

بررسی غلظت آرسنیک در برخی خاک‌های آهکی قروه و جذب آن به وسیله ذرت، گندم و کلزا در یک خاک آلوده طبیعی

محمد بابا کبری ساری^{1*}، محسن فرحبخش²، غلامرضا ثواقبی³ و نصرت اله نجفی⁴

تاریخ دریافت: 91/08/15 تاریخ پذیرش: 91/11/11

¹- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی علوم خاک، دانشگاه تهران

²- استادیار گروه مهندسی علوم خاک، دانشگاه تهران

³- استاد گروه مهندسی علوم خاک، دانشگاه تهران

⁴- دانشیار گروه خاکشناسی، دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mbaba655@gmail.com

چکیده

آلودگی آب، خاک و گیاه به آرسنیک از نظر زیست محیطی بسیار مهم است. این تحقیق با هدف بررسی غلظت آرسنیک خاک و مقایسه میزان جذب آرسنیک به وسیله ذرت، گندم و کلزا در یک خاک طبیعی آلوده انجام شد. آرسنیک خاک با استفاده از عصاره‌گیرهای سولفات آمونیوم 0/05 مولار، آب و اسید نیتریک غلیظ در 20 نمونه خاک که به صورت تصادفی از مناطق شمالی قروه انتخاب شده بودند، تعیین شد. سپس در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار، گیاهان ذرت، گندم و کلزا در یک خاک آهکی آلوده به آرسنیک به مدت 120 روز در شرایط گلخانه‌ای رشد داده شدند. نتایج نشان داد حداکثر غلظت آرسنیک کل در خاک‌های مورد مطالعه 3470 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بوده و میزان آرسنیک کل خاک با درصد رس، سیلت و کربنات کلسیم معادل همبستگی مثبت معنی‌داری داشت. مقادیر آرسنیک استخراج شده با اسید نیتریک غلیظ، سولفات آمونیوم و آب در خاک انتخاب شده به ترتیب 990، 0/4 و 0/5 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک بود. میانگین غلظت آرسنیک در بخش هوایی ذرت، گندم و کلزا به ترتیب 7، 15 و 16 میلی‌گرم در کیلوگرم و در ریشه آن‌ها به ترتیب 51، 102 و 84 میلی‌گرم در کیلوگرم بود. میانگین جذب آرسنیک در بخش هوایی ذرت، گندم و کلزا به ترتیب 0/728، 0/350 و 0/198 میلی‌گرم در گلدان بود. به علاوه، فاکتور تجمع زیستی آرسنیک در گیاهان ذرت، گندم و کلزا به ترتیب 0/006، 0/015 و 0/016 و فاکتور انتقال به ترتیب 0/129، 0/148 و 0/181 بود. آرسنیک استخراج شده با آب و سولفات آمونیوم 0/05 مولار نسبت به اسید نیتریک غلیظ، با جذب آرسنیک توسط ذرت همبستگی بیشتری نشان داد. خطر ورود آرسنیک به چرخه زندگی دام و انسان به وسیله گندم با فاکتور تجمع زیستی بیشتر نسبت به ذرت در زمین‌های کشاورزی شمال قروه وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، آلودگی طبیعی، تجمع زیستی، فاکتور انتقال

Investigation of Arsenic Concentration in Some of the Calcareous Soils of Ghorveh and Arsenic Uptake by Maize, Wheat and Rapeseed in a Natural Contaminated Soil

M Babaakbari Sari^{*1}, M Farahbakhsh², Gh R Savaghebi³ and N Najafi⁴

Received: 5 November 2012 Accepted: 30 January 2013

¹ Ph.D. Student of Soil Sci, Dept. of Soil Sci, Faculty of Soil and Water Eng. Faculty of Agric & Natural Resources, Univ. of Tehran, Iran

² Assist. Prof., Dept. of Soil Sci, Faculty of Soil and Water Eng. Faculty of Agric & Natural Resources, Univ. of Tehran, Iran

³ prof., Dept. of Soil Sci, Faculty of Soil and Water Eng. Faculty of Agric & Natural Resources, Univ. of Tehran, Iran

⁴ Accos. Prof. of Soil Sci. Dept. of Soil Sci. Univ. of Tabriz.

*Corresponding Author Email: mbaba655@gmail.com

Abstract

Arsenic (As) toxicity in soil, plant and water is a major global environmental problem. This research was carried out to measure the concentration of arsenic in soil and to compare the arsenic uptake by maize, wheat and rapeseed planted in a natural contaminated calcareous soil. The level of arsenic was identified in 20 naturally polluted soil samples which had been randomly selected in north of Qhorve using concentrated nitric acid, 0.05 M (NH₄)₂SO₄, and water extractants. Then greenhouse experiments based on a completely randomized design were used to grow maize, wheat and rapeseed for 120 days in the selected As polluted calcareous soils with three replications. The maximum total As concentration in the selected soils was 3470 mg/kg and the level of As was significantly correlated with the clay, silt and CaCO₃ contents. The average levels of concentrated HNO₃, 0.05 M (NH₄)₂SO₄- and water-extractable As in the soil selected for greenhouse planting were 990 mg/kg, 0.4 mg/kg and 0.5 mg/kg, respectively. The levels of As concentration were 7, 15 and 16 mg/kg in the maize, wheat and rapeseed shoots and 51, 102 and 84 mg/kg in their roots, respectively. In addition, the As uptaks by maize, wheat and rapeseed were 0.728, 0.350 and 0.198 mg/pot respectively. The bioaccumulation factors were 0.006, 0.015, and 0.016 and the translocation factors were 0.129, 0.148 and 0.181, in maize, wheat and rapeseed respectively. The As concentration in maize was highly correlated with the water and 0.05 M (NH₄)₂SO₄ extractable As compared to concentrated HNO₃. Because of higher As bioaccumulation factor, wheat can create higher risk to animals and human than to maize in the agricultural lands of north of Ghorveh.

Keywords: Arsenic, Bioaccumulation, Natural contamination, Translocation factor

مقدمه

و در این زمینه منحصر به فرد است. آرسنیک باعث نارسایی‌های تنفسی، ریوی، گوارشی، عصبی، قلبی و عروقی و جهش‌زایی و ایجاد سرطان می‌شود (دوکر و همکاران 2005).

به‌علت تأثیرات متنوع و گسترده آرسنیک و خطرات این عنصر، توجه به پالایش آرسنیک آب، خاک و رسوبات افزایش یافته است. تکنیک‌های مختلفی برای پالایش آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است و توانسته‌اند آلودگی محیط به آرسنیک را کاهش داده یا حذف نمایند. از بین روش‌های گوناگون پالایش فیزیکی، شیمیایی و زیستی که در این زمینه کاربرد دارند امروزه استفاده از گیاه‌پالایی و روش‌های زیستی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (فیتز و ونزل 2002). شاخص‌های گیاهی مانند فاکتور تجمع زیستی¹ (BF) در تحقیقات مختلف استفاده شده است؛ با توجه به این فاکتور به طور کلی گیاهان به‌عنوان بیش‌انباشتگر² یا دفع‌کننده³ طبقه‌بندی می‌شوند.

گیاهان بیش‌انباشتگر آرسنیک محلول را از خاک و آب به بافت‌های گیاهی انتقال می‌دهند. از مهمترین شاخص‌های گیاهان بیش‌انباشتگر زیئوده بخش هوایی و فاکتور غلظت زیستی زیاد، دوره کوتاه رشد و قابلیت تکثیر سریع می‌باشد (ما و همکاران 2001).

هنگامی که پتانسیل استخراج⁴ به‌وسیله یک گونه گیاهی مشخص مد نظر است، فاکتور تجمع زیستی از عامل غلظت فلز در بخش هوایی مهم‌تر است. در گونه‌های دفع‌کننده فلز این فاکتور کوچک‌تر از یک و در گونه‌های بیش‌انباشتگر بزرگ‌تر از یک است (فیتز و همکاران 2003).

هنوز رابطه دقیقی بین آرسنیک خاک و جذب گیاه ارایه نشده است و ویژگی‌های خاک از جمله بافت

آرسنیک یک شبه‌فلز سمی است که به‌طور طبیعی و بر اثر فرآیندهایی مانند هوازدگی، فعالیت‌های آتشفشانی و انسانی در مقادیر مختلف در محیط‌زیست وجود دارد. از نظر مقدار بیستمین عنصر پوسسته جامد زمین بوده و در بیش از 245 کانی و در گستره‌ای وسیع و غلظت‌های مختلف در سنگ‌های معدنی از جمله سولفیدها و همراه با مس، نیکل، سرب، کبالت و سایر فلزات مشاهده شده است (ماهیمایراجا 2005).

