

اثر کاربرد جلبک سبز اسپیرولینا و زمان خواباندن بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در یک خاک آهکی

لیلا زارع^۱، صدیقه صفرزاده شیرازی^{۲*}، شهرزاد کرمی^۳

۱. دانشجوی دکتری بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز
۲. استادیار بخش مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز
۳. دانشجوی دکتری بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۰۲؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۰۴/۱۲)

چکیده

کادمیم یکی از مهم‌ترین عناصر سنگین در خاک است که به لحاظ زیست محیطی و سلامتی انسان حائز اهمیت است. هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر کاربرد جلبک سبز اسپیرولینا و زمان خواباندن بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در یک خاک آهکی بود. آزمایش به صورت فاکتوریل (۳×۳×۲) و در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد. تیمارهای مورد استفاده در این آزمایش شامل جلبک سبز اسپیرولینا در سه سطح (۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)، کادمیم در سه سطح (۵، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک از منبع سولفات کادمیم $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و زمان خواباندن (۱ و ۲ ماه) بود. نتایج نشان داد که در ماه اول، کاربرد جلبک به میزان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک در تمامی سطوح کادمیم، شکل تبدلی کادمیم را کاهش و شکل‌های آلی، کربناتی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد. با گذشت زمان در ماه دوم، به علت تجزیه جلبک، از شکل آلی کادمیم کاسته شد و شکل محلول کادمیم (تبدلی) روند افزایشی داشت. بنابراین می‌توان گفت هر چند کاربرد جلبک اسپیرولینا در ابتدا سبب کاهش زیست‌فراهمی و افزایش شکل‌های آلی و کم محلول‌تر فلزات می‌گردد اما با گذشت زمان، افزایش زیست‌فراهمی فلز و در نتیجه افزایش قابلیت استفاده به‌وسیله گیاهان را به‌دنبال خواهد داشت. لذا قبل از کاربرد جلبک به عنوان یک کود آلی، استفاده از آن در خاک‌های آلوده با فلز کادمیم باید با احتیاط صورت گیرد. پیشنهاد می‌شود که در مورد اسپیرولینا تحقیقات بیشتری بر روی خاک‌های مختلف و در زمان‌های طولانی‌تر خواباندن صورت گیرد.

کلید واژگان: کادمیم، اسپیرولینا، شکل‌های شیمیایی

۱. مقدمه

فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند که تجمع آن‌ها در خاک منجر به افزایش جذب آنان به وسیله گیاهان شده و می‌توانند مشکلات جدی برای سلامتی انسان، حیوانات و محیط زیست ایجاد کنند (Chukwujindu, 2013; Lu et al., 2005). مهم‌ترین عوامل مؤثر در افزایش غلظت فلزات سنگین در خاک، استفاده از کودهای کشاورزی، آفت‌کش‌ها و فاضلاب‌های صنعتی و شهری هستند (Lorestani et al., 2014). کادمیم فلزی سنگین است که در غلظت‌های کم، سمیت بالایی داشته و از رایج‌ترین آلاینده‌های خاک به شمار آمده و با افزایش تحرک آن در خاک سمیت آن نیز افزایش می‌یابد (Wu et al., 2015). خاک‌های آلوده به فلزات سنگین به تکنیک‌های خاص مدیریتی به منظور کاهش حلالیت فلزات و زیست‌فراهمی آنان برای گیاهان نیاز دارند. تکنیک‌های مؤثر در اصلاح این گونه خاک‌ها شامل اصلاح فیزیکی، اصلاح شیمیایی و گیاه‌پالایی است که اصلاح شیمیایی به دلیل تثبیت فلزات در خاک به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد (Ahmad et al., 2011). یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی خاک آلوده به فلز سنگین، کاربرد مواد آلی است که در سال‌های اخیر، به دلیل داشتن قابلیت تشکیل کمپلکس پایدار لیگاند‌های آلی با فلزات سنگین در خاک، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Abbaspour et al., 2007). مطالعات نشان می‌دهند که افزودن مواد آلی به خاک بر افزایش pH خاک و ظرفیت تبادل خاک و در نتیجه کاهش زیست‌فراهمی فلزات سنگین برای گیاهان مؤثرند (Shuman, 1998) و از این‌رو فلزات ثبات و رسوب بیشتری در خاک خواهند داشت (Mühlbachová et al., 2012). به عبارتی مواد آلی می‌توانند شکل تبدالی و محلول فلزات سنگین را به شکل‌های کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه تغییر و فراهمی زیستی آنان را کاهش دهند. که این امر بستگی به نوع فلز، نوع

خاک، ویژگی‌های ماده آلی به‌ویژه درجه هوموسی شدن آن، مقدار فلزات سنگین، مقدار نمک فلز و اثر آن بر pH خاک دارد (Hoseinian Rostami et al., 2013). جلبک به عنوان یک کود بیولوژیکی می‌تواند به منظور افزایش عملکرد و بهره‌وری در کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد. جلبک‌ها منبع خوبی برای کوددهی و محلول‌پاشی گیاهان، خوراک دام‌ها و مواد غذایی انسان‌ها هستند (Prakash et al., 2014). از طرفی به دلیل وجود ترکیبات پلی‌ساکاریدی مانند آلژینات و کارائینات در دیواره سلولی جلبک‌های دریایی، آن‌ها در مقایسه با سایر موجودات توانایی بالاتری در جذب بسیاری از فلزات دارند به همین علت در سال‌های اخیر استفاده از جلبک‌ها در فرآیند جذب زیستی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Jafari & Ahmadi asbchin, 2013). جلبک اسپیرولینا^۱ یک جلبک سبز آبی است که در آب و هوای گرم و دریاچه‌های آتشفشانی قلیایی یافت شده و می‌تواند در خاک‌های غیر قابل کشت و غیر قابل استفاده رشد کند. زیست توده آن متشکل از ۶۲ درصد آمینواسید و کاروتن است و منبع غنی از ویتامین B₁₂ محسوب می‌شود (Aly & Esawy, 2008). در زمینه کاربرد جلبک سبز اسپیرولینا در حذف فلزات سنگین مطالعاتی صورت گرفته که هدف همگی آنان حذف آلودگی از محیط آبی بوده است. Al-Homaidan و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که جلبک اسپیرولینا پتانسیل بالایی در حذف فلز از محلول آبی داشته و توانسته مقدار زیادی از فلز کادمیم را (۸۷ درصد) از محیط آبی حذف کند. آنان همچنین بیان کردند که جاذب‌های بیولوژیکی یکی از روش‌های قابل اعتماد در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی هستند و اجرای آسان، هزینه کم، راندمان بالا و امکان حذف انتخابی فلز، از مزایای آنان است. Rangsayatorn و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که کاربرد جلبک سبز اسپیرولینا به عنوان یک جاذب، سبب حذف فلز کادمیم به مقدار ۹۰ درصد از محلول آبی شده است. آنان بیان

^۱ Spirulina

درک بهتر فرآیندهای مؤثر در قابلیت دسترسی این عناصر به-کار برده می‌شوند. در این روش‌ها هدف تخمین پتانسیل آزادسازی عناصر موجود در جزءهای مختلف خاک در اثر تغییر شرایط محیط خاک است که اطلاعات مفیدی را در مورد وضعیت و توزیع عناصر در اجزاء مختلف خاک به دست می‌دهند (Lu et al., 2005; Khanmirzai et al., 2012). از آن جا که پژوهش‌های صورت گرفته با جلبک سبز اسپیرولینا به منظور حذف آلودگی فلزات سنگین از محیط آبی بوده و به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف آلودگی از محیط آبی گزارش شده است و همچنین تاکنون پژوهشی در زمینه حذف آلودگی به وسیله اسپیرولینا در خاک های ایران صورت نگرفته است، لذا تحقیق حاضر با هدف بررسی توانایی جلبک اسپیرولینا به منظور کاهش زیست فراهمی فلز کادمیم در یک خاک آلوده به آن در طول زمان طراحی و اجرا شد.

