، سالیناز و راس با و بدون لجن (-S, +S) و آهک (-L, +L) و افزایش کادمیم محلول (Cdso_۴).

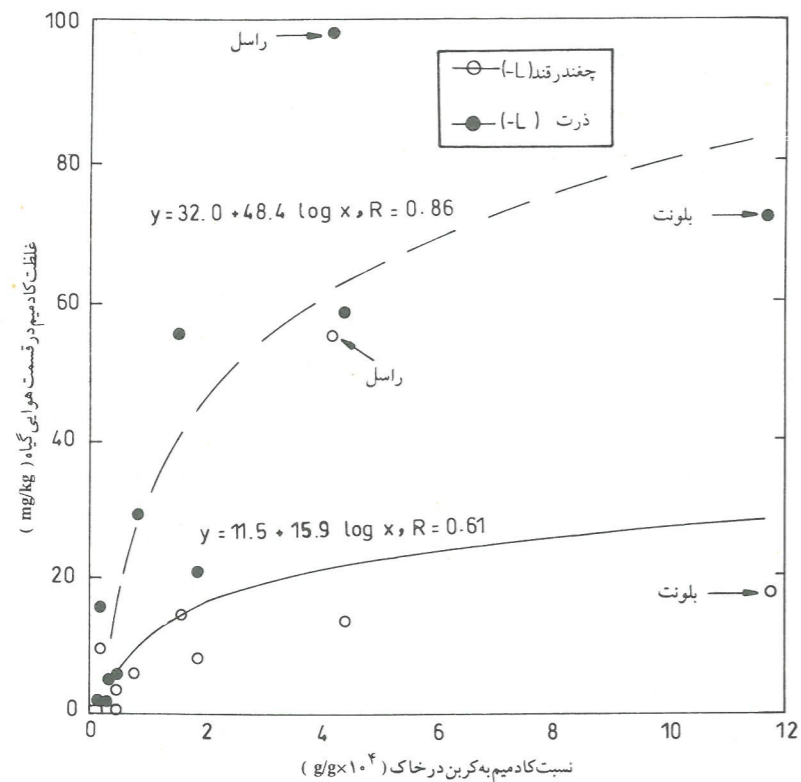
خاکهایی که نسبت کادمیوم خاک به ماده آلی آنها پایین است در مقابل خاکهای با نسبت کادمیوم خاک به ماده آلی بالاتر، جذب Cd را محدودتر کرده اند. گرچه این دلیل موجهی برای اثر ماده آلی در محدود کردن قابلیت دسترسی Cd در خاکهای تیمار شده با لجن نیست، اما مطالعه ماهر و همکاران [۵۳] فاقد اطلاعاتی است که نشان می دهد مواد معدنی، نقش کلیدی در کنترل قابلیت دسترسی به Cd دارند. همچنین باید توجه کرد که رفتار دو نوع از آلوده ترین خاکها به Cd، یعنی خاکهای بلونت و راسل تعیین کننده شیب منحنی های بهترین برازش در شکل های ۴ و ۵ هستند. بنابراین، رابطه ریاضی بدست آمده در این مطالعه بین جذب Cd و نسبت کادمیوم خاک به ماده آلی کاملاً غیر قابل اعتماد است.

به طور خلاصه، اطلاعات مطالعه ماهر و همکاران [۵۳] نمی تواند پشتیبان فرضیه حفاظتی لجن باشد، زیرا خاکهای تیمار شده با لجنی که بیشتر مواد آلی اضافه شده را به خاطر تجزیه از دست داده اند، عموماً جذب بیشتری از Cd را نسبت به خاکهایی که هنوز بخش عمده ای از مواد آلی را در خود دارند سبب می شوند. به هر حال، مطالعه فوق، این پیشنهاد USEPA را تأیید می کند که کیفیت لجن (مثلاً غلظت Cd در لجن) را نیز باید همراه حد کل کاربرد در نظر گرفت زیرا نسبت کادمیوم خاک به ماده آلی پارامتر مهمی است. با گذشت زمان در خاکهای تیمار شده با لجن، نسبت فلزات سنگین به مواد آلی افزایش یافته و شکل های ۴ و ۵ پیش بینی می کنند که جذب Cd در واکنش به تغییر زیاد می شود. در حالی که بقایای مواد معدنی در لجن باقی می ماند، تأثیر آنها برای جذب فلزات باید بستگی به شیمی مواد موجود در لجن داشته باشد. نمکهای Fe، نمکهای Al، اکسیدهای Ca و مواد دیگری برای اصلاح کردن لجن ها به کار رفته است، اما بیشتر تحقیقات، ترکیب کلی شیمی لجن را در ارزیابی حلالیت فلزات سنگین در نظر نمی گیرند. این غیر واقعی است انتظار داشته باشیم که رفتار شیمیایی فلزات کمیاب در لجن ها، تحت تأثیر انواع مواد معدنی جاذب موجود (اکسیدهای آهن و آلومینیم، کربناتها یا فسفاتها) قرار نگیرد. این مطلب در مقررات USEPA در نظر گرفته نشده است.

