نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۱، شماره ۶، بهمن – اسفند ۱۳۹۶، ص. ۱۶۲۲-۱۶۱۱

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 6, Jan.-Feb. 2018, p. 1611-1622

اثر ماده آلی بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک در محیط ریشه ذرت

فائزه لطفی[۱]- امیر فتوت[۲*]- رضا خراسانی[۳]- مهدی بحرینی طوحان[۴]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۳۱

چکیده

برای ارزیابی خطرآفرینی آلودگی فلزات سنگین در خاک، آگاهی از زیست فراهمی فلزات بسیار مهم است که خود به توزیع شکل‌های شیمیایی آن ها در خاک بستگی دارد. به منظور بررسی اثر ماده آلی (کود گاوی) و نحوه تأثیر فعالیت ریشه و ترشحات آن بر توزیع شکل‌های شیمیایی فلز کادمیم، آزمایشی به صورت گلخانه‌ای بر روی خاک آلوده به کادمیم در سیستم رایزوباکس انجام گرفت. این آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملا تصادفی با ۲ سطح ماده آلی (حضور و عدم حضور ماده آلی) و ۳ ناحیه با فاصله از ریشه و با ۳ تکرار اجراء شد. به منظور تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم از روش عصاره‌گیری متوالی تسیر استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودن ماده آلی به خاک بر تغییرات هیچ یک از شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک جز فرم زیست‌فراهم بطور معنی‌داری مؤثر نبوده است اما موجب افزایش معنی‌دار pH، CEC و مقدار کربن آلی در خاک شد. بنابراین می‌توان گفت کاهش معنی‌دار فرم زیست‌فراهم کادمیم در اثر افزودن ماده آلی به خاک به علت تغییر ویژگی‌های خاک بوده است. بر اساس نتایج، افزودن کود گاوی به خاک بیشترین تأ ثیر را بر فرم کربناتی کادمیم دارد. همچنین غلظت کادمیم در ریشه گیاه ذرت در شرایط حضور و عدم حضور ماده آلی بطور معنی‌داری بیشتر از اندام هوایی بوده است. این امر نشان می‌دهد که کادمیم تمایل بیشتری برای تجمع در ریشه گیاه در مقایسه با اندام هوایی داشته است.

واژه‌های کلیدی: جزءبندی، رایزوباکس، زیست‌فراهمی، کادمیم، مواد آلی

مقدمه

امروزه آلودگی خاک‌ها با فلزات سنگین در اثر فعالیت‌های انسانی یک مشکل و نگرانی جدی برای جوامع بشمار می‌آید (۱۶). تجمع فلزات سنگین از جمله کادمیم در خاک اثرات زیانباری به دنبال دارد، به عنوان مثال منجر به کاهش فعالیت میکروبی و تنوع زیستی، کاهش حاصلخیزی خاک، پایین آمدن عملکرد محصولات و آسیب رساندن به حیوانات و انسان‌ها از طریق زنجیره‌های غذایی می‌شود (۳۶). مقدار کل فلزات سنگین در خاک می‌تواند نشان دهنده گسترش آلودگی در محیط باشد اما شاخص صحیحی برای بیان سمیت آن برای گیاهان و سایر موجودات زنده نیست، بنابراین بهتر است شکل های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌ها بررسی شود (۳۱). برای ارزیابی خطرآفرینی آلودگی فلزات سنگین در خاک، آگاهی از زیست فراهمی فلز بسیار مهم است که خود به توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک بستگی دارد (۲۷). تسیر و همکاران (۳۱) برای هر فلز پنج جزء مختلف در نظر گرفتند که این شکل‌ها در خاک شامل محلول و قابل تبادل، پیوند یافته با کربنات‌های خاک، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، وابسته به مواد آلی خاک و باقیمانده در ساختمان شبکه‌ای کانی‌ها می‌باشند.

حرکت و سرنوشت فلزات سنگین در خاک بطور عمده به شکل و گونه فلز بستگی دارد (۳۴) که توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک خود می‌تواند تحت تأثیر برخی فاکتورها از جمله pH خاک، مقدار ماده آلی، قدرت یونی محلول خاک، اکسیدهای آهن و منگنز و پتانسیل اکسیداسیون- احیا تغییر کند (۲۱). البته عوامل تأثیرگذار دیگری نیز مانند کربن آلی محلول، اسیدهای آلی و سایر ترشحات ریشه گیاهان (۱۷)، EC (۳۱)، بافت خاک و درصد رس (۱۲)، ظرفیت تبادل کاتیونی (۱۵) و مقدار کربنات کلسیم در خاک (۳۱) وجود دارند که موجب تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات در محیط خاک می‌شود. افزودن ماده آلی به خاک موجب تغییر برخی ویژگی های خاک و در نتیجه باعث تغییر توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک می‌شود. تأثیر مواد آلی بر فراهمی فلزات سنگین به ویژگی‌های طبیعی و ذاتی فلزات، نوع خاک و ویژگی‌های ماده آلی بخصوص درجه هومیکی شدن آن بستگی دارد. مواد آلی نقش حیاتی در کنترل

۱، ۲، ۳ و ۴- به ترتیب فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، استاد، دانشیار و دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
(*- نویسنده مسئول: Email: afotovat@um.ac.ir)
DOI: 10.22067/jsw.v31i5.60064

تحرک فلزات سنگین در خاک دارند و می‌توانند فراهمی فلزات سنگین را از طریق تشکیل رسوب، جذب و یا تشکیل کمپلکس آلی- فلز کاهش بدهند (۲۱). در این میان استفاده از کودهای دامی موجب افزایش انباشت کادمیم در گیاهان می‌شود زیرا کودهای دامی بطور میانگین دارای ۰/۳ تا ۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک کادمیم هستند. به علاوه نیتروژن و اسیدهای آلی موجود درکودهای دامی موجب کاهش pH و افزایش تحرک کادمیم موجود در خاک می‌شود. اما از طرفی ترکیب‌های آلی غیرمحلول موجود در کود دامی می‌توانند با کادمیم پیوند برقرار کنند و در نتیجه فراهمی آن را برای گیاهان کاهش بدهند (۱۲). علاوه بر افزودن ماده آلی به خاک، ترشحات و تراوشات ریشه گیاهان نیز نقش مهمی بر تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات بخصوص در محیط رایزوسفر دارد. ترشحات ریشه گیاهان شامل پروتون‌ها، اسیدهای آلی و آمینواسیدها می‌باشد که می‌تواند بر pH محلول خاک، حلالیت فلزات و همچنین مقدار کربن آلی محلول تأثیرگذار باشد. ترشح اسیدهای آلی توسط ریشه گیاهان و اسیدی شدن خاک در محیط رایزوسفر یکی از سازوکارهای افزایش حلالیت فلزات می‌باشد که متعاقبا موجب افزایش تجمع فلزات در گیاهان می‌شود (۱۶). بنابراین با توجه به اثرات قابل توجه رایزوسفر بر تغییر شکل‌های شیمیایی فلزات استفاده از رایزوباکس امکان مطالعه آسان‌تر و دقیق‌تر این بخش و بررسی اثرات مربوط به آن را فراهم می‌کند (۳۳). مطابق نظر یوسف و چاینو (۳۸) استفاده از رایزوباکس، اطلاعات کمی و کیفی دقیقی پیرامون محدوده اثر رایزوسفر بر توزیع عناصر غذایی در خاک در اختیار قرار می‌دهد. آن‌ها همچنین بیان کردند که استفاده از رایزوباکس جهت مطالعه اثرات ویژگی‌های خاک، تیمارها، گونه گیاهی و فعالیت میکروبی بر توزیع عناصر غذایی در اطراف رایزوسفر مناسب می‌باشد. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر کود گاوی اضافه شده به خاک بر تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک و در بخش‌های مختلف رایزوباکس می‌باشد.

