

تأثیر افزودن کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت به یک خاک آلوده بر جذب عناصر کادمیوم و سرب توسط اسفناج (*Spinacia Oleracea*)

مژگان دلفیه، سعید حجتی¹ و فریده صدیقی دهکردی

دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز: pinkyheaven85@gmail.com

استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه شهید چمران اهواز: s.hojati@scu.ac.ir

استادیار گروه باغبانی دانشگاه شهید چمران اهواز: far_sedighi@yahoo.com

دریافت: 93/11/20 و پذیرش: 94/10/7

چکیده

اطلاعات اندکی در رابطه با توانایی کانی‌های رسی مانند پالیگورسکیت و سیپولیت در کاهش جذب عناصر سرب و کادمیوم توسط گیاهان وجود دارد. این پژوهش با هدف ارزیابی و مقایسه تأثیر کاربرد کانی‌های سیپولیت ایران و پالیگورسکیت اسپانیا بر میزان زیست توده تولیدی و غلظت عناصر سرب و کادمیوم در ریشه و اندام هوایی اسفناج در قالب طرح بلوک کاملاً تصادفی و با سه تکرار در شرایط گلخانه‌ای انجام شد. به این منظور نمونه خاکی از عمق 0 تا 30 سانتیمتری مزرعه تحقیقاتی دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه و به صورت مصنوعی با محلول‌های 150 میلی گرم بر لیتر سرب و کادمیوم آلوده گردید. تیمارها عبارت بودند از: خاک آلوده به عناصر سرب و کادمیوم و فاقد جذب (شاهد)، خاک آلوده به عناصر سرب و کادمیوم و مخلوط با 20 گرم بر کیلوگرم سیپولیت، و خاک آلوده تیمار شده با 20 گرم بر کیلوگرم پالیگورسکیت. سپس در خاک‌های آلوده تعداد 6 بذر اسفناج (رقم Virofly) کشت شده و در طول مدت آزمایش برای حفظ رطوبت گلدان‌ها در حد 70 درصد ظرفیت زراعی از آب مقطر استفاده شد. پس از 45 روز گیاه اسفناج برداشت و ریشه و اندام هوایی از یکدیگر جدا شدند. سپس غلظت کادمیوم و سرب در آنها با دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. نتایج نشان داد که کاربرد کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت وزن خشک ریشه و اندام هوایی را طور معنی‌داری نسبت به تیمار شاهد افزایش داده است. همچنین پس از کاربرد کانی‌های سیپولیت و پالیگورسکیت، تجمع زیستی سرب و کادمیوم موجود در ریشه و ساقه گیاه اسفناج به ترتیب 56/2 و 78/1 درصد و 75 و 91/7 درصد نسبت به تیمار شاهد کاهش یافت. به علاوه، نتایج نشان داد که هر دو کانی سیپولیت و پالیگورسکیت تمایل بیشتری به جذب سرب نسبت به کادمیوم دارند. در کل به نظر می‌رسد که اگرچه هر دو کانی سیپولیت و پالیگورسکیت در کاهش جذب سرب و کادمیوم توسط گیاه اسفناج مؤثر بوده‌اند، اما هیچکدام از این دو کانی نتوانسته است تجمع سرب و کادمیوم را در بخش خوراکی گیاه اسفناج به کمتر از حد مجاز آن تقلیل دهد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، جذب سطحی، فاکتور انتقال، فاکتور تجمع زیستی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی، کد پستی 6135783151

مقدمه

به طور کلی غلظت کادمیوم و سرب در خاک‌ها نسبتاً پایین است به گونه‌ای که متوسط جهانی غلظت سرب و کادمیوم کل در خاک به ترتیب $0/06$ تا $1/1$ و 10 تا 67 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک گزارش شده است (انصاری مهابادی و همکاران، 2007). لیکن در مناطقی که مواد مادری خاک‌ها حاوی غلظت قابل توجهی از این فلزات باشد، یا به علت آلودگی هوا و ترسیب ذرات گرد و غبار حاوی این فلزات و استفاده از فاضلاب‌های صنعتی و شهری غلظت این فلزات در خاک‌ها افزایش می‌یابد (آلوی، 1990؛ آماچر، 1996). به گونه‌ای که بررسی منابع حاکی از این است که غلظت سرب و کادمیوم در خاک‌های آلوده گاهی به بیش از 100 میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌رسد (هاتزینگر، 1980؛ روئیز و همکاران، 2009) فعالیت‌هایی چون حفاری، معدن، صنایع فلزی، صنایع شیمیایی، آب کاری، استفاده از کودهای فسفاته و آفت کش‌ها از جمله مهمترین منابع افزایش غلظت کادمیوم و فعالیت‌هایی نظیر ریخته‌گری، رنگ‌سازی، مصرف بنزین-های سرب‌دار، باتری سازی از جمله مهمترین منابع آلاینده سرب در محیط زیست محسوب می‌گردند (اسدی و آذری، 1382؛ آلوی، 1990).

پالایش خاک‌های آلوده به فلزات سنگین با استفاده از روش‌های مهندسی مرسوم بسیار پرهزینه است به همین علت نیاز به تکنولوژی‌های پالایش ارزان قیمت کاملاً احساس می‌شود (کامپین و همکاران، 2008). امروزه استفاده از مواد جاذب در خاک به راهکاری ارزان قیمت و مؤثر جهت حذف فلزات سنگین از خاک تبدیل شده است. از این رو مطالعات زیادی در رابطه با شناسایی ترکیبات مؤثر در کاهش آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به کاربرد مواد آلی (باستا و همکاران، 2001؛ کلمنته و همکاران، 2005)، اکسیدهای آهن و منگنز (چلوپکا و آدریانو، 1997)، آهک (منچ و همکاران، 2000)، زئولیت (جی‌وورک، 1992؛ انصاری مهابادی و همکاران، 2007)، پلیمرها (لیندیم و همکاران، 2001) و کانی‌های رسی (اسماعیل‌پور فرد و همکاران، 1394) اشاره نمود.