۲. مواد و روش‌ها

جهت انجام این پژوهش مقدار کافی خاک از افق سطحی (۰ تا ۳۰ سانتی‌متری) سری دانشکده (Fine, mixed, mesic, Typic, Calcixerepts) از منطقه باجگاه استان فارس برداشت شد و پس از هوا خشک کردن و عبور از الک دو میلی‌متری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه، از جمله بافت خاک به روش هیدرومتر (Gee & Buder, 1986)، ماده آلی (OM) به روش اکسایش مرطوب (Nelson & Summers, 1986)، pH خاک در خمیر اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک (EC) به وسیله هدایت سنج الکتریکی، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC) (Rhoades, 1982)، کربنات کلسیم معادل (CCE) به روش خنثی سازی به وسیله اسید کلریدریک (Lindsay & Norvell, 1978) و غلظت کادمیم (Cd) به وسیله عصاره‌گیری با DTPA و قرائت با دستگاه جذب اتمی (Shimadzo-670) (Sparks et al., 1996) تعیین

داشتند که حضور گروه‌های عاملی آمینی، کربوکسیلی، سولفیدریل، تیول و فسفات در دیواره سلولی سبب افزایش اتصال فلز به جلبک‌ها می‌شود. Çelekli و Bozkurt (۲۰۱۱)، Al-Homaidan و همکاران (۲۰۱۴)، Kwak و همکاران (۲۰۱۵) و Murugesan و همکاران (۲۰۰۸) نیز با کاربرد بیومس جلبک اسپیرولینا به عنوان جاذب، به ترتیب حذف موفقیت آمیز فلزات نیکل و کادمیم، مس، کروم و کادمیم را از محیط آبی گزارش کردند. ارزیابی مقدار کل فلزات سنگین در خاک اطلاعات مناسبی در مورد زیست فراهمی آنان به دست نمی‌دهد، لذا باید گونه‌های شیمیایی یک فلز در خاک که زیست فراهمی آن را تحت کنترل دارند، شناسایی شوند (Hoseinian Rostami et al., 2013). فلزات عمدتاً به شکل عمده ژئوشیمیایی در خاک وجود دارند که عبارتند از محلول، تبدالی، کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به مواد آلی و باقی مانده. شکل‌های محلول و تبدالی بسیار متحرک و قابل دسترس برای گیاهان بوده ولی فلزات در بخش باقی‌مانده نسبتاً غیر فعال هستند. اشکال دیگر به صورت کربناتی، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و کمپلکس با مواد آلی می‌توانند نسبتاً فعال و یا به صورت محکم متصل شده باشند. که این امر وابسته به شرایط فیزیکوشیمیایی خاک است (Chukwujindu, 2013). علاوه بر این، زمان حضور فلز سنگین در خاک به طور مستقیم بر زیست فراهمی آن مؤثر است. حلالیت و فراهمی زیستی عناصر فلزی بلافاصله پس از افزوده شدن به خاک زیاد است. با گذشت زمان و ایجاد تعادل بین فلز و خاک بر اثر واکنش‌هایی همچون جذب سطحی، تبادل یونی، کلاته شدن، رسوب، اکسایش و کاهش، واکنش با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز و ورود به شبکه کانی‌ها، از قابلیت استفاده آن‌ها کاسته شده و از شکل‌هایی با حلالیت زیاد به شکل‌های کم محلول تر تبدیل می‌شوند (Lu et al., 2005; Rajaie & Karimian, 2007). روش‌های عصاره‌گیری دنباله‌ای از معمول‌ترین روش‌های جداسازی این شکل‌های شیمیایی می‌باشند که به منظور

خشک و پودر شده از بخش صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز تهیه شد.

شد. برخی ویژگی‌های اندازه‌گیری شده خاک مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. جلبک سبز اسپیرولینا مورد استفاده در این پژوهش نیز به صورت

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد آزمایش

Cd	CEC (Cmol ⁺ kg ⁻¹)	CCE (%)	OM (%)	pH	Ec (dSm ⁻¹)	FC (%)	بافت	رس (درصد)	سیلت (درصد)	شن (درصد)
ناچیز	۱۵	۴۲	۱/۸۴	۷/۲	۰/۴۷	۱۸	Clay	۴۳	۳۵	۲۲

تیمارها، نمونه به روش وزنی به وسیله آبمقطر در حد ظرفیت زراعی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تا پایان هر دوره زمانی آبیاری شدند. در پایان هر دو زمان خواباندن، مقدار ۲/۵ گرم خاک از هر ظرف پلاستیکی با دقت وزن شده و به لوله‌های پلی اتیلن منتقل شدند. سپس از روش عصاره‌گیری دنباله‌ای Sing و همکاران (۱۹۸۸) به منظور تعیین شکل‌های شیمیایی کادمیم استفاده شد. خلاصه‌ای از عصاره‌گیرهای استفاده شده در هر مرحله و شکل کادمیم استخراج شده در جدول ۲ ارائه شده است. پس از به‌دست آوردن نتایج آزمایشگاهی، تجزیه و تحلیل آماری داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از نرم افزار SAS و Excel و مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن و در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

آزمایش به صورت فاکتوریل (۳×۳×۲) و در قالب طرح کاملاً تصادفی و با سه تکرار انجام شد. تیمارهای مورد استفاده در این آزمایش شامل جلبک سبز اسپیرولینا در سه سطح (۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)، کادمیم در سه سطح [۵ (به عنوان شاهد و به جهت قابل اندازه‌گیری بودن به وسیله دستگاه جذب اتمی)، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک از منبع سولفات کادمیم CaSO₄.6H₂O] و زمان خواباندن (۱ و ۲ ماه) بود. آماده‌سازی تیمارها در آزمایشگاه و در ظروف پلاستیکی ۳۰۰ گرمی صورت گرفت. در هر دوره زمانی خواباندن، مقدار ۳۰۰ گرم خاک وزن شده و سطوح مختلف کادمیم به صورت محلول به خاک‌ها اضافه شد. پس از خشک شدن، خاک‌های هر ظرف پلاستیکی کاملاً مخلوط شده و سطوح اسپیرولینا به آن‌ها اضافه شد. پس از اعمال

جدول ۲. مراحل مختلف عصاره‌گیر دنباله‌ای به روش سینگ و همکاران (۱۹۸۸)

نوع عصاره‌گیر	دما (°C)	زمان رسیدن به تعادل (ساعت)	نسبت خاک به عصاره‌گیر	شکل شیمیایی استخراج شده
1 M Mg (NO ₃) ₂	۲۰	۲	۲/۵ : ۱۰	۱. تبادل (EX)
1 M NaOAc (pH=5)	۲۰	۵	۲/۵ : ۱۰	۲. کربناتی (CAR)
0.7 M NaOCl (pH=8.5)	۱۰۰	۰/۵	۲/۵ : ۵	۳. آلی (OM)*
0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH=2)	۱۰۰	۰/۵	۲/۵ : ۲۵	۴. متصل به اکسیدهای منگنز (OX Mn)
0.25 M NH ₂ OH.HCl + 0.25 M HCl	۵۰	۰/۵	۲/۵ : ۲۵	۵. متصل به اکسیدهای آهن بی شکل (OXA Fe)
0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0.2 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0.1 M C ₆ H ₈ O ₆	۱۰۰	۰/۵	۲/۵ : ۲۵	۶. متصل به اکسیدهای آهن متبلور (OX CFe)
H ₂ SO ₄ + HNO ₃ + HClO ₄ + HF	۸۰	-	-	۷. تتمه (Residual)

* دو مرحله عصاره‌گیری شود.