مواد و روش‌ها

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

یک خاک آلوده به عنصر کادمیم از شهرستان زنجان (X: 268900، Y:4057300) نمونه‌برداری و پس از هوا خشک شدن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک شامل نیتروژن کل به روش کلدال (برمنر و کنی، ۱۹۶۶)، پتاسیم قابل جذب خاک به روش استات آمونیم، فسفر به روش السن (السن و واتاناب، ۱۹۵۷)، بافت خاک با روش هیدرومتری (بویوکوس، ۱۹۶۲) و با استفاده از محلول هگزا متا فسفات سدیم، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی کردن مواد خنثی شونده با اسید کلریدریک و تیتراسیون اسید اضافی با سود (پیج و همکاران، ۱۹۸۲)، کربن آلی خاک با استفاده از روش اکسیداسیون تر (والکلی وبلاک، ۱۳۹۴)، اسیدیته خاک در حالت گل اشباع و با استفاده از دستگاه pH متر و هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی، در گل اشباع (پیج و همکاران، ۱۹۸۲) و CEC نیز به روش چاپمن (۱۹۶۵) با استفاده از استات آمونیوم اندازه‌گیری شدند. به منظور تعیین غلظت کل کادمیم و همچنین تعیین شکل‌های شیمیایی آن به ترتیب از روش تیزآب سلطانی (۲۷) و روش عصاره‌گیری متوالی تسیر استفاده شد (۲۸). در نهایت غلظت کل فلز کادمیم و همچنین غلظت کادمیم موجود در هر یک از شکل‌های شیمیایی با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

طراحی و ساخت رایزوباکس

به منظور مطالعه نحوه تأثیر فعالیت ریشه و ترشحات آن بر توزیع شکل‌های شیمیایی فلز کادمیم در رایزوسفر و مقایسه آن با توده خاک، کاشت دانه ذرت در رایزوباکس انجام شد که هر رایزوباکس شامل سه بخش بود: ناحیه مرکزی[۱] یا تحت تأثیر ریشه (۲۰ میلی متر)، ناحیه‌های نزدیک ریزوسفر[۲] (ناحیه حد وسط و متأثر از ترشحات ریشه) در دو طرف ناحیه مرکزی (۲۰ میلی‌متر) و ناحیه‌های غیر ریزوسفری یا توده خاک[۳] در دو طرف ناحیه حد وسط (۵۰ میلی‌متر).

شکل ۱- رایزوباکس مورد استفاده در این پژوهش
Figure 1- The rhizobox used for this study

اندازه ضخامت ناحیه‌های مختلف رایزوباکس که بر اساس نوع گیاه، سیستم ریشه و شرایط فصل رشد تعیین می‌گردد، نسبت به

۱- ناحیه R
۲- ناحیه NR
۳- ناحیه B

رایزوباکس یوسف و چاینو (۳۸) متفاوت است. ابعاد رایزوباکس ۲۰ در ۲۰ در ۱۶ سانتی‌متر به ترتیب طول، ارتفاع و ضخامت می‌باشد. مطابق شکل ۱، به منظور جلوگیری از رشد ریشه به فضای اطراف ناحیه رایزوسفر از صفحات مشبک نایلونی با قطر منافذ ۲۵ میکرون (مش ۳۰۰) در ابعاد ۲۰ در ۲۰ سانتی‌متر استفاده شد. بدنه رایزوباکس‌ها از جنس پلکسی‌گلاس تهیه شد و به منظور قرار دادن صفحات مشبک در رایزوباکس هم از یک چارچوب از جنس پلکسی‌گلاس استفاده شد. ۴ عدد صفحه نایلونی به شکلی در قاب ثابت گردیدند که اجازه عبور ریشه به فضای اطراف و همچنین اجازه عبور آب در فضای بین قاب و جداره را ندهند. به این ترتیب تبادلات گاز، آب و عناصر غذایی محلول فقط از قسمت صفحات نایلونی امکان‌پذیر خواهد بود.

آزمایش گلخانه‌ای

پس از ساخت رایزوباکس‌ها، خاک هوا خشک از الک ۲ میلی متری عبور داده شد و به مقدار لازم عناصر N (۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، P (۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، K (۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به خاک اضافه و با آن مخلوط گردید. تیمار ماده آلی شامل دو سطح صفر و ۱/۵ درصد ماده آلی بود که با مخلوط کردن ۱/۵ درصد (جرمی) کود گاوی با خاک اعمال شد. سپس بر اساس حجم رایزوباکس و همچنین وزن مخصوص ظاهری خاک، مقدار خاک مورد نیاز برای هر رایزوباکس محاسبه و در داخل هر کدام از نواحی باکس (R، NR و B) ریخته شد. بذر ذرت رقم سینگل گراس ۷۰۴ تهیه و پس از جوانه‌زنی هشت بذر انتخاب و در ناحیه مرکزی رایزوباکس کشت شد. چند روز پس از رشد گیاه، تعداد گیاهچه در هر رایزوباکس به ۴ عدد کاهش داده شد. در دوره رشد، آبیاری توسط آب مقطر و از سطح رایزوباکس و به روش وزنی انجام شد.