کانی‌های رسی سیلیکاتی می‌توانند به دلیل ارزان بودن و دسترسی آسان به منابع آنها، گزینه خوبی برای کاهش و یا تثبیت آلودگی فلزات سنگین در خاک‌ها محسوب شوند. جی‌وورک (1992) گزارش نمود که افزودن زئولیت به خاک آلوده به سرب می‌تواند سبب کاهش میزان سرب در گیاه و در نهایت کاهش ورود سرب به زنجیره غذایی شود. گارسیا-سانچز و همکاران

(1999) در مطالعه‌ای که بر روی توانایی کانی‌های مختلف رسی در تثبیت آلودگی فلزات سنگین از خاک‌های منطقه گواداریا در اسپانیا انجام دادند به توانایی قابل توجه کانی-های گنویت در حذف آلاینده‌های آرسنیک و همچنین زئولیت در حذف آلاینده‌های تیتانیوم، روی، کادمیوم و کبالت اشاره نمودند. گارسیا-سانچز و همکاران (2002) نیز توانایی دو کانی لیمونیت و بتونیت را در غیرپویاسازی آرسنیک از دو خاک آلوده با این عنصر مطالعه نموده و گزارش کردند که در مقادیر کاربرد یکسان از هر دو کانی بتونیت و لیمونیت، کارایی تثبیت با استفاده از لیمونیت به مراتب بیش از بتونیت بود.

انصاری مهابادی و همکاران (2007) در مطالعه-ای تأثیر مقادیر مختلف زئولیت را بر تثبیت کادمیوم در خاک مورد مطالعه قرار دادند و گزارش نمودند که با افزایش مقدار کاربرد زئولیت میزان تثبیت کادمیوم در خاک‌های آلوده به این عنصر افزایش یافت. محمدی ثانی و همکاران (1389) نیز با بررسی اثر زئولیت و سوپرفسفات تریپل بر غیرپویاسازی سرب و روی در ضایعات معدن و تأثیر آن بر رشد گندم دریافتند که افزودن زئولیت و فسفر باعث کاهش غلظت سرب در اندام هوایی و افزایش غلظت آن در ریشه گندم شد. سعادت و بارانی مطلق (1392) هم در مطالعه‌ای تأثیر کاربرد کانی زئولیت را بر جذب سرب و کادمیوم توسط گیاه ذرات از خاک تیمار شده با لجن فاضلاب بررسی و گزارش نمودند که کاربرد زئولیت باعث کاهش معنی‌دار (در سطح یک درصد) غلظت سرب و کادمیوم در اندام هوایی و ریشه ذرت گردید. ناصری و همکاران (1392) در مطالعه‌ای تأثیر تیمارهای مختلف شامل ترکیبات آهن صفر و دوظرفیتی و زئولیت-آهن را بر غیرمتحرک‌سازی آرسنیک در یک خاک آلوده شده بررسی و توانایی بیشتر ترکیبات زئولیت-آهن را در افزایش کارایی و سرعت غیرمتحرک سازی آرسنیک گزارش نمودند. ایشان همچنین اظهار نمودند که افزایش میزان کاربرد ذرات آهن صفر و دو ظرفیتی نشسته بر روی کانی زئولیت کارایی فرآیند غیرمتحرک سازی آرسنیک را در خاک‌ها افزایش می‌دهد. اسماعیل‌پور فرد و همکاران (1394) نیز با مقایسه توانایی کانی‌های مختلف رسی در جذب عناصر سرب، روی و کادمیوم از خاک آلوده به این عناصر، بتونیت را به عنوان مؤثرترین کانی در کاهش جذب سرب و زئولیت را به عنوان مناسب‌ترین کانی در کاهش جذب عناصر کادمیوم و روی توسط آفتابگردان گزارش نمودند.

در واقع کانی‌های رسی با جذب بسیاری از آلاینده‌های آلی و معدنی و تبدیل آنها به فرم‌های غیر

مدل Pioneer S4 (آزمایشگاه مرکزی دانشگاه پلی تکنیک کارتاخنا در کشور اسپانیا) انجام شد. همچنین به منظور شناسایی و تعیین درصد خلوص کانی‌های مورد مطالعه، نمونه‌های پودری کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت توسط دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Bruker مدل D8 در محدوده زوایای پراش (2θ) 4 تا 60 درجه و سرعت اسکن 0/5 درجه در هر دقیقه در شرایط عملیاتی ولتاژ 40 کیلو ولت و آمپراژ 30 میلی آمپر توسط لامپ پرتوی ایکس نیکل با فلز هدف مس مورد بررسی قرار گرفتند (شکل 1). به علاوه، برخی خصوصیات کانی‌های مورد مطالعه شامل سطح ویژه با استفاده از روش N₂-BET و با کمک دستگاه Belsob Mini II (کارتر و همکاران، 1996) و ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش استات آمونیوم در pH = 7 (سامر و میلر، 1996) اندازه‌گیری شد.

تهیه و آماده‌سازی خاک‌ها

جهت دستیابی به اهداف مورد نظر، ابتدا نمونه خاکی به صورت مرکب از عمق 0-30 سانتی متری مزرعه تحقیقاتی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز جمع آوری شد. خاک‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه ابتدا هوا خشک شده و از الک 2 میلی متر عبور داده شدند. آنگاه برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی معمول خاک مورد مطالعه شامل بافت به روش هیدرومتر، pH در گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) در عصاره اشباع خاک، کربن آلی نمونه‌ها با استفاده از روش اکسیداسیون تر در مجاورت دی کرومات پتاسیم و مقدار کربنات کلسیم معادل خاک‌ها با روش هضم اسیدی و تیتراسیون با سود تعیین گردید (غازان شاهی، 1385).

جهت آلوده سازی نمونه‌های خاک به عناصر سرب و کادمیوم، ابتدا با استفاده از املاح کلرید کادمیوم و کلرید سرب (محصول شرکت مرک) محلول 150 میلی-گرم بر کیلوگرم کادمیوم و 150 میلی گرم بر کیلوگرم سرب تهیه و طی سه چرخه مرطوب کردن (FC) و خشک کردن (هواخشک) به کیسه‌های پلاستیکی 5 کیلوگرمی اضافه گردید (ناصری و همکاران، 1392). نمونه‌های خاک به مدت 3 هفته در دمای 25 درجه سانتی گراد نگهداری شدند و در طول مدت انکوباسیون نمونه‌های خاک هر چند روز یکبار به هم خورده تا شرایط یکنواختی از نظر غلظت فلزات سنگین کادمیوم و سرب در نمونه‌ها وجود داشته باشد. سپس خاک‌ها مجدداً هواخشک شده و برای کشت گلخانه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. در مجموع تیمارها شامل خاک آلوده به عناصر سرب و کادمیوم و فاقد جاذب (شاهد)، خاک آلوده به عناصر سرب و کادمیوم و مخلوط با 20 گرم بر کیلوگرم

سمی و یا با سمیت کمتر و کاهش تحرک آلاینده‌ها نقش مهمی در جلوگیری از جذب آنها توسط گیاهان و در نتیجه عدم ورود آنها به چرخه غذایی ایفا می‌کنند (شولز و همکاران، 1989). از جمله کانی‌های فراوان در خاک‌ها و رسوبات مناطق خشک و نیمه خشک دنیا می‌توان به سپیولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود (سینگر، 1989) که به دلیل ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و وجود مقادیر قابل توجهی گروه‌های عامل سیلانول در سطح کانی که مکان‌های مناسبی را برای جذب فلزات سنگین فراهم می‌آورد، می‌توانند برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آلوده مورد استفاده قرار بگیرند (حجتی و همکاران، 1392).

