

مقاله پژوهشی

مقایسه‌ی اسیدهای آلی و کیلیت‌ها بر افزایش گیاه‌پالایی سرب از یک خاک آلوده

الهام عزیزی^{۱*}، آتنا میربلوک^۲، سمیرا سعادت‌نادر آرانی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۷

۱- دانشیار گروه علوم کشاورزی، دانشگاه پیام‌نور، ایران

۲- دانش آموخته دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک دانشگاه ارومیه و مدرس دانشگاه پیام نور، ایران

۳- دانش آموخته کارشناسی ارشد زراعت دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: azizi.e@pnu.ac.ir

چکیده

گیاه‌پالایی یکی از روش‌های حذف آلودگی سرب از خاک است و استفاده از کیلیت‌ها، کارایی این روش را افزایش می‌دهد. در این تحقیق اثر کاربرد کیلیت‌های اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) و دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) و اسیدهای آلی شامل استیک اسید (AA)، سیتریک اسید (CA) و تارتاریک اسید (TA) با غلظت صفر و ۱۰ میلی مول بر کیلوگرم در خاک آلوده به سرب در ۵ سطح غلظتی صفر، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب از منبع نیترات سرب بر گیاه پالایی گیاه مرزه در قالب فاکتوریل به صورت طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار بررسی شد. نتایج نشان داد که وزن خشک اندام هوایی گیاه مرزه در حضور اسیدهای آلی بیشتر از کیلیت‌های سنتزی افزایش یافت و با افزایش غلظت سرب به ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک، وزن خشک گیاه کاهش یافت. اسید استیک به‌طور مؤثری باعث افزایش غلظت سرب قابل دسترس در خاک شد و بیشترین مقدار آن در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب در خاک به دست آمد. بیشترین پتانسیل استخراج گیاهی با کاربرد استیک اسید و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب در خاک مشاهده شد. اسیدهای آلی در مقایسه با کیلیت‌ها نقش موثرتری در افزایش پتانسیل استخراج فلز سرب توسط گیاه مرزه نشان دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که گیاه مرزه تا غلظت‌های ۲۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سرب در خاک توانایی بالایی را در استخراج گیاهی سرب از خاک داشت و با توجه به اینکه انتقال فلز سرب از ریشه به اندام هوایی با کارایی بالایی انجام شد، می‌توان از این گیاه و در حضور اسیدهای آلی به عنوان متحرک کننده، برای فناوری پاکسازی خاک استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: اسیدهای آلی، زیست پالایی، EDTA، DTPA

Comparison of Organic Acids and Chelates for Enhancing Phytoremediation of Lead from a Contaminated Soil

E Azizi^{1*}, A Mirbolook², S Sadatdar Arani³

Received: August 17, 2019

Accepted: April 6, 2021

1- Assoc. Prof., Dept. of Agricultural Science, Payame Noor University, Iran

2- PhD in Soil Chemistry and Fertility, Urmia University and Lecturer in Payame Noor University, Iran

3- MSc. in Agronomy, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

*Corresponding Author, Email: azizi.e@pnu.ac.ir

Abstract

Phytoremediation is a method for decreasing lead contamination in soil and the use of chelates increases the efficiency of this method. In this study, the effect of using chelates of ethylene-diamine tetra-acetic acid (EDTA) and diethylene diamine penta-acetic acid (DTPA) and organic acids including acetic acid (AA), citric acid (CA) and tartaric acid (TA) with concentrations of 0 and 10 mmol kg⁻¹ in lead-contaminated soil at five concentration levels of 0, 100, 200, 300 and 400 mg kg⁻¹ lead from lead nitrate source was investigated on phytoremediation of savory (*Satureja hortensis* L.) as factorial based on completely randomized design with three replications. The results showed that the dry weight of the shoot in the application of organic acids was higher than the synthetic chelates, and increasing of lead concentration to 300 and 400 mg kg⁻¹ decreased shoot dry weight. Acetic acid significantly increased the available lead concentration in the soil and the highest amount was obtained in the concentration of 400 mg kg⁻¹ lead in the soil. The highest plant extraction potential was observed with acetic acid at 100 mg kg⁻¹ lead. Organic acids showed more effective role in increasing the extraction potential of lead metal than chelates. The results of this study showed that *Satureja hortensis* in pb concentrations of up to 200 mg kg⁻¹ had high ability to extract lead from soil. Due to the high translocation efficiency of lead from root to shoot, this plant can be used for soil remediation with application of organic acids.

Keywords: DTPA, EDTA, Natural organic acids, Phytoremediation, *Satureja hortensis*

مقدمه

مدت طولانی‌تری باقی می‌مانند و دوام و بقای بیشتری دارند (نادر و همکاران ۲۰۱۱). به‌طورکلی فلزات سنگین قادر نیستند به‌صورت بیولوژیکی یا شیمیایی تجزیه شوند بنابراین پس از آزاد شدن در محیط‌زیست تهدیدی جدی برای محیط‌زیست محسوب می‌شوند (سبیر و احمد ۲۰۱۵). هر منبع آلودگی دارای اثرات مخربی بر روی گیاهان، حیوانات و درنهایت سلامت انسانی است (لون و همکاران ۲۰۰۸) و با آلوده شدن خاک به‌وسیله فلزات سنگین ساختار خاک برای رشد و توسعه گیاهان، مسموم و خطرناک می‌شود (نیزی ۲۰۱۴). سرب (Pb)،

آلودگی خاک‌ها با فلزات سنگین یکی از مشکلات بزرگی است که کشورهای صنعتی و درحال‌توسعه با آن روبرو هستند (نیزی و همکاران ۲۰۱۴). افزایش غلظت این فلزات در خاک‌ها، اغلب مربوط به فعالیت‌های انسانی مانند استخراج و ذوب سنگ‌های معدنی فلز دار، صنایع ریخته‌گری، دفع زباله‌های شهری و صنعتی، استفاده از لجن فاضلاب در کشاورزی، سموم دفع آفات و همچنین استفاده بیش‌ازحد از کودهای شیمیایی است (دوناسیمنتو و همکاران ۲۰۰۶ و لون و همکاران ۲۰۰۸). آلودگی خاک به‌وسیله فلزات سنگین با آلودگی آب‌وهوا متفاوت است زیرا فلزات سنگین در خاک به

هستند که منجر به افزایش فراهمی فلز در خاک و انتقال بیشتر آن به اندام‌های هوایی گیاه می‌شوند (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). کی‌لیت‌ها و همچنین اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم معمول‌ترین ترکیبات شیمیایی اصلاح کننده هستند که برای افزایش استخراج فلزات سمی از خاک‌ها کاربرد دارند. این ترکیبات کمپلکس‌هایی را با فلزات تشکیل می‌دهند و قابلیت دسترسی آن‌ها را در خاک برای گیاه افزایش می‌دهند. EDTA شاید کاراترین کی‌لیت در افزایش غلظت فلزات در خاک باشد (وسیل و همکاران ۱۹۹۸). کارایی این ترکیبات با افزایش تجمع فلز در اندام هوایی گیاهان مشخص می‌شود ولی زیست تجزیه پذیری این ترکیبات در خاک کم است (فتاحی کیاسری ۲۰۱۰). تحقیقات نشان داده است که مضراتی چون کاهش فعالیت‌های آنزیمی و میکروبی خاک، تخریب فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها، پایداری زیاد و تجزیه‌پذیری اندک در محیط‌زیست (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲، ایوانگلو و همکاران ۲۰۰۶ و لیو و همکاران ۲۰۰۸)، محققین را به استفاده از ترکیبات طبیعی و بدون اثرات جانبی منفی معطوف داشته است (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲ و دوناسیمنتو و همکاران ۲۰۰۶). استفاده از اسیدهای آلی با وزن مولکولی کم که به راحتی در محیط زیست تجزیه می‌شوند بهتر از کی‌لیت‌های سنتزی در بهبود تکنولوژی استخراج گیاهی فلزات سمی کارایی دارند. دوناسیمنتو و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه خود با مقایسه اثر کمپلکس‌کننده‌های مصنوعی و اسیدهای آلی در جذب و استخراج فلزات سنگین توسط خانواده شب‌بوئیان، دریافتند که اسیدهای آلی مانند اسیدسیتریک و اسید گالیک منجر به افزایش انحلال و آبشویی فلزات کادمیوم، مس، نیکل و روی از خاک شدند. در آزمایشی کمپلکس‌کننده‌های DTPA، EDTA، EGTA، NTA و اسیدسیتریک به منظور افزایش جذب فلزات در گونه‌های مختلف گیاهی موردبررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد EDTA و DTPA باعث افزایش جذب نیکل و کروم در گیاه خردل