پس از گذشت ۷۵ روز از کاشت گیاه، رایزوباکس باز و خاک ناحیه‌های مختلف رایزوباکس که در دو طرف آن عینا تکرار شده بودند با یکدیگر مخلوط و به عنوان یک نمونه خاک در نظر گرفته شدند. نمونه‌های خاک قبل از انتقال به آزمایشگاه هواخشک و از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. جهت انجام عصاره‌گیری متوالی، خاک هر کدام از ناحیه‌های رایزوباکس مخلوط و یک نمونه یک گرمی در سه تکرار وزن و در لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. با استفاده از عصاره‌گیری متوالی به روش تسیر (۱۹۷۹) ۵ جزء فلز عصاره‌گیری شد. شکل قابل جذب فلز برای گیاه (زیست فراهم) نیز توسط محلول DTPA-TEA عصاره‌گیری شد. اندام هوایی و ریشه گیاه پس از جداسازی خاک با آب مقطر شستشو داده شدند. پس از خشک شدن، نمونه‌ها در داخل پاکت و سپس در داخل آون در دمای ۶۰ درجه به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد. نمونه‌های خشک شده در آون پس از توزین، آسیاب شده و در کوره الکتریکی مخصوص با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس خاکستر شدند. هضم نمونه‌های گیاهی توسط روش هضم تر صورت گرفت (وسترمن، ۱۹۹۰). غلظت فلز کادمیم موجود در تمام عصاره‌ها با دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد. این آزمایش به صورت فاکتوریل با طرح پایه کاملا تصادفی اجراء شد که دارای ۲ فاکتور ماده آلی (حضور و عدم حضور ماده آلی) و فاصله از ریشه (سه سطح ناحیه ریشه، ناحیه نزدیک ریشه و ناحیه غیر ریزوسفری یا توده خاک) می‌باشد. مقایسه میانگین‌ها نیز با آزمون LSD، در سطح احتمال ۵٪ و توسط نرم‌افزار آماری JMP 4.0.4 انجام گرفت.

جدول ۱- مراحل عصاره‌گیری متوالی تسیر

Table 1- Levels of sequential extraction of Tessier

فرم شیمیایی Fraction	عصاره‌گیر Extractant	شرایط عصاره‌گیری Extraction
Exchangeable (Ex)	8 ml $MgCl_2$ (1M)	(HCl) pH=7, Shake (1h)
Carbonate (Car)	8 ml $C_2H_3NaO_2$ (1M)	(CH_3COOH) pH=5 , Shake (5h)
Oxide (Fe & Mn)	20 ml $H_3NO.HCl$ (0.04M)	CH_3COOH (25%) , Shake (6h, 96˚C)
Organic Mater (OM)	3 ml HNO_3 (0.02 M) + 5 ml H_2O_2 (30%)	(HNO_3) pH=2 , Shake (2h, 85˚C)
	3 ml H_2O_2 (30%)	(HNO_3) pH=2 , Shake (3h, 85˚C)
	5 ml $C_2H_7NO_2$ (2.3M)	HNO_3 (20%) , Shake (30m)
Residual (Res)	7 ml HCl + 2.5 ml HNO_3 + 0.5 Water	25˚C (16h) , 100˚C (2h)

نتایج و بحث

برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه‌گیری شده در خاک مورد مطالعه در جدول (۲) نشان داده شده است. pH خاک مورد مطالعه ۷/۴۵ و آهک آن ۲۷/۵ درصد بود که با توجه به مقدار آهک موجود، خاک مورد مطالعه جزء خاک‌های آهکی بوده است. غلظت کل عنصر کادمیم در خاک مورد مطالعه قبل از کاشت برابر با ۶/۱۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. نحوه توزیع شکل‌های شیمیایی

کادمیم قبل از کشت در جدول شماره (۳) آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده شکل کربناته، تبادلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب بیشترین غلظت کادمیم را به خود اختصاص داده‌اند. کادمیم موجود در بخش‌های باقیمانده و وابسته به مواد آلی درصد کمی در مقایسه با سایر شکل‌های شیمیایی کادمیم دارند.

افزودن ماده آلی به خاک سبب افزایش معنی‌دار pH، CEC و کربن آلی در هر سه ناحیه از رایزوباکس شده است (جدول ۴). ممکن است بالا بودن pH کود دامی اضافه شده به خاک، علت افزایش pH باشد. در برخی از پژوهش‌ها، افزودن ماده آلی به خاک سبب کاهش pH و در برخی دیگر سبب افزایش pH شده است که علت آن می‌تواند ماهیت متفاوت مواد آلی اضافه شده به خاک باشد (۱۲). به عنوان مثال عظیم‌زاده و همکاران (۵) بیان کردند که افزودن کود سبز به خاک باعث کاهش pH و افزایش کربن آلی محلول شده است. این در حالی است که نارول و سینگ (۲۱) و والکر و همکاران (۳۱) بیان کردند بکار بردن کود گاوی در خاک سبب افزایش pH خاک می‌شود. روند تغییرات pH با فاصله از رایزوسفر به صورت افزایشی بوده که در بیان علت آن می‌توان گفت ترشحات ریشه گیاه مانند اسیدهای آلی و همچنین بالا بودن مقدار فعالیت و تنفس ریزجانداران و در نتیجه تولید دی‌اکسید کربن بیشتر در محیط رایزوسفر، موجب می‌شود که pH در این ناحیه R نسبت به نواحی دیگر پایین‌تر باشد (۳۵ و ۱۷).

مواد آلی CEC بالایی دارند (۹) به همین دلیل افزودن ماده آلی به خاک سبب افزایش CEC شده است (۳۱). بالا بودن مقدار کربن آلی موجود در کود دامی (۲۹/۳ درصد) نیز سبب افزایش مقدار کربن آلی در همه بخش‌های رایزوباکس شده است (۲۱). افزایش مقدار CEC و کربن آلی درنتیجه افزودن ماده آلی به خاک توسط بقائی و همکاران (۶) نیز گزارش شده است. روند تغییرات CEC و کربن آلی با افزایش فاصله از ریشه گیاه کاملا با هم مطابقت دارد که این امر نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کربن آلی در خاک مقدار CEC نیز افزایش می‌یابد.

شکل تبادلی و محلول کادمیم

اضافه کردن ماده آلی به خاک تأثیر معنی‌داری بر شکل تبادلی کادمیم در خاک نداشته است (جدول ۵). با افزودن ماده آلی به خاک، pH افزایش می‌یابد و از آن‌جایی که pH و فرم تبادلی رابطه منفی دارند بنابراین افزایش ماده آلی منجر به کاهش اندک فرم تبادلی کادمیم در خاک شد (۳۱).