علاوه بر منابع خاک ساخت، مصرف بی‌رویه سموم آرسنیک‌دار، فاضلاب، فضولات حیوانی و پسماندهای صنعتی (مانند رنگ‌ها) باعث گسترش آلودگی آرسنیک در خاک و آب شده است. خاک‌های با آرسنیک کل بیش از 10 میلی‌گرم در کیلوگرم آلوده به شمار می‌روند (آدریانو 2001، فیتز و ونزل 2002). منبع ژئوشیمیایی آرسنیک در مناطق آلوده شامل مواد مادری غنی است به‌طوری که آرسنیک به آسانی با سیلیسیوم، آلومینیوم و آهن در کانی‌های سیلیکاتی جایگزین می‌شود (بامبلا و کفر 1994). بسیاری از مناطق دنیا از جمله اروپا، استرالیا و کشورهای چین، هند، بنگلادش، تایوان، آرژانتین و مکزیک دارای آب، خاک و گیاه آلوده به آرسنیک هستند (گالز و همکاران 2005، ماهیمایراجا 2005). در ایران وجود خاک‌های آلوده به آرسنیک در استان کردستان و زنجان گزارش شده است (کریمی‌نژاد و همکاران 2010).

ترکیبات آرسنیک بسته به منشاء، در محیط متحرک هستند و بر اثر بارندگی، جریان باد و آب وارد چرخه آب گردیده و آلودگی‌هایی وسیع در سفره‌های آب زیرزمینی و در نتیجه زنجیره‌ی غذایی و چرخه زندگی انسان بوجود آورده و لذا یکی از مهمترین چالش‌های زیست‌محیطی بسیاری از کشورها است (ماهیمایراجا 2005). به‌طوری‌که آرسنیک در سطح جهان برای سلامتی انسان و محیط زیست خطری جدی محسوب شده و ماده‌ای به‌شدت سرطان‌زا بوده

¹ Bioaccumulation factor

² Hyper accumulator

³ Excluder

⁴ Extraction potential

زندسلیمی و همکاران (2011). با این حال، در ایران، داده‌های اندکی در این زمینه وجود دارد و اطلاعات دقیق‌تری از وضعیت این عنصر سرطان‌زا در آب، خاک و گیاهان زراعی لازم است. اهداف اصلی تحقیق عبارت بود از:

- 1- بررسی میزان آرسنیک معادل کل و قابل‌استفاده برای گیاهان زراعی مختلف در خاک‌های آهکی
- 2- تعیین غلظت، جذب و فاکتورهای انتقال و تجمع آرسنیک در گیاهان زراعی کشت شده در خاک طبیعی آلوده

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری خاک: ابتدا از مناطق شمالی قروه محدوده‌ای واقع در طول و عرض جغرافیایی 47 درجه و 20 دقیقه شرقی و 35 درجه شمالی تا 48 درجه و 20 دقیقه شرقی و 35 درجه و 37 دقیقه شمالی 30 نمونه خاک سطحی تهیه شد. نمونه‌ها هواخشک شده و برای انجام تجزیه‌های آزمایشگاهی از الک دو میلی‌متری عبور داده شدند. بافت خاک به روش هیدرومتری (بویکوس و همکاران 1962)، کربن آلی خاک به روش اکسایش تر والکی و بلک (1934)، نیتروژن خاک به روش کجلدال، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع با EC متر، pH خاک در عصاره اشباع با pH متر (برت 2004) و کربنات کلسیم معادل به روش کلسیمتری (ریچاردز 1969) اندازه‌گیری شدند. عناصر میکرو قابل جذب با روش لیندزی و نورول (1978) فسفر اولسن و پتاسیم قابل جذب با روش هلمکه و اسپارکس (1996) تعیین شد. ابتدا برای انتخاب خاک‌ها برای مطالعات بعدی، آرسنیک معادل کل با اسید نیتریک غلیظ به روش ریچاردز و استینهوس (1998) اندازه‌گیری شد (داده‌ها گزارش نشده است)، در نهایت آرسنیک معادل کل با اسید نیتریک غلیظ و آب اکسیژنه بر اساس روش 7062 سازمان محیط زیست آمریکا تعیین و در جدول 2

و ترکیب شیمیایی آن در تعیین میزان آرسنیک فراهم برای گیاه مهم‌اند (وولسون و همکاران 1971، گالز و همکاران 2005). ونزل و همکاران (2001) نشان دادند که فرآیندهای بیوژئوشیمیایی، زیست‌فراهمی¹ آرسنیک را برای جانداران تحت تأثیر قرار می‌دهند. برخی گونه‌های گیاهی تا یک درصد وزن خشک می‌توانند آرسنیک جذب کنند. میزان جذب و تجمع آرسنیک در گیاهان به شرایط خاک و میزان سایر عناصر غذایی مرتبط است (ونگ 2006).

پتانسیل بیش‌انباشتگری به سه متغیر زیتوده گیاه، فاکتور تجمع‌زیستی و وزن خاک آلوده بستگی دارد و با استفاده از روابط (1) و (2) محاسبه می‌شوند (فیتز و همکاران 2003).

[1] (غلظت عنصر در خاک)/(غلظت عنصر در بخش‌هوایی) = فاکتور تجمع‌زیستی

[2] (غلظت عنصر در ریشه)/(غلظت عنصر در بخش‌هوایی) = فاکتور انتقال

گیاهان با فرآیندهایی مانند ترشح اسیدهای آلی، اسیدی کردن ریزوسفر و کاهش پتانسیل ریداکس جذب عناصر غذایی را افزایش می‌دهند (فیتز و همکاران 2003). در گیاهان کشت شده در خاک‌های آلوده به آرسنیک با توجه به شرایط خاک و نوع گیاه، آرسنیک با فسفر و آهن برهمکنش داشته است (فیتز و ونزل 2002).

مقادیر مختلفی از آرسنیک از مناطق مختلف کشور گزارش شده است. در بسیاری از این مناطق گیاهان زراعی مختلف کشت شده است و دام‌های زیادی از مراتع و مزارع این مناطق تغذیه می‌کنند. بنابراین، احتمال ورود آرسنیک به چرخه غذایی دام و انسان وجود دارد (کریمی‌نژاد و همکاران 2010).

¹ Bioavailability

خاک آلوده طبیعی قروه (خاک‌های شماره 18 و 19 جدول 1) با منشاء زمین‌ساختی و غلظت‌های آرسنیک کل 800 و 1000 میلی‌گرم در کیلوگرم و همچنین خاک شماره 18 که به‌طور مصنوعی 200 میلی‌گرم در کیلوگرم نمک آرسنیک دار As_2O_3 به آن افزوده شده و برای رسیدن به تعادل نسبی به مدت 2 ماه در دمای 25 درجه سلسیوس در شرایط گلخانه نگهداری شده بود، در 9 تکرار کشت شد (قاضی و همکاران 2011، فیتز و همکاران 2003). قبل از برداشت با استفاده از دستگاه کلروفیل‌سنج SPAD-502 KONICA-MINOLTA شاخص کلروفیل برگ‌های گیاهان تعیین شد. پس از 4 ماه رشد، بخش هوایی و ریشه گیاهان برداشت شد و پس از شستشو با آب مقطر در دمای 65 درجه سلسیوس به مدت 72 ساعت در داخل دستگاه آون تهویه‌دار خشک و پس از تعیین وزن تر و خشک با ترازوی با دقت یک هزارم گرم برای تجزیه شیمیایی آسیاب شد.

تجزیه شیمیایی نمونه‌های گیاهی

برای هضم گیاه از اسید نیتریک و آب اکسیژنه استفاده شد (اسریواستاوا و همکاران 2006). غلظت آرسنیک ریشه و بخش هوایی گیاه با استفاده از دستگاه جذب اتمی Varian-Spectr AA-100 و هیدرید ژنراتور Varian-76 اندازه‌گیری شد. برای تعیین آهن و فسفر بخش هوایی و ریشه از روش خشک‌سوزانی استفاده شد. برای این منظور ابتدا با قرار دادن نمونه‌های گیاهی در کوره الکتریکی خاکستر تهیه و سپس در اسید کلریدیک غلیظ حل شد. با توجه به تاکید فیتز و ونزل (2002) بر اهمیت برهمکنش آهن، فسفر و آرسنیک در گیاه، غلظت آهن در عصاره به‌وسیله دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA670) و فسفر با روش زرد نیترووانادات مولیبدات و با دستگاه اسپکتروفتومتر (JENWAY 6750) اندازه‌گیری شد (کاتنی 1980). با استفاده از روابط (1) و (2) فاکتورهای تجمع‌زیستی و انتقال برای سه گیاه

گزارش شد (هادسون ادواردز 2004). در این روش 2 گرم خاک در 20 میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ به مدت 16 ساعت در ظروف دربسته و دمای 80 درجه سلسیوس هضم شد سپس حدود 2 میلی‌لیتر آب اکسیژنه به محلول اضافه تا اینکه عصاره‌نهایی شفاف شد. بر اساس مقدار آرسنیک معادل کل از نمونه‌های فوق، 20 نمونه به منظور بررسی مقادیر آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم 0/05 مولار و آرسنیک محلول در آب (آرسنیک قابل‌جذب) انتخاب شدند. آرسنیک استخراج‌شده با عصاره‌گیرهای آب مقطر (نسبت خاک به عصاره‌گیر 1:4) و سولفات آمونیوم 0/05 مولار (نسبت خاک به عصاره‌گیر 1:4) در 20 نمونه خاک تعیین شد (ونزل و همکاران 2001، صادق 1986). سپس، نمونه خاک مرکب تهیه شده از بین خاک‌های قروه با مقدار بالای آرسنیک معادل کل (990 میلی‌گرم در کیلوگرم) برای کشت گلخانه‌ای آماده شد.