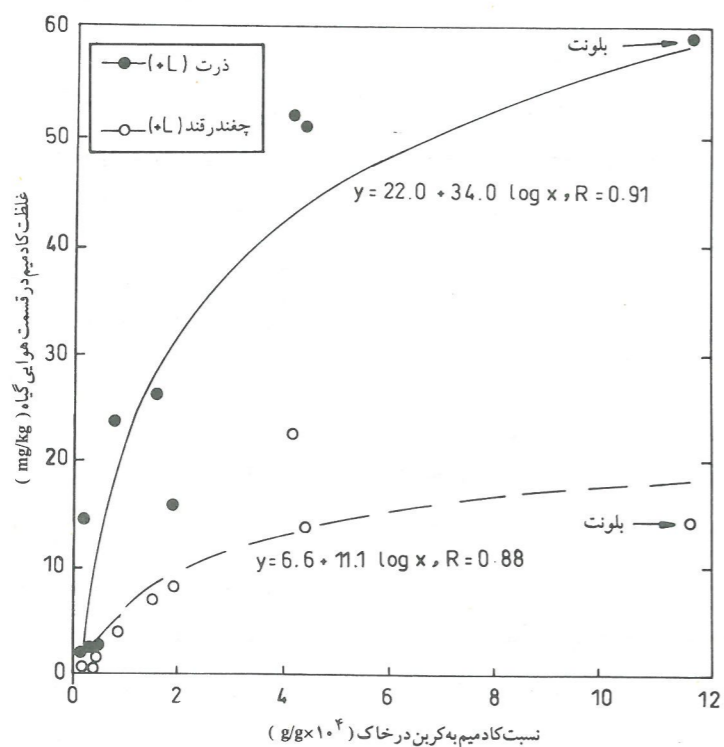
نکته دیگری راجع به تجزیه و تحلیل شیب منحنی های

بنابراین، چگونه چینی و رایان [۱۵] به این نتیجه رسیدند که لجن اثر حفاظتی دارد؟ این نتیجه به این ترتیب به دست آمده که افزایش Cd در گیاهان در واکنش به نمک اضافه شده برای خاکهای اصلاح شده با لجن کمتر از خاکهای شاهد بوده است [۵۳]. این نکته، از شیب های کمتر منحنی های مربوط به تیمارهای لجن نسبت به خاکهای شاهد در شکل های ۲ و ۳ پیداست. به هر حال، مقایسه خاک با خاک نشان می دهد که علت شیب های کمتر ممکن است ظرفیت جذب مواد آلی باشد. اثر حفاظتی لجن برای جذب Cd از خاکهای کانگاری (شکل ۲) را می توان به تفاوت زیاد مقدار ماده آلی در خاکهای تیمار شده با لجن (۲۳٪ کربن) در مقابل خاکهای شاهد (۱۱٪ کربن) نسبت داد. اثر غیر حفاظتی لجن برای خاکهای پمبروک و برکاردت (شکل ۲) ممکن است به خاطر تفاوت جزئی در مقدار ماده آلی این خاکها باشد. خاک پمبروک حاوی ۲/۳٪ کربن (لجن داده شده) و ۱/۸٪ کربن (بدون لجن) و خاک برکاردت حاوی ۲/۱٪ کربن (لجن داده شده) و ۱/۵٪ کربن (بدون لجن) بود. خاکهای بلونت و راسل، که در اثر کاربرد لجن حاوی Cd فراوان بودند، مقدار کمی حفاظت برای جذب Cd نشان دادند (بر اساس شیب های شکل ۳). اما ممکن است یکی از علل این مسئله مقدار زیاد ماده آلی در خاکهای اصلاح شده با لجن باشد. خاک بلونت دارای ۳/۵٪ کربن (اصلاح شده با لجن) و ۲/۵٪ کربن (بدون لجن) و خاک راسل دارای ۳/۲٪ کربن (اصلاح شده با لجن) و ۱/۹٪ کربن (بدون لجن) بود. خاک سالیناز اصلاح شده با لجن دارای ۳٪ کربن و بدون لجن دارای ۲/۷٪ کربن بود و علت عدم وجود اثر حفاظتی لجن در این خاک نیز شاید همین باشد (شکل ۳).

به نظر می رسد که از آنالیز اطلاعات ماهر و همکاران [۵۳] می توان دلایل محکم تری را برای اثر حفاظتی ماده آلی در مقابل اجزای معدنی لجن مطرح کرد. در واقع، اهمیت ماده آلی در محدود سازی قابلیت دسترسی Cd توسط روابط رسم شده در شکل های ۴ و ۵ (از اطلاعات ماهر و همکاران) روشن می شود. در این شکلها، همبستگی بین جذب Cd از تمام خاکهای تیمار شده با لجن (بدون افزایش نمک Cd) و نسبت کادمیوم خاک به ماده آلی (Cd/C) نشان داده شده است.



شکل ۴- غلظت کادمیم در چغندر قند و قسمت هوایی ذرت (میلی گرم کادمیم در کیلوگرم وزن خشک) پس از رشد در ۱۲ خاک مختلف با ۵ تا ۳۰ سال سابقه کاربرد لجن، به صورت تابعی از نسبت کل کادمیم خاک به کل کربن آلی. این شکل بر اساس اطلاعات ماهلر و همکاران (۱۹۸۷) بنا شده که در آن هیچ کادمیم محلولی به خاکهای بدون آهک اضافه نشده است.



شکل ۵- غلظت کادمیم در چغندر قند و قسمت هوایی ذرت (میلی گرم کادمیم در کیلوگرم وزن خشک) پس از رشد در ۱۲ خاک مختلف با ۵ تا ۳۰ سال سابقه کاربرد لجن، به صورت تابعی از نسبت کل کادمیم خاک به کل کربن آلی. این شکل بر اساس اطلاعات ماهلر و همکاران (۱۹۸۷) بنا شده که در آن هیچ کادمیم محلولی به خاکهای آهک داده شده اضافه نشده است.

Zn یا Cn نیست، زیرا مقدار این فلزات در گیاهان این مناطق زیادتر بوده است [۴۵].