۳. نتایج

۱.۳. غلظت کادمیم تبادل در خاک

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد که سطوح جلبک، زمان و سطوح کادمیم، و برهم‌کنش آن‌ها با یکدیگر بر غلظت کادمیم تبادل در خاک در سطح یک درصد معنی‌دار بود. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، کاربرد سطوح جلبک سبب کاهش معنی‌دار میانگین غلظت کادمیم تبادل در خاک شده است، به طوری که کمترین مقدار کادمیم تبادل در سطح ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک در کیلوگرم خاک به دست آمد که نسبت به تیمار شاهد ۴۹/۲۳ درصد کاهش معنی‌دار داشت. از

طرفی غلظت کادمیم تبادل با گذشت زمان در خاک افزایش یافته است، به طوری که پس از گذشت دو ماه خواباندن، غلظت کادمیم تبادل در خاک نسبت به ماه اول ۱۴/۴ درصد افزایش معنی‌دار نشان داد (جدول ۴). براساس نتایج جدول ۴، با افزایش سطوح کادمیم در خاک، غلظت کادمیم تبادل به طور معنی‌داری افزایش یافته که بیشترین مقدار آن مربوط به سطح ۴۰ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک بود که نسبت به تیمار شاهد (سطح ۵ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک) ۳۷۲/۴ درصد افزایش معنی‌دار داشت که این روند قابل انتظار و بدیهی است.

جدول ۳. تجزیه واریانس اثر سطوح مختلف جلبک اسپیرولینا، زمان و سطوح کادمیم بر شکل‌های شیمیایی کادمیم

میانگین مربعات					درجه آزادی	منابع تغییرات
OXA Fe	OX Mn	OM	CAR	EX		
۰/۶۹۹ **	۰/۲۳۲ **	۰/۱۳۴ **	۰/۱۱۲ ns	۰/۲۹۹ **	۲	سطوح جلبک اسپیرولینا
۰/۴۹۱ **	۰/۰۴۶ ns	۰/۴۱۳ **	۰/۶۸ *	۰/۰۳۶ **	۱	زمان
۱۶۴/۶ **	۱۰۳/۶ **	۴/۶۰ **	۲۲۳۸ **	۱/۱۲ **	۲	سطوح کادمیم
۰/۳۵۹ **	۰/۷۲۴ **	۰/۱۹۴ **	۳/۸۳ **	۰/۰۹۷ **	۲	زمان × سطوح جلبک اسپیرولینا
۰/۶۰۰ **	۰/۳۶۸ **	۰/۰۳۹ **	۰/۸۵۷ **	۰/۰۶۸ **	۴	سطوح کادمیم × سطوح جلبک اسپیرولینا
۰/۱۳۷ *	۰/۶۰۸ **	۰/۳۶۷ **	۰/۰۸۱ ns	۰/۰۱۸ **	۲	زمان × سطوح کادمیم
۰/۴۰۷ **	۰/۳۴۵ **	۰/۰۳۸ **	۱/۵۹۷ **	۰/۰۲۴ **	۴	زمان × سطوح کادمیم × سطوح جلبک اسپیرولینا
۰/۰۳۰	۰/۰۲۵	۰/۰۰۱	۰/۰۸۰	۰/۰۰۱	۳۶	خطا

* و ** به ترتیب در سطح ۵ و ۱ درصد معنی‌دار هستند. ns از لحاظ آماری معنی‌دار نیست.

جدول ۴. مقایسه میانگین اثرات اصلی سطوح مختلف جلبک اسپیرولینا، زمان و کادمیم بر شکل‌های شیمیایی کادمیم

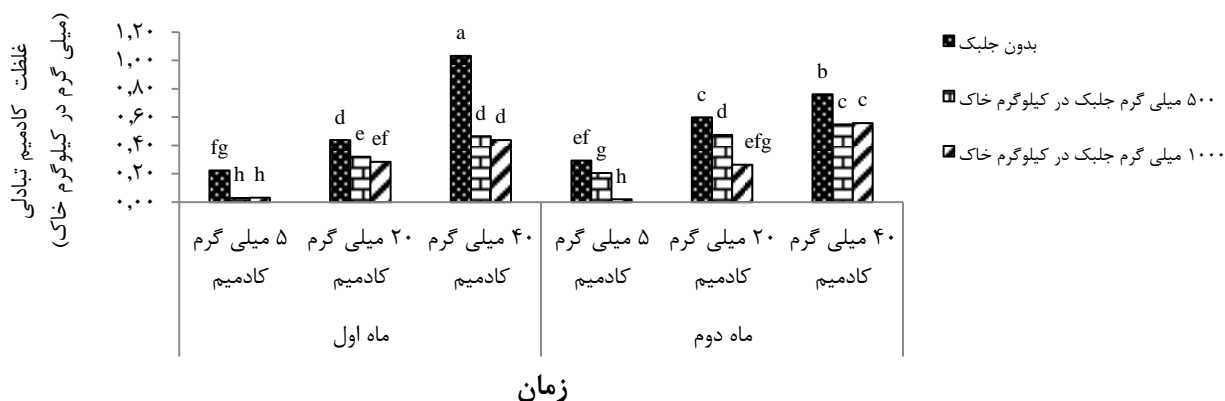
زمان (ماه)		سطوح کادمیم (mg kg ⁻¹)			سطوح جلبک (mg kg ⁻¹)			شکل شیمیایی
۲	۱	۴۰	۲۰	۵	۱۰۰۰	۵۰۰	۰	
۰/۴۱ A	۰/۳۶۲ B	۰/۶۳ A	۰/۴۰ B	۰/۱۳ C	۰/۲۶ C	۰/۳۸ B	۰/۵۲ * A	EX**
۱۲/۷۷ A	۱۲/۵۴ B	۲۴/۶۳ A	۱۰/۷۸ B	۲/۵۶ C	۱۲/۷۲ A	۱۲/۶۹ A	۱۲/۵۷ A	CAR
۰/۵۷ B	۰/۷۴ A	۱/۱۶ A	۰/۶۷ B	۰/۱۴۵ C	۰/۷۵۴ A	۰/۶۳۴ B	۰/۵۹ C	OM
۳/۱۴ A	۳/۰۸ A	۵/۵۲ A	۳/۰۹ B	۰/۷۳ C	۳/۲۴ A	۳/۰۹۳ B	۳/۰۱ B	OX Mn
۴/۵۴ A	۴/۳۵ B	۷/۳۹ A	۴/۶۱ B	۱/۳۵ C	۴/۶۷ A	۴/۳۷ B	۴/۳۰ B	OXA Fe

* در هر تیمار به کار برده شده، اعدادی که در هر ردیف دارای حرف مشترک بزرگ هستند از لحاظ آماری در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی‌دار نیستند.

** معادل فارسی شکل‌های شیمیایی در جدول ۲ آورده شده است.

همان سطح از جلبک در همان سطح از کادمیم در ماه اول شد. کاربرد ۵۰۰ میلی گرم جلبک نیز در ماه دوم و در سطوح ۲۰ و ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، به ترتیب سبب افزایش ۴۷/۷ درصدی و ۱۸/۱ درصدی کادمیم تبدالی در مقایسه با همین تیمارها در ماه اول شد.