اسفناج (*Spinacia oleracea*) گیاهی است علفی و یکساله از تیره چغندر سانان (*Chenopodiaceae*) که ریشه‌های افشان و سریع‌الرشد داشته و بومی ایران می‌باشد و در مقایسه با بسیاری دیگر از سبزیجات به شوری مقاوم است (پیوست، 1388). همچنین، اسفناج یکی از رایج‌ترین سبزیجاتی است که در سبد غذایی مردم ایران قرار دارد. بنابراین با توجه به اثرات شدید و زیانباری که در اثر ورود عناصر سنگین به زنجیره غذایی و تجمع آنها در بدن انسان ایجاد و از این رو تهدیدی جدی برای سلامت بشر محسوب می‌گردند، لذا حذف و غیرپویاسازی این عناصر در خاک و جلوگیری از انتقال آنها به زنجیره غذایی از ضروریات زیست محیطی محسوب می‌گردد (گوپتا و باهاتاچاریا، 2008). بر این اساس، این پژوهش با دو هدف ارزیابی توانایی کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت در جلوگیری از تجمع عناصر سرب و کادمیوم در گیاه اسفناج و مقایسه توانایی دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت در جذب عناصر سرب و کادمیوم خاک انجام شد.

مواد و روش‌ها

آزمایش در قالب طرح بلوک کاملاً تصادفی در سه تکرار و در گلخانه‌ی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز انجام شد. سپیولیت و پالیگورسکیت مورد استفاده در این مطالعه به ترتیب از معادنی در یزد و شرکت تولسای اسپانیا تهیه و پیش از استفاده به منظور حذف آلودگی‌های احتمالی و یکسان سازی کاتیون‌های تبدالی در کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت، سطوح این کانی‌ها با یون کلسیم (با استفاده از محلول کلرور کلسیم 0/5 مولار) اشباع شد. در نهایت کانی‌های اشباع شده پس از خشک شدن از الک 0/1 میلی متر (140 مش) عبور و سپس مورد استفاده قرار گرفتند.

تجزیه عنصری کانی‌های مورد استفاده در این مطالعه (جدول 1) به روش XRF و با استفاده از دستگاه Bruker

ریشه گیاه بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشند. اندازه‌گیری شکل‌های مختلف کادمیوم و سرب در خاک برای اندازه‌گیری مقدار کل فلزات سرب و کادمیوم خاک ابتدا مقدار یک گرم از هر نمونه با 0/5 میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (65 درصد)، 5 میلی‌لیتر اسید فلوریدریک غلیظ (65 درصد)، 1 میلی‌لیتر آب اکسیژنه (30 درصد) و 2 میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ (37 درصد) درون ظروف تفلونی در درون میکروویو هضم شده و سپس با استفاده از اسید کلریدریک 15 درصد به حجم رسانده شد (جعفرنژادی و همکاران، 2013). آنگاه غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی تعیین گردید.

همچنین جهت اندازه‌گیری شکل محلول فلزات سرب و کادمیوم در خاک از عصاره‌گیری مرحله‌ای و به روش تزییر و همکاران (1979) استفاده شد. به این صورت که جهت اندازه‌گیری شکل محلول فلزات مزبور ابتدا مقدار 5 گرم خاک الک شده هر گلدان در ابتدا و انتهای آزمایش با 50 میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر به مدت یک ساعت بر روی شیکر با سرعت 175 دور در دقیقه مخلوط شده و سپس جهت جداسازی فاز محلول از فاز جامد از کاغذ صافی واتمن شماره 42 استفاده شد. سپس در عصاره حاصل شکل محلول فلزات سرب و کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

به منظور اندازه‌گیری فرم تبادلی فلزات سرب و کادمیوم در تیمارهای مورد مطالعه به بخش جامد باقیمانده از مرحله قبل 25 میلی‌لیتر محلول 1 مولار نیترات منیزیوم اضافه شده و سوسپانسیون حاصل به مدت یک ساعت در دمای آزمایشگاه شیک گردید. آنگاه پس از صاف نمودن مخلوط حاصل در عصاره صاف شده غلظت فلزات سرب و کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. لازم به توضیح است در مطالعه حاضر از نیترات منیزیوم به جای کلرید منیزیوم استفاده گردید، زیرا یون‌های کادمیوم می‌توانند با یون‌های کلرید موجود در محلول کمپلکس تشکیل داده و باعث تخمین بیش از حد این عنصر در فاز تبادلی گردند (آماچر، 1996).

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

داده‌های بدست آمده از ویژگی‌های مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار SAS نسخه 9/1 تجزیه و تحلیل و مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح احتمال 5 درصد انجام شد. ترسیم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Origin نسخه 7 انجام پذیرفت.

سپیولیت، و خاک آلوده تیمار شده با 20 گرم بر کیلوگرم پالیگورسکیت بودند که در سه تکرار برای این پژوهش انتخاب گردید.

آماده‌سازی گلدان‌ها

نحوه آماده سازی گلدان‌ها به این صورت بود که پس از قرار دادن یک کیلوگرم خاک آلوده در هر گلدان 6 بذر از گیاه اسفناج رقم Virofly که از ارقام وارداتی از کشور هلند می‌باشد و از بانک بذر گروه باغبانی دانشگاه شهید چمران اهواز تهیه گردید، در درون هر گلدان کاشته و پس از جوانه زنی و رسیدن گیاهان به مرحله 3 برگی تعداد گیاهان موجود در هر گلدان با حذف گیاهچه‌های ضعیف‌تر به 3 بوته تقلیل داده شدند. لازم به توضیح است که آبیاری گلدان‌ها در طول دوره رشد گیاه با استفاده از آب مقطر و بر اساس 70 درصد رطوبت FC انجام گردید به گونه‌ای که از زهکش ته گلدان آبی خارج نگردد. حذف علف‌های هرز نیز به صورت دستی انجام شد و از هیچ‌گونه علف کشی در طول دوره رشد گیاه استفاده نگردید.