تخمین قابلیت دسترسی فلزات سنگین از مطالعات مزرعه‌ای چند ساله

گاهی اوقات از تفسیر مطالعات مزرعه‌ای برای تقویت فرضیه حفاظتی لجن استفاده می‌شود. اگر این فرضیه درست باشد، با افزودن لجن در سالیان متمادی، مقدار فلزات سنگین در بافت‌های گیاهان شاخص در سالهای اولیه زیاد می‌شود، اما بعداً در یک حد ثابت می‌ماند و یا حتی کم می‌شود چون که به تدریج به فرمهای کم محلول‌تر (یا غیر قابل دسترس) در می‌آیند. به هر حال، در بسیاری از موارد شکل کلی این است که در واکنش به افزایش تجمعی Cd در خاک، مقدار جذب زیاد می‌شود. برای مثال، نتایج چانگ و همکاران [۱۸] نشان می‌دهد که برای برگهای تربچه^۳ و چغندر قند، غلظت Cd در بافت در هر بار کاربرد لجن، به طور سالانه افزایش می‌یابد، گرچه سال به سال تغییرات قابل ملاحظه‌ای وجود داشت. سایر مطالعات نشان داده‌اند که تجمع Cd و Zn در بافت‌های برگ گیاه به علت لجن متناسب با بارگذاری تجمعی این فلزات در خاک است [۲۱، ۲۳، ۳۳، ۴۴، ۸۹]. به هر حال، این رابطه در بافت‌های دانه همان گیاهان قابل ملاحظه نیست زیرا آنها تمایل دارند که این فلزات را در دانه خود ذخیره نکنند. به نظر می‌رسد که برای لجن‌های حاوی مقادیر نسبتاً زیاد Cd [۸۹] و برای خاک دارای ماده آلی کم [۳۳] رابطه کادمیم قابل ملاحظه باشد، زیرا دوباره اهمیت ماده آلی در کاهش جذب Cd مشخص می‌شود. در یک مطالعه مزرعه‌ای که از یک لجن با Cd کم استفاده کرد (۷/۶ میلی‌گرم Cd در کیلوگرم) نتوانست نشان دهد که غلظت Cd در لوبیا^۴ به نسبت مقدار تجمعی Cd در خاک افزایش می‌یابد [۲۷]، اگرچه میزان Zn و Cu در بافت برگها با افزایش بارگذاری این فلزات زیاد شد. در بعضی از آزمایشهای مزرعه‌ای، همبستگی آماری

جذب Cd در مطالعات ماهلر و همکاران [۵۳] قابل ذکر است. به طور کلی، جذب Cd و فلزات دیگر توسط قسمت هوایی گیاه به جزء در مقادیر کم غلظت به صورت تابع خطی غلظت (یا فعالیت) فلز در محلول نیست. این مسئله در مورد جذب Cd در مطالعات متعدد، از جمله آزمایشهای هیدروپونیک جارویس و همکاران [۳۷] بر روی تلخه^۱ بررسی شده که در آنها غلظت Cd در قسمت هوایی و ریشه‌های گیاه به صورت منحنی وار (غیرخطی) افزایش یافته است. یعنی، راندمان جذب گیاه به وسیله بسیاری از انواع گیاهان در غلظت‌های بالای فلز در محلول خاک کاهش می‌یابد، مخصوصاً وقتی که به آستانه سمیت آن فلز نزدیک شود. بسیاری از خاکهای اصلاح شده با لجن در مطالعه ماهلر و همکاران [۵۳] قبل از اینکه نمکهای کادمیم اضافه شوند دارای جذب Cd زیادی بودند. بنابراین، گیاهان کشت شده بر روی چنین خاکهایی ممکن است در قسمت صاف منحنی واکنش باشند (حتی قبل از افزایش نمک Cd).

جذب Cd اضافی توسط آنها به اندازه گیاهانی نیست که در خاکهای بدون لجن و بدون Cd کشت شده‌اند. بعضی از لجن‌ها مقادیر زیادی از چندین فلز سمی نظیر Cu، Zn و Ni را به طور همزمان به خاک وارد می‌کنند و اینها ممکن است در اثر رقابت و یا موارد دیگر، منحنی‌های جذب Cd را تغییر دهند [۱۹]. چون سمیت فلزات سنگین برای ریشه‌ها تقریباً خاصیتی تجمعی و حتی تشدید^۲ دارند، به خصوص وقتی که چندین فلز با هم وجود داشته باشند [۳۰ و ۹۰]. خاکهایی که برای چندین عنصر سمی در حدود تعیین شده USEPA هستند علائم کاهش محصول را در غلظت‌های پایین‌تر از حدود مورد انتظار، نشان می‌دهند (در مقایسه با حالتی که فقط یک عنصر در غلظت‌های بالا وجود دارد). به این دلیل، بحث بر سر این است که اثرات سمیت فلزاتی نظیر Zn، Cu و Ni چقدر تجمعی است و آیا باید حدود انفرادی هر کدام از این فلزات را کم کرد [۲۲ و ۷۵]. تضاد بین فلزات سمی مثل Cd و عناصر کمیاب نظیر Zn، Mn و Cu می‌تواند رشد ریشه و قسمت هوایی گیاه و همچنین مقدار عناصر کمیاب را کاهش دهد [۳۶]. برای مثال، علائم کمبود Mn در بعضی از مناطق قدیمی لجن داده شده مشاهده شده است [۸۴]. نمی‌توان گفت که این کمبودها به علت افزایش فلزاتی نظیر

- 1- Ryegrass (Lolium multiflorum Lam.)
- 2- Synergistic
- 3- Radish (Raphanus Sativus L.)
- 4- Snap bean (Phaseolus Vulgaris L.)