یکی از آلاینده‌های فلزی در خاک است که کارکرد زیستی مشخصی ندارد و باعث ایجاد مسمومیت در گیاهان و دیگر موجودات زنده می‌شود. این فلز فعالیت ریز جانداران خاک را تحت تأثیر قرار داده و باعث از بین رفتن حاصلخیزی خاک، تغییر در شاخص‌های فیزیولوژیکی رشد گیاهان و در نهایت کاهش عملکرد می‌شود (عربی و همکاران ۲۰۱۱). از رایج‌ترین روش‌های تصفیه خاک‌های آلوده شستشوی خاک با مواد شیمیایی، تثبیت آلاینده‌های فلزی با افزودن ترکیبات غیر سمی به خاک، پوشش سطح خاک‌های آلوده با خاک خالص و مخلوط کردن خاک‌های آلوده سطحی با خاک‌های زیرین برای کاهش غلظت فلزات سنگین می‌باشند (گزار و همکاران ۲۰۱۴). اما هزینه‌های زیاد و مشکلات اجرایی این روش‌ها باعث شده است که پژوهشگران به دنبال راهکارهای ساده‌تر و با هزینه اقتصادی کمتر برای کنترل آلودگی آب‌وخاک باشند (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). در چند دهه گذشته، استفاده از گیاهان به منظور پاک‌سازی خاک‌های آلوده به‌عنوان یک تکنولوژی ارزان با نام زیست پالایی مورد توجه قرار گرفته است (لون و همکاران ۲۰۰۸). زیست پالایی فلزات سنگین می‌تواند به صورت طبیعی و یا به کمک مواد شیمیایی انجام شود. این فرایند بر روی گونه‌هایی از گیاهان قابل‌استفاده است که توانایی استخراج و انباشتن سطوح بالای فلزات را در زیست‌توده‌ی خود داشته باشند. چنین گیاهانی که بیش اندوز نامیده می‌شوند باید دارای ویژگی‌هایی از جمله سرعت رشد بالا، توانایی بالا در تولید زیست‌توده، تحمل بالا نسبت به فلزات و قابلیت تجمع فلزات باشند. بیشتر گیاهان بیش اندوز یک یا چند مورد از ویژگی‌های ذکر شده را ندارند ولی استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده‌ی فلزات در خاک‌ها می‌تواند توانایی و بهره‌وری این گیاهان را در گیاه پالایی افزایش دهد (صابر و احمد ۲۰۱۵). عوامل کمپلکس‌کننده معمولاً گروه‌های اسیدهای آلی و آمینواسیدهای پلی کربوکسیلیک سنتزی و طبیعی

یافت. نتیجه تجزیه برخی از ویژگی‌های خاک در جدول ۱ نشان داده شده است. در نمونه‌های خاک، بافت خاک به روش هیدرومتری (جی و همکاران ۱۹۸۶)، pH در عصاره‌ی اشباع خاک با pH متر مدل Metrohm 691 Switzerland (ال بوسعیدی ۲۰۰۵) و EC عصاره اشباع خاک با EC متر مدل Metrohm Ohm-644, Switzerland (براکتر ۲۰۱۲) اندازه‌گیری شدند. درصد کربنات کلسیم به روش خنثی‌سازی با اسیدکلریدریک یک نرمال و تیتراسیون اسید اضافی با محلول استاندارد سود (لوپرت و سارا ۱۹۹۶)، درصد کربن آلی به روش اکسیداسیون تر (والکی ۱۹۴۷) و غلظت نیتروژن با استفاده از هضم کجدال (بریمنر و مولوانی ۱۹۸۲) اندازه‌گیری شدند. غلظت سرب کل در خاک با استفاده از روش هضم نمونه خاک با تیزاب سلطانی اندازه‌گیری شد و سرب قابل دسترس با روش عصاره‌گیری با DTPA تعیین شد (چند و پراساد ۲۰۱۳).

هندی شدند ولی زیست‌توده گیاهی در کاربرد این کمپلکس‌کننده‌ها نسبت به اسیدهای آلی کاهش یافت (لیو و همکاران ۲۰۰۸).

با توجه به اهمیت آلودگی‌زدایی خاک و نقش متحرک‌کننده‌های آلی و مصنوعی در افزایش قابلیت دسترسی فلزات از خاک‌ها به منظور افزایش سرعت گیاه‌پالایی، این تحقیق باهدف بررسی کارایی متحرک‌کننده‌های اسیدهای آلی (اسید استیک، اسیدسیتریک و اسید تارتاریک) نسبت به کی‌لیت‌کننده‌ها (EDTA و DTPA) در افزایش گیاه‌پالایی مرزه در سطوح مختلف غلظتی فلز سرب در خاک انجام شد.

مواد و روش‌ها

خاک زراعی با بافت لومی شنی از عمق ۰-۳۰ سانتی-متری از منطقه‌ای در اطراف مشهد با عرض جغرافیایی $36^{\circ}18'36.2''N$ $59^{\circ}31'48.1''E$ جمع‌آوری و پس از هوا خشک کردن و عبور از الک ۲ میلی‌متری برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه انتقال

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک.

مقدار	واحد	متغیر اندازه‌گیری شده
شن لومی	-	بافت خاک
۷/۴۰	-	اسیدیته گل اشباع
۰/۷۸	dS m ⁻¹	هدایت الکتریکی
۱۴/۰۰	cmol _c kg ⁻¹	ظرفیت تبادل کاتیونی
۱۰/۰۰	%	کربنات کلسیم معادل
۰/۸۴	%	کربن آلی
۱۲/۰۰	mg kg ⁻¹	فسفر قابل استفاده
۱۷۵/۰۰	mg kg ⁻¹	پتاسیم قابل استفاده
۵۰/۰۰	mg kg ⁻¹	منیزیم قابل استفاده
۹/۵۰	mg kg ⁻¹	آهن قابل استفاده
۰/۹۰	mg kg ⁻¹	روی قابل استفاده
۰/۹۸	mg kg ⁻¹	سرب قابل دسترس
۱۲/۱۰	mg kg ⁻¹	سرب کل

تیمار دوم ۵ نوع متحرک‌کننده شامل کی‌لیت‌های EDTA، DTPA و اسیدهای آلی اسید استیک (AA)، اسیدسیتریک (CA) و اسید تارتاریک (TA) با غلظت ۱۰ میلی مول بر کیلوگرم به همراه شاهد (بدون استفاده از

این پژوهش در قالب طرح کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل با دو تیمار انجام شد. تیمار اول شامل ۵ سطح سرب با غلظت‌های صفر، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به صورت نیترات سرب و

$P_{phytoextraction}$ پتانسیل استخراج گیاهی (کیلوگرم سرب در هکتار) می باشد، CDW یعنی مجموع غلظت فلز سرب در اندام هوایی و ریشه (میلی گرم سرب در کیلوگرم ماده خشک گیاهی) و M مقدار زیست توده ی کل گیاه (تن در هکتار) (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). برای محاسبه ی M متوسط مجموع وزن خشک اندام هوایی و ریشه به ازای یک بوته در هر گلدان محاسبه گردید. سپس با توجه به فاصله ی بین بوته ها در هر گلدان (۱۰ سانتی متر) و بین ردیف ها در مزرعه (حدود ۵۰ سانتی متر)، تعداد بوته های گیاه در هر هکتار برابر با ۲۰۰ هزار بوته بدست آمد. از حاصلضرب تعداد بوته ها در عملکرد خشک هر بوته، مقدار زیست توده گیاه در یک هکتار قابل محاسبه است. فاکتور انتقال فلز سرب در گیاه (TF) از رابطه ی ۲ بدست آمد:

$$\text{رابطه [۲]} \quad \text{Translocation Factor} = \frac{C_{shoot}}{C_{root}}$$

که در این رابطه صورت کسر غلظت فلز سرب در اندام هوایی گیاه و مخرج کسر غلظت فلز سرب در ریشه گیاه را نشان می دهد.

به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده ها از نرم افزارهای MINITAB، MSTATC و SPSS استفاده شد، مقایسه ی میانگین با روش LSD انجام شد و برای رسم نمودارها از نرم افزار EXCEL استفاده شد.

نتایج و بحث

اثر متحرک کننده ها بر وزن خشک گیاه مرزه

تجزیه واریانس اثر کی لیت های مختلف بر ویژگی های رشد و نمو گیاه مرزه، غلظت سرب در اندام های مختلف گیاه مرزه و پارامترهای غلظتی سرب در رابطه با خاک و گیاه در جدول ۲ نشان داده شده است. داده ها نشان می دهد که اثرات ساده و همچنین اثرات متقابل بین نوع کی لیت و غلظت سرب در همه ی تیمارها معنی دار است.

متحرک کننده، (Control)، بودند. برای آلوده کردن خاک، نیترات سرب به روش اسپری کردن به خاک اضافه شد (والکر و همکاران ۲۰۰۴). به منظور ایجاد تعادل بین فلز سرب و ذرات خاک، خاک به مدت ۳۰ روز در شرایط استاندارد با رطوبت ظرفیت زراعی و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در گلخانه قرار گرفت (والکر و همکاران ۲۰۰۴). سپس مقدار تقریبی ۱۰ کیلوگرم از خاک مورد نظر وارد گلدان هایی به قطر ۳۰ و ارتفاع ۱۶ سانتی متر شد.