نتایج برهم کنش سه تایی نیز نشان داد که در هر یک از سطوح کادمیم در هر دوره زمانی خواباندن، کاربرد جلبک سبب کاهش معنی دار غلظت کادمیم تبدالی شده است (شکل ۱). به گونه ای که کاربرد ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در ماه دوم و در سطح ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، سبب افزایش ۲۸/۶ درصدی کادمیم تبدالی در مقایسه با



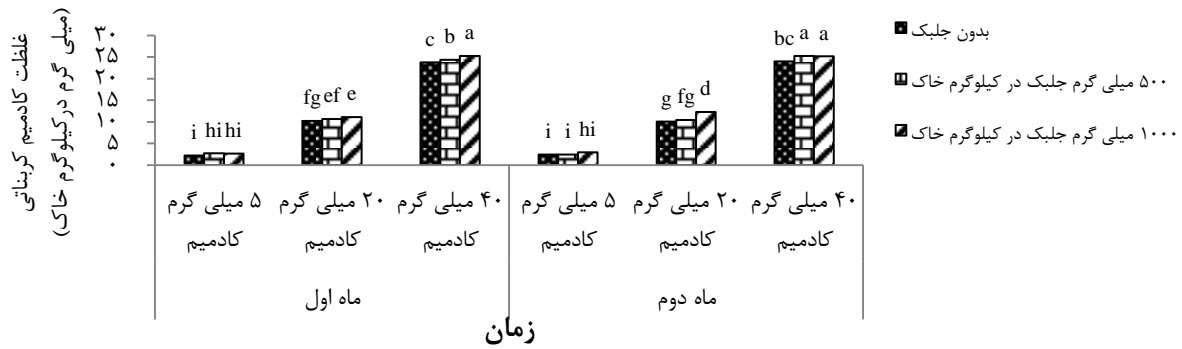
شکل ۱. برهم کنش سطوح مختلف جلبک اسپیرولینا، کادمیم و زمان خواباندن بر غلظت کادمیم تبدالی (میلی گرم در کیلوگرم خاک) (حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار میانگین ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵٪ می باشد).

کادمیم در خاک است که نسبت به تیمار شاهد (سطح ۵ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک) ۸۶۰/۸ درصد افزایش معنی دار داشت که این روند قابل انتظار و بدیهی است (جدول ۴).

نتایج برهم کنش سه تایی نیز نشان داد که در هر یک از سطوح کادمیم و در هر دو زمان خواباندن، کاربرد جلبک سبب افزایش معنی دار غلظت کادمیم کربناتی شده است (شکل ۲). به گونه ای که کاربرد ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در ماه دوم و در سطح ۲۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، سبب افزایش ۱۱/۱۱ درصدی کادمیم کربناتی در مقایسه با همان سطح از جلبک و در همان سطح از کادمیم در ماه اول شد. کاربرد ۵۰۰ میلی گرم جلبک نیز در ماه دوم و در سطح ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک، سبب افزایش ۳/۸ درصدی کادمیم کربناتی در مقایسه با همین تیمارها در ماه اول شد.

۲.۳ غلظت کادمیم کربناتی در خاک

بررسی نتایج تجزیه واریانس (جدول ۳) نشان داد که سطوح جلبک بر غلظت کادمیم کربناتی در خاک اثر معنی دار نداشت اما زمان و سطوح کادمیم و تمامی برهم کنش ها به جز برهم کنش زمان و کادمیم، بر غلظت کادمیم کربناتی در خاک در سطح یک درصد معنی دار بود. همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود، کاربرد سطوح جلبک اثر معنی داری بر غلظت کادمیم کربناتی در خاک نداشته است. از طرفی با گذشت زمان، غلظت کادمیم کربناتی در خاک افزایش یافته است. به طوری که پس از گذشت دو ماه، غلظت کادمیم کربناتی در خاک نسبت به ماه اول ۱/۸ درصد افزایش معنی دار نشان داده است. با افزایش سطوح کادمیم در خاک، غلظت کادمیم کربناتی به طور معنی داری افزایش یافته که بیشترین مقدار آن مربوط به سطح ۴۰ میلی گرم در کیلوگرم

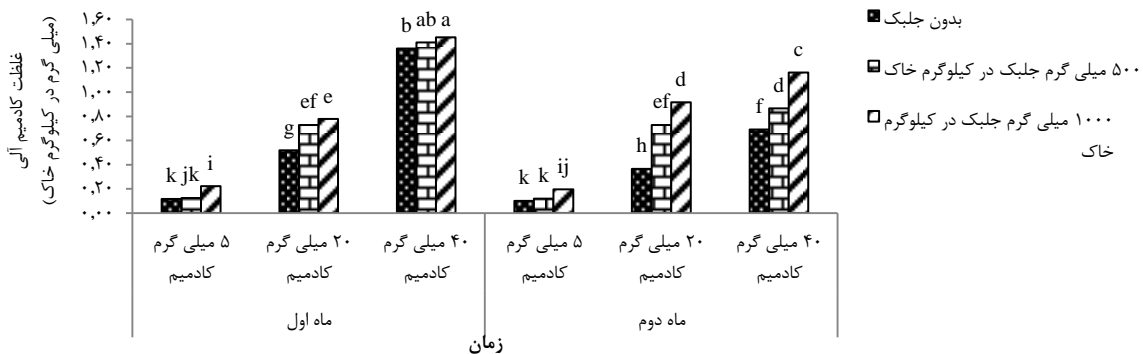


شکل ۲. برهم کنش سطوح مختلف جلبک اسپیروولینا، کادمیم و زمان خواباندن بر غلظت کادمیم کربناتی (میلی گرم در کیلوگرم خاک) (حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵٪ است).

مقدار آن مربوط به سطح ۴۰ میلی گرم در کیلوگرم کادمیم در خاک است که نسبت به تیمار شاهد (سطح ۵ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک) ۶۹۷/۲ درصد افزایش معنی دار داشت که این روند قابل انتظار و بدیهی است (جدول ۴). نتایج برهمکنش سه تایی (شکل ۳) حاکی از آن است که در ماه اول و دوم کاربرد ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک، سبب افزایش معنی دار غلظت کادمیم آلی در تمامی سطوح کادمیم در خاک شد اما این افزایش در ماه دوم به مراتب کمتر از ماه اول بود. به گونه ای که با کاربرد ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک در ماه دوم مقدار کادمیم آلی در مقایسه با همان سطح از جلبک در ماه اول و در سطح ۴۰ میلی گرم کادمیم در خاک به ترتیب ۳۸/۹ و ۲۰/۱ درصد کاهش معنی دار داشته است.

۳.۳. غلظت کادمیم آلی در خاک

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اثر سطوح جلبک، زمان و سطوح کادمیم و تمامی برهم کنش ها در سطح ۱ درصد بر غلظت کادمیم آلی در خاک معنی دار بوده است (جدول ۳). کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنی دار غلظت کادمیم آلی در خاک شده است به طوری که بیشترین غلظت کادمیم آلی در سطح ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک مشاهده شد که نسبت به تیمار شاهد (بدون جلبک) ۲۸/۷ درصد افزایش معنی دار داشت (جدول ۴). از طرفی با گذشت زمان غلظت کادمیم آلی در خاک کاهش یافته است. به عبارتی پس از گذشت دو ماه، غلظت کادمیم آلی در خاک ۲۳/۵ درصد در مقایسه با ماه اول کاهش معنی دار داشت. با افزایش سطوح کادمیم در خاک، غلظت کادمیم آلی به طور معنی داری افزایش یافته که بیشترین



شکل ۳. برهم کنش سطوح مختلف جلبک اسپیروولینا، کادمیم و زمان خواباندن بر غلظت کادمیم آلی (میلی گرم در کیلوگرم خاک) (حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵٪ است).

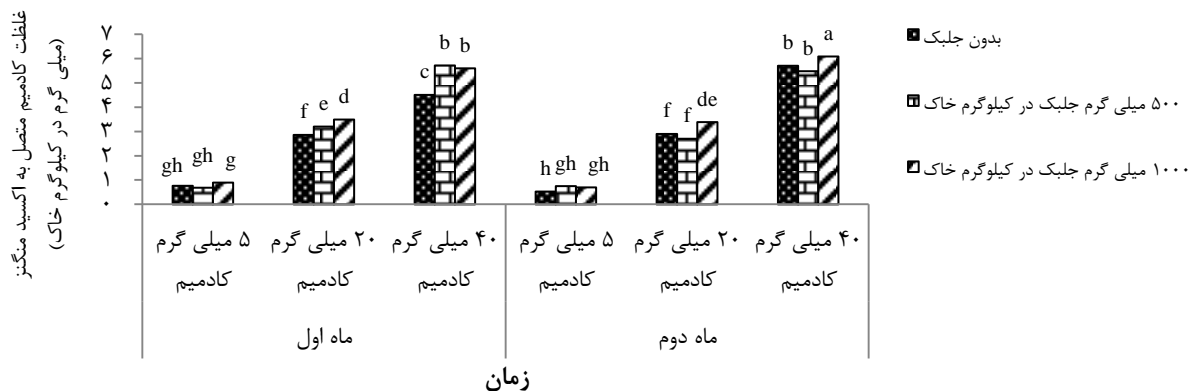
۴.۳. غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در

خاک

نتایج نشان داد که سطوح جلبک و سطوح کادمیم و تمامی برهم کنش‌ها در سطح ۱ درصد بر غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در خاک معنی‌دار بود اما اثر زمان معنی‌دار نبود (جدول ۳). کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در خاک شده و بیشترین غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در سطح ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک در کیلوگرم خاک مشاهده شد که نسبت به تیمار شاهد (بدون جلبک) ۷/۴۳ درصد افزایش معنی‌دار داشت و بین سطح ۵۰۰ میلی‌گرم جلبک و تیمار شاهد تفاوت معنی‌داری وجود نداشت (جدول ۴).