پس از اینکه گیاهان به حداکثر ماده خشک تولیدی رسیدند (45 روز پس از کشت) عملیات برداشت انجام گردید. اندام هوایی از سطح خاک و ریشه‌ها به تفکیک برداشت شدند و پس از اندازه‌گیری وزن تر و شست و شو با آب مقطر در داخل پاکت‌های مخصوص قرار داده و در آون با درجه حرارت 60 درجه سانتی‌گراد به مدت 48 ساعت خشک شدند. پس از خشک شدن نمونه‌ها در آون، وزن خشک آنها یادداشت گردیده و سپس نمونه‌های اندام هوایی و ریشه گیاه اسفناج با استفاده از آسیاب پودر شده و در کوره الکتریکی خاکستر گردید. هضم نمونه‌ها با روش اکسیداسیون تر و با استفاده از اسید کلریدریک 2 مولار انجام گردید (شارما و همکاران، 2007). در نهایت غلظت عناصر کادمیوم و سرب توسط دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savaant AA اندازه‌گیری شد. سپس به منظور ارزیابی و مقایسه تأثیر کانی‌های مورد مطالعه بر کاهش جذب عناصر از خاک‌های مورد مطالعه و انتقال آنها در اندام‌های گیاهی به ترتیب شاخص‌های فاکتور تجمع زیستی (BF) و فاکتور انتقال (TF) با استفاده از روابط (1 و 2) محاسبه شد:

$$BF = \frac{C_{plant}}{C_{soil}} \quad (1)$$

$$TF = \frac{C_{Shoot}}{C_{Root}} \quad (2)$$

که در این روابط C_{soil} ، C_{plant} ، C_{shoot} و C_{root} به ترتیب غلظت فلز سنگین در گیاه، خاک، اندام هوایی و

نتایج و بحث

برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی معمول خاک مورد مطالعه در جدول (1) ارائه شده است. بر این اساس خاک مورد مطالعه خاکی آهکی، قلیایی، نسبتاً شور دارای بافت شنی لومی و فقیر از لحاظ میزان ماده آلی است. همچنین، همان گونه که مشاهده می‌شود پس از آلوده سازی خاک به عناصر سرب و کادمیوم مقدار قابل توجهی از عناصر مورد مطالعه به فرم قابل جذب (محلول و تبادل) وجود دارد و در این رابطه غلظت هر دو عنصر سرب و کادمیوم در فاز تبادل به مراتب بیشتر از غلظت آنها در فاز محلول می‌باشد. نکته قابل ذکر دیگر اینکه میزان سرب جذب شده در فاز تبادل بیش از کادمیوم است. حال آن که میزان کادمیوم موجود در فاز محلول بیش از سرب است که می‌تواند حاکی از تمایل بیشتر

ذرات خاک مورد مطالعه در جذب سرب نسبت به کادمیوم باشد. با این حال اثبات این ادعا نیازمند انجام مطالعات بیشتر است. همچنین لازم به توضیح است که فزونی غلظت سرب و کادمیوم کل گزارش شده در جدول از مقادیر به کار برده شده برای آلوده سازی خاک‌ها را می‌توان به آلودگی ناشی از کاربرد کودهای شیمیایی به-ویژه کودهای فسفره طی سال‌های گذشته در اراضی مورد مطالعه (امینی، 1383؛ نیکولسون و همکاران، 2003)، نزدیکی این اراضی به جاده و اضافه شدن تدریجی فلزات سرب و کادمیوم به سطح خاک طی فرآیند سوختن بنزین وسایل نقلیه (وونگ و همکاران، 2003) و همچنین اضافه شدن این فلزات از طریق ترسیب گرد و غبارهای اتمسفری در مواقع مختلف سال (محمودی و خادمی، 1393؛ نیکولسون و همکاران، 2003) نسبت داد.

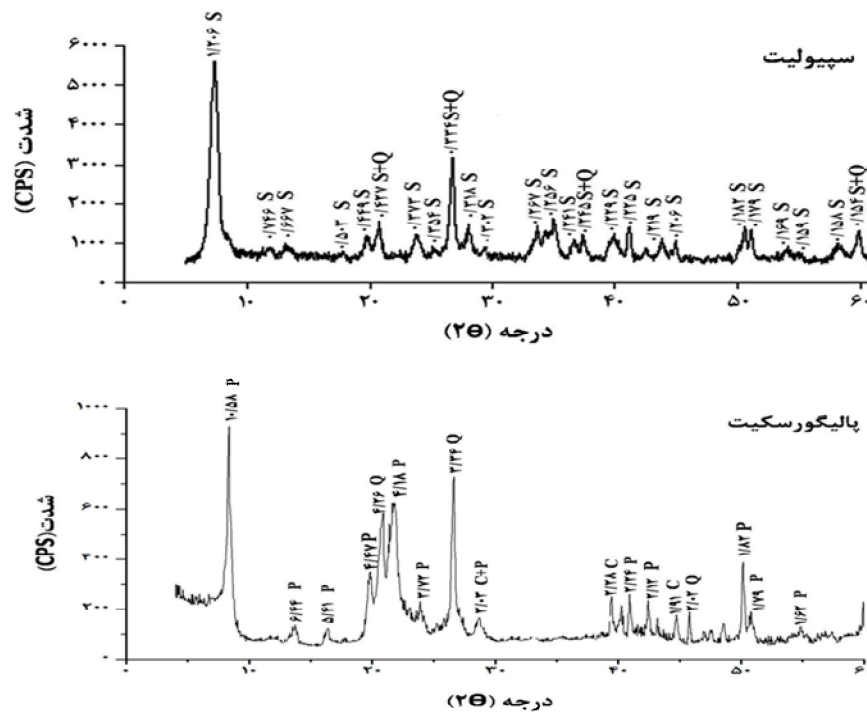
جدول 1- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه پس از آلوده سازی و پیش از کشت گیاه

ویژگی	مقدار
سیلت (%)	26
رس (%)	16
شن (%)	58
pH	7/2
کربن آلی (گرم بر کیلوگرم)	5/8
قابلیت هدایت الکتریکی (دسی زیمنس بر متر)	5/2
کربنات کلسیم معادل (گرم بر کیلوگرم)	49/2
سرب کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	150/6
سرب تبادل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	93/1
سرب محلول (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	13/2
کادمیوم کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	151/7
کادمیوم تبادل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	85/3
کادمیوم محلول (میلی‌گرم بر کیلوگرم)	22/3

کانی‌های مورد مطالعه

شکل 1 نتایج حاصل از مطالعه پراش نگاشت-های پرتو ایکس کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را نشان می‌دهد. پراش‌نگاشت‌های اشعه ایکس نشان می‌دهند هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت از خلوص نسبتاً بالایی برخوردار می‌باشند. ولی ناخالصی‌هایی نیز به چشم می‌خورد که از آن جمله می‌توان به ناخالصی حاصل

از حضور کوارتز در هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت اشاره نمود. به علاوه، پراش‌نگاشت‌های پرتو ایکس در کانی پالیگورسکیت حضور کلسیت را به عنوان ناخالصی در نمونه‌های این کانی نشان می‌دهند که با نتایج حاصل از تجزیه عنصری نمونه پالیگورسکیت همخوانی دارد (جدول 2).