کشت گلخانه‌ای

ذرت (*Zea mays* L.) رقم سینگل کراس 704، گندم (*Triticum aestivum* L.) رقم غالب منطقه قروه و کلزا (*Brassica napus*) رقم هایولا 400 برای کشت گلدانی انتخاب و در قالب طرح کاملاً تصادفی در 3 تکرار در یک خاک آلوده با غلظت کل 990 میلی‌گرم آرسنیک در کیلوگرم خاک و یک خاک غیرآلوده با غلظت معادل کل آرسنیک کمتر از 5 میلی‌گرم در کیلوگرم به عنوان شاهد کشت شدند. کشت گندم در منطقه رواج داشته و ذرت (صادق 1986) و کلزا (ژانگ و همکاران 2011) در تحقیقات مربوط به آرسنیک مورد توجه بوده است.

هم‌زمان برای تفسیر بهتر نتایج و تعیین ضرایب همبستگی آرسنیک استخراج شده با اسید نیتریک غلیظ (آرسنیک معادل کل) و آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم 0/05 مولار و محلول در آب با شاخص‌های گیاهی، ذرت رقم سینگل کراس 704 در 2

نتایج و بحث

نتایج مربوط به ویژگی‌های خاک در جدول شماره 1 آورده شده است. نتایج نشان داد خاک‌های منطقه آهکی و دارای pH بیشتر از 8 بوده و موادآلی و هدایت الکتریکی کمی داشت، میزان آرسنیک معادل کل در خاک‌های شهرستان قروه از مقادیر کم در مناطق جنوبی (5 mg/kg) تا مقادیر بسیار زیاد در مناطق شمالی قروه (3470 mg/kg) متغیر بود که با نتایج کریمی‌نژاد و همکاران (2010) مطابقت داشت. آنان نشان دادند که خاک‌های مناطق شمالی قروه آرسنیک بیشتری از سایر نقاط داشتند.

نبی‌الهی و همکاران (2012) نیز گزارش کردند آرسنیک معادل کل در بسیاری از خاک‌های روستاهای بیجار منشاء زمین‌ساختی و طبیعی داشته و بیشتر از 1000 میلی‌گرم در کیلوگرم بود.

آرسنیک محلول در آب و استخراج شده با سولفات آمونیوم 0/05 مولار در اکثر نقاط کمتر از 1 و در خاک مورد استفاده برای کشت حدود 0/5 و 0/4 میلی‌گرم در کیلوگرم بود که با نتایج کاتنی و همکاران (2009) همخوانی داشت. کریمی‌نژاد و همکاران (2010) غلظت آرسنیک معادل کل استخراج شده با اسیدنیتریک و کلریدریک غلیظ در خاک‌های آلوده به آرسنیک در خاک‌های قروه را تا غلظت‌های 300 میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش کردند. کاتنی و همکاران نیز (2009) نشان دادند که آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم 0/05 مولار بخش بسیار ناچیزی (کمتر از 0/3 درصد) از آرسنیک معادل کل خاک‌های طبیعی آلوده به آرسنیک را تشکیل داده بود.

در این تحقیق نمونه مرکبی از خاک‌های مختلف برای کشت گلخانه‌ای تهیه شد که ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی این خاک آهکی با میانگین 990 میلی‌گرم در کیلوگرم آرسنیک در جدول 2 ارائه شده است.

محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. فاکتور تجمع‌زیستی گیاهان از نسبت غلظت عنصر در بخش هوایی به غلظت کل عنصر در خاک و فاکتور انتقال¹ از تقسیم غلظت عنصر در بخش هوایی به غلظت عنصر در ریشه محاسبه شدند (فیتز و همکاران 2003). نمونه‌های خاک بعد از برداشت گیاه از ریزوسفر (لایه نازک خاک چسبیده به ریشه گیاه) و خاک گلدان‌های کشت‌نشده (خاک شاهد بدون تأثیر ریشه گیاه) تهیه شدند (وارمبورگ و همکاران 2003).

اندازه‌گیری Eh و pH

pH خاک غیرریزوسفری و ریزوسفری در عصاره 1 به 2/5 خاک به آب مقطر اندازه‌گیری شد. Eh با استفاده از الکتروود پلاتین و Ag/AgCl مخصوص قرائت Eh، در 6 تکرار قبل از برداشت ذرت در خاک ریزوسفری (خاک گلدان متأثر از ریشه گیاه کشت شده) و خاک غیرریزوسفری (خاک گلدانی که گیاه کشت نشده بود) با افزودن آب مقطر به گلدان‌ها در محدوده بیشتر از ظرفیت مزرعه و نزدیک به اشباع، در فواصل زمانی مشخص با دستگاه pH سنج Metrohm 744 اندازه‌گیری شد. همچنین برای اطمینان بیشتر Eh در گلدان‌هایی که محدوده خاک ریزوسفری توسط غشاهای پلی‌اتیلنی با قطر کمتر از 50 میکرون از خاک غیرریزوسفری جدا شده بود اندازه‌گیری شد. مقایسه میانگین‌های نتایج گیاهی با استفاده از آزمون تی در سطح احتمال 5 درصد و با کمک نرم‌افزار Excel و SPSS انجام گردید. نتایج pH در خاک غیرریزوسفری و ریزوسفری گیاهان به صورت یک آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با استفاده از نرم‌افزار MSTATC تجزیه آماری شد.

¹ Translocation Factor (TF)

جدول 1- برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های آهکی قروه.

| شماره نمونه | رس | سیلت (%) | شن (%) | OC | CCE | pH | EC (dS/m) | P _{av} | K _{av} | As معادل کل (mg/kg) | As محلول در آب (mg/kg) | استخراج شده با سولفات آمونیوم |
|-------------|----|----------|--------|------|------|-----|-----------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|
| 1 | 14 | 22 | 64 | 0/68 | 2/8 | 8/3 | 1/33 | 12/3 | 254 | 34 | 0/35 | 0/19 |
| 2 | 10 | 18 | 72 | 0/85 | 2/2 | 8/5 | 1/04 | 13/1 | 244 | 21 | 0/30 | 0/18 |
| 3 | 16 | 20 | 64 | 0/74 | 2/8 | 8/3 | 1/72 | 9/6 | 280 | 15 | 0/21 | 0/12 |
| 4 | 18 | 27 | 55 | 0/57 | 26/9 | 8/5 | 0/67 | 7/0 | 218 | 153 | 0/25 | 0/30 |
| 5 | 18 | 27 | 55 | 0/56 | 26/7 | 8/5 | 0/65 | 5/9 | 222 | 106 | 0/20 | 0/29 |
| 6 | 30 | 34 | 36 | 0/78 | 28/2 | 8/5 | 0/98 | 15/4 | 590 | 3270 | 1/1 | 0/56 |
| 7 | 28 | 36 | 36 | 0/78 | 22/5 | 8/5 | 0/71 | 18/4 | 516 | 1056 | 0/9 | 0/44 |
| 8 | 44 | 39 | 17 | 0/55 | 18/4 | 8/5 | 0/59 | 21/3 | 516 | 1200 | 1/1 | 0/64 |
| 9 | 28 | 38 | 34 | 0/5 | 25/3 | 8/5 | 0/65 | 21/2 | 520 | 2586 | 1/2 | 0/71 |
| 10 | 29 | 37 | 34 | 0/8 | 28/2 | 8/5 | 0/68 | 13/5 | 534 | 3470 | 1/4 | 0/80 |
| 11 | 27 | 39 | 35 | 0/81 | 19/5 | 8/3 | 0/77 | 17/2 | 560 | 555 | 0/41 | 0/26 |
| 12 | 25 | 32 | 42 | 0/71 | 26/2 | 8/2 | 1/01 | 12/5 | 412 | 1022 | 0/52 | 0/32 |
| 13 | 23 | 31 | 46 | 0/63 | 25/2 | 8/1 | 0/9 | 10/4 | 250 | 1080 | 0/48 | 0/32 |
| 14 | 26 | 38 | 35 | 0/98 | 33/7 | 8/5 | 0/53 | 19/4 | 538 | 1000 | 0/49 | 0/34 |
| 15 | 43 | 31 | 26 | 0/69 | 12/5 | 8/5 | 0/52 | 17/6 | 392 | 52 | 0/11 | 0/09 |
| 16 | 36 | 36 | 28 | 0/54 | 22/2 | 8/5 | 0/58 | 10/3 | 456 | 1010 | 0/52 | 0/41 |
| 17 | 26 | 30 | 44 | 0/69 | 25/2 | 8/2 | 0/73 | 10/9 | 360 | 1010 | 0/51 | 0/32 |
| 18 | 25 | 30 | 45 | 0/69 | 24/6 | 8/3 | 0/91 | 14/1 | 367 | 800 | 0/50 | 0/30 |
| 19 | 26 | 30 | 44 | 0/71 | 24/2 | 8/2 | 0/77 | 14/2 | 371 | 1000 | 0/51 | 0/32 |
| 20 | 24 | 30 | 46 | 0/71 | 25/3 | 8/2 | 0/69 | 15/4 | 410 | 990 | 0/51 | 0/31 |