تعداد ۱۵ عدد بذر مرزه در هر گلدان در سه تکرار کاشته شد. پس از جوانه زنی، گیاهچه ها به تعداد ۵ عدد در هر گلدان تنک شدند. در طول دوره رشد، رطوبت گلدان ها به روش وزن کردن روزانه در حد ظرفیت زراعی حفظ شدند. همچنین مقادیر مناسبی از کودهای کم مصرف و پرمصرف در ابتدای فصل رشد به گلدان ها اضافه گردید. در انتهای دوره رشد و ۱۰ روز قبل از برداشت گیاه، کی لیت ها به صورت محلول به گلدان ها اضافه شدند تا فرایند جذب فلز توسط گیاه با کارایی بالایی انجام شود (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). ریشه و اندام هوایی گیاهان پس از برداشت از یکدیگر جدا و با آب مقطر شسته شدند. نمونه ها در آون و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۴۸ ساعت خشک و آسیاب شدند. نمونه های آسیاب شده با روش هضم تر (با استفاده از اسید نیتریک، اسید پرکلریک و اسیدسولفوریک به نسبت ۴۰:۴:۱) هضم شده و سپس صاف شدند، غلظت سرب در عصاره های گیاهی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. در پایان آزمایش از خاک گلدان ها نمونه برداری شده و غلظت سرب قابل دسترس پس از عصاره گیری با DTPA توسط دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer 3030, USA اندازه گیری شد. پتانسیل استخراج گیاهی در نمونه ها از رابطه ی ۱ بدست آمد:

$$\text{رابطه [۱]} \quad P_{phytoextraction} = \frac{CDW \times M}{1000}$$

جدول ۲- تجزیه واریانس اثر متحرک کننده‌های مختلف بر وزن خشک اندام هوایی و ریشه گیاه، غلظت سرب در اندام هوایی و ریشه‌ی گیاه، سرب کل و قابل دسترس در خاک، فاکتور انتقال و استخراج گیاهی سرب از خاک توسط گیاه مرزه.

منابع تغییر	درجه آزادی	وزن خشک اندام هوایی	غلظت سرب در اندام‌های هوایی	غلظت سرب در ریشه	نسبت غلظت سرب در اندام هوایی به ریشه	غلظت سرب قابل دسترس در خاک	غلظت سرب کل در خاک
متحرک کننده	۵	۰/۰۷۲**	۳۰۰۳/۱۴۰**	۳۶۰/۴۴۱**	۱۷/۱۲۶**	۳/۹۱۶**	۴/۷۶۳**
سرب	۴	۰/۰۷۰**	۸۶۱/۴۰۹**	۱۴۰/۹۶۴**	۸/۳۵۳**	۳۷/۴۲۸**	۰/۷۵۷**
کی‌لیت*سرب	۲۰	۰/۰۵۰**	۷۱۴/۷۵۷**	۳۵۳/۰۷۵**	۸/۰۸۳**	۳/۹۷۴**	۰/۱۴۶**
خطا	۶۰	۰/۰۰۱	۰/۱۸۵	۰/۱۶۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۱
ضریب تغییرات (درصد)		۱۰/۲۲۰	۱/۱۶۰	۱/۷۱۰	۱/۲۲۰	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۱

** معنی داری در سطح ۱ درصد

ادامه ی جدول ۲

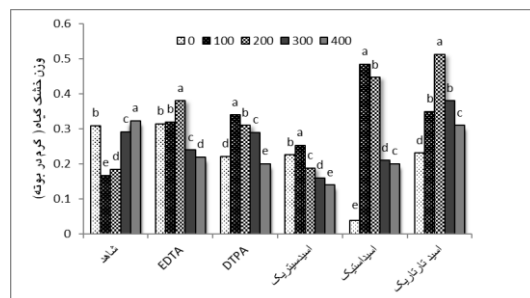
منابع تغییر	فاکتور انتقال	وزن خشک کل گیاه	غلظت سرب استخراج شده از خاک	میانگین درصد سرب استخراج شده
کی‌لیت	۱۷/۰۶۱**	۴۸۷۰۲۰۸۵۷۴/۱۱۸**	۵۰۳۱۸۸۶۵/۶۷۱**	۷۳۹/۵۳۵**
سرب	۸/۳۴۶**	۱۱۵۸۹۵۲۴۲۵/۳۷۸**	۱۸۱۰۷۶۱۵/۶۶۱**	۱۱۵/۳۳۴**
کی‌لیت*سرب	۸/۰۹۵**	۴۳۷۹۵۹۶۹۳/۲۸۴**	۱۷۴۶۷۷۴۶/۵۵۴**	۶۰/۲۰۲**
خطا	۰/۰۰۱	۱۰۴۲۰۷۷۸۷/۲۷۸	۳۰۲۷۶۳/۲۶۷	۰/۰۰۰۰۱
ضریب تغییرات (درصد)	۱/۴۱۰	۱۲/۳۴۰	۱۰/۹۰۰	۰/۰۰۰۰۱

** معنی داری در سطح ۱ درصد

نتایج مقایسه میانگین اثر متحرک کننده‌های

مختلف بر وزن خشک اندام‌های هوایی گیاه مرزه در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشترین وزن خشک اندام‌های هوایی در کاربرد اسیدهای آلی استیک اسید و تارتاریک اسید نسبت به شاهد بود. در مقایسه‌ی بین سطوح غلظتی سرب در خاک، بالاترین وزن خشک اندام‌های هوایی در تیمارهای ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم مشاهده شد و با افزایش غلظت سرب در خاک،

وزن خشک اندام‌های هوایی در همه‌ی تیمارها کاهش یافت. اسیدهای آلی به دلیل کاهش pH خاک و افزایش حلالیت سایر عناصر غذایی (بلی لوک و همکاران ۱۹۹۷) منجر به افزایش بیشتر در وزن خشک اندام‌های هوایی گیاه مرزه شدند. در کاربرد کی‌لیت‌کننده‌ها EDTA در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب و DTPA در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم سرب بالاترین وزن خشک اندام‌های هوایی گیاه را نشان دادند.



شکل ۱-مقایسه میانگین اثر متحرک کننده‌های مختلف بر وزن خشک گیاه مرزه در سطوح مختلف غلظت سرب در خاک.

(مقایسه میانگین برای هر کی‌لیت به صورت جداگانه انجام شده است و حروف غیرمشترک نشان‌دهنده‌ی اختلاف معنی‌دار در

سطح آماری ۵ درصد است)

سنگین منجر به بهبود وضعیت فیزیکی و شیمیایی خاکها، مخصوص خاکهای دارای کربنات کلسیم بالا می‌شوند (تری و بن ۲۰۰۰).

اثر متحرک‌کننده‌های مختلف بر حلالیت سرب در خاکهای آلوده

تجزیه واریانس اثر متحرک‌کننده‌های مختلف بر پارامترهای استخراج گیاهی سرب در جدول ۲ نشان داده شده است. همانگونه که در این جدول مشاهده می‌شود تاثیر نوع کی‌لیت و سطوح غلظتی سرب بر روی صفات مورد بررسی در آزمایش در سطح آماری ۵ درصد معنی دار بود.

کاربرد متحرک‌کننده‌های مختلف در خاک، افزایش معنی‌داری را در غلظت سرب قابل دسترس در خاکها نسبت به شاهد (عدم اعمال کی‌لیت) نشان داد (شکل ۲). در تیمار عدم حضور کی‌لیت، غلظت سرب قابل دسترس ناچیز بود. مطالعات نشان داده است که کاربرد کی‌لیت‌ها به طوری منجر به افزایش قابلیت دسترسی فلزات در خاکها می‌شود که ممکن است فلزات با شدت از خاک آبشویی شوند و از دسترس ریشه خارج گردند. در صورت عدم حضور متحرک‌کننده‌ها، بخش اعظم سرب ممکن است به صورت اشکال غیر محلول در خاک تبدیل شود و در نتیجه دسترسی گیاه به آن کاهش پیدا خواهد کرد (چن و همکاران ۲۰۰۴ و مادرید و همکاران ۲۰۰۳). بیشترین غلظت سرب قابل دسترس در خاکها در حضور کی‌لیت‌های آلی اسید استیک و اسید سیتریک مشاهده شد، به طوریکه نسبت به شاهد میزان سرب قابل دسترس در خاک حدود ۵ برابر افزایش یافت. با افزایش غلظت سرب در خاک در حضور یک متحرک‌کننده‌ی ثابت نیز میزان سرب قابل دسترس در خاک افزایش یافت که بیشترین مقدار آن در تیمار 400 mg kg^{-1} سرب در حضور همه متحرک‌کننده‌ها مشاهده شد. بعد از اسید استیک و اسید سیتریک، تارتاریک اسید بیشترین غلظت سرب قابل دسترس در خاک را با حدود چهار برابر افزایش نسبت