شکل 1- پراش نگاشت پرتو ایکس مربوط به نمونه پودری کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت مورد استفاده در مطالعه (S: سپیولیت، P: پالیگورسکیت، Q: کوارتز، C: کلسیت)

جدول 2- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌های مورد مطالعه

پالیگورسکیت	سپیولیت	ویژگی مورد مطالعه
198/8	242/1	سطح ویژه (متر مربع در هر گرم)
11/5	18/8	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بر کیلوگرم)
تجزیه عنصری*		
57/68	56/3	(%) SiO ₂
4/68	0/23	(%) Al ₂ O ₃
2/81	0/01	(%) Fe ₂ O ₃
1/57	0/21	(%) CaO
0/01	0/01	(%) Na ₂ O
0/23	0/01	(%) K ₂ O
7/18	26/84	(%) MgO
0/258	0/001	(%) TiO ₂
0/005	0/001	(%) MnO
0/641	0/001	(%) P ₂ O ₅
0/005	0/003	(%) SO ₃
24/63	16/01	(%) LOI**
99/69	99/62	(%) کل

* تجزیه عنصری کانی‌های مورد مطالعه به روش فلورسانس پرتو ایکس انجام شده است.

** کاهش وزن در دمای بالا (Loss on Ignition)

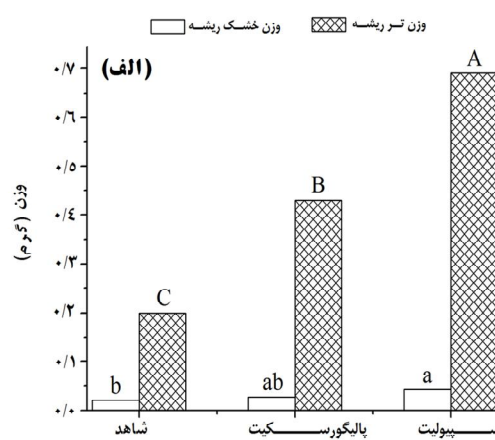
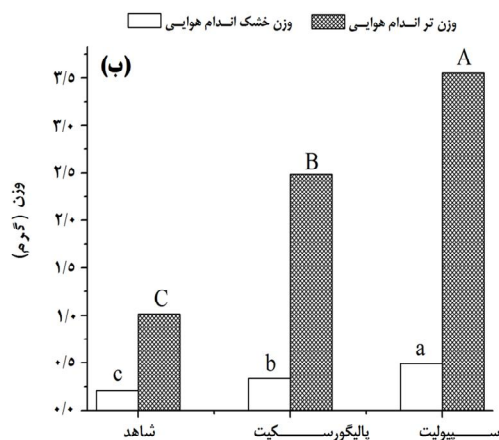
تأثیر جاذب‌های مورد مطالعه بر وزن خشک ریشه و

اندام‌های هوایی

جدول 3 نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای آزمایشی را بر وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی گیاه اسفناج نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد کاربرد هر دو کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت بر وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی معنی‌دار است. حسینی و همکاران (1391) نیز تأثیر کاربرد کانی مونتوریلونیت را بر وزن خشک و تر ریشه و ساقه گیاه ذرت در خاک‌های آلوده به عناصر سرب و کادمیوم معنی‌دار ارزیابی نمودند.

شکل 2 تأثیر کاربرد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را بر وزن ریشه و اندام‌های هوایی گیاه اسفناج

نشان می‌دهند. بر این اساس، کمترین مقدار وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی در نمونه شاهد (خاک آلوده فاقد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت) مشاهده می‌گردد (شکل 2). کاهش وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین در سایر مطالعات نیز گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به مطالعه حیدری و همکاران (1384)، کلمته و همکاران (2005)، حسینی و همکاران (1391) و رضوانی و همکاران (1391) اشاره نمود. کاهش وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی را در مطالعه حاضر می‌توان به اثرات سوء فلزات سنگین بر فعالیت‌های آنزیمی مانند ATP آز و تخریب ساختمان پروتئین‌ها نسبت داد (منون و همکاران، 2007).



شکل 2- مقایسه تأثیر کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت بر وزن خشک و تر (الف) ریشه و (ب) اندام‌های هوایی گیاه اسفناج (میانگین‌های با حروف متفاوت، از نظر آماری در سطح احتمال 1% آزمون دانکن با یکدیگر دارای اختلاف معنی‌دار می‌باشند)

با افزودن هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت به خاک ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه ذرات خاک افزایش یافته است. این موضوع ادعای ارائه شده را تأیید می‌نماید که پس از کاربرد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت در خاک جایگاه‌های فعال جذب افزایش یافته و در نتیجه نگه داری و تثبیت فلزات سنگین در خاک افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده است که غلظت فلزات سنگین استخراج شده از خاک-های رسی در شرایط یکسان نسبت به خاک‌های شنی به مراتب کمتر است و این نشان دهنده قدرت تثبیت و جذب بیشتر فلزات توسط ذرات رسی است (آلوارز آیوسو و گارسیا سانچز، 2003).