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه، قبل از کشت گیاه

Table 2- Physicochemical properties of studied soil, before planted

بافت (Texture)	Sandy Clay Loam
pH	7.45
هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$) (EC)	3
ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_c\ kg^{-1}$) (CEC)	35.4
فسفر ($mg\ kg^{-1}$) (Phosphorus)	11.45
پتاسیم ($mg\ kg^{-1}$) (Potassium)	245.3
نیتروژن کل ($mg\ kg^{-1}$) (Total nitrogen)	724.5
آهک (درصد) (Calcium carbonate)	27.5
کربن آلی (درصد) (Organic carbon)	0.56
غلظت کادمیم کل ($mg\ kg^{-1}$) (Total cadmium)	145
غلظت کادمیم قابل عصاره‌گیری با DTPA ($mg\ kg^{-1}$) (DTPA extractable cadmium)	3

جدول ۳- شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک مورد مطالعه قبل از کشت

Table 3- Chemical forms of cadmium in studied soil before planting

	قابل تبادل Exchangable	متصل به کربنات‌ها Carbonate	متصل به اکسیدهای آهن و منگنز Fe & Mn oxids	وابسته به مواد آلی Organic mater	باقیمانده Residual
غلظت کادمیم ($mg\ kg^{-1}$) (Cd	1.717	2.421	1.419	1.140	0.417
درصد کادمیم (%Cd)	28.08	39.60	23.20	2.29	6.81

جدول ٤- مقادیر pH، CEC و کربن آلی در نواحی مختلف رایزوباکس پس از کشت گیاه

Table 4- Soil pH, CEC and organic carbon in different rhizobox zones, after planting

Treatment تیمار	Zone ناحیه	pH	CEC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	OC(%)
Without organic mater بدون ماده آلی	Rhizosphere رایزوسفر	7.68[b]	35.38[b]	1.15[c]
	Close to Rhizosphere نزدیک رایزوسفر	7.70[b]	30.53[b]	1.15[c]
	Bulk soil توده خاک	7.71[b]	33.67[b]	1.16[c]
With organic mater با ماده آلی	Rhizosphere رایزوسفر	7.76[ab]	40.51[b]	1.49[ab]
	Close to Rhizosphere نزدیک رایزوسفر	7.77[ab]	43.60[a]	1.39[b]
	Bulk soil توده خاک	7.92[a]	37.99[b]	1.54[a]

اعداد دارای حروف مشترک در سطح احتمال ۵٪ دارای اختلاف معنی‌دار نمی‌باشند

Numbers followed by the same letter are not significantly different (P<0.05)

همچنین افزودن ماده آلی به خاک که خود CEC بالایی دارد به عنوان رقیب برای کلوییدهای خاک محسوب می‌شود که می‌تواند یون‌های کادمیم را جذب کرده و باعث کاهش کادمیم قابل تبادل در خاک شود (۹). روند تغییرات فرم تبادلی کادمیم با افزایش فاصله از ریشه گیاه به عوامل مختلفی از جمله مقدار جذب گیاه، ترشحات ریشه و pH بستگی دارد (۵). در ناحیه رایزوسفر ترشحات ریشه باعث کاهش pH شده و از آنجایی‌که pH و شکل تبادلی کادمیم با هم رابطه منفی دارند در نتیجه سبب افزایش شکل تبادلی کادمیم می‌شود. از طرفی ریشه گیاه از طریق ترشحات خود باعث افزایش DOC شده که خود با کادمیم تبادلی رابطه مستقیم دارد (۱۷). بنابراین با کاهش pH و افزایش DOC کادمیم تبادلی در رایزوسفر افزایش می‌یابد اما بطور همزمان جذب کادمیم توسط ریشه، باعث کاهش شکل تبادلی کادمیم در ناحیه R می‌شود (۲۷). در ناحیه NR فرم تبادلی کادمیم تحت تأثیر ترشحات ریشه است اما چون جذب توسط گیاه از این ناحیه اتفاق نمی‌افتد بنابراین غلظت کادمیم تبادلی در ناحیه NR بیشتر از سایر نواحی است. ناحیه B که دورترین قسمت از ریشه گیاه می‌باشد به دلیل تأثیر کم از ترشحات ریشه و عدم جذب توسط گیاه از این ناحیه، کمترین غلظت کادمیم تبادلی را نشان داد (۳).

بخش کربناتی کادمیم

فرم کربناتی کادمیم در شرایط حضور و عدم حضور ماده آلی بیشترین درصد را نسبت به سایر شکل‌های شیمیایی به خود اختصاص داده است که بالا بودن مقدار کربنات کلسیم (۲۷/۵ درصد) در خاک می‌تواند علت آن باشد. افزودن ماده آلی به خاک بر فرم کربناتی کادمیم در خاک اثر معنی‌داری نداشت و تنها کادمیم کربناتی به مقدار کم افزایش یافت (جدول ۵). این امر می‌تواند به علت تأثیر ماده آلی بر افزایش pH باشد. وانگ و همکاران (۳۱) در رابطه با تأثیر pH بر شکل کربناتی بیان کردند که افزایش pH باعث می‌شود که یون‌های فلزی براحتی با کربنات‌ها پیوند برقرار کنند، بنابراین افزایش pH منجر به افزایش فرم کربناتی فلزات می‌شود. والکر و همکاران (۳۱) بیان کردند کود دامی فرم کربناتی سرب را افزایش داده است. آن‌ها علت این امر را تشکیل کربنات‌های نامحلول توسط دی‌اکسید کربن تولید شده طی فرآیند معدنی شدن مواد آلی بیان کردند. غلظت کادمیم کربناتی در ناحیه B نسبت به ناحیه R بیشتر است که علت آن بالا بودن pH توده خاک نسبت به ناحیه رایزوسفری است (۳۱)، همچنین می‌توان گفت ترشح اسیدهای آلی توسط ریشه در ناحیه رایزوسفری باعث انحلال ترکیبات کربناتی و کاهش شکل کربناتی کادمیم در این بخش می‌شود. در رابطه با بالا بودن مقدار کادمیم کربناتی در ناحیه NR نسبت به ناحیه B می‌توان علت را افزایش گاز دی‌اکسید کربن ناشی از تنفس ریشه و ریزجانداران در این ناحیه نسبت به توده خاک دانست. اگرچه این عامل می‌تواند باعث افزایش فرم کربناتی کادمیم در ناحیه رایزوسفر شود اما ترشح اسیدهای آلی توسط ریشه مانع آن می‌گردد.

بخش اکسیدی کادمیم

فرم کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در شرایط حضور و عدم حضور ماده آلی بیشترین درصد را پس از شکل‌های کربناتی و تبادلی به خود اختصاص داده است. اضافه کردن ماده آلی به خاک بر فرم اکسیدی کادمیم در خاک اثر معنی‌داری نداشت (جدول ۵) زیرا موجب افزایش کادمیم اکسیدی در بخش‌های رایزوسفر و نزدیک رایزوسفر و کاهش آن در ناحیه توده خاک شده است. در تیمارهای