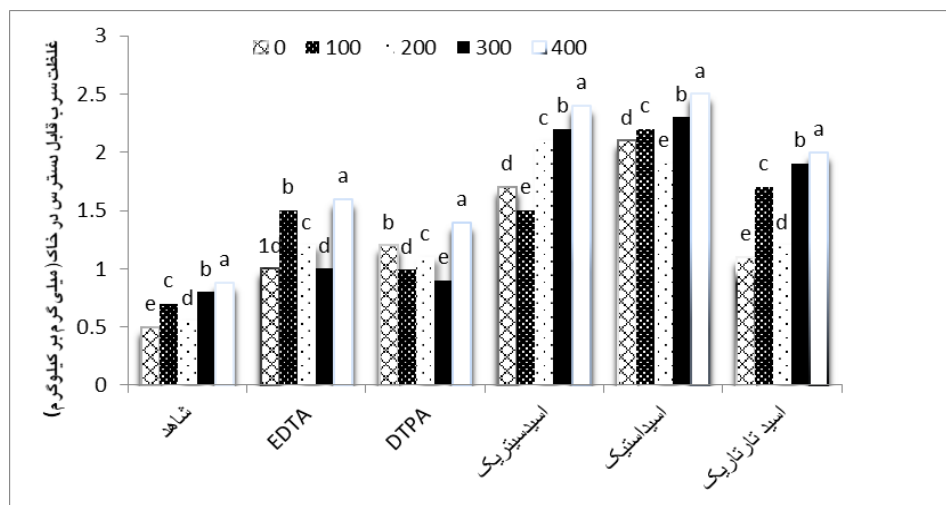
در نمونه‌ی شاهد مشاهده می‌شود که در غلظت‌های بالای سرب در خاک نیز وزن خشک اندام هوایی کم نشده است. دلیل این امر می‌تواند تجمع کمتر فلز سرب در گیاه به دلیل عدم حضور متحرک‌کننده‌ها باشد. نتایج جدول ۳ همچنین نشان می‌دهند که تغییرات غلظت سرب در اندام‌های هوایی نمونه‌ی شاهد با افزایش غلظت سرب در خاک بین ۲۱/۵ تا ۲۲/۱ میلی گرم در کیلوگرم می‌باشد. این تغییرات نسبت به تیمارهایی که در معرض متحرک‌کننده قرار داشتند بسیار کم است، مثلا در سطح غلظتی ۴۰۰ میلی گرم سرب در کیلوگرم خاک، تجمع سرب در اندام هوایی در نمونه‌ی شاهد تقریبا نصف دیگر نمونه‌های تیمار شده با متحرک‌کننده‌ها است. افزایش وزن خشک گیاه در کاربرد اسیدهای آلی می‌تواند به دلیل سمیت کم این ترکیبات در مقایسه با کی‌لیت‌کننده‌ها نیز باشد. استفاده از اسیدهای آلی به دلیل قابلیت تجزیه زیستی و تجزیه سریع به CO_2 و H_2O در مطالعات مختلف، نتیجه‌بخش بوده است (داج و فرانسیس ۱۹۹۴). به‌علاوه طبق تحقیقات پیشین مشخص شده است که ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم مثل اسیدهای آلی، قابلیت سمیت زدایی فلزات سنگین درون‌سلولی را از طریق تشکیل پیوند دارند (لون و همکاران ۲۰۰۸).

بسیاری از اسیدهای آلی در زمان استرس گیاه به مقادیر زیاد از ریشه گیاه ترشح می‌شوند و منجر به کاهش pH در محدوده ریشه شده و جذب عناصر را برای تقویت گیاه افزایش می‌دهند (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲؛ دینکلر و همکاران ۱۹۸۹). برخی پژوهش‌ها نشان داده است که اسیدهای آلی سبک مثل اسیدسیتریک و تارتاریک، pH خاک را حدود ۰/۵ تا ۱/۵ واحد کاهش می‌دهند (ایوانگلو و همکاران ۲۰۰۶). کاهش pH منجر به انحلال بیشتر عناصر کم‌مصرف موجود در خاک شده و به رشد و نمو گیاه کمک می‌کند. در کاربرد اسیدهای آلی برای گیاه‌پالایی فلزات سنگین همین بس که علاوه برافزایش حلالیت فلز

و همکاران ۲۰۱۲). برخی از پژوهش‌ها همچنین نشان داده اند که کیلیت‌های مصنوعی نسبت به کلاتهای آلی نقش موثرتری در حلالت فلزات سمی در خاک‌ها دارند (فتاحی کیاسری و همکاران ۲۰۱۰، عربی و همکاران ۲۰۱۱، بابائیان و همکاران ۲۰۱۲)، اما به دلیل قیمت ارزان‌تر و همچنین خطرات زیست محیطی کمتر کیلیت‌های آلی در پالایش گیاهی، استفاده از غلظت‌های بیشتر آن‌ها در بعضی از مطالعات پیشنهاد شده است (عربی و همکاران ۲۰۱۱، بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). به عنوان مثال در آزمایشی گزار و همکارانش (۲۰۱۴) اعلام کردند که با افزایش غلظت اسید استیک، میزان سرب محلول در خاک افزایش معنی‌داری نشان داد.

به طور کلی مطالعات زیادی تاثیر کاهش pH در فراهمی فلزات در خاک را تایید می‌کنند. پژوهش‌ها نشان داده است که تنها ۰/۱ درصد از مقدار کل سرب در خاک‌های آلوده در بخش محلول خاک و در دسترس گیاهان بیش اندوز قرار می‌گیرد. بنابراین با افزودن کیلیت‌ها به خاک، مقدار سرب قابل دسترس را می‌توان به بیش از ۱۰۰ برابر افزایش داد (کورتاکسی و همکاران ۲۰۰۵).

به شاهد نشان داد. توالی کیلیت‌ها در افزایش غلظت سرب قابل دسترس در خاک به طور میانگین در همه سطوح غلظتی به صورت $\text{Acetic acid} > \text{Citric acid} > \text{Tartaric acid} > \text{EDTA} > \text{DTPA} > \text{Control}$ به دست آمد. دلیل این توالی می‌تواند کاهش pH خاک به دلیل حضور اسیدهای آلی باشد که منجر به افزایش حلالت سرب در خاک شده‌اند. تفاوت بین اسیدهای آلی در افزایش قابلیت دسترسی فلز در خاک می‌تواند به دلیل تفاوت‌های ساختاری ترکیبات مثل تعداد مولکول‌های آزاد، سایز و اندازه‌ی حلقه‌ها، جایگزینی بر روی حلقه‌ها و همچنین طبیعت فلزات و اتم‌های دهنده‌ی الکترون نیز باشد زیرا این فاکتورها از عواملی هستند که در پایداری ترمودینامیکی ترکیبات با فلزات هم تاثیر دارند (چائو و همکاران ۱۹۹۸). در بین کیلیت‌ها، میزان سرب قابل دسترس خاک در کاربرد EDTA بیشتر از DTPA بود و دلیل آن می‌تواند به پایداری بالاتر کمپلکس‌های EDTA-Pb نسبت به DTPA-Pb باشد (وو و همکاران، ۲۰۰۴). گزارشات نشان داده است که کیلیت‌های مصنوعی مثل EDTA هم کمپلکس‌های پایداری را با فلز سرب تشکیل می‌دهند ($\text{Log}K=18/3$) و مقاومت بالاتری به تجزیه زیستی نسبت به اسیدهای آلی در خاک دارند (بابائیان



شکل ۲- مقایسه میانگین غلظت سرب قابل استفاده در کاربرد متحرک کننده‌های مختلف در خاک.

(مقایسه میانگین‌ها برای هر کیلیت به صورت جداگانه انجام شده است و حروف غیرمشترک نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار

در سطح آماری ۵ درصد است)

غلظت سرب در اندام هوایی و ریشه گیاه مرزه

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود با افزایش غلظت سرب در خاک، میزان سرب در اندام هوایی گیاه نسبت به شاهد افزایش یافت. در بین متحرک کننده ها، اسیداستیک و اسیدسیتریک به ترتیب در سطح آلودگی 100 mg kg^{-1} و 200 mg kg^{-1} باعث تجمع بیشترین غلظت سرب در بخش هوایی گیاه شدند. در مقایسه ی بین کی لیتها، EDTA تقریباً ۱/۵ درصد بیشتر از کی لیت DTPA منجر به تجمع سرب در اندام هوایی گیاه شد. ترتیب کی لیتها در افزایش میانگین غلظت سرب در اندام هوایی گیاه به صورت $\text{Acetic acid} > \text{Citric acid} > \text{Tartaric acid} > \text{DTPA} > \text{EDTA} > \text{Control}$ به دست آمد. تحقیقات نشان می دهد یکی از مکانیسم های اثرگذار در افزایش جذب فلزات از خاک کاهش pH خاک است که منجر به افزایش حلالیت فلزات و جذب بیشتر آنها توسط گیاه می شود (نادر و همکاران ۲۰۱۱). وجود پیوندهای آلی-فلزی در ترکیب کی لیت و فلزات سبب می شود فلزات کمتر در معرض کلونیدها و هیدروکسیدها و اکسیدها قرار گرفته، لذا مانع از رسوب و تثبیت آنها در خاک می شوند. از طرفی کی لیتها توسط ریشه گیاهان قابل جذب بوده و می توانند فلزات را از فاز جامد و غیر محلول به فازهای تبدلی انتقال داده و در نهایت میزان جذب فلزات توسط گیاهان را افزایش دهند (کباتا ۲۰۰۴). پژوهشگران در تحقیقات مشابه نتایج مختلفی را گزارش کرده اند، به طوری که کارزوسکا و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیقات خود اعلام کردند که EDTA نسبت به اسیدسیتریک در استخراج مس و سرب نقش مؤثرتری دارد، اما در تحقیقات محمد و همکاران (محمد و همکاران ۲۰۰۹) اسیدسیتریک در استخراج مس، کادمیوم، سرب و کروم مؤثرتر از EDTA بود، در همین راستا نتایج بررسی هانگ و همکاران (هیوانگ و همکاران ۱۹۹۷) نشان می-