با افزایش سطوح کادمیم در خاک، غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز به طور معنی‌داری افزایش یافته که

بیشترین مقدار آن مربوط به سطح ۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کادمیم در خاک بود که نسبت به تیمار شاهد (سطح ۵ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک) ۶۶۰/۷ درصد افزایش معنی‌دار داشت که این روند قابل انتظار و بدیهی است (جدول ۴). نتایج برهم کنش سه تایی (شکل ۴) نشان داد که در هر دو زمان خواباندن، کاربرد ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک، سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در خاک شد. هرچند این افزایش در ماه دوم به مراتب بیشتر از ماه اول بود. به گونه‌ای که کاربرد ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک در کیلوگرم خاک در ماه دوم مقدار کادمیم متصل به اکسید منگنز را در مقایسه با همان سطح از جلبک در ماه اول و در سطح ۴۰ میلی‌گرم کادمیم در خاک ۸/۶۱ درصد به طور معنی‌داری افزایش داده است.



شکل ۴. برهم کنش سطوح مختلف جلبک اسپیرولینا، کادمیم و زمان خواباندن بر غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)

(حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵٪ است).

خاک معنی‌دار بود (جدول ۳). کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنادار غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل در خاک شده است و بیشترین غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل در سطح ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک در کیلوگرم خاک مشاهده شد که نسبت

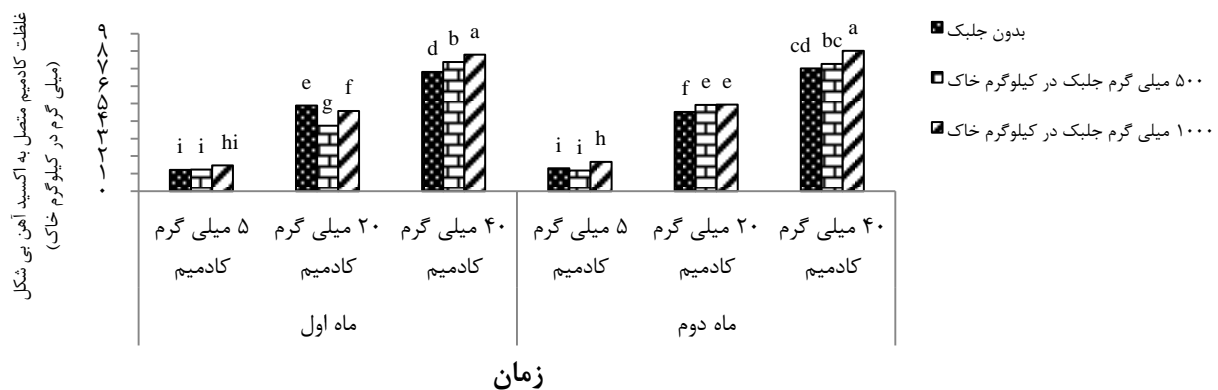
۵.۳. غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی

شکل در خاک

نتایج تجزیه واریانس نشان داد که سطوح جلبک، زمان و کادمیم و تمامی برهم کنش‌ها در سطح ۱ درصد بر غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل در

این روند قابل انتظار و بدیهی است (جدول ۴). نتایج برهم کنش سه تایی (شکل ۵) نشان می‌دهد که در هر دو زمان خواباندن کاربرد ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک، سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل در تمامی سطوح کادمیم در خاک شد. بیشترین مقدار کادمیم به اکسیدهای آهن بی شکل در ماه دوم و در سطح ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک و غلظت ۴۰ میلی‌گرم کادمیم مشاهده شد هرچند با همان سطوح از جلبک و کادمیم در ماه اول تفاوت معنی‌داری نداشت.

به تیمار شاهد (بدون جلبک) ۸/۶ درصد افزایش معنی‌دار داشته است و بین سطح ۵۰۰ میلی‌گرم جلبک و تیمار شاهد تفاوت معنی‌داری وجود ندارد (جدول ۴). با گذشت زمان خواباندن، غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل به طور معنی‌داری افزایش یافت که این مقدار در ماه دوم ۴/۴ درصد نسبت به ماه اول افزایش معنی‌دار داشت (جدول ۴). با افزایش سطوح کادمیم در خاک، غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل به طور معنی‌داری افزایش یافته که بیشترین مقدار آن مربوط به سطح ۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم کادمیم در خاک است که نسبت به تیمار شاهد (سطح ۵ میلی‌گرم کادمیم در کیلوگرم خاک) ۴۴۸/۵ درصد افزایش معنادار دارد که



شکل ۵. برهم کنش سطوح مختلف جلبک اسپیروولینا، کادمیم و زمان خواباندن بر غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی شکل (میلی‌گرم در کیلوگرم خاک)

(حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی‌دار میانگین با استفاده از آزمون دانکن در سطح ۵٪ است).

همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمام سطوح جلبک بیشترین شکل کادمیم در بخش کربناتی قرار گرفته است که در سطح ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک ۶۰ درصد از کادمیم را در خود جای داده است. مقایسه درصد نسبی بین سطوح جلبک، نشان می‌دهد که در سطح بدون جلبک (تیمار شاهد) درصد کادمیم متصل به اکسید آهن بی شکل زیاد بوده است و با افزودن جلبک از مقادیر آن کاسته و به کادمیم آلی افزوده شده است. هرچند مقایسه بین زمان‌ها بیانگر آن است که با گذشت زمان از شکل

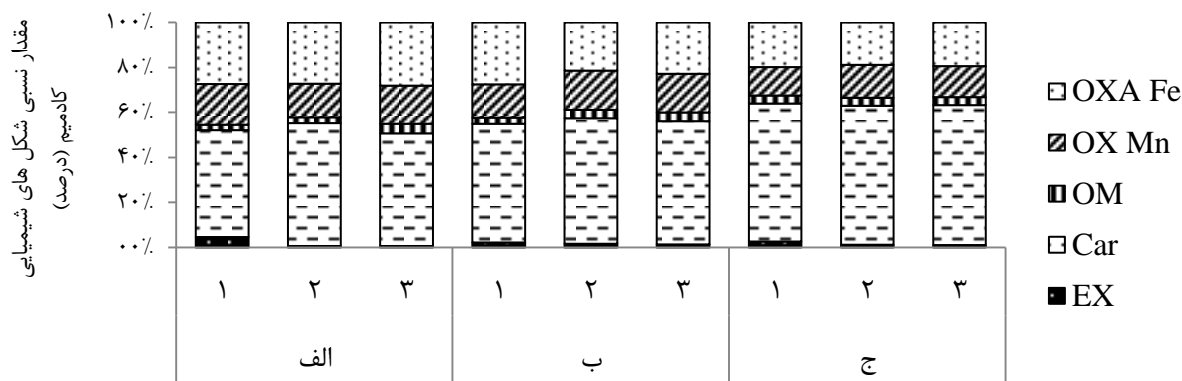
۶.۳. شکل‌های متصل به اکسید آهن بلورین و تئمه این دو بخش از کادمیم به دلیل ناچیز بودن (کمتر ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم)، به وسیله دستگاه جذب اتمی قابل اندازه‌گیری نبودند.