بدون ماده آلی، با افزایش فاصله از ریشه گیاه مقدار کادمیم اکسیدی نیز افزایش یافته است. عظیم‌زاده و همکاران (۴) علت افزایش فرم اکسیدی با افزایش فاصله از ریشه را تأثیر ترشحات ریشه بیان کردند. وانگ و همکاران (۳۳) بیان کردند که افزایش pH موجب می‌شود که یون‌های فلزی بتوانند به راحتی با اکسیدهای آهن و منگنز پیوند برقرار کنند. در تیمارهای حاوی ماده آلی، مقدارکادمیم اکسیدی در ناحیه NR نسبت به نواحی دیگر بیشتر است. وانگ و همکاران (۳۲) نیز بالا بودن مقدار کادمیم اکسیدی در ناحیه نزدیک رایزوسفر نسبت به نواحی دیگر را گزارش کردند. آن‌ها بیان کردند افزایش فرم اکسیدی در ناحیه نزدیک رایزوسفر ممکن است به علت فعالیت ریزجانداران باشد. چون میسلیوم‌های قارچ‌ها می‌توانند پوشش نایلونی بین بخش‌های R و NR را سوراخ کنند و موجب اکسید مواد آلی شوند که این سازوکار منجر به افزایش فرم اکسیدی فلزات می‌شود. نارول و سینگ (۲۱) نیز در پژوهش خود درباره اثر مواد آلی بر تغییر شکل‌های شیمیایی بیان کردند که فرم اکسیدی کادمیم پس از شکل تبادلی بیشترین مقدار (۳۲٪) را دارا می‌باشد. آن‌ها بیان کردند که افزودن کود گاوی به خاک موجب کاهش کادمیم تبادلی و افزایش کادمیم متصل به اکسیدهای آهن و منگنز می‌شود.

بخش وابسته به مواد آلی کادمیم

فرم ماده آلی کادمیم تنها درصد کمی (حدود ۲/۵ درصد) از شکل‌های شیمیایی این فلز را به خود اختصاص داده است که ممکن است به علت پایین بدون سطح مواد آلی در خاک مورد مطالعه باشد (۲۴)، حتی افزودن ماده آلی به خاک نیز نتوانسته است این مقدار را افزایش دهد. اضافه کردن ماده آلی به خاک موجب کاهش اندک فرم ماده آلی کادمیم در بخش‌های R و NR شده اما در ناحیه توده خاک عکس آن اتفاق افتاده است (جدول ۵) (۳۱). بنابراین ماده آلی در خاک مورد مطالعه نتوانسته است اثر معنی‌داری بر شکل آلی کادمیم داشته باشد. نارول و سینگ (۲۱) نیز بیان کردند که فرم وابسته به ماده آلی کادمیم به مقدار کم تحت تأثیر افزودن ماده آلی قرار گرفته است و علیرغم وجود مقدار زیاد کربن آلی در خاک و افزودن ماده آلی به خاک، تنها بخش کمی از کادمیم با مواد آلی پیوند برقرار کرده است. این امر نشان می‌دهد که کادمیم کمپلکس‌های ضعیفی با مواد آلی تشکیل می‌دهد. روند تغییرات فرم آلی کادمیم با افزایش فاصله از رایزوسفر به صورت افزایشی بوده است اما وانگ و همکاران (۳۲) در پژوهش خود گزارش کردند که فرم آلی کادمیم در ناحیه نزدیک رایزوسفر نسبت به نواحی دیگر بیشتر است و کمترین غلظت آن مربوط به ناحیه رایزوسفر می‌باشد. آن‌ها علت این امر را اکسید شدن مواد آلی توسط ریزجانداران دانسته‌اند که منجر به کاهش فرم آلی کادمیم و افزایش شکل اکسیدی آن می‌شود.

بخش باقیمانده کادمیم

شکل باقیمانده کادمیم درصد نسبتا کمی از غلظت این فلز را تشکیل داده است و اضافه کردن ماده آلی به خاک اثر معنی‌داری بر این شکل نداشته است (جدول ۵). نارول و سینگ (۲۱) نیز در رابطه با تأثیر مواد آلی بر شکل‌های شیمیایی فلزات بیان کردند که فرم باقیمانده کادمیم به مقدار کم تحت تأثیر افزودن مواد آلی قرار می‌گیرد. در حالی‌که وانگ و همکاران (۳۳) بیان کردند که ماده آلی و شکل باقیمانده دارای همبستگی منفی می‌باشند. آن‌ها بیان کردند که این امر مربوط به ترشحات و متابولیت‌های آزاد شده توسط ریشه گیاهان و ریزجانداران می‌شود که این مواد آلی می‌توانند فلزات سنگین را از فرم پیوندهای قوی به فرم پیوندهای ضعیف تبدیل کنند و در نهایت سبب کاهش گونه باقیمانده فلز در خاک می‌شوند. در برخی مطالعات نیز بیان شده است که افزودن ماده آلی به خاک موجب افزایش غلظت شکل باقیمانده فلزات از جمله کادمیم می‌شود (۳۰ و ۲۱). روند تغییرات فرم باقیمانده کادمیم با فاصله از ریشه گیاه معنی‌دار نشده است. ممکن است علت این امر پایداری فرم باقیمانده کادمیم و تأثیرپذیری کم آن نسبت به تغییرات محیط خاک باشد.

بخش زیست فراهم کادمیم

بخش زیست فراهم کادمیم در نتیجه افزودن ماده آلی به خاک بطور معنی‌داری کاهش یافته است (جدول ۵). افزودن ماده آلی به خاک باعث می‌شود که کادمیم با مواد و ترکیب‌های آلی غیر محلول پیوند برقرار کند و در نتیجه مقدار زیست‌فراهمی آن کاهش یابد (۱۲). از طرفی با افزودن ماده آلی به خاک غلظت کادمیم در گیاه نیز افزایش نشان داد، بنابراین می‌توان گفت افزایش مقدار جذب کادمیم توسط گیاه باعث کاهش فرم زیست‌فراهم آن پس از افزودن ماده آلی به خاک شده است. والکر و همکاران (۳۱) نیز بیان کردند که کود دامی غلظت فلزات قابل استخراج با DTPA را کاهش می‌دهد. عظیم‌زاده و همکاران (۵) در پژوهش خود درباره تأثیر کود سبز بر شکل‌های شیمیایی فلزات بیان کردند که افزودن ماده آلی به خاک موجب افزایش فرم زیست فراهم فلزات شده است که علت آن را تشکیل کمپلکس با ترکیب‌های آلی محلول دانسته‌اند. در حقیقت می‌توان گفت هر چه مقدار حلالیت یک فلز بیشتر باشد زیست‌فراهمی آن نیز بیشتر است، بنابراین نوع ماده آلی و مقدار ترکیب‌های محلول آن نقش مهمی در فراهمی فلزات برای گیاهان دارد (۳۵). روند تغییرات شکل زیست‌فراهم کادمیم با افزایش فاصله از ریشه معنی‌دار نشده است که علت آن فرایند جذب شکل‌های با قابلیت جذب بالا توسط ریشه گیاه می‌باشد (۵).

فرم زیست‌فراهم کادمیم بیشترین همبستگی را با فرم تبادلی (۷۰٪) و سپس با مجموع شکل‌های تبادلی و وابسته به ماده آلی

(۶۷٪) نشان داد. این امر نشان می‌دهد که بخش فراهم کادمیم برای گیاهان بیشتر توسط شکل‌های تبادلی و وابسته به ماده آلی تأمین شده است. عظیم‌زاده و همکاران (۴) نیز در بررسی خود بر روی تغییر شکل‌های شیمیایی روی با فاصله از رایزوسفر بیان کردند که فرم زیست‌فراهم روی با شکل‌های تبادلی و وابسته به ماده آلی دارای همبستگی مثبت است.