دهد که در غلظت های بالای اسیدسیتریک میزان جذب اورانیوم در گیاهان خانواده براسیکاسه ۱۰۰۰ برابر افزایش یافت. تناقض بین داده های به دست آمده توسط پژوهشگران می تواند به نوع گونه گیاهی استفاده شده در استخراج نیز وابسته باشد. در سطح آلودگی ۱۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم EDTA باعث افزایش بیشتر غلظت سرب در ریشه ی گیاه به میزان ۳۴ میلی گرم بر کیلوگرم و ۱/۸ برابر شاهد شد و در سطح آلودگی ۱۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم اسید استیک با میزان سرب ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم در ریشه، منجر به افزایش ۲/۴ برابری سرب نسبت به شاهد شد. به طور کلی نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت سرب در خاک، کی لیت های EDTA و DTPA منجر به تجمع بیشتر سرب در ریشه شدند در صورتیکه در کاربرد اسیدهای آلی تجمع سرب در ریشه ها کمتر بود و این امر نشان می دهد که انتقال سرب از ریشه به اندام هوایی در کاربرد اسیدهای آلی بیشتر اتفاق افتاده است. تحقیقات دیگر در این زمینه نیز نشان می دهند که افزایش اسید به خاک سبب افزایش انتقال عناصر از ریشه به اندام هوایی شده است (تارگوت و همکاران ۲۰۰۴). در واقع مهم ترین عامل در انتخاب متحرک کننده ی مناسب برای افزایش حلالیت عناصر توجه به انتقال عنصر از ریشه به اندام هوایی گیاه است. زیرا جمع آوری و معدوم کردن بخش هوایی گیاهان آسان تر و کم هزینه تر خواهد بود. فتاحی کیاسری و همکاران (فتاحی کیاسری و همکاران ۲۰۱۰) در آزمایشی که بر روی سه گیاه آفتابگردان، ذرت و پنبه انجام دادند، بیان کردند که سرب موجود در اندام هوایی آفتابگردان و ذرت تحت تأثیر اسیدسولفوریک، بیشتر از سرب اندام هوایی پنبه بود. آنها علت افزایش میزان سرب اندام هوایی در حضور اسیدها را، افزایش انتقال سرب از ریشه به اندام هوایی بیان کردند.

جدول ۳- غلظت سرب در اندام‌هوایی، ریشه و نسبت غلظت سرب در اندام‌هوایی به ریشه در گیاه مرزه تحت تاثیر

متحرک کننده‌ها در غلظت‌های مختلف سرب در خاک					کی‌لیت
غلظت سرب (mg kg^{-1})					
400	300	200	100	0	
اندام‌های هوایی					
۲۲/۱۶۷ ^f	۲۰/۳۳۳ ^f	۲۲/۱۶۷ ^f	۲۱/۵۰۰ ^e	۱۷/۹۳۳ ^f	شاهد
۴۳/۳۳۳ ^b	۲۲/۳۳۳ ^e	۲۴/۶۶۷ ^e	۲۷/۳۶۷ ^d	۲۷/۸۳۳ ^c	EDTA
۳۳/۸۳۳ ^e	۳۸/۷۳۳ ^b	۳۰/۳۳۳ ^d	۱۸/۳۳۳ ^f	۲۰/۳۳۳ ^e	DTPA
۵۹/۷۷۸ ^a	۶۰/۰۰۰ ^a	۹۱/۶۶۷ ^a	۴۰/۸۶۷ ^b	۲۳/۴۵۶ ^d	اسید سیتریک
۴۱/۵۰۰ ^c	۳۴/۳۳۳ ^d	۶۲/۸۶۷ ^b	۹۴/۷۰۴ ^a	۳۳/۶۶۷ ^a	اسید استیک
۳۶/۱۶۷ ^d	۳۵/۷۷۳ ^c	۴۰/۲۲۲ ^c	۳۳/۷۸۹ ^c	۳۱/۱۳۳ ^b	اسید تارتاریک
ریشه					
۸/۴۶۷ ^d	۱۸/۳۳۳ ^d	۲۰/۵۰۰ ^f	۱۹/۱۶۷ ^d	۱۹/۸۳۳ ^e	شاهد
۳۳/۸۳۳ ^c	۳۴/۳۵۶ ^a	۳۰/۳۳۳ ^c	۱۱/۸۳۳ ^f	۲۲/۸۶۷ ^c	EDTA
۳۴/۶۶۷ ^b	۲۵/۵۰۰ ^b	۲۵/۵۰۰ ^d	۲۸/۳۵۶ ^b	۳۵/۳۳۳ ^a	DTPA
۷/۰۰۰ ^f	۲۳/۴۵۶ ^c	۲۱/۵۳۳ ^e	۲۰/۷۳۳ ^c	۲۰/۲۲۲ ^d	اسید سیتریک
۴۰/۷۲۲ ^{2a}	۱۱/۹۳۳ ^e	۳۲/۸۰۰ ^b	۱۷/۳۳۳ ^e	۲۸/۳۳۳ ^b	اسید استیک
۸/۰۷۸ ^e	۸/۲۳۳ ^f	۳۷/۰۰۰ ^a	۴۶/۳۵۶ ^a	۱۳/۷۳۳ ^f	اسید تارتاریک
اندام‌های هوایی/ریشه					
۲/۱۲۹ ^c	۱/۱۷۳ ^e	۱/۰۸۳ ^d	۱/۰۶۱ ^d	۱/۱۱۳ ^e	شاهد
۱/۲۸۱ ^d	۰/۶۵۶ ^f	۰/۸۱۳ ^e	۲/۳۱۳ ^b	۱/۲۱۸ ^b	EDTA
۰/۹۷۶ ^f	۱/۶۴۱ ^d	۱/۲۱۳ ^c	۰/۶۵۳ ^f	۰/۵۷۵ ^f	DTPA
۸/۶۷۲ ^a	۲/۶۴۲ ^c	۴/۴۰۱ ^a	۱/۹۷۱ ^c	۱/۱۶۰ ^d	اسید سیتریک
۱/۰۳۴ ^e	۲/۷۹۷ ^b	۱/۹۱۸ ^b	۵/۴۵۵ ^a	۱/۱۸۹ ^c	اسید استیک
۴/۵۳۴ ^b	۴/۴۳۳ ^a	۱/۰۹۹ ^d	۰/۷۲۴ ^e	۲/۲۸۷ ^a	اسید تارتاریک

پتانسیل استخراج گیاهی

غلظت‌های بیش از ۲۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم سرب در خاک پتانسیل استخراج گیاهی افزایش یافت و در غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم به بیشترین مقدار رسید که حدود ۱/۵ برابر نسبت به غلظت صفر EDTA، افزایش در پتانسیل استخراج گیاهی مشاهده شد. مطالعات نشان داده اند که EDTA یک کی‌لیت مناسب برای افزایش استخراج گیاهی است (شهید و همکاران ۲۰۱۱). پیوند فلز سرب روی مکان‌های تبادل کاتیونی خاک با محلول خاک در تعادل است و همچنین به دلیل واکنش فلز سرب با ترکیب‌های مثل مواد آلی، کانی‌های سیلیکاتی و همچنین رسوب بر روی کربنات‌ها و سولفات‌ها، غلظت آن در فاز محلول خاک کم می‌شود. کمپلکس شدن سرب با EDTA در محلول خاک غلظت سرب را در محلول خاک کاهش می‌دهد و سرب بیشتری را به

پتانسیل استخراج گیاهی یک شاخص مهم در فلز اندوز بودن گیاه محسوب می‌شود (بابائیان و همکاران ۲۰۱۲). افزایش در پتانسیل استخراج گیاهی به معنی افزایش غلظت فلز در گیاه نسبت به خاک است و نشان دهنده‌ی توانایی گیاه در استخراج آلاینده از خاک می‌باشد. طبق نتایج به‌دست‌آمده در این پژوهش در نمونه شاهد، با افزایش غلظت سرب در خاک پتانسیل استخراج گیاهی کاهش یافت، این کاهش می‌تواند به دلیل عدم قابلیت دسترسی بالای سرب در خاک برای جذب گیاهی باشد، رسوب فلز در خاک به دلیل شرایط نامناسب pH و یا حضور کربنات‌ها در خاک می‌تواند از عوامل این عدم تحرک فلز و کاهش جذب گیاهی باشند (شکل ۳-الف). در کاربرد متحرک کننده‌ی EDTA در