قویتری بین جذب Cd در گیاهان و مقدار Cd اضافه شده در آخرین کاربرد لجن، نسبت به بارگذاری تجمعی Cd، به دست آمده است [۳۲ و ۹۲]. این مسئله به عنوان دلیلی بر حفاظت لجن باقیمانده مطرح شده است، اما شاید بتوان آن را به تعادل تدریجی لجن با محیط خاک نسبت داد، به خصوص اگر لجن اولیه به طور کامل مخلوط نشود. ذرات منفرد لجن را می توان سالهای پس از کاربرد اولیه در خاک دید و ممکن است حلالیت فلزات در این ذرات برای مدتها، تحت تأثیر pH و سایر خواص شیمیایی خاک قرار نگیرد. با به تعادل رسیدن مجموعه لجن و خاک، حلالیت فلزات سنگین باید کاهش یابد اگر خاک شدیداً جاذب است. باید تأکید شود که بیشتر آزمایشهای ذکر شده در اینجا فقط ۳ تا ۷ سال به طول انجامید و فقط یکی از آنها بیش از ۱۰ سال ادامه داشت.

مقایسه آزمایشهای گلخانه‌ای و مزرعه‌ای

آزمایشهای گلخانه‌ای، که در آنها مخلوط شدن لجن با خاک عموماً کاملتر و ریشه‌های داخل گلدانها محدود به حجم مشخصی از خاک و لجن می‌باشد، رابطه جذب فلزات و کل میزان فلزات خاک را بهتر از آزمایشهای مزرعه‌ای نشان می‌دهند [۴۲]. در حالی که مطالعات گلخانه‌ای عموماً قابلیت دسترسی به فلز را بیشتر از شرایط مزرعه‌ای نشان می‌دهد اما دلیل آن هنوز به وضوح مشخص نشده است. شاید یکی از علت‌های آن تفاوت‌های اقلیمی (درجه حرارت، رطوبت، شدت و کیفیت نور) باشد [۲۴]، اما به نظر می‌رسد که فرم رشد ریشه‌ها بحرانی تر است. آزمایشهای خارج گلخانه‌ای چغندر قند (کشت در گلدان اما در شرایط مزرعه) رابطه قوی بین Zn و Cd بافت برگ و میزان کل Cd و Zn خاک را نشان داده است [۴۲]. پس می‌توان نتیجه گرفت که فاکتورهای اقلیمی به تنهایی تفاوت‌های مشاهده شده بین آزمایشهای گلخانه‌ای و مزرعه‌ای را توجیه نمی‌کنند. در حالی که متغیرهای دیگری، نظیر اثر تفاوت در خاک اطراف ریشه‌ها و توزیع کود در آزمایشهای گلخانه‌ای و مزرعه‌ای را باید در نظر گرفت [۱۵]. دلیل (یا دلایل) تفاوت در قابلیت دسترسی ظاهری فلزات در آزمایشهای گلخانه‌ای و مزرعه‌ای هنوز جای بحث دارد. اگرچه مقررات USEPA برای

فلزات سنگین بر این اساس بنا شده که فقط نتایج آزمایشهای مزرعه‌ای در تعیین حدود مجاز فلزات قابل قبول می‌باشند، اما شرایط مزرعه‌ای دارای کنترل ضعیف اختلاط خاک و لجن، اقلیم و توزیع ریشه‌ها در خاک است. در واقع، آنهایی که آزمایشهای مزرعه‌ای را با گیاهان ریشه عمیق مثل ذرت انجام داده‌اند می‌دانند که بیشتر سیستم ریشه‌های بالغ که در آن لجن به کار نرفته ممکن است حجمی از خاک را اشغال کنند [۳۲]. حتی برای گیاهان با ریشه کوتاه، نبودن فلزات سمی در لایه سطحی خاک تیمار شده با لجن می‌تواند بیانگر عدم جذب فلزات در بعضی آزمایشهای مزرعه‌ای باشد [۲۴]. بنابراین، جذب فلزات در آزمایشهای مزرعه‌ای قویاً به متغیرهایی علاوه بر حلالیت شیمیایی ذاتی فلزات در خاک بستگی دارد. اگرچه نتایج این آزمایشها واقعیت سیستم‌های گیاه - خاک مطالعه شده را نشان می‌دهد، اما بسط نتایج جذب فلزات به خاکها، گیاهان و اقلیم‌های دیگر خطرناک است، چون ممکن است جذب فلزات کم تخمین زده شده باشد. برای مثال، با کاربرد مکرر لجن همراه با کشت، فلزات به قسمت‌های پائین تر خاک رفته و جذب آنها توسط گیاهان ریشه کوتاه به تدریج کم می‌شود. اطلاعات مورد استفاده برای نوشتن مقررات USEPA شدیداً بستگی به نتایج مزرعه‌ای گیاه ذرت دارد، و نبود فلزات فاکتور مهمی در تفسیر جذب فلزات سنگین برای این گیاه است. به هر حال، این بدان معنی است که فرم جذب فلزات برای گیاهان ریشه کوتاه متفاوت از سایر گیاهان است.

گاهی اوقات، گفته می‌شود که غلظت فلزات سنگین در بافتهای گیاهی هیچ رابطه‌ای (معنی‌دار از لحاظ آماری) با غلظت کل یا قابل عصاره‌گیری فلزات ندارد [۱۶ و ۳۲] که احتمالاً دلیل آن فاکتورهای کنترل نشده در آزمایشهای مزرعه‌ای است. به هر حال، عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین متغیرها به این معنی نیست که متغیرها رابطه‌ای ندارند: این بدان معنی است که تغییرپذیری تصادفی داده‌ها آن قدر زیاد است که نمی‌توان وجود یک همبستگی با درجه اطمینان اختیاری را ثابت یا رد کرد. چون متخصصین زراعت غالباً سطح اطمینان ۹۵٪ را برای تست معنی‌دار بودن انتخاب می‌کنند، این بدان معنی است که شانس زیادی هست که خطای آماری "نوع II"