۷.۳. درصد نسبی شکل‌های شیمیایی

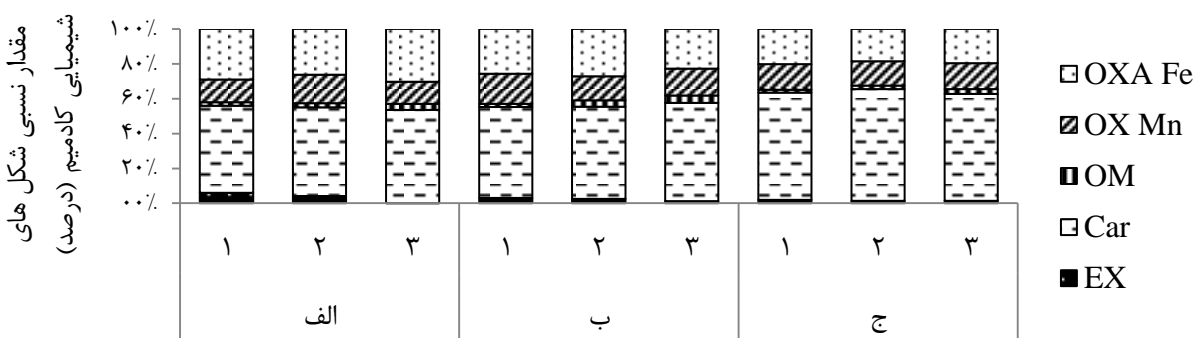
شکل‌های ۶، ۷ به ترتیب اثر کاربرد سطوح جلبک و سطوح مختلف کادمیم در دو زمان یک و دو ماهه را بر درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم نشان می‌دهد.

بی‌شکل < کامیم متصل به اکسید منگنز > کادمیم آلی < کادمیم تبادلی.

آلی کاسته شده است. به طور کلی درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم در اثر کاربرد جلبک به صورت زیر بود: کادمیم کربناتی < کادمیم متصل به اکسید آهن



شکل ۶. مقدار نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم پس از تیمار خاک با کادمیم و جلبک در زمان یک ماه (۱- بدون جلبک، ۲- سطح ۵۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک، ۳- سطح ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک. الف، ب و ج به ترتیب سطوح ۵، ۲۰ و ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک).



شکل ۷. مقدار نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم پس از تیمار خاک با کادمیم و جلبک در زمان دو ماه (۱- بدون جلبک، ۲- سطح ۵۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک، ۳- سطح ۱۰۰۰ میلی گرم جلبک در کیلوگرم خاک. الف، ب و ج به ترتیب سطوح ۵، ۲۰ و ۴۰ میلی گرم کادمیم در کیلوگرم خاک).

اصلاح خاک آلوده به فلز کادمیم به وسیله جلبک اسپیرولینا در طی زمان مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج حاکی از آن بود که کاربرد سطوح جلبک سبب کاهش معنی دار میانگین غلظت کادمیم تبادلی در خاک شده است (جدول ۴). Usman و همکاران (۲۰۰۴) نیز با

۴. بحث و نتیجه گیری

با گسترش آلودگی فلزات، پژوهش‌ها در زمینه اصلاح خاک‌های آلوده به فلزات توسعه یافته است. در این میان یکی از روش‌های کارآمد، کاربرد ترکیبات آلی به منظور تثبیت آلودگی در خاک است. در پژوهش حاضر امکان

همکاران (۲۰۱۱) بیان کردند که نمک‌های کلسیمی، گچ، دولومیت و کربنات‌ها از گسترده‌ترین و غالب‌ترین عوامل غیر متحرک کردن فلزات در خاک هستند که در خاک‌های آلوده، سبب کاهش حلالیت فلزات از طریق رسوب می‌شوند. مطالعات Sofianska و Michailidis (۲۰۱۵) بیانگر این موضوع بود که بیشترین شکل کادمیم در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، کربناتی بوده است و آنان علت این امر را بالا بودن مقدار رس، pH و CEC خاک بیان کردند. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود بیشترین مقدار کادمیم در شکل کربناتی جای گرفته است که می‌توان دلیل آن را بالا بودن مقدار کربنات کلسیم و رس خاک و pH آن نسبت داد (جدول ۱). Abbaspour و همکاران (۲۰۰۷) و Baghaie و همکاران (۲۰۱۲) نیز به ترتیب با کاربرد مواد آلی مانند اسید هیومیک و کود گاوی به نتایج مشابهی در مورد کادمیم و سرب در خاک آهکی دست یافتند. با توجه به نتایج برهم‌کنش سه تایی (شکل ۲) می‌توان گفت که در هریک از سطوح کادمیم و در هر دو زمان خواباندن، کاربرد جلبک سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم کربناتی شده است. کودهای آلی می‌توانند شکل تبادل و محلول فلزات سنگین را به شکل‌های کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه تغییر و فراهمی زیستی آن‌ها را کاهش دهند. فرم کربناته، ماده آلی و هیدروکسید چندگانه با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محیط، می‌تواند فعال شوند (Hoseinian Rostami *et al.*, 2013). Hoseinian Rostami و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که با کاربرد کود گاوی در هر دوره زمانی (۰-۳۰، ۰-۶۰، ۰-۹۰ و ۰-۱۲۰ روز) مقدار سرب متصل به کربنات افزایش یافته است. آنان اظهار کردند که فلزات سنگین متصل به بخش کربناته شدیداً به تغییرات pH حساس هستند و تغییرات pH ناشی از افزودن کود بر بخش کربناته مؤثر است. به نظر می‌رسد کاربرد جلبک اسپیرولینا تا حدودی در تثبیت فلز کادمیم به شکل کربناتی در طول زمان موفق عمل کرده باشد.

کاربرد ورمی‌کمپوست به عنوان یک منبع آلی در بهبود حاصلخیزی خاک‌های آهکی، مشاهده کردند که ورمی‌کمپوست سبب کاهش تحرک فلزات مس، نیکل و سرب و رسوب آن‌ها به شکل‌های آلی و کربناتی شده است. آنان بیان داشتند که مقدار ماده آلی و کیفیت آن در تحرک فلزات سنگین مؤثر است. در پژوهشی دیگر کاربرد کود دامی سبب کاهش غلظت سرب و کادمیم در محلول خاک شد و علت آن را حضور گروه‌های عاملی و لیگاندها در کلات کردن فلزات گزارش کردند (Ahmad *et al.*, 2011).

پس از گذشت دو ماه خواباندن، غلظت کادمیم تبدلی در خاک نسبت به ماه اول افزایش معنی‌دار نشان داد (جدول ۴). به نظر می‌رسد کاربرد جلبک اسپیرولینا به عنوان یک کود آلی هرچند در ابتدا سبب کاهش مقدار کادمیم تبدلی و تجمع آن در شکل‌های کم محلول‌تر در خاک شده است اما با گذشت زمان به علت تجزیه جلبک و تولید اسیدهای آلی، شکل‌های محلولی چون شکل تبدلی کادمیم افزایش یافته است. Baghaie و همکاران (۲۰۱۲) بیان داشتند که بعد از اضافه شدن کودهای آلی به خاک، قابلیت جذب فلزات سنگین تحت تأثیر ویژگی‌های خاک قرار می‌گیرد که این باعث افزایش قدرت تثبیت فلز و کاهش قابلیت دسترسی آن به وسیله گیاه می‌شود اما بعد از تجزیه ترکیبات آلی، روند آزادسازی فلزات سنگین، روندی شبیه افزودن نمک معدنی فلزات به خاک را طی می‌کند.