دلیل حلالیت بالای فلزات و ایجاد سمیت برای گیاه، بیومس تولیدی گیاه کاهش یافته و پتانسیل استخراج نیز کم می‌شود. اسیدسیتریک نیز در غلظت 400 mg kg^{-1} سرب در خاک پتانسیل استخراج بالایی (۵۵۲۰) را نشان داد ولی نسبت به اسید استیک و اسید تارتاریک به دلیل کاهش بیومس گیاهی به طور معنی‌داری کمتر بود. همچنین در حضور اسیدهای آلی، حلالیت بسیاری از عناصر ضروری گیاه هم افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به افزایش رشد و نمو گیاه کمک کرده و پتانسیل استخراج گیاهی را افزایش دهد. هر عاملی که بتواند منجر به افزایش وزن خشک اندام هوایی گیاه شود پتانسیل استخراج گیاهی را افزایش خواهد داد. واکر و همکاران (والکر و همکاران ۲۰۰۴) نیز نتایج مشابهی را در کاربرد EDTA و کمپوست به دست آوردند. ناسکیمنتو و همکاران (دوناستیمنتو و همکاران ۲۰۰۶) گزارش نمودند که کاربرد اسیدهای آلی به جای EDTA باعث افزایش رشد و بیومس گیاهی شده و مقدار جذب فلزات را افزایش می‌دهد. یکی از دلایل کارایی بیشتر اسیدهای آلی نسبت به کی‌لیت‌ها در افزایش پتانسیل استخراج گیاهی می‌تواند افزایش شدت انتقال سرب از ریشه به اندام‌های هوایی گیاه در حضور اسیدهای آلی باشد. تری و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کردند که اسید سیتریک می‌تواند انتقال فلز نیکل به اندام‌های هوایی را با ایجاد پیوند با فلز کنترل کند. در این مطالعه نیز مشخص شد که گیاهان در معرض اسید سیتریک بیشترین غلظت سرب در اندام‌های هوایی را داشتند. کرامر و همکاران (۲۰۰۰) نیز نشان دادند که فلز نیکل در حضور متحرک کننده‌ی سیتریک اسید به مقادیر بالایی در واکوئل‌های گیاه به فرم کمپلکس آلی-نیکل تجمع یافت. اسیدهای آلی همچنین نسبت به کی‌لیت‌ها سمیت کمتری برای گیاهان دارند و می‌توانند حتی با کاهش pH در خاک‌های آهکی، جذب دیگر عناصر غذایی گیاه را افزایش دهند و منجر به افزایش بیومس گیاه شوند. نتایج نشان داد که گیاهان تیمار شده با اسیدهای

مکان‌های تبدالی رها می‌کند. پارامترهای فیزیکی زیادی مثل بافت خاک و وضعیت pH خاک و غلظت سرب در خاک روی این فرایند اثر دارند. نتایج این تحقیق نیز نشان دادند که با افزایش غلظت سرب در خاک، غلظت سرب در اندام هوایی گیاه هم افزایش یافت. تحقیقات همچنین نشان داده است که EDTA در پیوند با فلز سرب حرکت فلز را به سمت ریشه افزایش می‌دهد و کارایی جذب را بالا می‌برد. وو و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که کاربرد EDTA غلظت سرب را در محلول خاک چندین برابر افزایش داد. نتایج نشان دادند که در کاربرد DTPA در ابتدا و با افزایش غلظت به 100 میلی گرم بر کیلوگرم سرب در خاک پتانسیل استخراج گیاهی افزایش و سپس کاهش یافت (شکل ۳-پ). لیسج و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که EDTA کارایی بالاتری در استخراج سرب از خاک توسط گیاه نسبت به DTPA دارد. در بین اسیدهای آلی اسید سیتریک از غلظت‌های پایین تا بالای سرب در خاک، روند افزایشی متعادلی را در افزایش پتانسیل استخراج گیاهی نشان داد و در غلظت 400 mg kg^{-1} نسبت به غلظت صفر، $2/5$ برابر افزایش در پتانسیل استخراج گیاهی مشاهده شد (شکل ۳-ت). پتانسیل استخراج گیاهی با افزایش غلظت سرب در خاک در تیمارهای استیک اسید و تارتاریک اسید روند خاصی را نشان نداد (شکل ۳ث و ج). در کاربرد تارتاریک اسید پتانسیل استخراج گیاهی تا غلظت‌های 300 mg kg^{-1} سرب در خاک افزایش و سپس کاهش یافت و در کاربرد اسید استیک پتانسیل استخراج گیاهی تا غلظت 100 mg kg^{-1} سرب در خاک افزایش و سپس کاهش یافت. به‌طور کلی بیشترین پتانسیل استخراج گیاهی در حضور استیک اسید و در غلظت 100 kg^{-1} ($12987 \text{ mg Pb ha}^{-1}$) و بعد از آن در کاربرد تارتاریک اسید در غلظت 200 mg kg^{-1} سرب در خاک ($9732 \text{ mg Pb ha}^{-1}$) به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که اسیدهای آلی می‌توانند نقش بسزایی در افزایش استخراج گیاهی داشته باشند ولی در غلظت‌های بالا به

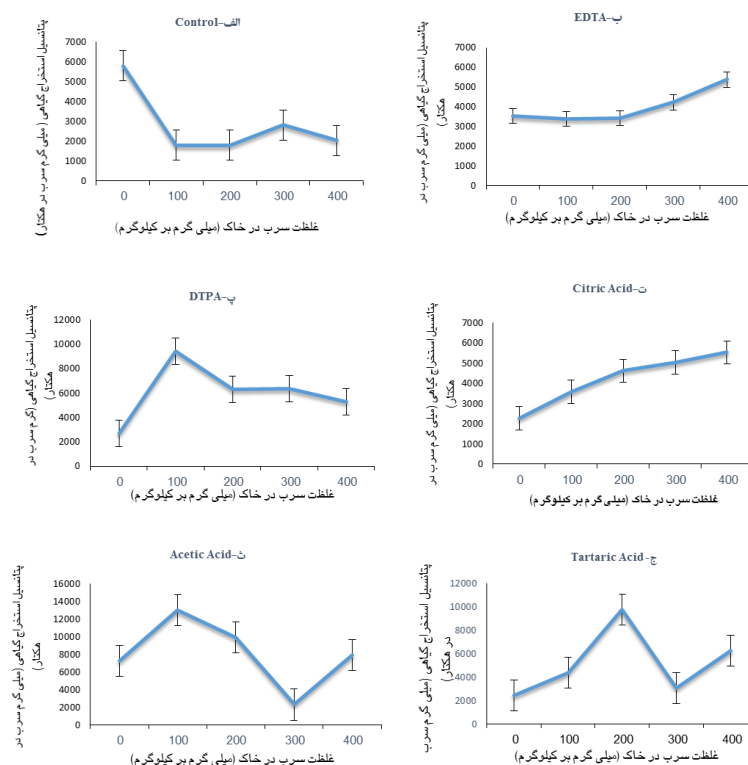
می‌تواند منجر به کاهش عملکرد و در نهایت کاهش فرآیند استخراج گیاهی گردد.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش نشان داد که استفاده از کیلیت‌های سنتزی و اسیدهای آلی باعث افزایش فراهمی عنصر سرب در خاک و همچنین افزایش جذب آن در ریشه و انتقال فلز سرب به اندام هوایی گیاه شد. وزن خشک اندام هوایی گیاه مرزه در حضور اسیدهای آلی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. اسیدهای آلی، به‌ویژه اسید استیک و اسیدسیتریک قابلیت بیشتری در افزایش فراهمی سرب محلول خاک و در نهایت مقدار جذب‌شده‌ی آن توسط گیاه داشتند. با توجه به اینکه مصرف کیلیت‌های سنتزی مانند EDTA در خاک به دلیل پایداری بالا، در درازمدت باعث افزایش خطر آبشویی و انتقال فلزات سمی به آب‌های زیرزمینی می‌شود، استفاده از اسیدهای آلی مانند اسیداستیک و اسیدسیتریک در افزایش راندمان گیاه‌پالایی موفقیت‌آمیز خواهد بود.

آلی نسبت به کیلیت‌ها نشانه‌های کمتری از سمیت فلزات را در زمان برداشت نشان دادند. بنابراین این گیاهان می‌توانند عصاره گیری فلزات را از خاک در زمان طولانی‌تری انجام دهند (شکل ۱).

نتایج مقایسه میانگین اثر متقابل بین انواع متحرک کننده‌ها و غلظت‌های مختلف آلاینده در خاک با شاخص‌های رشد و غلظت فلز سرب در خاک و گیاه در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که هم نوع متحرک‌کننده و هم تفاوت سطوح غلظتی فلز سرب در خاک روی پارامترهای رشد گیاه و غلظت سرب در گیاه تاثیر داشت. در بین متحرک کننده‌ها اسید استیک بیشترین تاثیر را در افزایش غلظت سرب در اندام هوایی گیاه و افزایش پتانسیل استخراج گیاهی نشان داد. همچنین به نظر می‌رسد که افزایش غلظت سرب در خاک در افزایش پتانسیل استخراج گیاهی موثر بود ولی باید توجه داشت که در غلظت‌های بالای آلاینده، شاخص‌های رشد گیاه کاهش می‌یابد که



شکل ۳- مقایسه میانگین اثر متحرک کننده‌های مختلف بر پتانسیل استخراج گیاهی سرب از خاک توسط گیاه مرزه.