وجود داشته باشد، یعنی فرضیه صفر رد شده و عدم وجود همبستگی بین متغیرها قبول می‌شود. در نتیجه، احتمال دارد که بسیاری از آزمایشهای مزرعه‌ای که هیچ همبستگی بین غلظت (یا قابلیت عصاره‌گیری) فلزات سنگین در خاک و جذب این فلزات توسط گیاهان در سطح ۹۵٪ اطمینان پیدا نکرده‌اند، فرضیه صحیح وجود همبستگی را رد کنند. یک مثال از این استنباط آماری مطالعه‌ای است که بر روی جذب Cd و Zn از لجن فاضلاب توسط ذرت انجام گرفته است [۳۳]. اگرچه تمایلی برای افزایش Cd در برگهای ذرت به خاطر تجمع Cd در خاک توسط بهترین برازش رگرسیون خطی نشان داده شده، اما این تفاوت در سطح ۹۵٪ معنی‌دار نبود و مؤلفین مقاله فوق نتیجه گرفتند که کاربردهای مکرر لجن در خاک سبب افزایش غلظت Cd در برگهای ذرت نگردید. قطعاً این نتیجه‌گیری غلط است، یعنی فرضیه عدم وجود ارتباط بین کل Cd خاک و Cd برگهای ذرت بدون اعتبار است.

مطالعات مزرعه‌ای جذب فلزات توسط گیاهان خاص عموماً به صورت تجربی انجام شده و تلاشهای فراوانی صورت گرفته تا نتایج از یک سیستم لجن - گیاه خاک به سیستمهای دیگر عمومیت داده شود. از مطالعات مزرعه‌ای مطلب زیادی راجع به فرایندهای اساسی تعیین‌کننده حلالیت و فرم شیمیایی

منابع و مراجع

فلزات سنگین در لجن و خاک، یا جذب به داخل ریشه‌ها و انتقال به درون گیاه بدست نیامده است. معمولاً از عملکرد گیاه به عنوان شاخص سمیت برای فلزات استفاده می‌شود، اما بکت و دیویس [۷] بحث می‌کنند که چون عملکرد تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد، آستانه سمیت فلزات توسط عوامل افزایش دهنده عملکرد مخدوش می‌شود. برای لجن، این عوامل شامل عناصر کمیاب و اثرات مواد آلی بر ترکیب فیزیکی خاک و ظرفیت نگهداری آب می‌باشد. این متغیرهای اضافی را زمانی می‌توان در آزمایشهای لجن در نظر گرفت که خاک اصلاح شده شاهد از لجن حاوی مقادیر کم فلزات استفاده کند. به خاطر تغییرپذیری ذاتی داده‌های مزرعه‌ای، حدود فعلی USEPA برای Cd خاک بر اساس اطلاعاتی بنا شده که نسبت جذب Cd به میزان فلز خاک در آنها تا توان چهار تغییر می‌کند. چون در ارزیابی خطر توسط USEPA برای تخمین این نسبت فقط از یک نقطه استفاده شده، لذا عامل عدم اطمینان اطلاعات منظور نشده است [۸۰].

★ McBride, M.B., (1995). " Toxic Metal Accumulation from Agricultural Use of Sludge : Are USEPA Regulations Protective? ", J. Environ. Qual., Vol. 24, PP.5-18.

- 1- Alloway, B. (1990). " Heavy metals in soils. Blackie ", Cadmium. p. 100-124. In B.J. Alloway (ed.) Glasgow.
- 2- Alloway, B.J., and Jackson, A.P. (1991). " The behavior of heavy metals in sewage-sludge amended soils ". Sci. Total Environ. 100:151-176.
- 3- Anderson, A. (1992). " Trace elements in agricultural soils. Fluxes, balances and background values ". Swedish Environmental Protection Agency Rep. 4077. Solna, Sweden.
- 4- Baldwin, A., Brown, T.A. Beckett, P.H.T. and Elliot, G.E.P. (1983). " The forms of combination of Cu and Zn in digested swage sludge ". Water Res. 17:1935- 1944.
- 5- Barbarick, K.A., and Workman, S.M. (1987). " Ammonium bicarbonate-DTPA and DTPA extractions of sludge-amended soils ". J. Environ. Qual. 16:125-130.
- 6- Beckett, P. (1981). " Copper in sludge-are the toxic effects of copper and other heavy metals additive? " p. 204-215. In. P.L/Hermite and J. Dehandtshutter (eds.) Copper in Animal Wastes and Sewage Sludge. D. Reidel, Dordrecht.
- 7- Beckett, P.H.T., and R.D. Davis. 1977. " Upper critical levels of toxic elements in plants ". New Phytol. 79:95-106.
- 8- Beckett, P.H.T., Warr, E. and Davis, R.D. (1983). " Cu and Zn in soils treated with sewage sludge: their 'extractability' to reagents compared with their 'availability' to plants ". Plant Soil. 70:3-14.
- 9- Bell, P.F., James, B.R. and Chaney, R.L. (1991). " Heavy metals extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils ". J. Environ. Qual. 20:481-486.
- 10- Berrow, M.L., and Burridge, J.C. (1981). " Persistence of metals in available form in sewage sludge treated soils under field conditions ". p. 202-204, In Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Amsterdam. 1981. CEP Consultants, Edinburgh.
- 11- Bidwell, A.M., and Dowdy, R.H. (1987). " Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications ". J. Environ. Qual. 16:438-442.
- 12- Billet, M.F., Fitzpatrick, E.A. and Cresser, M.S. (1991). " Long-term changes in the copper, lead, and zinc content of forest soil organic horizons from north-east Scotland ", Water Air Soil Pollut. 59:179-192.
- 13- Brans, E., and Anthony, W. (1988). " Residual cadmium in a soil profile and accumulation in wheat grain ". Plant Soil 109:3-8.
- 14- Campbell, D.J., and Beckett, P.H.T. (1988). " The soil solution in a soil treated with digested sewage sludge ". J. Soil Sci. 39:283-298.
- 15- Chaney, R.L., and Ryan, J.A. (1993). " Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW-composts: Research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc ". p. 451-506. In H.A.J. Hoitink and H.M. Keener (ed.) Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects. Renaissance Publ., Worthington, Ohio.
- 16- Chang, A.C., Granato, T.C. and Page, A.L. (1992). " A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges ". J. Environ. Qual. 21:521-536.