جدول 2- برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک آهکی مرکب مورد استفاده برای کشت.

| رس | سیلت (%) | شن (%) | CCE | OC | N | P | K | pH | EC (dS/m) |
|----|----------|--------|-----|------|------|----|-----|-----|-----------|
| 25 | 30 | 45 | 25 | 0/68 | 0/07 | 14 | 367 | 8/2 | 0/71 |

ادامه جدول 2

| Fe | Zn | Mn | Cu | آرسنیک معادل کل | As استخراج شده با سولفات آمونیوم | As محلول در آب |
|----|------|-----|-----|-----------------|----------------------------------|----------------|
| 7 | 0/39 | 5/7 | 1/2 | 990 | 0/4 | 0/5 |

اندازه‌گیری شده به روش اولسن (0/62) و آهک (0/49) خاک مثبت و معنی‌دار و با شن (0/63-) همبستگی منفی و معنی‌دار بود (جدول 3) که با نتایج کریمی‌نژاد و همکاران (2010)، نبی‌الهی و همکاران (2012) در

همبستگی بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و آرسنیک کل در مناطق آلوده در سطح احتمال 5 درصد معنی‌دار بود. همبستگی آرسنیک معادل کل خاک با درصد رس (0/59)، سیلت (0/63)، فسفر

معنی‌داری مشاهده شد، این همبستگی بین آرسنیک قابل استخراج با سولفات آمونیوم و آب در سطح احتمال 1 درصد معنی‌دار بود. احتمال می‌رود مانند مطالعات ونزل و همکاران (2001) و کاتنی و همکاران (2009) بخش اصلی آرسنیک در شکل ترکیب‌شده با سایر بخش‌های کم‌محلول و در ساختار کانی‌های رسی و در شکل‌های ترکیب شده با اکسیدهای آهن و منگنز باشد. آرسنیک استخراج شده با آب مقطر و سولفات آمونیوم 0/05 مولار با آرسنیک معادل کل خاک رابطه معنی‌دار و مثبت (0/90 و 0/91) نشان دادند البته این دو شکل درصد بسیار کمی از آرسنیک معادل کل را دربرگرفته بود و بخش اصلی آرسنیک در سایر شکل‌های غیرفراهم و پایدارتر بود و با نتایج کاتنی و همکاران (2009) مطابقت داشت.

بیجار و صادق (1986) در عربستان همخوانی داشت. با توجه به اینکه منشاء آلودگی آرسنیک خاک منطقه زمین‌ساختی است، جزء رس خاک همبستگی مثبت با آرسنیک کل خاک دارد. ماهیمایراجا (2005) بیان کرد غلظت آرسنیک در خاک‌های رسی نسبت به خاک‌های شنی بیشتر بود و بیشترین میزان آرسنیک خاک با جزء رس خاک همبستگی مثبت داشت، آهک نیز یکی از فاکتورهای مؤثر در جذب آرسنیک خاک بوده و باعث کاهش تحرک آرسنیک است فسفر از نظر شیمیایی شباهت زیادی با آرسنیک خاک داشته و صادق (1986) و آدریانو (2001) برهمکنش و همبستگی مثبت و معنی‌دار فسفر و آرسنیک را در خاک‌های آهکی گزارش کردند. از طرفی بین آرسنیک کل و آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم و آب همبستگی

جدول 3- ضریب همبستگی بین برخی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و شکل‌های مختلف آرسنیک خاک (20 نمونه).

| | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | |
|--------------------------------------|--------|--------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--|
| 1- آرسنیک معادل کل | | | | | | | | | | 1 | |
| 2- درصد رس | | | | | | | | | 1 | 0/59** | |
| 3- درصد سیلت | | | | | | | | 1 | 0/88** | 0/63** | |
| 4- درصد شن | | | | | | | 1 | -0/92** | -0/95** | -0/63* | |
| 5- فسفر اولسن | | | | | | 1 | 0-70** | 0/67** | 0/69** | 0/62* | |
| 6- CCE | | | | | 1 | 0/05 ^{ns} | -0/63* | -0/65** | 0/53* | 0/49* | |
| 7- pH | | | | 1 | 0/35 ^{ns} | -0/35 ^{ns} | -0/37 ^{ns} | 0/40 ^{ns} | 0/33 ^{ns} | 0/24 ^{ns} | |
| 8- کربن آلی | | | 1 | 0/05 ^{ns} | -0/27 ^{ns} | 0-1 ^{0ns} | 0/20 ^{ns} | -0/15 ^{ns} | 0/22 ^{ns} | 0/10 ^{ns} | |
| 9- As محلول در آب | 0/91** | 1 | -0/37 | 0/29 ^{ns} | -0/10 ^{ns} | 0/39 ^{ns} | -0/20 ^{ns} | -0/15 ^{ns} | 0/26 ^{ns} | 0/91** | |
| 10- As استخراج شده با سولفات آمونیوم | 1 | 0/91** | -0/58 ^{ns} | 0/33 ^{ns} | 0/10 ^{ns} | 0/28 ^{ns} | -0/10 ^{ns} | -0/10 ^{ns} | 0/14 | 0/91** | |

ns، * و ** به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال 5 و 1 درصد

نتایج گیاهی

و بخش هوایی کلزا به ترتیب 85 و 16 و در گیاه ذرت به ترتیب 51 و 7 میلی‌گرم در کیلوگرم بود. بیشترین زیتوده مربوط به بخش هوایی و ریشه ذرت به ترتیب 21 و 12 گرم بود، این مقدار در گندم 9/0 و 2/1 گرم و در کلزا 4/6 و 1/5 گرم وزن خشک در گلدان بود (جدول 5).

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که گونه‌های گیاهی تاثیر معنی‌داری بر غلظت و جذب آرسنیک در گیاه داشتند (جدول 4). میانگین غلظت و جذب گیاهی آرسنیک در جدول 5 نشان داده شده است. غلظت آرسنیک در ریشه و بخش هوایی گندم به ترتیب 102 و 15 میلی‌گرم در کیلوگرم بود. غلظت آرسنیک در ریشه

جدول 4- تجزیه واریانس وزن خشک اندام هوایی، غلظت، جذب، فاکتورانتقال و تجمع زیستی آرسنیک در نرت، گندم و کلزا

| میانگین مربعات | | | | | | |
|------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------|---------------|-------------|
| منابع تغییرات | df | وزن خشک اندام هوایی | غلظت آرسنیک در اندام هوایی | جذب کل آرسنیک | فاکتور انتقال | فاکتور تجمع |
| گیاه | 2 | 353/7** | 158/0** | 401291/556** | 0/6** | 0/002** |
| خطا | 6 | 0/23 ns | 0/38 ns | 1876/667 ns | 0/1 ns | 0/0001 ns |
| ضریب تغییرات (%) | | 5/5 | 5/2 | 4/6 | 1/5 | 1/1 |

ns و ** به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال آدرصد

در ریشه 0/050، 0/010 و 0/100 بود و بیانگر این مطلب است که جذب آرسنیک در ریشه‌ها بیشتر بود و متأثر از غلظت آرسنیک محلول و فراهم برای گیاه می‌باشد و مانند سایر عناصر صرفاً غلظت کل نمی‌تواند باعث افزایش جذب و تجمع آرسنیک در گیاهان زراعی گردد که با نتایج صادق (1986) و بارونی و همکاران (2004) همخوانی داشت. آنان معتقدند غلظت کل آرسنیک خاک شاخص مناسبی برای جذب آرسنیک خاک نیست بلکه مهم‌ترین عامل در جذب و انتقال به گیاه میزان فراهمی و تحرک می‌باشد و با سطح و حجم ریشه گیاه نیز مرتبط است. طبق جدول 5 وزن و حجم ریشه ذرت بیشتر از گندم و کلزا است و می‌تواند با ایجاد تغییرات بیشتر در خاک اطراف باعث افزایش تحرک و جذب آرسنیک به وسیله گیاه شود. بارونی و همکاران (2004) در ایتالیا نشان دادند که غلظت آرسنیک در ریشه گیاهان زراعی بیشتر از بخش هوایی بوده و میزان آرسنیک جذب شده به وسیله گیاهان به شرایط خاک و میزان آرسنیک فراهم بستگی دارد. غلظت آرسنیک در بخش هوایی سه گیاه از حد بحرانی (2/6 میلی‌گرم در کیلوگرم) بیشتر بود (روساس و همکاران 1999) و ورود آرسنیک به چرخه غذایی دام و انسان احتمال دارد. حد مجاز آرسنیک برای انسان کمتر از 15 میکروگرم در کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم وزن بدن در هفته است (بی‌نام 1981).