به علاوه، نتایج این مطالعه حاکی از آن است که در نتیجه کاربرد هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت وزن خشک و تر ریشه و اندام‌های هوایی گیاه اسفناج نسبت به تیمار شاهد به صورت معنی‌داری در سطح احتمال 5 درصد افزایش یافته است. در واقع افزایش زیست‌توده تولیدی گیاه پس از کاربرد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را می‌توان به توانایی این کانی‌ها در جذب فلزات سنگین و افزایش جایگاه‌های فعال جذب و در نتیجه کاهش غلظت قابل جذب این فلزات برای گیاه نسبت داد. حسینی و همکاران (1391) نیز افزایش وزن تر و خشک ریشه گیاه ذرت را پس از کاربرد کانی مونتوریلونیت در یک خاک آلوده به سرب و کادمیوم گزارش نمودند. بر این اساس، جدول 3 نشان می‌دهد که

جدول 3- تجزیه واریانس تأثیر کاربرد کانی‌های پالیگورسکیت و سپیولیت بر برخی پارامترهای رشد گیاه اسفناج

میانگین مربعات									
منبع تغییرات	درجه آزادی	وزن خشک ریشه	وزن تر ریشه	وزن خشک اندام هوایی	وزن تر اندام هوایی	غلظت سرب اندام هوایی	غلظت کادمیوم ریشه	غلظت کادمیوم اندام هوایی	غلظت کادمیوم اندام هوایی
نوع جاذب	2	0/009*	0/302*	0/030*	0/514*	22/347**	13/620**	10/057**	33/680**
خطا	12	0/0006	0/048	0/018	0/241	0/221	0/126	1/356	0/557

* و ** به ترتیب نشان دهنده معنی‌داری اختلاف میانگین‌ها در سطح احتمال 5 و 1 درصد می‌باشد

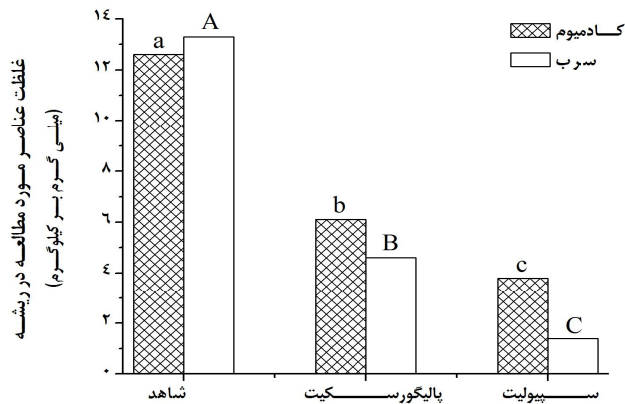
جدول 4- ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه خاک تیمارهای مورد مطالعه در انتهای آزمایش

نوع تیمار	ظرفیت تبادل کاتیونی (سانتی مول بار بر هر کیلوگرم)	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)
شاهد	21	41/9
خاک تیمار شده با پالیگورسکیت	22/9	76/1
خاک تیمار شده با سپیولیت	24/8	92/5

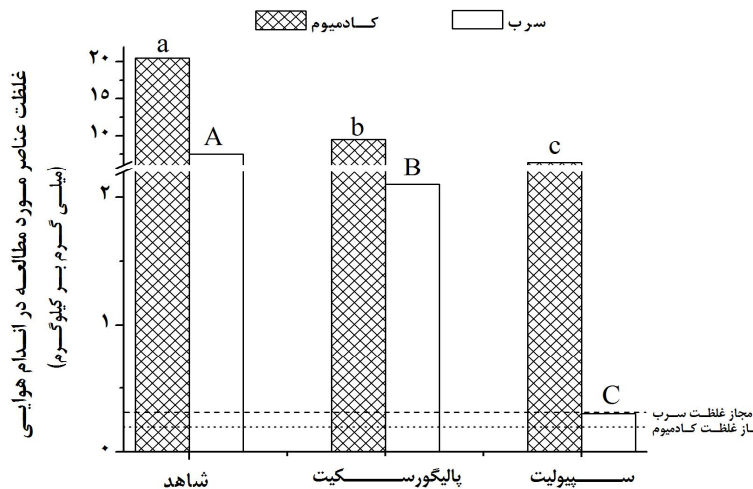
روی، سرب و کادمیوم توسط گیاه آفتابگردان به تفاوت آنها در جذب عناصر از محلول خاک به واسطه تفاوت در ظرفیت تبادل کاتیونی و در نتیجه سهولت دسترسی ریشه گیاه به عناصر سرب، کادمیوم و روی نسبت دادند. تأثیر جاذب‌های مورد مطالعه بر تجمع سرب و کادمیوم در گیاه

جدول 3 و شکل‌های 3 و 4 تأثیر کاربرد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت را بر میزان جذب سرب و کادمیوم در اندام‌های مختلف گیاه اسفناج نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تأثیر جاذب‌های مورد مطالعه بر تجمع عناصر مورد مطالعه در اندام‌های مختلف گیاه معنی‌دار است. نمونه‌های تیمار شده با کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت در مقایسه با تیمار شاهد حاوی مقادیر کمتری از عناصر سرب و کادمیوم در اندام‌های هوایی و ریشه اسفناج می‌باشند. بنابراین به نظر می‌رسد کاربرد هر دو کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت از جذب سرب و کادمیوم توسط گیاه اسفناج جلوگیری نموده است.

نکته قابل ذکر دیگر این‌که استفاده از کانی سپیولیت تأثیر بیشتری بر افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی و سطح ویژه خاک داشته است. ژو و همکاران (2014) نیز در مطالعه‌ای تأثیر دو نوع اصلاح‌کننده تلفیقی هیدروکسی هیستیدین-ژئولیت و سپیولیت-آهک را بر تجمع فلزات سنگین سرب، کادمیوم، روی و مس در گیاه برنج مطالعه نموده و نشان دادند که کاربرد هر دو اصلاح‌کننده مورد مطالعه با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک از جذب فلزات در گیاه برنج نسبت به تیمار شاهد جلوگیری می‌نماید. سان و همکاران (2013) نیز در مطالعه‌ای تأثیر مقادیر مختلف کاربرد سپیولیت را بر غیریواسازی کادمیوم خاک و جذب آن توسط گیاه اسفناج بررسی نموده و نشان دادند که استفاده از کانی سپیولیت تأثیر قابل توجهی بر کاهش جذب کادمیوم خاک توسط گیاه اسفناج دارد. سعادت و بارانی مطلق (1392) نیز کاهش غلظت سرب و کادمیوم را در بخش هوایی و ریشه گیاه ذرت پس از کاربرد ژئولیت کلینوپتیلولیت گزارش نمودند و این کاهش را به توانایی قابل توجه کانی ژئولیت در جذب و نگهداری یون‌های سرب و کادمیوم و افزایش pH محیط پس از کاربرد کانی ژئولیت نسبت دادند. اسماعیل پور فرد و همکاران (1394) نیز تفاوت در توانایی کانی‌های ژئولیت، بنتونیت و سپیولیت را بر جذب عناصر سنگین