- (ed.) Pollutant transport and fate in ecosystems. Blackwell Scientific Publ.
- 59- McGrath, S.P., and Cegarra, J. (1992). " Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil ". J. Soil Sci. 43:313-321.
 - 60- McGrath, S.P., and Lane, P.W. (1989). " An explanation for the apparent losses of metals in a long-term experiment with sewage sludge ". Environ. Pollut. 60:235-256.
 - 61- McGrath, S.P., and Smith, S. (1990). " Chromium and nickel ". p. 125-150. In B.J. Alloway (ed.) Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow.
 - 62- Mench, M.J., Didier, V.L. Loffler, M. Gomez, A. and Masson, P. (1994). " A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead ". J. Environ. Qual. 23:58-63.
 - 63- Merry, R.H., Tiller, K.G. and Alston, A.M. (1986a). " The effects of contamination of soil with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants: I. Effects of season, genotype, soil temperature and fertilizers ". Plant Soil 91:115-128.
 - 64- Merry, R.H., Tiller, K.G. and Alston, A.M. (1986b). " The effects of soil contamination with copper, lead and arsenic on the growth and composition of plants: II. Effects of source of contamination, varying soil pH and prior waterlogging ". Plant Soil 95:255-269.
 - 65- Minnich, M.M., and McBride, M.B. (1986). " Effect of copper activity on carbon and nitrogen mineralization in field-aged copper-enriched soils ". Plant Soil 91:231-240.
 - 66- Minnich, M.M., McBride, M.B. and Chaney, R.L. (1987). " Copper activity in soil solution: II. Relation to copper accumulation in young snapbeans ". Soil Sci. Soc. Am. J. 51:573-578.
 - 67- Nicklow, C.W., Norvell, W.A. and Spittler, J. (1981). " Predicting total soil lead from an acetic acid-sodium acetate buffered solution ". Commun. Soil Sci. Plant Anal. 12:239-245.
 - 68- Nor, Y.M., and Cheng, H.H. (1986). " Chemical speciation and bioavailability of copper: uptake and accumulation by Eichornia ". Environ. Toxicol. Chem. 5:941-947.
 - 69- Northeastern U.S. Regional Research. (1985). " Criteria and recommendations for land application of sludges in the Northeast ". U.S. Regional Research Bull. 851. Pennsylvania State Univ., University Park.
 - 70- O'Conner, G. A. (1988). " Use and misuse of the DTPA soil test ". J. Environ. Qual. 17:715-718.
 - 71- Payne, G.G., Martens, D.C. Winarko, C. and Perera, N.F. (1988). " Form and availability of copper and zinc following long-term copper sulfate and zinc sulfate applications ". J. Environ. Qual. 17:707-711.
 - 72- Robertson, W.K., Lutrick, M.C. and Yuan, T.L. (1982). " Heavy applications of liquid-digested sludge on three ultisols: I. Effects on soil chemistry ". J. Environ. Qual. 11:278-282.
 - 73- Ryan, J.A., and Chaney, R.L. (1993). " Regulation of municipal sewage sludge under the clean water act section 503: a model for exposure and risk assessment for MSW-compost ". p. 422-450. In H.A.J. Hoitink and H.M. Keener (ed.) Science and engineering of composting: Design, environmental, microbiological and utilization aspects. Renaissance Publ., Worthington, OH.
 - 74- Sanders, J.R. (1982). " The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions ". J. Soil Sci. 33:679-689.
 - 75- Sanders, J.R., McGrath, S.P. and Adams, T. McM. (1986). " Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH ". J. Sci. Food Agric. 37:961-968.
 - 76- Sanders, J.R., McGrath, S.P. and Adams, T. McM. (1986). " Zinc, copper and nickel concentrations in soil extracts and crops grown on four soils treated with metal-loaded sewage sludges ". Environ. Pollut. 44:193-210.
 - 77- Sauerbeck, D.R., and Styperek, P. (1986). " Long-term effects of contaminations ". p. 318-325. In P. L'Hermite (ed.) Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes. D. Reidel, Dordrecht.
 - 78- Siegenthaler, A.F., and Stauffer, W. (1991). " Environmental effects of long-term slurry and sewage sludge application: reasons and measures ". p. 82-89. In P. L'Hermite (ed.) Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes. Elsevier, New York.
 - 79- Steiness, E. (1990). Mercury. p. 222-236. In B.J. Alloway (ed.) Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow "
 - 80- Stern, A.H. (1993). " Monte Carlo analysis of the USEPA model of human exposure to cadmium in sewage sludge through consumption of garden crops ". J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol. 3:449-469.
 - 81- Stiles, C.A., Foss, J.E. and Lewis, R.J. (1993). " Lead fractions in soil samples from Hadrian's Villa, Italy. p. 305. In Agronomy abstracts ". ASA, Madison, WI.
 - 82- Terry, R.E., Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1979). " Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils ". Soil Sci. Soc. Am. J. 43:494-499.
 - 83- Tiller, K.G., and Merry, R.H. (1981). " Copper pollution of agricultural soils ". p. 119-137. In J.F. Loneragan et al. (ed.) Copper in Soils and Plants. Academic Press, New York.
 - 84- Trocme, S., Barbier, G. and Chabannes, J. (1950). " Chlorosis, caused by lack of manganese, of crops irrigated with filtered water from Paris sewers (in French) ". Ann. Agron. 1:663-685.
 - 85- Tyler, L.D., and McBride, M.B. (1982). " Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel and zinc in organic and mineral soil columns ". Soil Sci. 124:198-205.
 - 86- Unwin, R.J. (1981). " The application of copper in sewage sludge and pig manure to agricultural land in England and Wales ". p. 102-116. In P. L'Hermite and J. Dehandtshutter (ed.) Copper in animal wastes and sewage sludge. D. Reidel, Dordrecht.
 - 87- U.S. Environmental Protection Agency. (1993). " Clean water act. Section 503 ". Vol. 58, No. 32. USEPA, Washington, DC.
 - 88- USEPA. (1992). " Technical support document for land application of sewage sludge ". Vol. I. USEPA 822/R-93-001a and Vol. II. EPA 822/R-93-001b. USEPA, Washington, DC.
 - 89- Vlamis, J., D.E. Williams, J.E. Corey, A.L. Page, and T.J. Ganje. (1985). " Zinc and cadmium uptake by barley in field plots fertilized seven years with urban and suburban sludge ". Soil Sci. 139:81-87.
 - 90- Wallace, A., and Berry, W.L. (1989). " Dose-response curves for zinc, cadmium, and nickel in combinations of one, two or three ". Soil Sci. 147:401-410.
 - 91- Walsh, L.M., Erhardt, W.H. and Seibel, H.D. (1972). " Copper toxicity in snapbeans (Phaseolus vulgaris L.) ". J. Environ. Qual. 1:197-200.
 - 92- Webber, L.R., and Beauchamp, E.G. (1979). " Cadmium concentration and distribution in corn (Zea mays L.) grown on a calcareous soil for three years after three annual sludge applications ". J. Environ. Sci. Health B14(5):459-474.
 - 93- Williams, J.H. (1983). " Zinc, copper and nickel-suggested safe limits in sewage sludge treated soils ". p. 82-90. In R.D. Davis et al. (ed.) Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge. D. Reidel, Dordrecht.
 - 94- Williams, J.H., Smith, K.A. and Jones, J.R. (1986). " Varietal tolerance in cereals to metal contamination in a sewage treated soil ". p. 537-542. In P. L'Hermite (ed.) Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes. D. Reidel, Dordrecht, Holland.
 - 95- Xia, K., Helmke, P.A. and Morris, T.S. (1993). " Concentrations of isotopically exchangeable zinc and cadmium in soils ". p. 238. In Agronomy abstracts. ASA, Madison, WI.