کاربرد سطوح جلبک اثر معنی‌داری بر غلظت کادمیم کربناتی در خاک نداشته است. از طرفی با گذشت زمان، غلظت کادمیم کربناتی در خاک افزایش یافته است (جدول ۴). به طوری که پس از گذشت دو ماه، غلظت کادمیم کربناتی در خاک نسبت به ماه اول افزایش معنی‌دار داشته است. در خاک‌های آهکی، رسوب کادمیم به وسیله سولفات‌ها و کربنات‌ها فرآیندی مهم است و کادمیم به راحتی می‌تواند جایگزین کلسیم در کریستال کلسیت شود (Ahmad, Kandpal *et al.*, 2004).

به دلیل اینکه تجزیه ماده آلی همراه با شکستن ماکرومولکول‌های هیومیک است، می‌توانند فلزاتی را که از قبل به مواد آلی پیوند یافته‌اند به فرم متحرک درآورده و در نتیجه قابلیت دسترسی آن‌ها را برای گیاهان افزایش دهد (Hoseinian Rostami *et al.*, 2013).

کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در خاک شده اما اثر زمان معنی‌دار نبود (جدول ۴). Baghaie و همکاران، (۲۰۱۲) مشاهده کردند که کاربرد کود گاوی در خاک آلوده سبب افزایش توزیع نسبی سرب به ترتیب در بخش‌های اکسید و کربنات شد که اهمیت بخش معدنی در مقابل بخش آلی را نشان می‌دهد. آنان بیان داشتند که کودهای آلی حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات معدنی تثبیت کننده از قبیل فسفات و اکسیدهای آهن و منگنز بوده که باعث کاهش قابلیت دسترسی فلزات سنگین می‌شود. در خاک‌هایی با pH قلیایی و خنثی کاتیون‌های فلزی می‌توانند با هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیوم موجود در خاک جذب شوند. انحلال و به تبع آن زیست فراهمی فلزات در خاک، به وسیله ماده آلی و اکسیدها به عنوان جاذب‌های اولیه در خاک تعیین می‌شود که آن‌ها می‌توانند از تحرک فلزات بکاهند. مطالعات نشان داد که کاربرد پوست کیوی به عنوان جاذب سبب افزایش سرب متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و کاهش حلالیت آن شد (Lorestani *et al.*, 2014). نتایج برهم‌کنش سه تایی (شکل ۴) نشان داد که در هر دو زمان خواباندن، کاربرد ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم جلبک، سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم متصل به اکسید منگنز در تمامی سطوح کادمیم در خاک شد. هرچند این افزایش در ماه دوم به مراتب بیشتر از ماه اول بود. به عبارتی کاربرد جلبک تا حدودی در تثبیت فلز کادمیم به شکل‌های اکسیدی موفق عمل کرده است. Hoseinian Rostami و همکاران (۲۰۱۳) نیز با کاربرد کود گاوی به نتایجی مشابهی بر روی سرب دست یافتند.

کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنادار غلظت

کاربرد سطوح جلبک سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم آلی در خاک شده است. از طرفی با گذشت زمان غلظت کادمیم آلی در خاک کاهش یافته است (جدول ۴). به عبارتی پس از گذشت دو ماه، غلظت کادمیم آلی خاک در مقایسه با ماه اول کاهش معنی‌دار داشت. به نظر می‌رسد کاربرد جلبک در ابتدا سبب تثبیت کادمیم به فرم آلی شده اما با گذشت زمان و در اثر تجزیه شدن، از شکل آلی کاسته و به شکل‌های محلول‌تر افزوده شده باشد. همچنین برخی مطالعات نشان می‌دهند که فلز کادمیم میل ترکیبی کمی برای تشیل کمپلکس با ماده آلی دارد (Sofianska & Michailidis, 2015). ماده آلی می‌تواند فلز را از شکل‌های محلول به شکل‌های کم محلول‌تری مانند فلز متصل به ماده آلی، اکسیدهای منگنز و آهن و شکل باقی مانده رسوب دهد و بدین ترتیب فراهمی فلز در محلول کاهش یابد اما ممکن است به مرور زمان با انحلال ماده آلی در خاک، فلز وارد فاز محلول شده و فراهمی زیستی آن افزایش می‌یابد (Lorestani *et al.*, 2014). Herms و Brummer (۱۹۸۳) بیان کردند که مواد آلی، ترکیبات مختلف با ساختارهای متفاوت، وزن مولکولی و گروه‌های عاملی متعددی هستند و تعیین اینکه کدام یک سبب افزایش یا کاهش حلالیت فلز سنگین در خاک می‌شوند، امری مشکل است. آنان با کاربرد پیت به عنوان یک ماده آلی نشان دادند که حلالیت و تحرک فلز کادمیم به علت پیوند محکم با پیت، کاهش یافته است. اما کاربرد مواد آلی تازه مانند برگ و ریشه درختان، به علت دارا بودن اسیدهای آلی حلال و سایر ترکیبات ماده آلی، سبب افزایش حلالیت کادمیم در خاک شد. نتایج برهم‌کنش سه تایی (شکل ۳) نیز حاکی از آن است که در ماه اول و دوم کاربرد جلبک به میزان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم، سبب افزایش معنی‌دار غلظت کادمیم آلی در تمامی سطوح کادمیم در خاک شد اما این افزایش در ماه دوم به مراتب کمتر از ماه اول است که ناشی از تجزیه جلبک است. گذشت زمان و تجزیه ماده آلی، می‌تواند سبب افزایش غلظت فلزات در خاک و گیاه شود. همچنین

خاک در تمامی سطوح کادمیم شکل تبدیلی کادمیم را کاهش و شکل‌های آلی، کربناتی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز را افزایش داد. با گذشت زمان در ماه دوم، به علت تجزیه جلبک، از شکل آلی کادمیم کاسته شد و شکل محلول کادمیم (تبدالی) روند افزایشی داشت. شکل‌های کربناتی و متصل به اکسیدها نیز روند افزایشی (هرچند ناچیز) را در ماه دوم نشان دادند. بنابراین می‌توان گفت هرچند کاربرد جلبک اسپیرولینا در ابتدا سبب کاهش زیست‌فراهمی و افزایش شکل‌های آلی و کم‌محلول‌تر فلزات می‌گردد اما با گذشت زمان، افزایش زیست‌فراهمی فلز و در نتیجه افزایش قابلیت استفاده به‌وسیله گیاهان را به‌دنبال خواهد داشت. لذا در صورت کاربرد جلبک به عنوان یک کود آلی جهت حاصلخیزی خاک‌ها، استفاده از آن در خاک‌های آلوده با فلز کادمیم باید با احتیاط بیشتری صورت گیرد. پیشنهاد می‌شود که آزمایش اثر جلبک بر شکل‌های شیمیایی کادمیم در مدت زمان طولانی‌تر بررسی گردد تا اثر زمان بهتر مورد بررسی قرار گیرد و همچنین شکل‌های شیمیایی سایر فلزات سنگین دیگر نیز بررسی گردد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از جناب آقای دکتر محمد تقی گلمکانی استادیار محترم بخش علوم و مهندسی صنایع غذایی دانشگاه شیراز به خاطر در اختیار قرار دادن جلبک سبز اسپیرولینا تشکر و قدردانی می‌شود.

کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل در خاک شده است (جدول ۴). اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز به علت سطح ویژه زیاد و واکنش‌پذیری بالا نقش مهمی در جذب فلزات سنگین دارند (Shuman, Jalali & Moharami, 2010) و همکاران (۱۹۹۸) با کاربرد اسید هیومیک تجاری بیشترین شکل کادمیم را در بخش آلی و اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل مشاهده کردند. Michailidis و Sofianska (2015) نیز بیشترین شکل کادمیم در خاک را، شکل‌های متصل به اکسید آهن و منگنز گزارش کردند و علت آن را تمایل بالای اکسیدها برای پیوند با کادمیم دانستند. با گذشت زمان خواباندن، غلظت کادمیم متصل به اکسیدهای آهن بی‌شکل به‌طور معنی‌داری افزایش یافت که این مقدار در ماه دوم نسبت به ماه اول افزایش معنی‌دار داشت (جدول ۴). Lu و همکاران (۲۰۰۵) نیز با گذشت زمان افزایش شکل‌های کادمیم متصل به اکسیدهای منگنز و آهن بی‌شکل را گزارش کردند.