جدول ۵- مقایسه میانگین اثر متقابل ماده آلی و فاصله از ریشه بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک مورد مطالعه

Table 5- Mean comparison of the effect of organic matter and distance from root on chemical forms of cadmium in studied soil

تیمار Treatment	ناحیه Zone	Cd-Ex	Cd-Car	Cd-Ox	Cd-OM	Cd-Res	Cd-DTPA
بدون ماده آلی Without organic mater	رایزوسفر Rhizosphere	1.72 ns	2.14 ns	1.28 ns	0.15 ns	0.41 ns	1.92 b
	نزدیک رایزوسفر Close to Rhizosphere	1.73 ns	2.40 ns	1.42 ns	0.15 ns	0.47 ns	1.92 b
	توده خاک (Bulk soil)	1.71 ns	2.27 ns	1.51 ns	0.17 ns	0.45 ns	1.99 b
با ماده آلی With organic mater	رایزوسفر Rhizosphere	1.56 ns	2.45 ns	1.47 ns	0.13 ns	0.42 ns	1.63 a
	نزدیک رایزوسفر Close to Rhizosphere	1.59 ns	2.58 ns	1.50 ns	0.14 ns	0.36 ns	1.57 a
	توده خاک Bulk soil	1.62 ns	2.48 ns	1.43 ns	0.18 ns	0.39 ns	1.55 a

اعداد دارای حروف مشترک در سطح احتمال ۵٪ دارای اختلاف معنی‌دار نمی‌باشند

Numbers followed by the same letter are not significantly different (P<0.05)

ns نشانه عدم وجود تفاوت آماری معنی‌دار می‌باشد

ns: not significantly different

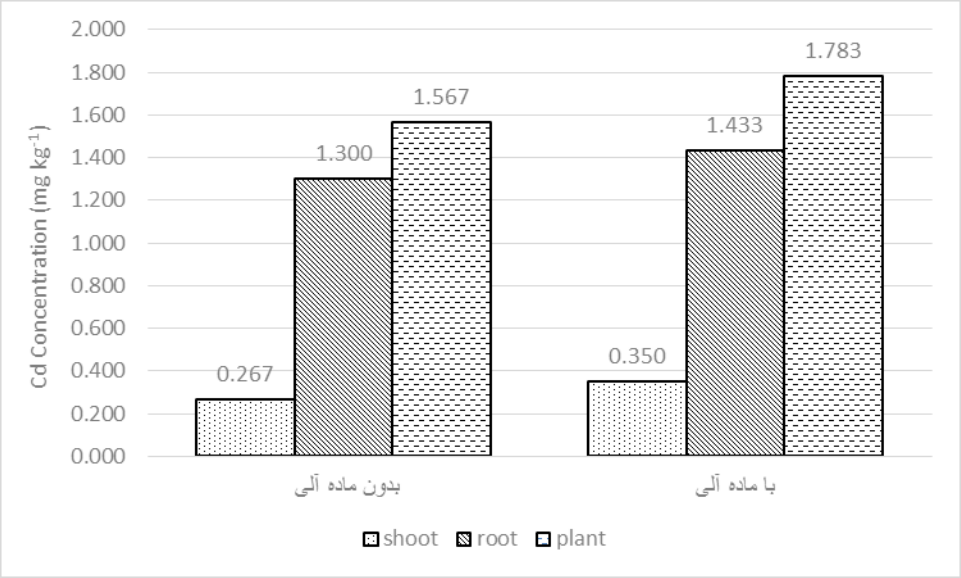
نتایج تجزیه گیاه

غلظت کادمیم در ریشه و اندام‌هوایی گیاه ذرت و همچنین غلظت آن در کل گیاه در شکل (۲) نشان داده شده است. براساس نتایج بدست‌آمده، افزودن ماده آلی به خاک موجب افزایش غلظت کادمیم در ریشه و اندام هوایی گیاه ذرت شده است، اما این افزایش معنی‌دار نبوده است. از آنجایی‌که اضافه کردن ماده آلی به خاک نتوانسته است باعث افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم در گیاه بشود، بنابراین می‌توان گفت که ممکن است این امر به علت پایین بودن مقدار ترکیب‌های آلی محلول در کود دامی استفاده شده باشد. کیم و همکاران (۱۶) بیان کردند که جذب کادمیم توسط گیاه به شدت به غلظت کادمیم در فاز محلول بستگی دارد تا به غلظت کل آن در خاک. بنابراین احتمالا با افزایش مقدار کربن آلی محلول و کادمیم محلول، غلظت کادمیم در گیاه نیز افزایش یافته است. گرانت و همکاران (۱۲) نیز بیان کردند که افزودن مواد اصلاح کننده به خاک مانند کودهای دامی موجب افزایش تجمع کادمیم در محصولات گیاهی شده است. آن‌ها بیان کردند افزایش تجمع کادمیم در گیاهان در نتیجه استفاده از کودهای دامی ممکن است به علت وجود کادمیم در کودهای دامی باشد زیرا این کودها بطور میانگین ۰/۳ تا ۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک کادمیم دارند. براساس نتایج، غلظت کادمیم در ریشه گیاه ذرت در شرایط حضور و عدم حضور ماده آلی بطور معنی‌داری (در سطح احتمال ۵ درصد) بیشتر از اندام‌هوایی بوده است. این امر نشان می‌دهد که کادمیم تمایل بیشتری برای تجمع در ریشه گیاه در مقایسه با اندام‌هوایی داشته است. کیم و همکاران (۱۶) بیان کردند که نسبت مقدار کادمیم در اندام هوایی به ریشه کمتر از یک است که نشان می‌دهد کادمیم بیشتر توسط ریشه جذب شده است و احتمالا به دلیل تشکیل کمپلکس آلی- کادمیم در نتیجه افزایش مقدار کربن آلی محلول در محیط رایزوسفر و کاهش انتقال کادمیم به اندام هوایی بوده است.

نتیجه‌گیری

افزودن ماده آلی به خاک بر تغییرات هیچ یک از شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک جز فرم قابل عصاره‌گیری با DTPA بطور معنی‌داری مؤثر نبوده است. این در حالی است که اضافه کردن ماده آلی به خاک منجر به تغییر معنی‌دار هر سه ویژگی اندازه‌گیری شده در خاک شامل pH، CEC و درصد کربن آلی شده است. بنابراین می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که افزودن ماده آلی به خاک بطور

مستقیم باعث تغییر شکل‌های شیمیایی کادمیم در خاک مورد مطالعه نشده است بلکه به صورت غیر مستقیم و از طریق تغییر ویژگی‌های خاک که بر توزیع شکل‌های شیمیایی کادمیم مؤثر هستند اثرگذار بوده است.