- 17- Chang, A.C., Hinesly, J.D. Bates, T.E. Doner, H.E. Dowdy R.D. and Ryan, J.A. (1987a). " Effects of long-term sludge application on accumulation of trace elements by crops ". p. 53-66. In A.L. Page et al. (ed.) Land application of sludge: Food chain implications. Lewis Publ., Chelsea, MI.
- 18- Chang, A.C., Page, A.L. and Wernicke, J.E. (1987b). " Long-term sludge application on cadmium and zinc accumulation in Swiss chard and radish ". J. Environ. Qual. 16:217-221.
- 19- Choudhary, M., Bailey, L.D. and Grant, C.A. (1993). " Effect of Zn application on Cd concentration in durum wheat (Triticum turgidum L. var durum) as affected by soil temperature and growth stages ". p. 27. In Agronomy abstracts. ASA, Madison, WI.
- 20- Coppenet, M. (1981). " Copper accumulation in Brittany soils through enriched pig slurry: Phytotoxic risks ". p. 154-161. In P. L'Hermite and J. Dehandtshutter (ed.) " Copper in animal wastes and sewage sludge ". D. Reidel, Dordrecht.
- 21- Davis, R.D. (1984). " Cadmium-a complex environmental problem:II. Cadmium in sludges used as fertilizers ". Experientia 40:117-126.
- 22- Davis, R.D., and Carlton-Smith, C.H. (1984). " An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. Environ. Pollut. ser. B 8:163-185.
- 23- de Haan, S. (1975). " Land application of liquid municipal wastewater sludges. J. Water Pollut. Control Fed. 47:2707-2710.
- 24- de Vries, M.P.C., and Tiller, K.G. (1978). " Sewage sludge as a soil amendment, with special reference to Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn-comparison of results from experiments conducted inside and outside a glasshouse. Environ. Pollut. 16:231-240.
- 25- Dickinson, N.M., Lepp, N.W. and Surtan, G.J.K. (1988). " Further studies on copper accumulation in Kenyan Coffea arabica plantations ". Agric. Ecosys. Environ. 21:181-190.
- 26- Dowdy, R.H., Clapp, C.E. Linden, D.R. Halbach, T.R. and Polta, R.C. (1993). " Partitioning of applied sludge-borne trace metals within a watershed cropped with corn continuously for 19 years ". p. 314. In Agronomy abstracts, ASA, Madison, WI.
- 27- Dowdy, R.H., Larson, W.E. Titrud, J.M. and Latterell, J.J. (1978). " Growth and metal uptake of snap beans grown on sewage sludge-amended soil: a four-year field study ". J. Environ. Qual. 7:252-257.
- 28- Dowdy, R.H., and Volle, V.V. (1983). " Movement of heavy metals in soils ". p. 229-240. In D.W. Nelson et al. (ed.) Chemical mobility and reactivity in soil systems. SSSA Spec. Publ. 11. SSSA and ASA, Madison, WI.
- 29- Fujii, R., Hendrickson, L.L. and Corey, R.B. (1983). " Ionic activities of trace metals in sludge-amended soils ". Sci. Total Environ. 28:179-190.
- 30- Hassett, J.J., Miller, J.E. and Koeppel, D.E. (1976). " Interaction of lead and cadmium on maize root growth and uptake of lead and cadmium by roots ". Environ. Pollut. 11:297-302.
- 31- Hendrickson, L.L., and Corey, R.B. (1981). " Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes ". Soil Sci. 131:163-171.
- 32- Hinesly, T.D., Jones, R.L. Ziegler, E.L. and Tyler, J.J. (1977). " Effects of annual and accumulative applications of sewage sludge on assimilation of zinc and cadmium by corn (Zea mays L.) ". Environ. Sci. Technol. 11:182-188.
- 33- Hinesly, T.D., Redborg, K.E. Pietz, R.I. and Ziegler, E.L. (1984). " Cadmium and zinc uptake by corn (Zea mays L.) with repeated applications of sewage sludge ". J. Agric. Food Chem. 32:155-163.
- 34- Hinesly, T.D., Ziegler, E.L. and Barret, G.L. (1979). " Residual effects of irrigating corn with digested sewage sludge ". J. Environ. Qual. 8:35-38.
- 35- Hooda, P.S., and Alloway, B.J. (1994). " The plant availability and DTPA extractability of trace metals in sludge-amended soils ". Sci. Total Environ. 149:39-51.