به‌طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده و بررسی درصد نسبی شکل‌های شیمیایی کادمیم، می‌توان گفت بیشتر بودن شکل کربناتی کادمیم و سپس کادمیم متصل به اکسید آهن و منگنز می‌تواند به علت آهکی بودن خاک و واکنش‌پذیری بالای کربنات‌ها و اکسیدها با فلزات است که در تثبیت فلزات سنگین در خاک مؤثر هستند. همچنین بالا بودن pH خاک و رسی بودن بافت آن نیز در تثبیت فلز کادمیم به فرم‌های کم‌محلول تأثیر گذار بوده است. نتایج حاکی از آن است که در ماه اول کاربرد جلبک به میزان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم

References

- Abbaspour, A., Kalbasi, M., Hajrasuliha, Sh., Golchin, A., 2007. Effects of plant residue and salinity on fractions of cadmium and lead in three soils. *Soil and Sediment Contamination* 16, 539-555.
- Ahmad, H. R., Ghafoor, A., Corwin, D. L., Aziz Saifullah, M. A., Sabir, M., 2011. Organic and inorganic amendments affect soil concentration and accumulation of cadmium and lead in wheat in calcareous alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42, 111-122.

- Al-Homaidan, A. A., Al-Houri, H. J., Al-Hazzani, A. A., Elgaaly, G., Moubayed, N. M.S., 2014. Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 57-62.
- Al-Homaidan, A. A., Alabdullatif, J. A., Al-Hazzani, A. A., Al-Ghanayem, A. A., Alabbad, A. F., 2015. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. *Saudi Journal of Biological Sciences* 22, 1-6.
- Aly, M. S., Esawy, M. A., 2008. Evaluation of *Spirulina Platensis* as bio.stimulator for organic farming systems. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology* 6(2), 1-7.
- Baghaie, A. H., Khoshgoftarmanesh, A. H., Afyuni, M., 2012. Effects of inorganic and organic fractions of enriched cow manure and sewage sludge on distribution of lead chemical fractionation in soil. *Journal of Water and Soil Science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources)* 16 (60), 95-106. (in Persian).
- Brummer, G., Herms, U., 1983. Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. In: Ulrich B., Pankrath J., (Eds), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Springer, Dordrecht, pp. 233-243.
- Çelekli, A., Bozkurt, H., 2011. Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies. *Desalination* 275, 141-147.
- Chukwujindu, M. A. I., 2013. Chemical fractionation and mobility of heavy metals in soils in the vicinity of asphalt plants in delta state, Nigeria. *Environmental Forensics* 14, 248-259.
- Gee, G. W., Buder, J. W., 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.). *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 383-410.
- Hoseinian Rostami, Gh., Gholamalizade Ahangar, A., Lakzian, A. 2013. Time effect on distribution of different fractions of lead in polluted soils. *Journal of Water and Soil* 27(5),1057-1066. (in persian).
- Hoseinian Rostami, Gh., Gholamalizade Ahangar, A., Lakzian, A., 2013. The effect of cow manure application on the distribution fractions of heavy metal lead in contaminated soils. *International Journal of Scientific and Engineering Research* 4(12), 1641-1653.
- Jafari, N., Ahmadi asbchin, S., 2013. Adsorption of cadmium and lead ions from aqueous solution by brown algae *Cystoseira indica*. *Journal of plant researches (Iranian journal of biology)* 27(1), 23-31. (in persian).
- Jalali, M., Moharami, S., 2010. Effects of the addition of phosphorus on the redistribution of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc among soil fractions in contaminated calcareous soil. *Soil and Sediment Contamination* 19, 88-102.
- Kandpal, G., Ram, B., Srivastava, P. Ch., 2004. Transformation of cadmium in soils treated with Cd-enriched sewage sludge and cadmium chloride under field capacity and flooding moisture regimes. *Chemical Speciation and Bioavailability* 16(3), 111-118.
- Khanmirzai, A., Bazargan, K., Moezzi, A. A., shahbazi, K., 2012. Chemical forms of Cd and its concentration in wheat grain in some of the Soils of Khuzestan. *Iranian journal of soil research* 26(4), 347-357. (in persian).
- Kwak , H. W., Kim, M. K., Lee, J. Y., Yun, H., Kim, M. H., Park, Y. H., Lee, K. H., 2015. Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble *Spirulina platensis* extracts for chromium (VI) removal. *Algal Research* 7, 92-99.
- Lindsay, W.I., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42, 421- 448.
- LoRESTANI, B., Arjangi, Ch., Merrikhpour, H., 2014. Effect of kiwi shell and incubation time on mobility of lead and cadmium in contaminated clay soil. *Journal of Chemical Health Risks* 4(2), 23-37.
- Lu, A., Zhang, Sh., Shan, X. Q., 2005. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma* 125, 225-234.
- Mühlbachová, G., Száková, J., Tlustoš, P., 2012. The heavy metal availability in long-term polluted soils as affected by EDTA and alfalfa meal treatments. *Plant Soil Environment* 58(12), 551-556.
- Murugesan, A. G., Maheswari, S., Bagirath, G., 2008. Biosorption of cadmium by live and immobilized cells of *Spirulina Platensis*. *International Journal Environment Research* 2(3), 307-312.

- Nelson, D. W., Sommers, L. E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. 3rd Ed. In: Sparks, D. L., *et al.*, (Eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical and microbiological properties.* Soil Science of America and American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin. pp, 961-1010.
- Prakash, P. S., Medhi, S., Saikia, G., Narendrakumar, A., Thirugnanasambandam, L., Abraham, S., 2014. Production, formulation and application of seaweed liquid fertilizer using humic acid on growth of *Arachis hypogaea*. *Biosciences Biotechnology Research Asia* 11(3), 1515-1519.
- Rajaie, M., Karimian, N., 2007. Effect of incubation time and application rate of cadmium on its chemical forms in two soil textural classes. *Journal of Water and Soil Science (Science and Technology of Agriculture and Natural Resources)* 1, 97-108. (in persian).
- Rangsayatorn, N., E. S. Upatham, M. Kruatrachue, P. Pokethitiyook and G. R. Lanza. 2002. Phytoremediation potential of *Spirulina (Arthrospira) platensis*: biosorption and toxicity studies of cadmium. *Environmental Pollution* 119 : 45–53.
- Rhoades, J.D., 1982. Cation Exchange Capacity. 3rd Ed, In: Page, A. L., *et al.*, (Eds.). *Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties.* American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin. pp, 149-158.
- Shuman, L. M., 1998. Effect of organic waste amendments on cadmium and lead in soil fractions of two soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 29(19&20), 2939-2952.
- Sing, J. P., Karwasra, P. S., Sing, M., 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science* 146,359-366.
- Sofianska, E., Michailidis, K., 2015. Chemical assessment and fractionation of some heavy metals and arsenic in agricultural soils of the mining affected Drama plain, Macedonia, northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* 187(101), 1-16.
- Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., Soltanpour, P. N., Tabatabai, M. A., Johnston, C. T., Sumner, M. E. (Eds.), 1996. *Methods of soil analysis, Parts 2 and 3*, 3rd ed. American Society of Agronomy., Madison, WI, 1390 p.
- Usman, A. R. A., Kuzyakov, Y., Stahr, K., 2004. Dynamics of organic carbon mineralization and the mobile fraction of heavy metals in a calcareous soil incubated with organic wastes. *Water, Air, and Soil Pollution* 158, 401-418.
- Wu, Ch., Yan, Sh., Zhang, H., Luo, Y., 2015. Chemical forms of cadmium in a calcareous soil treated with different levels of phosphorus-containing acidifying agents. *Soil Research* 53, 105-111.