شکل ۲- غلظت کادمیم (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در ریشه، اندام‌هوایی و کل گیاه ذرت

Figure 2- Concentration of Cadmium (mg kg^{-1}) in root, shoot and total plant of corn

همچنین اضافه کردن ماده آلی به خاک نتوانسته است غلظت کادمیم در گیاه ذرت را بطور معنی‌داری افزایش دهد که ممکن است این امر به علت نوع (کود گاوی) و یا مقدار ماده آلی (۱/۵ درصد جرمی) اضافه شده به خاک باشد. بر اساس نتایج بدست آمده، افزودن کود گاوی به خاک بیشترین تأثیر را بر فرم کربناتی کادمیم دارد بنابراین با توجه به این‌که شکل کربناتی فلزات پس از شکل تبادلی بیشترین فراهمی را برای گیاهان دارد و جزء شکل‌های بالقوه فراهم برای گیاه محسوب می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن کود گاوی به خاک‌های آهکی در محدوده pH خنثی تا کمی قلیایی منجر به افزایش جذب کادمیم توسط گیاه و کاهش غلظت آن در خاک می‌شود. در خصوص آلودگی‌زدایی گیاه ذرت که دارای بخش خوراکی است، به نظر می‌رسد بالا بودن غلظت کادمیم در ریشه نسبت به اندام هوایی به عنوان یک مزیت محسوب می‌شود زیرا با کشت این گیاه هم می‌توان فرایند گیاه‌پالایی را انجام داد و هم از محصول آن استفاده نمود.

منابع

1- Akkajit P., and Tongcumpou C. 2010. Fractionation of metals in cadmium contaminated soil: Relation and effect on bioavailable cadmium. Geoderma, 156(3), 126-132 .

2- Alavi H., Motlagh M. B., and Dordipour E. 2012. Determination of chemical forms of copper and their relationships with plant responses and soil properties in some soils of Golestan Province. Water And Soil Conservation, 19(3), 20. (in Persian with English abstract).

3- Azimzadeh Y., Shariatmadari H., and Shirvani M. 2013a. Changes in chemical forms and bioavailability of zinc by distance from rhizosphere of single and mixed culture. Soil Applied Reaserch, 1(1), 12. (in Persian with English abstract).

4- Azimzadeh Y., Shariatmadari H., and Shirvani M. 2013b. Remediation of some soil heavy metals by corn and canola in single and mixed culture system. Water and Soil, 27(2), 9. (in Persian with English abstract).

5- Azimzadeh Y., Shirvani M., and Shariatmadari H. 2013c. Effect of green manure on chemical forms of some heavy metalsin soil by distance from rhizosphere of corn. Soil Applied Reaserch, 2(2), 20. (in Persian with English abstract).

6- Baghaie A. H., Khoshgoftarmanesh A. H., and Afyuni M. 2012. Effects of inorganic and organic fractions of

enriched cow manure and sewage sludge on distribution of lead chemical fractionation in soil. Sci. & Technol. Agric. & Natur. Resources., Water and Soil Sci, 16(60), 12. (in Persian with English abstract).

7- Brümmer G .1986 .Heavy metal species, mobility and availability in soils: Springer.

8- Dechun S., Jianping X., Weiping J., and Woonchung W. 2009. Cadmium uptake and speciation changes in the rhizosphere of cadmium accumulator and non-accumulator oilseed rape varieties .Journal of Environmental Sciences, 21(8), 1125-1128 .

9- Eriksson J. E. 1990. Factors influencing adsorption and plant uptake of cadmium from agricultural soils. Swedish University of Agricultural Sciences Uppsala.

10- Fard A. G., Hosseini H. M., Besharati H., and Savaghebi G. R. 2013. Study on chemical forms of lead and zinc in the rhizosphere of some maize and canola cultivars. Water and Soil, 26(6), 13. (in Persian with English abstract).

11- Gholami M., and Motlagh M. B. 2011. Distribution of zinc forms and the relationship of these fractions with soil properties in some soils of Golestan Province. Soil Management and Sustainable, 1(2), 19. (in Persian with English abstract).

12- Grant C., Buckley W., Bailey L., and Selles F. 1998. Cadmium accumulation in crops. Canadian Journal of Plant Science, 78(1), 1-17 .

13- Haghiri F. 1974. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc, and soil temperature. Journal of Environmental Quality, 3(2), 180-183.

14- He Q., and Singh B. 1993. Effect of organic matter on the distribution, extractability and uptake of cadmium in soils. Journal of Soil Science, 44(4), 641-650 .

15- Hinesly T., Redborg K., Ziegler E., and Alexander J. 1982. Effect of soil cation exchange capacity on the uptake of cadmium by corn. Soil Science Society of America Journal, 46(3), 490-497.

16- Kim K.-R., Owens G., and Naidu R. 2010. Effect of root-induced chemical changes on dynamics and plant uptake of heavy metals in rhizosphere soils. Pedosphere, 20(4), 494-504 .

17- Kim K.-R., Owens G., Naidu R., and Kwon S.-l. 2010. Influence of plant roots on rhizosphere soil solution composition of long-term contaminated soils. Geoderma, 155(1), 86-92 .

18- Marchiol L., Assolari S., Sacco P., and Zerbi G. 2004. Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. Environmental Pollution, 132(1), 21-27 .

19- Martínez-Alcalá I., Walker D., and Bernal M. 2010. Chemical and biological properties in the rhizosphere of Lupinus albus alter soil heavy metal fractionation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73(4), 595-602.

20- Mohamed I., Ahamadou B., Li M., Gong C., Cai P., Liang W., and Huang Q. 2010. Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. Journal of Soils and Sediments, 10(6), 973-982 .

21- Narwal R., and Singh B. 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. Water, Air, and Soil Pollution, 103(1-4), 405-421 .

22- Ravanbakhsh M. H., Fotovat A., and Haghnia G. 2011. Effect of sewage sludge, clay content and time on the fractionation of nickel and cadmium in selected calcareous soils. Water and Soil, 25(3), 13. (in Persian with English abstract).

23- Ravanbaksh M.H., Fotovat A., and Haghnia GH. 2009. The effect of sewage sludge and incubation time on the availability and speciation of Nickel and Cadmium in the calcareous soil solutions. Water and Soil, 23(1), 11. (in Persian with English abstract).

24- Reyhanitabar A., Karimian N., Muazardalan M., Savaghebi G. R., and Ghannadha M .R. 2006. Zinc Fractions of Selected Calcareous Soils of Tehran Province and Their Relationships with Soil Characteristics. Water and Soil science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources), 10(3), 11. (in Persian with English abstract).