- 36- Jalil, A., Selles, F. and Clarke, J.M. (1993). " Effect of cadmium on the growth and nutrient uptake of durum wheat ". p. 36. In Agronomy abstracts. ASA, Madison, WI.
- 37- Jarvis, S.C., Jones, L.H.P. and Hooper, M.J. (1976). " Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots ". Plant Soil 44:179-191.
- 38- Jones, K.C. (1991). " Contamination trends in soils and crops ". Environ. Pollut. 69:311-326.
- 39- Kabata-Pendias, A., and H. Pendias. (1984). " Trace elements in soils and plants. CRC Press ", Boca Raton, FL.
- 40- Kiekens, L. (1990). Zinc. p. 261-279. In B.J. Alloway (ed.) " Heavy metals in soils ". Blackie, Glasgow.
- 41- Kiemec, G.L., Hemphill, D.D. Hickey, M. Jackson, T.L. and Volk, V.V. (1990). " Sweet corn yield and tissue metal concentration after seven years of sewage sludge applications. " J. Prod. Agric. 3:232-237.
- 42- Kuo, S., Jellum, E.J. and Baker, A.S. (1985). " Effects of soil type, liming, and sludge application on zinc and cadmium availability to Swiss chard ". Soil Sci. 139:122-130.
- 43- Latterell, J.J., Dowdy, R.H. and Larson, W.E. (1978). " Correlation of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge ". J. Environ. Qual. 7:435-440.
- 44- Lee, C.R., Folsom, B.L. and Bates, D.J. (1983). " Prediction of plant uptake of toxic metals using a modified DTPA soil extraction ". Sci. Total Environ. 2:191-202.
- 45- Leeper, G.W. (1978). " Managing the heavy metals on the land ". Marcel Dekker, New York.
- 46- Leriche, H.H. (1968). " Metal contamination of soil in the Woburn Market-garden experiment resulting from the application of sewage sludge ". J. Agric. Sci. (Cambridge) 71:205-208.
- 47- Lexmond, Th.M. (1980). " The effects of soil pH on copper toxicity to forage maize grown under field conditions ". Neth. J. Agric. Sci. 28:164-183.
- 48- Lexmond, Th.M. (1981). " A contribution to the establishment of safe copper levels in soil ". p. 162-183. In P. L'Hermite and J. Dehandtshutter (ed.) Copper in animal wastes and sewage sludge. D. Reidel, Dordrecht.
- 49- Lexmond, Th.M., and Vorm, P.D.J. van der (1981). " The effect of pH on copper toxicity to hydroponically grown maize ". Neth. J. Agric. Sci. 29:217-238.
- 50- Lloyd, C.A., Chaney, R.L. and Mastradone, P.J. (1981). " Labile cadmium in soils of long-term sludge utilization farms ". p. 29. In Agronomy abstracts. ASA, Madison, WI.
- 51- Lubben, S., Rietz, E. and Sauerbeck, D. (1991). " Metal uptake and crop growth on sewage sludge field trials with heavy metal contents near the recommended limit values ". p. 535-543. In P. L'Hermite (ed.) " Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes ". Elsevier, N.Y.
- 52- MacNicol, R.D., and Beckett, P.H.T. (1985). " Critical tissue concentrations of potentially toxic elements ". Plant Soil 85:107-129.
- 53- Mahler, R.J., Ryan, J.A. and Reed, T. (1987). " Cadmium sulfate application to sludge-amended soils ". I. Effect on yield and cadmium availability to plants. Sci. Total Environ. 67:117-131.
- 54- McBride, M.B. (1978). " Retention of Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and Mn²⁺ by amorphous alumina ". Soil Sci. Soc. Am. J. 42:27-31.
- 55- McBride, M.B. (1981). " Form and distribution of copper in solid and solution phases of soil ". p. 24-45. In J.F. Loneragan et al. (ed.) Copper in soils and plants. Academic Press, New York.
- 56- McBride, M.B. (1989). " Reactions controlling heavy metal solubility in soils ". Adv. Soil Sci. 10:1-56.
- 57- McBride, M.B. (1994). " Environmental chemistry of soils ". Oxford Univ. Press, New York.
- 58- McGrath, S.P. (1987). " Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge ". p. 301-317. In P.J. Coughtrey, M.H. Martin and M.H. Unsworth