فاکتور انتقال (TF) در نرت، گندم و کلزا به ترتیب 0/13، 0/15 و 0/18 بود که فاکتور انتقال کلزا و گندم از نظر آماری از نرت بیشتر بود (جدول 6). بیشترین میزان جذب کل آرسنیک در نرت با 0/728 میلی‌گرم در هر گلدان مشاهده شد که این مقدار در گندم 0/35 میلی‌گرم و در کلزا 0/198 میلی‌گرم در هر گلدان بود. نرت به دلیل زیتوده بیشتر ریشه و بخش هوایی و اثر آن در افزایش جذب آرسنیک این تفاوت را نسبت به گندم و کلزا نشان داد اما گندم و کلزا به ترتیب با 15 و 16 میلی‌گرم آرسنیک در کیلوگرم بخش هوایی دارای غلظت آرسنیک بیشتری نسبت به نرت (6/6 میلی‌گرم در کیلوگرم) هستند و با توجه به اینکه کشت گندم در منطقه بسیار رایج است از نظر تغذیه انسان و دام و ورود آرسنیک به چرخه‌ی غذایی انسان خطرآفرین می‌باشد.

فاکتور انتقال در این گونه‌های زراعی کمتر از 1 بود و با توجه به شاخص‌های تعریف شده هیچ یک از این گیاهان جزء گیاهان بیش‌انباشتگر محسوب نمی‌شوند و در دسته‌ی گیاهان دفع‌کننده‌ی آرسنیک قرار می‌گیرند زیرا گیاهان زراعی بیشتر آرسنیک را در ریشه نگه‌داری کرده و به قسمت‌های هوایی انتقال نمی‌دهند (فیتز و ونزل 2002). فاکتور تجمع آرسنیک در بخش هوایی و ریشه‌ی گیاهان زراعی بسیار پایین است (اوتونز و همکاران 2011).

فاکتور تجمع زیستی (BF) در بخش هوایی نرت، گندم، کلزا به ترتیب 0/007، 0/0015 و 0/016 و

جدول 5- زیتوده گیاهی، غلظت و جذب آرسنیک بعد از 120 روز کشت در خاک آلوده به آرسنیک طبیعی.

| گیاه | زیتوده گیاهی | | غلظت آرسنیک | | جذب آرسنیک | | جذب کل آرسنیک |
|------|--------------|---------|-------------|---------|------------|-------|---------------|
| | بخش هوایی | ریشه | بخش هوایی | ریشه | بخش هوایی | ریشه | |
| | (g/pot) | | (mg/kg) | | (µg/pot) | | |
| ذرت | 19/73 a | 11/63 a | 6/63 b | 51/30c | 130/9 | 597/6 | 728/5 a |
| گندم | 9/00 b | 2/10b | 15/10a | 102/00a | 135/9 | 214/3 | 349/9 b |
| کلزا | 4/60 c | 1/50c | 15/90a | 84/30 b | 73/5 | 126/6 | 198/1 c |

جدول 6- مقایسه فاکتورهای انتقال و تجمع زیستی آرسنیک در گیاهان مورد مطالعه پس از 120 روز.

| گیاه | فاکتور انتقال | فاکتور تجمع زیستی |
|------|---------------|-------------------|
| ذرت | 0/129c | 0/007b |
| گندم | 0/148b | 0/015a |
| کلزا | 0/181a | 0/016a |

آمونیم 0/05 مولار و آب همبستگی معنی دار منفی داشت زیرا افزایش جذب آرسنیک توسط گیاه باعث کاهش عملکرد ذرت شد. این نتایج با تحقیقات صادق (1986) در خاک‌های آهکی مطابقت داشت به طوری که با افزایش غلظت جزء محلول آرسنیک، غلظت در بخش هوایی ذرت افزایش یافت و باعث کاهش عملکرد گیاه شد.

همبستگی بین آرسنیک کل، محلول در آب و استخراج شده با سولفات آمونیوم خاک با شاخص‌های گیاهی ذرت غلظت آرسنیک در بخش هوایی ذرت با آرسنیک استخراج شده با آب و سولفات آمونیوم در سطح احتمال یک درصد همبستگی مثبت داشت. بین غلظت آرسنیک در بخش هوایی گیاه و غلظت آرسنیک معادل کل خاک همبستگی مشاهده نشد، میزان عملکرد گیاه با غلظت آرسنیک استخراج شده با سولفات

جدول 7- ضریب همبستگی بین آرسنیک معادل کل، محلول در آب و استخراج شده با سولفات آمونیوم با شاخص‌های گیاهی (9 نمونه خاک).

| 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | |
|---|---------|----------|---------|---------|---------|---|
| | | | | | 1 | 1- آرسنیک معادل کل |
| | | | | 1 | 0/91** | 2- آرسنیک استخراج شده با سولفات آمونیوم |
| | | | 1 | 0/95** | 0/91** | 3- آرسنیک محلول در آب |
| | | 1 | -0/84* | -0/85* | -0/80* | 4- وزن بخش هوایی |
| | 1 | -0/98** | 0/82* | 0/88** | 0/72 ns | 5- غلظت آرسنیک بخش هوایی |
| 1 | 0/53 ns | -0/75 ns | 0/63 ns | 0/66 ns | 0/53 ns | 6- جذب آرسنیک در بخش هوایی |

ns و * به ترتیب غیرمعنی دار و معنی دار در سطح احتمال 5 و 1 درصد

ذرت در سطح احتمال 5 درصد رابطه معنی داری داشت. وی مشاهده کرد که آنچه برای جذب گیاهی مهم است آرسنیک قابل جذب است نه آرسنیک کل، زیرا گیاه به طور مستقیم آرسنیک را از محلول خاک

صادق (1986) نشان داد که مقدار آرسنیک کل و استخراج شده با DTPA در خاک‌های آهکی با جذب آرسنیک گیاه ذرت رابطه نداشت ولی آرسنیک محلول در آب یا آرسنیک فراهم خاک با جذب آرسنیک در

گذشت یک ماه از کشت به شدت تحت تاثیر آرسنیک فراهم قرار گرفت و در نهایت کاملاً پژمرده شد. این نتایج نشانگر همبستگی بیشتر غلظت آرسنیک محلول و به آسانی فراهم با عملکرد و جذب بوده و تأثیر منشاء آلودگی بر فراهمی و تحرک آرسنیک در خاک را اثبات می‌کند (جدول 7) که با نتایج مطالعات استیونز و همکاران (1972)، سیلوا و همکاران (2006) و قاضی و همکاران (2011) مطابقت داشت.

مقایسه pH و Eh در خاک ریزوسفری و غیرریزوسفری
تأثیر گیاهان مورد مطالعه بر pH خاک ریزوسفری و غیرریزوسفری در جدول 8 مشاهده می‌شود. در این تحقیق رشد گیاه بر pH خاک ریزوسفری و غیرریزوسفری تأثیر کمی داشت. شیمی آرسنیک در خاک تحت تأثیر ویژگی‌های خاک و نوع گیاه است (داویز 1992). گیاهان به‌طور مستقیم در حجم‌های متفاوتی از خاک نفوذ کرده و به‌طور غیرمستقیم (تغییرات pH و پتانسیل ریداکس) تحرک آرسنیک خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهند (تینکر و نای 2000). سیلوا و همکاران (2006) نشان داد که ریشه برخی گیاهان حدود 4 برابر خاک را اشغال کردند و میزان رشد و توسعه ریشه گیاه در تحرک و جذب آرسنیک نقش مهمی دارد. Eh و pH در جذب و آزادسازی گونه‌های مختلف آرسنیک مؤثر است (ونگ 2006). یوسف (1989) و لو و همکاران (2000) نشان دادند تغییرات pH ریزوسفر یکی از عوامل مهم و مؤثر در تحرک آرسنیک است و افزایش pH ریزوسفر گندم و *Thlaspi* را گزارش کردند، فیتز و همکاران (2003) هیچ تغییری در pH ریزوسفر سرخس *P. Vitata* مشاهده نکرد زیرا خاک‌های مورد مطالعه دارای کربنات بالا و قدرت بافوری بالایی بودند و عدم تغییر pH چندان غیرمنتظره نبود اما pH ریزوسفر *P. Vitata* و *N. exaltata* به ترتیب 0/4 واحد بیشتر و 0/13 واحد کمتر از تیمار بدون گیاه بود (سیلوا و همکاران 2006).