جدول ۴- مقایسه میانگین اثرات متقابل کی لیت های آلی بر شاخص های تجمع فلز سرب در گیاه مرزه.

کی لیت	غلظت سرب در خاک (mg kg ⁻¹)	غلظت سرب در اندام های هوایی (mg kg ⁻¹)	غلظت سرب در ریشه (mg kg ⁻¹)	نسبت غلظت سرب در اندام هوایی به ریشه	سرب قابل دسترس در خاک (mg g ⁻¹)	فاکتور انتقال (TF)	وزن خشک کل گیاه (g ha ⁻¹)	پتانسیل استخراج سرب از خاک (mg ha ⁻¹)
شاهد	۰/۰۰۰	۲۲/۱۶۷ ^{PQ}	۱۹/۸۲۳ ⁿ	۱/۱۱۳ ^{OP}	۰/۰۰۰ ^u	۱/۱۱۳ ^{OP}	۱۳۸۰۴۴/۳۳۳ ^b	۵۷۹۰/۰۰ ^{def}
	۱۰۰/۰۰۰	۲۰/۳۳۳ ^f	۱۹/۱۶۷ ^O	۱/۰۶۱ ^{QF}	۰/۷۰۰ ^s	۱/۰۶۱ ^{QF}	۳۸۰۴۴/۳۳۳ ^o	۱۸۰/۱۶۰۰ ^o
	۲۰۰/۰۰۰	۲۲/۱۶۷ ^{PQ}	۲۰/۰۰۰ ^m	۱/۰۸۲ ^{PQF}	۰/۵۵۰ ^t	۱/۰۸۲ ^{PQF}	۴۲۰۶۶/۶۶۷ ^{mno}	۱۷۹۴/۱۳۳ ^o
	۳۰۰/۰۰۰	۲۱/۰۰۰ ^q	۱۸/۳۳۳ ^P	۱/۱۷۳ ^{mn}	۰/۸۰۰ ^f	۱/۱۷۳ ^{mn}	۷۰۶۶۶/۶۶۷ ^{hij}	۲۸۱۷/۳۳۳ ^{lmn}
	۴۰۰/۰۰۰	۱۷/۹۳۳ ^s	۸/۴۶۷ ^t	۲/۱۲۹ ^h	۰/۸۸۰ ^q	۲/۱۲۹ ^h	۷۷۰۰۰/۰۰۰ ^h	۲۰۳۲/۸۰۰ ^{no}
EDTA	۰/۰۰۰	۲۷/۸۳۳ ^{mm}	۲۲/۸۶۷ ^k	۱/۲۱۸ ^m	۱/۰۰۰ ^b	۱/۲۱۸ ^m	۶۹۷۳۳/۳۳۳ ^{hijk}	۳۵۳۴/۹۴۷ ^{kl}
	۱۰۰/۰۰۰	۲۷/۳۶۷ ^{mm}	۱۱/۸۳۳ ^s	۲/۳۱۳ ^g	۱/۵۰۰ ^j	۲/۳۱۳ ^g	۹۴۴۰۰/۰۰۰ ^g	۳۳۸۳/۸۰۰ ^{kl}
	۲۰۰/۰۰۰	۲۴/۶۶۷ ⁿ	۳۰/۳۳۳ ^h	۰/۸۱۳ ^t	۱/۲۰۰ ^l	۰/۸۱۳ ^t	۶۲۳۳۳/۳۳۳ ^{hijk}	۴۴۲۸/۳۳۳ ^{kl}
	۳۰۰/۰۰۰	۲۲/۳۳۳ ^p	۳۴/۳۵۶ ^{ef}	۰/۶۵۶ ^v	۱/۰۰۰ ^b	۰/۶۵۶ ^v	۷۴۸۶۶/۶۶۷ ^{hi}	۴۲۲۲/۹۰۰ ^{vijk}
	۴۰۰/۰۰۰	۴۲/۳۳۳ ^e	۳۳/۸۳۳ ^f	۱/۲۸۱ ^l	۱/۲۸۱ ^l	۱/۶۰۰ ⁱ	۶۹۶۶۶/۶۶۷ ^{hijk}	۵۳۷۲/۷۶۷ ^{efg}
DTPA	۰/۰۰۰	۲۰/۳۳۳ ^r	۳۵/۳۳۳ ^d	۰/۵۷۵ ^w	۱/۲۰۰ ^l	۰/۵۷۵ ^w	۴۸۵۳۳/۳۳۳ ^{lmno}	۲۷۰۴/۵۳۳ ^{lmn}
	۱۰۰/۰۰۰	۱۸/۳۳۳ ^s	۲۸/۳۵۶ ⁱ	۰/۶۵۳ ^v	۰/۹۹۰ ^o	۰/۶۵۳ ^v	۲۰۰۰۰/۳/۶۶۷ ^a	۹۴۱۸/۱۰۰ ^b
	۲۰۰/۰۰۰	۳۰/۳۳۳ ^l	۲۵/۵۰۰ ^j	۱/۲۱۳ ^m	۱/۱۰۰ ^m	۱/۲۱۳ ^m	۱۱۴۴۰۰/۰۰۰ ^{cde}	۶۲۹۹/۷۳۳ ^d
	۳۰۰/۰۰۰	۳۸/۷۳۳ ^h	۲۵/۵۰۰ ^j	۱/۶۴۱ ^k	۰/۹۰۰ ^p	۱/۶۴۱ ^k	۱۰۸۱۳۳/۳۳۳ ^{defg}	۶۳۳۷/۸۰۰ ^d
	۴۰۰/۰۰۰	۳۲/۸۳۳ ^j	۳۴/۶۶۷ ^e	۰/۹۷۶ ^s	۱/۴۰۰ ^k	۰/۹۷۶ ^s	۷۰۲۶۶/۶۶۷ ^{hij}	۵۲۶۶/۴۹۳ ^{fgh}
اسید سیتریک	۰/۰۰۰	۲۳/۴۵۰ ^o	۲۰/۲۲۲ ^{mn}	۱/۱۶۰ ^{no}	۱/۷۰۰ ^h	۱/۱۶۰ ^{no}	۵۱۲۰۰/۰۰۰ ^{lmno}	۲۲۷۰/۸۹۳ ^{mno}
	۱۰۰/۰۰۰	۴۰/۸۶۷ ^{fg}	۲۰/۷۳۳ ^m	۱/۹۷۱ ⁱ	۱/۵۰۰ ^j	۱/۹۷۱ ⁱ	۵۸۲۰۰/۰۰۰ ^{ijklm}	۳۵۸۷/۶۸۰ ^{kl}
	۲۰۰/۰۰۰	۹۱/۶۶۷ ^b	۲۱/۵۳۳ ^l	۴/۴۰۰ ^d	۲/۱۰۰ ^e	۴/۴۰۰ ^d	۴۱۰۰۰/۰۰۰ ^{no}	۴۶۱۲/۱۶۰ ^{ghi}
	۳۰۰/۰۰۰	۶۰/۰۰۰ ^d	۲۳/۴۵۰ ^k	۲/۶۴۲ ^f	۲/۲۰۰ ^d	۲/۶۴۲ ^f	۶۰۸۶۶/۶۶۷ ^{hijk}	۵۰۱۸/۰۰۰ ^{efghi}
	۴۰۰/۰۰۰	۵۹/۷۷۸ ^d	۷/۰۰۰ ^u	۸/۶۷۳ ^a	۲/۴۰۰ ^b	۸/۶۷۳ ^a	۷۶۴۶۶/۶۶۷ ^h	۵۵۲۰/۹۸۰ ^{def}
اسید استیک	۰/۰۰۰	۳۳/۶۶۷ ⁿ	۲۸/۳۳۳ ⁱ	۱/۱۸۹ ^{mn}	۲/۱۰۰ ^e	۱/۱۸۹ ^{mn}	۱۱۵۹۳۳/۳۳۳ ^{cd}	۷۲۵۴/۷۷۳ ^c
	۱۰۰/۰۰۰	۹۴/۷۰۰ ^a	۱۷/۳۳۳ ^q	۵/۴۵۵ ^b	۲/۲۰۰ ^d	۵/۴۵۵ ^b	۱۱۱۴۰۰/۰۰۰ ^{cdef}	۱۲۹۸۷/۳۰۰ ^a
	۲۰۰/۰۰۰	۶۲/۸۶۷ ^c	۳۲/۸۰۰ ^g	۱/۹۱۸ ^j	۱/۹۰۰ ^g	۱/۹۱۸ ^j	۹۷۷۷۷/۶۶۷ ^{efg}	۹۹۰/۱۷۳ ^{ab}
	۳۰۰/۰۰۰	۳۴/۳۳۳ ^j	۱۱/۹۳۳ ^s	۲/۷۹۷ ^e	۲/۳۰۰ ^c	۲/۷۹۷ ^e	۴۹۳۷۷/۶۶۷ ^{lmno}	۲۲۸۳/۴۲۰ ^{mno}
	۴۰۰/۰۰۰	۴۱/۵۰۰ ^f	۴۰/۷۲۲ ^b	۱/۰۳۴ ^r	۲/۵۰۰ ^a	۱/۰۳۴ ^r	۹۶۴۴۴/۳۳۳ ^{fg}	۷۹۴۴/۴۳۳ ^c
اسید تارتاریک	۰/۰۰۰	۳۱/۱۳۳ ^k	۱۲/۷۳۳ ^r	۲/۲۸۷ ^g	۱/۱۰۰ ^m	۲/۲۸۷ ^g	۵۳۴۰۰/۰۰۰ ^{klmno}	۲۴۱۹/۷۴۷ ^{mno}
	۱۰۰/۰۰۰	۳۳/۷۸۹ ^j	۴۶/۳۵۶ ^a	۰/۷۲۴ ^u	۱/۷۰۰ ^h	۰/۷۲۴ ^u	۵۵۰۲۲/۳۳۳ ^{ijklmn}	۴۲۹۱/۴۶۷ ^{hij}
	۲۰۰/۰۰۰	۴۰/۲۲۲ ^g	۳۷/۰۰۰ ^c	۱/۰۹۹ ^{pq}	۱/۲۰۰ ^l	۱/۰۹۹ ^{pq}	۱۲۵۸۶۶/۶۶۷ ^{bc}	۹۷۳۲/۹۶۶ ^b
	۳۰۰/۰۰۰	۳۵/۷۳۳ ⁱ	۸/۲۳۳ ^t	۴/۴۳۳ ^d	۱/۹۰۰ ^g	۴/۴۳۳ ^d	۷۰۰۶۶/۶۶۷ ^{hijk}	۳۰۷۸/۸۷۳ ^{lm}
	۴۰۰/۰۰۰	۳۶/۱۶۷ ⁿ	۸/۰۷۸ ^t	۴/۵۳۴ ^c	۲/۰۰۰ ^f	۴/۵۳۴ ^c	۱۳۹۴۶۶/۶۶۷ ^b	۶۲۵۶/۵۰۰ ^{de}
LSD	۰/۷۰۲	۰/۶۵۵	۰/۰۵۲	۰/۰۰۲	۰/۰۵۲	۱۶۶۶۹/۹۵۶	۸۹۸/۷۰۰	