شکل 3- تأثیر تیمارهای پالیگورسکیت و سپیولیت بر تجمع کادمیوم و سرب در ریشه گیاه اسفناج (میانگین‌هایی که در یک حرف مشترک هستند، در سطح احتمال 1% آزمون دانکن با یکدیگر اختلاف معنی‌داری ندارند)



شکل 4- تأثیر تیمارهای پالیگورسکیت و سپیولیت بر تجمع کادمیوم و سرب در اندام هوایی (بخش خوراکی) گیاه اسفناج (میانگین‌هایی که در یک حرف مشترک هستند، در سطح احتمال 1% آزمون دانکن با یکدیگر اختلاف معنی‌داری ندارند)

می‌دهد که کاربرد هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت تجمع زیستی عناصر سرب و کادمیوم را در گیاه اسفناج نسبت به تیمار شاهد کاهش داده است (جدول 4)؛ به گونه‌ای که در نمونه‌های تیمار شده با کانی سپیولیت تجمع زیستی سرب و کادمیوم به ترتیب 78/1 و 91/7 درصد و نمونه‌های تیمار شده با کانی پالیگورسکیت به ترتیب 75 و 56/2 درصد تجمع عناصر سرب و کادمیوم را در گیاه اسفناج کاهش داده است. سعادت و بارانی مطلق (1392) و اسماعیل‌پور فرد و همکاران (1394) نیز به ترتیب کاهش تجمع فلزات سنگین سرب و کادمیوم را در اندام هوایی و ریشه گیاهان ذرت و آفتابگردان پس از

جدول 4 تأثیر جاذب‌های مورد مطالعه را بر فاکتور تجمع زیستی (BF) به عنوان معیاری از تمایل گیاه جهت جذب عناصر و فاکتور انتقال (TF) به عنوان شاخصی جهت ارزیابی میزان تحرک عناصر سرب و کادمیوم در گیاه اسفناج نشان می‌دهد. بر این اساس، فاکتور تجمع زیستی (BF) هر دو عنصر سرب و کادمیوم در ریشه و اندام‌های هوایی اسفناج‌های رشد کرده در تیمار شاهد بیش از تیمارهای متأثر از حضور کانی سپیولیت و پالیگورسکیت می‌باشد که از یک سو بیانگر تمایل بیشتر گیاه اسفناج برای جذب هر دو عنصر سرب و کادمیوم در تیمار شاهد است و از سوی دیگر نشان

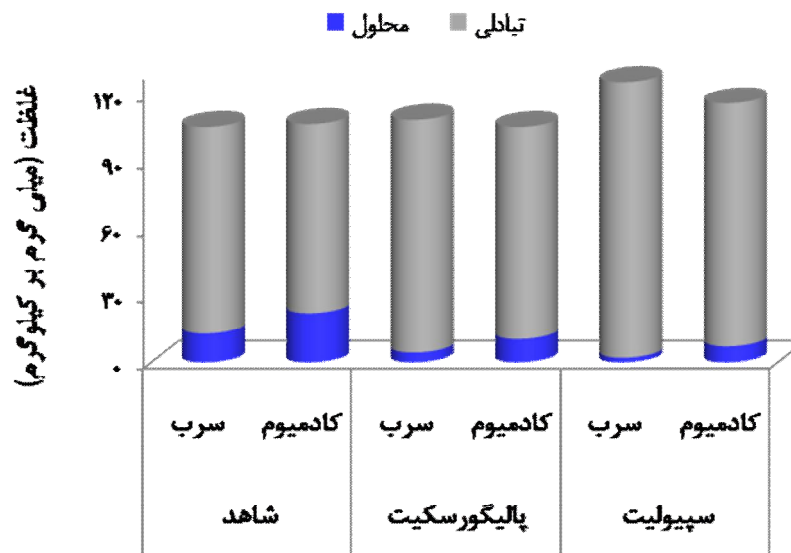
است. در همین ارتباط مقایسه میزان کادمیوم و سرب تبدلی خاک نیز ادعای ارائه شده را تأیید می‌نماید. به گونه‌ای که در هر دو تیمار سپیولیت و پالیگورسکیت مقدار سرب تبدلی بیش از کادمیوم تبدلی است (شکل 5). آلوارز آیوسو و همکاران (2003) نیز گزارش نمودند که پالیگورسکیت می‌تواند به عنوان جاذب در خاک‌های آلوده به سرب، مس، روی و کادمیوم عمل نموده و با محدود نمودن انتقال عناصر از فاز تبدلی به محلول از جذب آن‌ها توسط گیاهان بکاهد. ایشان نیز در مطالعه خود تمایل بیشتری کانی پالیگورسکیت را به جذب سرب در مقایسه با کادمیوم اشاره نمودند.

کاربرد کانی‌های سیلیکاتی رسی به واسطه توانایی ایمن کانی‌ها برای جذب عناصر سرب و کادمیوم گزارش نمودند.

به علاوه، نتایج نشان می‌دهند که در تمامی تیمارهای مورد مطالعه غلظت کادمیوم در هر دو اندام هوایی و ریشه گیاه اسفناج بیش از عنصر سرب می‌باشد. در این رابطه قابل ذکر است که احتمالاً هر دو جاذب‌های مورد مطالعه تمایل بیشتری به جذب سرب نسبت به کادمیوم دارند و سرب با شدت بیشتری توسط این کانی‌ها جذب می‌گردد. از این رو، غلظت کادمیوم قابل دسترس برای ریشه گیاه اسفناج بیش از سرب بوده و میزان بیشتری از این عنصر توسط ریشه گیاه جذب گردیده

جدول 4- تأثیر کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت بر تجمع و انتقال عناصر سرب و کادمیوم در گیاه اسفناج

کادمیوم		سرب		نوع تیمار
TF	BF	TF	BF	
1/63	0/32	0/56	0/24	شاهد
0/64	0/14	0/46	0/06	تیمار شده با پالیگورسکیت
0/60	0/07	0/35	0/02	تیمار شده با سپیولیت



شکل 5- تأثیر کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت بر کادمیوم محلول و تبدلی خاک

9 درصد کانی سپیولیت گزارش نمودند. همچنین سان و همکاران (2013) نیز کاهش تجمع زیستی کادمیوم را در اندام‌های خوراکی گیاه اسفناج پس از اضافه نمودن کانی سپیولیت به خاک گزارش دادند. بر اساس نتایج این مطالعه به نظر می‌رسد که پس از جذب سرب و کادمیوم توسط ریشه گیاه اسفناج