25- Saadat K., Motlagh M. B., Dordipour E., and Ghasemnezhad A. 2012. Influence of sewage sludge on some soil properties, yield and concentration of lead and cadmium in roots and shoots of Maize. Soil Management and Sustainable, 2(2), 22. (in Persian with English abstract).

26- Shuman L., Dudka S., and Das K. 2002. Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33(5-6), 737-748 .

27- Sposito G., Lund L. J., and Chang A. C. 1981. Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with

Sewage Sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in Solid Phases. Soil Science Society of America Journal, 46(2), 260-264.

28- Tao S., Chen Y., Xu F., Cao J., and Li B. 2003. Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil. Environmental Pollution, 122(3), 447-454 .

29- Tessier A., and Campbell P. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. Hydrobiologia, 149(1), 43-52 .

30- Tessier A., Campbell P. G., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry, 51(7), 844-851 .

31- Walker D. J., Clemente R., Roig A., and Bernal M. P. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. Environmental Pollution, 122(2), 303-312 .

32- Wang J., Zhang C., and Jin Z. 2009. The distribution and phytoavailability of heavy metal fractions in rhizosphere soils of *Paulowniu fortunei* (seem) Hems near a Pb/Zn smelter in Guangdong, PR China. Geoderma, 148(3), 229-306.

33- Wang Z., Shan X.-q., and Zhang S. 2002. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rhizosphere and bulk soils. Chemosphere, *46*(8), 1163-1171 .

34- Wenzel W. W., Wieshammer G., Fitz W. J., and Puschenreiter M. 2000. Novel rhizobox design to assess rhizosphere characteristics at high spatial resolution. Plant and soil, 237, 37–45 .

35- Wuana R. A., and Okieimen F. E. 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. ISRN Ecology.

36- Xian X. 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. Plant and Soil, 113(2), 257-264 .

37- Yanai J., Mabuchi N., Moritsuka N., and Kosaki T. 2004. Distribution and forms of cadmium on the rhizosphere of *Brassica juncea* in Cd-contaminated soils and implications for phytoremediation. Soil Science and Plant Nutrition, 50(3), 423-430 .

38- Youssef R. A., and Chino M. 1988. Development of a new rhizobox system to study the nutrient status in the rhizosphere. Soil Science and Plant Nutrition, 34(3), 461-465 .

39- Ziyaee M., and Hosseini H. M. S. 2013. Assessment of lead extractable changes with different extractants in rhizosphere and bulk soil of corn (*Zea mays*) and canola (*Brassica napus*) and lead amounts in these two plants. Soil Management and Sustainable, 3(1), 17. (in Persian with English abstract).

Journal of Water and Soil
Vol. 31, No. 6, Jan.-Feb. 2018, p. 1611-1622

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۱، شماره ۶، بهمن – اسفند ۱۳۹۶، ص. ۱۶۲۲-۱۶۱۱

Effect of Organic Matter on Distribution of Chemical Forms of Cadmium in Soil in Corn Rhizosphere

F. Lotfi[1]- A. Fotovat[2]- R. Khorassani[3]- M. Bahreini Touhan[4]

Received: 13-12-2016
Accepted: 22-07-2017

Introduction: The pollution of soils by heavy metals due to human activities poses a serious concern for human and environmental health. In order to evaluate the risks of heavy metal contamination such as cadmium in soil, it is necessary to understand its bioavailability which depends on its chemical forms in the soil. According to Tessier (1979), heavy metals can be found in various chemical forms in soil including exchangeable, bound to carbonates, bound to iron and manganese oxides and bound to organic matter and residual. These fractions significantly influence the cadmium mobility and bioavailability. Distribution of metals in chemical forms in soil depends on soil pH, amount of organic matter, oxidation-reduction potential and ionic strength. Root exudation, soil texture, cation exchangeable capacity and amount of calcium carbonate may also impact chemical forms of cadmium. Many studies have showed that plant root may affect the chemistry of heavy metals in soil root zone. The objective of this study was to evaluate the effect of organic matter on the distribution of cadmium in corn root media.

Materials and Methods: To investigate the effect of organic matter (cow manure) and root activity on chemical forms of cadmium, a greenhouse experiment was conducted using rhizobox. The contaminated soil sample used in the study was collected from Zanjan. This greenhouse experiment was conducted in a factorial design, with 2 replications, two levels of organic matter (0 and 1.5%) and three zones classified based on their distance from root. The soil samples were air dried and crushed to pass through a 2-mm sieve. The cultivation was conducted using a rhizobox. The rhizobox consisted of three parts: 1.central compartment (rhizosphere), 2.close to rhizosphere, and 3. soil bulk. Soil samples were mixed with fertilizer and packed in rhizobox. Eight pre-germinated maize seedlings were transferred to the central compartment and five days after germination, thinned to four plants. Ten weeks after planting, corn plants were harvested for analysis. The compartments of rhizobox were separated. The collected plant samples (root and shoot) were rinsed with deionized water and oven-dried at 70 ˚C. Soil samples were also measured for pH, CEC and total organic carbon. The chemical forms of cadmium in the soil and plant samples were identified by the sequential extraction procedure proposed by Tessier (1979). Bioavailable cadmium in soil was also extracted by DTPA-TEA.

Results and Discussion: Results showed that the highest amount of soil cadmium was found in carbonate fraction. Adding organic matter increased the soil pH, CEC and organic carbon amount, whereas none of chemical forms of cadmium were significantly affected by adding organic matter. Bioavailability of cadmium, however, decreased by adding organic matter to soil, It can be therefore concluded that increment in cadmium uptake due to increased organic matter led to decreased cadmium bioavailability. The exchangeable cadmium was negatively correlated to soil organic carbon, while bioavailable cadmium was negatively correlated to soil pH, CEC and amount of soil organic carbon. Moreover, our results indicated that the fractions of cadmium were not significantly affected by distance from the root. Moreover, adding organic matter insignificantly increased concentration of cadmium in shoots, roots and total plants.

Conclusion: In this study, among different chemical forms of cadmium, only bioavailable cadmium was significantly affected by adding organic matter to soil. Additionally, soil pH, CEC and organic carbon were significantly increased by adding organic matter. These results indicate that addition of organic matter to soil may indirectly influence chemical forms of cadmium through impacting soil properties (soil pH, CEC and organic carbon). The addition of organic matter had the most influence on carbonate fraction of cadmium which

1, 2, 3 and 4- M.Sc. Student, Professor, Associate Professor and Ph.D. Student, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Frdowsi University of Mashhad, Iran, Respectively
(*- Corresponding Author Email: afotovat@um.ac.ir)

may be potentially available to plant. It seems that addition of organic matter (cow manure) may result in increase of cadmium concentration in plant. Therefore, it can be concluded that addition of cow manure to calcareous soils with neutral to slightly alkaline pH may lead to increased cadmium uptake by the plant (corn) and reduced soil cadmium concentration.

Keywords: Bioavailability, Cadmium, Fractionation, Organic matter, Rhizobox