*در هر ستون میانگین های دارای حداقل یک حرف مشترک از نظر آماری تفاوت معنی داری ندارند.

منابع مورد استفاده

- Al-Busaidi P, Cookson L and Yamamoto T, 2005. Methods of pH determination in calcareous soil: use of electrolytes and suspension effect. *Soil Research* 43: 541-545.
- Arabi Z, Homaei M and Asadi M, 2011. Comparison effects of citric acid and synthetic chelators in enhancing phytoremediation of cadmium. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources* 14: 85-95.
- Babaeian E and Homaei M, 2011. Enhancing lead phytoextraction of land cress (*Barbarea verna*) using aminopolycarboxylic acids. *Journal of Water and Soil* 24: 1142-1150.
- Babaeian E, Homaei M and Rahnamaie R, 2012. Enhancing phytoextraction of lead contaminated soils by carrot (*Daucus carota*) using synthetic and natural chelates. *Journal of Water and Soil* 26: 607-618.

- Blaylock MJ, Salt DE, Dushenkov Zhakarova O, Gussman C, Kapulnik Y, Ensley BD and Raskin I, 1997. Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology* 31(3): 860-865.
- Bouyoucos GJ, 1936. Direction for making mechanical analysis of soil by the hydrometer method. *Journal of Soil Science* 41: 225-228.
- Bremner JM and Mulvaney C. 1982. Nitrogen Total. Pp. 595-624. In: Page AL, Miller RH and Keeney DR (Eds). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.
- Bruckner MZ, 2012. Water and Soil Characterization, pH and Electrical Conductivity. *Microbial Life Educational Resources*, Montana State University Bozeman.
- Chand V and Prasad S, 2013. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: a comparative study of two digestion techniques. *Microchemical Journal* 111:53-61.
- Chao JC, Hong A, Okey RW and Peters RW, 1998. Selection of chelating agents for remediation of radionuclide-contaminated soil. Pp.142-155, *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research*.
- Chen Y, Xiangdong L and Shen Z, 2004. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA assisted phytoextraction process. *Chemosphere* 57: 187-196.
- Dinkelaker B, Römheld V and Marschner H, 1989. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Journal Plant, Cell and Environment* 12: 285-292.
- Do Nascimento CA, Amarasiriwardena D And Xing B, 2006. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Journal Environmental Pollution* 140: 114-123.
- Dodge CJ and Francis AJ, 1994. Photodegradation of uranium-citrate complex with uranium recovery. *Environmental Science and Technology* 28: 1300-1306.
- Evangelou MW, Ebel M and Schaeffer A, 2006. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. *Chemosphere* 63: 996-1004.
- Fatahi Kiasari EF, Fotovat A, Astarai AR and Haghnia GH, 2010. Lead phytoextraction from soil by corn, sunflower, and cotton applying EDTA and sulfuric acid. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resource* 14: 57-69.
- Gee GW and Bauder JW, 1986. Particle analysis In: A. Klute (Ed.), *Method of Soils Analysis. Part 2, Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society American Journal. Madison, WI.
- Gzar HA, Abdul-Hameed, AS and Yahya AY, 2014. Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid. *Open Journal of Soil Science* 4: 207-210.
- Huang JW, Chen J, Berti WR and Cunningham SD, 1997. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environmental Science and Technology* 31: 800-805.
- Kabata-Pendias A, 2004. Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue. *Geoderma* 122: 143-149.
- Karczewska A, Orlow K, Kabala C, Szopka K and Galka B, 2011. Effects of chelating compounds on mobilization and phytoextraction of copper and lead in contaminated soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42: 1379-1389.
- Kramer U, Pickering IJ, Prince RC, Raskin IL and Salt DE, 2000. Subcellular localization and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species. *Plant Physiology* 122: 1343-1353.
- Liu D, Islam E, Li T, Yang X, Jin X and Mahmood Q, 2008. Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii hance*. *Journal of Hazardous Materials* 153: 114-122.
- Loeppert RH and Suars DL, 1996. Carbonate and Gypsum. Pp. 437-474. In: Sparks DL, (Ed.), *Method of Soils Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Soil Science Society of America. Madison, WI.
- Lone MI, He ZL, Stoffella PJ and Yang XE, 2008. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: progresses and perspectives. *Journal of Zhejiang University Science B* 9: 210-220.
- Madrid F, Liphadzi MS and Kirkham MB, 2003. Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. *Journal of Hydrology* 271: 107-119.
- Mohamadian Z, Golamalizadeh A, Gorbani M and Mohkami Z, 2015. The effect of potassium fertilizers on lead and cadmium phytoremediation by lavender (*Lavendula officinalis*) in a polluted soil. *Journal Water and Soil Conservation* 23: 273-287.

- Muhammad D, Chen F, Zhao J, Zhang G and Wu F, 2009. Comparison of EDTA-and citric acid-enhanced phytoextraction of heavy metals in artificially metal contaminated soil by *Typha angustifolia*. International Journal of Phytoremediation 11: 558-574.
- Naderi M, Danesh Shahraki A and Naderi R, 2011. Review on phytoremediation of contaminated soil by heavy metal. Journal of Human and Environment 23: 35-49.
- Neisi A, Vosoughi M, Mohammadi MJ, Mohammadi B and Naeimabadi A, 2014. Phytoremediation by helianthus plant. Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences 2: 55-65.
- Quartacci MF, Baker AJM and Navari-Izzo F, 2005. Nitriolotriacetate-and citric acid-assisted phytoextraction of cadmium by Indian mustard (*Brassica juncea* L. Czernj). Chemosphere 59: 1249-1255.
- Sabir M and Ahmad HR, 2015. Phytoremediation of Pb-contaminated soils using synthetic chelates.
- Shu WS, Ye ZH, Lan CY, Zhang ZQ and Wong MH, 2001. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. Environment International 26: 389-394.
- Terry N and Ban Uelos G, 2000. Phytoremediation of Contaminated Soil and Water. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Turgut C, Pepe MK and Cutright TJ, 2004. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. Environmental Pollution 131: 147-154.
- Vassil AD, Kapulnik Y, Raskin I and Salt DE, 1998. The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard. Plant Physiology 117: 447-453.
- Walker DJ, Clemente R and Bernal MP, 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. Chemosphere 57: 215-224.
- Walkley A, 1947. Organic carbon by the Walkley-Black oxidation procedure. Soil Science, 63: 251-264.
- Wu LH, Luo YM, Xing XR and Christie P, 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. Agriculture. Ecosystems and Environment 102: 307-318.