جذب می‌کند که با نتایج تحقیق حاضر مطابقت داشت. وولسون و همکاران (1971) نشان دادند که پاسخ ذرت به آرسنیک کل کم بود و رابطه غلظت آرسنیک در ذرت نسبت به عصاره‌گیرهایی که جزء محلول آرسنیک خاک را استخراج کردند تا 82 درصد افزایش نشان داد. مقدار آرسنیک کل در تعیین الگوی کاشت مراتع تنها عامل تعیین‌کننده نیست بلکه مطالعه شکل‌ها و اجزای آرسنیک ضروری است که به منشاء آرسنیک خاک و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیک خاک و واکنش‌های محیطی مربوط می‌شود (فیتز و ونزل 2002). برای تحلیل نتایج گیاهی و با توجه به اینکه منشأ آلودگی آرسنیک خاک منطقه، پدوژنیک است، تعیین شکل‌های فراهم برای گیاه (از روش عصاره‌گیری متوالی) با تأکید بر جزء محلول و به آسانی فراهم برای گیاه لازم است (ونزل و همکاران 2001).

همان طور که در جدول 2 مشاهده می‌شود، مقدار آرسنیک محلول در آب کمتر از 0/5 میلی‌گرم در کیلوگرم و نسبت به آرسنیک معادل کل بسیار ناچیز بود و قسمت اصلی و عمده آرسنیک خاک در جزء پایدار و باقیمانده (ساختارهای بلوری) می‌باشد. ونزل و همکاران (2001) در روش عصاره‌گیری متوالی نشان دادند که آرسنیک محلول، بخش کوچکی از آرسنیک کل خاک را تشکیل داد اما آرسنیک محلول در آب یا فراهم برای گیاه در خاک آلوده شده با نمک آرسنیک‌دار 3 ظرفیتی حدود 40 میلی‌گرم در کیلوگرم بود لذا آنچه تعیین‌کننده است میزان آرسنیک محلول و فراهم است. عملکرد ذرت و غلظت آرسنیک در ذرت کشت شده در خاک‌های طبیعی آلوده با آرسنیک کل 800 و 1000 میلی‌گرم در کیلوگرم تفاوت معنی‌داری نداشت اما در تیمارهای آلوده شده همان خاک با نمک آرسنیک‌دار (1000 میلی‌گرم در کیلوگرم که 200 میلی‌گرم در کیلوگرم به‌طور مصنوعی و از منبع آرسنیک 3 به خاک اضافه شده بود)، گیاه پس از

حدود 300 میلی‌ولت و pH برابر 7 گونه‌های غالب HAsO_4^{2-} و $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ شکل محلول آرسنیک در خاک هستند و با کاهش پتانسیل ریداکس، تحرک آرسنیک در خاک و فراهمی آن افزایش می‌یابد (ونگ و همکاران 2006). محققان نشان دادند در خاک‌های معمولی بیشتر شکل آرسنات غالب است و در خاک‌های ریزوسفری با کاهش پتانسیل ریداکس و بر اثر فرآیندهای ناشی از برهمکنش ریشه و ریزجانداران احتمال تغییر شکل آرسنات به آرسنیت وجود دارد. با افزایش pH در حدود 8 آرسنات از هیدروکسیدهای آهن با توجه به افزایش خالص بار منفی سطوح اکسیدهای فلزی به محلول خاک آزاد می‌شود. به‌علاوه در شرایط کاهش پتانسیل ریداکس آرسنات به آرسنیت کاهش می‌یابد (ونگ و همکاران 2006). فیتز و همکاران (2003) نشان دادند که پتانسیل ریداکس در ریزوسفر نوعی سرخس با 25 میلی‌ولت کاهش نسبت به خاک غیرریزوسفری به 438 میلی‌ولت رسید و این تغییرات را به فعالیت ریشه گیاه و ترشحات آن مرتبط دانستند. دلایل کاهش پتانسیل ریداکس در خاک ریزوسفر مصرف اکسیژن در فرآیندهای تنفس ریشه و ریزجانداران و ترشح ترکیبات احیاء کننده توسط ریشه می‌باشد. بلانچار و لپتون (1986)، فیشتر و همکاران (1989) و فلسا (1989) گزارش دادند که پتانسیل ریداکس در خاک ریزوسفر گیاهان یونجه، باقلا و لوبیا کاهش یافت.

در تحقیقات مختلف افزایش pH ریزوسفر با قدرت بافری و درصد رس خاک نسبت معکوس داشته و در خاک‌های شنی با قدرت بافری پایین، تغییرات pH مشاهده شده است. قدرت بافری بالای خاک و pH اولیه خاک در تغییرات pH ریزوسفر نقش مؤثری دارد (مارشتر 2003). در نتیجه افزایش pH ریزوسفر باعث افزایش بار سطحی منفی در کانی‌های خاک شده و جذب آنیون‌های آرسنیک را کاهش می‌دهد که در این حالت آرسنات محلول افزایش پیدا می‌کند. pH خاک ریزوسفری ذرت نسبت به خاک غیرریزوسفری حدود 0/1 واحد بیشتر اما از نظر آماری غیرمعنی‌دار بود. pH خاک در ریزوسفر گندم نسبت به غیرریزوسفر 0/3 واحد تغییر یافت اما در سطح احتمال 5 درصد معنی‌دار نبود، که با توجه به خاصیت بافری و آهکی بودن خاک مطابق با نظر سایر محققان قابل‌پیش‌بینی بود (فیتز و ونزل 2002).

پتانسیل ریداکس

میانگین پتانسیل ریداکس در خاک ریزوسفری نسبت به خاک غیرریزوسفری گیاه ذرت اختلاف معنی‌داری در سطح احتمال 1% نشان داد، در شرایطی که پتانسیل ریداکس خاک غیرریزوسفری 370 میلی‌ولت بود، در ریزوسفر این پتانسیل به 335 میلی‌ولت کاهش یافت، که بیانگر کاهش 35 میلی‌ولت اختلاف پتانسیل در خاک ریزوسفری نسبت به خاک غیرریزوسفری بود (جدول 8). فیتز و همکاران (2003) نشان دادند که Eh ریزوسفر حدود 25 میلی‌ولت نسبت به خاک شاهد بدون گیاه کاهش یافت. در دامنه Eh

جدول 8- مقایسه pH و Eh در خاک ریزوسفری و غیرریزوسفری ذرت و گندم.

| ریزوسفر گندم | ریزوسفر ذرت | خاک غیرریزوسفری | |
|--------------|-------------|-----------------|---------|
| 7/72 a | 7/79 a | 7/69 a | pH |
| nd | 335 b | 370a | Eh (mV) |

nd: اندازه‌گیری نشده است.

بررسی میانگین غلظت و جذب آهن (جدول 9) در گیاهان کشت شده در خاک آلوده و مقایسه آن با تیمار شاهد (خاک بدون آرسنیک) نشان داد که غلظت و جذب آهن گیاه در خاک‌های آلوده، به طور معنی‌داری در ریشه در سطح احتمال 5% بیشتر است که با نتایج شایبور و همکاران (2006) مطابقت داشت. این تغییرات در بخش هوایی معنی دار نبود و باتوجه به اینکه در مراحل پایانی رشد، کلروز ایجاد شد، احتمال می رود زردی برگ گیاهان ناشی از کمبود منیزیم و یا غیرفعال شدن آهن گیاه در حضور آرسنیک باشد. شایبور و همکاران (2009) نیز در کشت جو نشان دادند که آهن در سطح ریشه غیرفعال شد و به آوندها انتقال نیافت. مطالعات بیشتری در زمینه برهمکنش آهن و آرسنیک در خاک‌های آلوده پیشنهاد می‌شود.

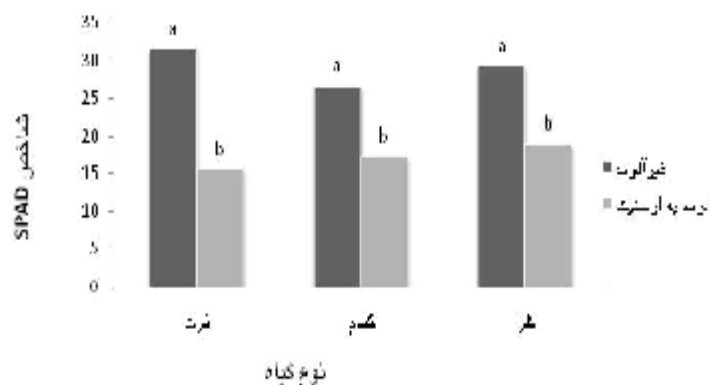
با توجه به اینکه میزان پتانسیل ریداکس در ریزوسفر گیاه نسبت به خاک غیرریزوسفری 35 میلی‌ولت کاهش نشان داد (جدول 8) اکسیدهای آهن که شکل اصلی باند شده با آرسنیک هستند، بر اثر ایجاد شرایط کاهشی به شکل آهن 2 ظرفیتی درآمده و تحرک آهن خاک اطراف ریشه افزایش می‌یابد که با نتایج فیتز و همکاران (2003) همخوانی دارد.

مقایسه غلظت فسفر، آهن و شاخص کلروفیل گیاه در خاک آلوده به آرسنیک نسبت به خاک غیرآلوده

نتایج نشان داد که شاخص کلروفیل برگ‌ها در گیاهان کشت شده در خاک آلوده به آرسنیک نسبت به خاک غیرآلوده کاهش معنی‌داری در سطح احتمال 1 درصد داشت (شکل 1). شایبور و همکاران (2006) در محیط کشت آبی در برنج نشان دادند که با افزایش غلظت آرسنیک محلول غذایی از صفر به 26/8 میکرومول بر لیتر شاخص کلروفیل برگ‌ها از 30 به کمتر از 10 کاهش یافت. آرسنیک و آهن برهمکنش منفی نشان دادند و با افزایش غلظت آرسنیک محلول، غلظت آهن در بخش هوایی کاهش اما در ریشه افزایش یافت و گیاهان دچار زردی یا کلروز شدند. این کلروز علاوه بر کمبود آهن یا غیر فعال شدن آهن در درون گیاه ممکن است ناشی از کمبود منیزیم در گیاه باشد که در این صورت در مراحل پایانی رشد ایجاد می‌شود (شایبور و همکاران 2006). منگل و کربای (2001) گزارش دادند که اگر در برگ‌های جوان کلروز مشاهده شود ناشی از کمبود آهن است اما در برنج مشاهده شد که غلظت آهن بخش هوایی در حضور آرسنیک ثابت ماند و در لوبیا غلظت آهن در ریشه و بخش هوایی افزایش نشان داد.

جدول 9- مقایسه میانگین‌های غلظت آهن در بخش هوایی و ریشه گیاهان در خاک آلوده و غیرآلوده.

| گیاه | غلظت آهن بخش هوایی گیاه (mg/kg) | | غلظت آهن ریشه گیاه (mg/kg) | |
|------|---------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| | خاک غیرآلوده | خاک آلوده | خاک غیرآلوده | خاک آلوده |
| ذرت | 106 a | 101 a | 2411 b | 2754 a |
| گندم | 54 a | 58 a | 2240 b | 2940 a |
| کلزا | 65 a | 68 a | 2130 b | 2640 a |



شکل ۱- مقایسه شاخص SPAD در گیاهان کشت شده در خاک آلوده به آرسنیک و غیر آلوده

غلظت فسفر در گیاهان کشت شده در خاک آلوده به آرسنیک نسبت به گیاهان کشت شده در خاک غیر آلوده کاهش معنی داری نشان داد به طوری که با افزایش غلظت آرسنیک در ریشه و بخش هوایی، غلظت فسفر گیاه کاهش یافت در حالی که انتقال آهن از ریشه به بخش هوایی به شدت کاهش یافت اما انتقال فسفر از ریشه به بخش هوایی گیاهان تا حدی افزایش نشان داد (جدول 9 و 10).

جدول 10- مقایسه میانگین های غلظت فسفر در بخش هوایی و ریشه گیاهان در خاک آلوده و غیر آلوده.

| گیاه | غلظت فسفر در بخش هوایی گیاه (mg/kg) | | غلظت فسفر در ریشه گیاه (mg/kg) | |
|------|-------------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| | خاک آلوده | خاک غیر آلوده | خاک آلوده | خاک غیر آلوده |
| ذرت | 1180 b | 1985 a | 995 a | 1137 a |
| گندم | 2050 b | 2350 a | 1150 a | 1140 a |
| کلزا | 2100 b | 2250 a | 1140 a | 1300 a |

و آرسنیک را افزایش می دهد به طوری که با کمبود فسفر، گیاه با تولید ژن های انتقال دهنده فسفر در ریشه باعث افزایش پروتئین های ناقل می شود و ظرفیت خود را برای جذب فسفر در پاسخ به کمبود آن با سنتز ملکول های انتقال دهنده افزایش می دهد و در صورتی که انتقال دهنده های فسفات مسئول جذب و انتقال آرسنات باشد جذب آرسنات باید در این گیاهان، هنگام کمبود فسفر افزایش یابد در نتیجه گیاهان با تمایل به جذب بالای فسفر، قابلیت جذب آرسنیک بیشتری نسبت به سایر گیاهان دارند (گالز و همکاران 2005). فسفر با آرسنیک در انتقال از ریشه به بخش هوایی رقابت نمی کند. آرسنات می تواند به آرسنیت احیا شده و سپس منتقل شود. آرسنیت در انتقال از ریشه به بخش هوایی متحرک تر از آرسنات است. اضافه کردن مکمل غذایی

مهارگ و مکنز (1990) نشان دادند فسفر و آرسنیک ویژگی های شیمیایی مشابه دارند و در بسیاری از سیستم های خاک و گیاه به طور مشابه عمل می کنند. فسفر و آرسنیک در گیاهان معمولی به وسیله یک سیستم و ناقل یکسان جذب می شوند. افزایش غلظت فسفر در محلول غذایی غلظت آرسنیک در بخش هوایی و ریشه را به طور معنی داری کاهش داد. این تأثیر در مورد ریشه مشهودتر بود. افزایش غلظت آرسنات در محلول غذایی، بویژه وقتی فراهمی فسفر کم بود، غلظت فسفر در ریشه را به طور معنی دار کاهش داد (گالز و همکاران 2005). نشان داده شده است که آرسنات در سرخس *Pteris vittata* و گونه هایی که تاکنون مطالعه شده اند، از طریق سیستم انتقال فسفات جذب می شود. کمبود فسفر، ظرفیت ریشه گیاه در جذب همزمان فسفر

سولفات آمونیوم 0/05 مولار (با نسبت خاک به عصاره‌گیر 1 به 4) پیشنهاد می‌شود البته در بسیاری از خاک‌ها آرسنیک محلول در آب ممکن است بر اساس نسبت خاک به عصاره‌گیر و تغییرات pH متفاوت باشد. در خاک‌های با آرسنیک کل نزدیک به هم و آرسنیک استخراج شده با آب و سولفات آمونیوم 0/05 مولار متفاوت، عملکرد و جذب آرسنیک ذرت تغییرات شدیدی نشان داد به طوری که در خاک‌های آلوده شده به صورت مصنوعی، تحرک آرسنیک بیشتر بوده و در نتیجه جذب گیاهی و اثرات ناشی از آن افزایش یافت و آلودگی مصنوعی خطرات زیست محیطی بیشتری نشان داد.

با توجه به اینکه گندم‌زارها و دام‌های زیادی در منطقه وجود دارد و غلظت آرسنیک بسیاری از خاک‌های منطقه بیشتر از مقادیر مجاز است، پیشنهاد می‌شود نقشه آرسنیک خاک‌های استان کردستان و زنجان تهیه و در مناطق با آرسنیک محلول و فراهم بالا، حتی کشت و کار و چرای دام ممنوع شود.

آرسنیک با توجه به شباهت‌های فراوان شیمیایی و فیزیکی با فسفر برهمکنش منفی دارد اما برهمکنش آرسنیک و آهن بسته به شرایط کشت متفاوت است و مطالعات بیشتری در این زمینه لازم است و پیشنهاد می‌شود اثرات استفاده از فسفر در خاک‌های مختلف بر جذب آرسنیک در بخش هوایی و کاهش فاکتور انتقال و تجمع‌زیستی در گیاهان مختلف بررسی شود.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و همکاری قطب علمی بهبود کیفیت خاک برای تغذیه متعادل گیاه (گروه مهندسی علوم خاک دانشگاه تهران) در انجام این تحقیق سپاسگزاری می‌شود.

هوگلند بدون فسفر تأثیر کمی بر جذب داشت اما اضافه کردن فسفات به‌طور معنی‌داری تمایل به جذب آرسنیک را کاهش داد. وقتی آرسنیک از منبع آرسنات بود با جذب فسفات همبستگی منفی نشان داد که بیانگر آن است که مکانیسم جذب آنها یکی است. از طرفی افزایش تجمع آرسنیک با اضافه شدن فسفر به خاک، در نتیجه افزایش تحرک آرسنیک خاک با جایگزینی آن به وسیله فسفر در مکان‌های تبادل و رقابت آنیونی حاصل می‌شود (مهارگ و مکنر 1990). تائو و همکاران (2006) با افزایش ترکیباتی که باعث آزادسازی فسفر خاک شد نشان دادند که جذب آرسنیک در ریشه گندم از 10 به 50 و در بخش هوایی از 2 به 20 میلی‌گرم در کیلوگرم افزایش یافت.

نتیجه‌گیری کلی

غلظت آرسنیک خاک‌های قروه از مقادیر کم تا مقادیر بسیار زیاد (3470 mg/kg) متغیر بود و خاک‌های مناطق شمالی قروه آرسنیک بیشتری از سایر نقاط داشتند اما آرسنیک استخراج شده با آب و سولفات آمونیوم 0/05 مولار بسته به نسبت خاک به عصاره‌گیر از مقادیر 0/1 تا 2 میلی‌گرم در کیلوگرم متغیر بود. همبستگی بین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و آرسنیک کل در مناطق آلوده در سطح احتمال 5 درصد معنی‌دار بود. آرسنیک معادل کل خاک با درصد رس، سیلت، فسفر اندازه‌گیری شده به روش اولسن و آهک خاک همبستگی مثبت و معنی‌دار و با شن همبستگی منفی و معنی‌دار نشان داد. آنچه در جذب آرسنیک به وسیله گیاه مهم و تعیین کننده است آرسنیک فراهم برای گیاه در خاک است و آرسنیک کل به‌ویژه در شرایط آلودگی طبیعی و پدوژنیک اهمیت کمتری نسبت به شکل‌های متحرک و محلول دارد لذا بهتر است از روش‌های عصاره‌گیری که فاز محلول و فراهم را استخراج می‌کنند، استفاده شود که در این تحقیق آب و

منابع مورد استفاده

- Adriano DC, 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York.
- Anonymous, 1981. Arsenic Environmental Health Criteria No.18, WHO, Geneva.
- Baroni F, Boscagli A, Di Lella LA, Protano G and Riccobono F, 2004. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). J Geochem Exploration 81: 1–14.
- Bhumbla DK and Keefer RF, 1994. Arsenic mobilisation and bioavailability in soil. Pp. 51-82. In: Nriagu JO (Ed) Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization. Wiley, New York.
- Blancher RW and Lipton DS, 1986. The pe and pH in alfalfa seeding rhizosphere. Agron J 78: 216-218.
- Bouyoucos CJ, 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. Agron J 54: 464-465.
- Burt R, 2004. Soil survey laboratory methods manual. NRCS, USDA, Soil survey investigations report: 42. Version 4.0.
- Cattani I, Capri E, Boccelli R, Delre AAM, 2009. Assessment of arsenic availability to roots in contaminated Tuscany soils by a diffusion gradient in thin films (DGT) method and uptake by *Pteris vittata* and *Agrostis capillaries*. Euro J Soil Sci 60: 539–548.
- Cottenie A, 1980. Soil and plant testing as a basis of fertilizer recommendations. FAO Soil Bulletin, 38/2, Rome.
- Davies BE, 1992. Inter relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus L.*). Water, Air and Soil Poll 63: 331-342.
- Duker AA, Carranza EJM and Hale M, 2005. Arsenic geochemistry and health, Environ Int 31: 631–641.
- Fischer WR, Flessa H and Schaller G, 1989. pH value and redox potentials in microsite of the rhizosphere. Z Pflanzenernaehr Bodenk 152: 191-195.
- Fitz WJ, Wenzel WW, Johan N, Tipek K, Ma L and Stingerd G, 2003. Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata L.* and monitoring of phytoremoval efficiency. Environ Sci Tech 37: 5008-5014.
- Fitz WJ and Wenzel WW, 2002. Arsenic transformations in the soil rhizosphere plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. J Biotech 99: 259-278.
- Flessa, H, 1989. Redox process in soils in vicinity growing and senescing plant roots. Issued by the German Soil Science Society 59: 335-338.
- Gulz PA, Gupta SK and Schulin R, 2005. Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils. Plant and Soil 272: 337–347.
- Helmke PH and Sparks DL, 1996. Methods of Soil Analysis. SSSA, Inc. ASA, Inc Madison, WI, Pp: 551-574.
- Hudson Edwards KA, Houghton SL and Osborn A, 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. Trends in Analytical Chemistry 23: 745-752.
- Karimi Nezhad MN, Ghahroudi M, Tali M, Mahmoudi H and Pazira E, 2010. Spatial variability of As and Cd concentrations in relation to land use, parent material and soil properties in topsoils of northern Ghorveh, Kurdistan Province, Iran. World App Sci J 11: 1105-1113.
- Lindsay WL and Norvell WA, 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci Soc Am J 42: 421-428.
- Luo Y M, Christie P, Baker AJM, 2000. Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* grown in a Zn/Cd contaminated soil. Chemosphere 41: 161-164.
- Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang W, Cai Y and Kennelley ED, 2001. A fern that hyperaccumulates arsenic and adjustment of other nutrients as described above. Further arsenic: a hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. Nature 409, 579.
- Mahimairaja S, Bolan NS, Adriano DC and Robinson B, 2005. Arsenic contamination and Its risk management. Adv Agron 86:1-82.
- Marschner H, 2003. Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic press, London.
- Meharg AA and Macnair MR, 1990. An altered phosphate uptake system in arsenate-tolerant *Holcus lanatus L.* New Phytol 116: 29–35.
- Mengel K and Kirkby EA, 2001. Iron. In Principles of Plant Nutrition, 5th edn. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Nabiollahy K, Heidari A, Tomanian N, Savaghebi Gh, and Mohammadi Kh, 2012. Spatial variability of arsenic in relation with some soil forming factors, African J Biotech 11(12): 2920-2930.
- Otones V, Alvarez-Ayus E, Garcia sanchez A, santa regina I and Murciego A, 2011. Mobility and phytoavailability of arsenic in an abandoned mining area. Geoderma 166: 153-16.
- Quazi S, Datt R and Sarkar D, 2011. Effects of soil types and forms of arsenical pesticide on rice growth and development. Int J Env Sci Tech 8 (3): 445-460.
- Richards LA, 1969. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. US Salinity Laboratory Staff. Agricultural Handbook. No 60. USDA. US.
- Richards BK and Steenhuis TS, 1998. Metal mobility at an old heavy metal loaded sludge application site. Environ poll 99:365-377.

- Rosas I, Belmont R, Armienta A and Baez A, 1999. Arsenic concentrations in water, soil, milk and forage Comarca Lagunera, Mexico. *Water, Air, and Soil Poll* 112: 133-149.
- Sadiq M, 1986. Solubility relationships of arsenic in calcareous soils and its uptake by corn. *Plant Soil* 91: 241-248.
- Shaibur MR, Kitajima N, Imamul Huq SM and Kawai SH, 2009. Arsenic iron interaction: effect of additional iron on arsenic-induced chlorosis in barley grown in water culture. *Soil Sci Plant Nutri* 55: 739-746.
- Shaibur MR, Kitajima N, Sugawara R, Kondo T, Imamul Huq SM and Kawai SH 2006. Physiological and mineralogical properties of arsenic-induced chlorosis in rice seedlings grown hydroponically. *Soil Sci Plant Nut* 52: 691-700.
- Silva GM, Jorge Santos AG, Ma LQ, 2006. Arsenic chemistry in the rhizosphere of *Pteris vittata L.* and *Nephrolepis exaltata L.* *Environ Poll* 143: 245-260.
- Srivastava M, Ma LQ, Antonio J and Gonzaga S, 2006. Three new arsenic hyperaccumulating ferns. *Sci Total Environ* 364: 24-31
- Steevens DR, Walsh LM, and Keeney D, 1972. Arsenic phytotoxicity on a Plainfield sand as affected by ferric sulfate or aluminum sulfate. *J Environ Qual* 1: 291-301
- Tao Y, Zhang Sh, Jian W, Yuan Ch, Shan X, 2006. Effects of oxalate and phosphate on the release of arsenic from contaminated soils and arsenic accumulation in wheat. *Chemosphere* 65: 1281-1287
- Tinker PB and Nye PH, 2000. *Solute Movement in the Rhizosphere*. Oxford, New York.
- Walkly A and Black I A, 1934. Examination of the degtjareff method determination soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci* 34: 29-38.
- Wang S, Catherine N and Mulligan CN, 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Hazard Mater* 138: 459-470.
- Warembourg FR, Roumet C and Lafont F, 2003. Differences in rhizosphere carbon-partitioning among plant species of different families. *Plant and Soil* 256: 347-357.
- Wenzel WW, Kirchbaumer N and Prohaska T, 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436: 309-323.
- Woolson EA, Axley JH and Kearney PC, 1971. Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods, and response of corn (*Zea mays L.*). *Soil Sci Soc Amer Proc* 35: 101-105.
- Youssef RA and Chino M, 1989. Root-induced changes in the rhizosphere of plants II. Distribution of heavy metal across the rhizosphere in soil. *Soil Sci and Plant Nut* 35: 609-621.
- Zandsalimi S, Karimi N and Kohandel A, 2011. Arsenic in soil, vegetation and water of a contaminated region. *Int J Environ Sci Tech* 8 (2): 331-338.
- Zhong L, Hu C, Tan Q, Liu J and Sun X, 2011. Effects of sulfur application on sulfur and arsenic absorption by rapeseed in arsenic contaminated soil. *Plant Soil Environ* 57: 429-434.