به علاوه، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در نتیجه کاربرد سپیولیت به ترتیب 37/5 و 63/2 درصد و کانی پالیگورسکیت 17/8 و 60/7 درصد جذب عناصر سرب و کادمیوم در بخش خوراکی گیاه اسفناج تقلیل یافته است. وانگ و همکاران (2010) نیز کاهش جذب کادمیوم را توسط گیاه *Brassica chinensis* با کاربرد 6 و

سرب را در بخش خوراکی گیاه اسفناج در حد مجاز نگه دارد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه تأثیر کاربرد کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت بر جذب سرب و کادمیوم توسط گیاه اسفناج مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که هر دو کانی مورد مطالعه با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و فراهم آوردن جایگاه‌های فعال بیشتری برای جذب عناصر، تأثیر قابل توجهی بر مقدار جذب شده سرب و کادمیوم توسط گیاه دارند و در این ارتباط استفاده از سپیولیت نسبت به پالیگورسکیت مؤثرتر است. همچنین بر اساس نتایج این مطالعه تمایل هر دو کانی مورد استفاده برای جذب سرب بیش از کادمیوم می‌باشد و از این رو نسبت به کادمیوم، کاربرد هر دو کانی سپیولیت و پالیگورسکیت تأثیر بیشتری بر کاهش تجمع سرب در گیاه اسفناج دارند. مقایسه مقدار جذب شده سرب و کادمیوم در بخش خوراکی گیاه اسفناج با حدود مجاز این عناصر برای محصولات خانواده سبزیجات حاکی از فرونی غلظت آنها از حدود مجاز و توصیه شده می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد که اگرچه استفاده از کانی‌های سپیولیت و پالیگورسکیت مقدار جذب سرب و کادمیوم را توسط اسفناج به طور معنی‌داری کاهش داده است، لیکن در شرایط مورد مطالعه کاربرد این کانی‌ها در کاهش غلظت فلزات سرب و کادمیوم در بخش خوراکی گیاه به زیر حد مجاز مؤثر نبوده است.

بخش قابل توجهی از کادمیوم به سوی اندام‌های هوایی گیاه انتقال می‌یابد؛ حال آن‌که سرب جذب شده تمایل بیشتری به تجمع در بافت‌های ریشه دارد و به عبارت دیگر نسبت به کادمیوم از تحرک کمتری در گیاه برخوردار است. روداکوا و همکاران (1988) نیز گزارش نمودند که سرب پس از جذب در ریشه توسط گروه‌های کربوکسیلی دیواره سلولی جذب شده و انتقال آن از طریق آپوپلاست محدود می‌گردد و این موضوع، موجب محدودیت انتقال سرب از ریشه به اندام‌های هوایی می‌گردد. سعادت و بارانی مطلق (1392) نیز تجمع بیشتر سرب و کادمیوم را در بخش ریشه نسبت به اندام هوایی گیاه ذرت گزارش نمودند و این ویژگی را به توانایی یون‌های کادمیوم و سرب در وارد شدن به مکانهای تبادل ترکیبات فعال موجود در دیواره سلول‌های ریشه نسبت دادند.

همچنین مقایسه مقدار جذب کادمیوم و سرب در بخش خوراکی (اندام هوایی) گیاه اسفناج با حداکثر غلظت مجاز سرب (0/3 میلی‌گرم بر کیلوگرم) و کادمیوم (0/2 میلی‌گرم بر کیلوگرم) در سبزیجات (حسین و همکاران، 1995؛ سان و همکاران، 2013) نشان می‌دهد که به استثنای تیمار سپیولیت در سایر تیمارهای مورد مطالعه غلظت سرب و کادمیوم جذب شده بیش از حد مجاز این عناصر بوده و احتمال آلودگی چرخه غذایی و آسیب به سلامت انسان و دام وجود دارد (شکل 3). با این حال به نظر می‌رسد استفاده از کانی سپیولیت در کاهش جذب هر دو عنصر سرب و کادمیوم نسبت به پالیگورسکیت مؤثرتر است و توانسته است که غلظت

فهرست منابع:

- اسدی، م. و ک. آذری. 1382. بررسی و شدت گسترش آلودگی خاک‌ها و گیاهان به عناصر سنگین و تعیین مقدار آنها در سبزی کاری‌های شهرستان همدان. خلاصه مقالات هشتمین کنگره علوم خاک ایران. رشت، صفحات 678-688.
- امینی، م. 1383. مدل‌سازی روند تجمع عناصر سنگین در اکوسیستم‌های زراعی و ارزیابی عدم قطعیت آن در منطقه اصفهان. رساله دکترای خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
- پیوست، غ. 1388. سبزیکاری. انتشارات دانش پذیر. چاپ پنجم، 577 صفحه
- حجتی، س.، لندی، الف. و آل کثیری، ه. 1392. ارزیابی توانایی کانی سپیولیت در کاهش آبتیوی سرب و روی از ستون-های خاک. مجله مهندسی زراعی، 36 (1): 13-22.
- حسینی، ح.، شیرانی، ح.، حمیدپور، م.، شمشیری، ح.، دشتی، ح. و رنجبر کریمی، ر. 1391. اثر مونتموریلونیت و پلی اکریل امید اصلاح شده بر پارامترهای رشد و کلروفیل گیاه ذرت در خاک‌های آلوده به کادمیوم و سرب. مجله علوم و فنون کشت‌های گلخانه‌ای، 3 (9): 39-50.
- حیدری، ر.، خیامی، م.، فرودنیا، ط. 1384. اثرات فیزیولوژیکی و بیوشیمیایی ناشی از آلودگی سرب در دانه رست‌های

- ذرت (*Zea mays* L.). مجله زیست شناسی ایران، 3: 228-236.
7. رضوانی، م.، زعفریان، ف.، قلی زاده، ع. ل. 1391. جذب سرب و عناصر غذایی بوسله گیاه چمن شور تحت اثر سطوح مختلف سرب در خاک. مجله دانش آب و خاک، 22 (3): 73-86.
 8. سعادت، ک. و بارانی مطلق، م. 1392. تأثیر زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی ایران بر جذب سرب و کادمیوم لجن فاضلاب کاربردی توسط ذرت (*Zea mays* L.). نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، 20 (4): 123-143.
 9. محمدی ثانی، م.، آستارایی، ع.، فتوت، الف. و لکزبان، الف. 1389. غیرپویاسازی سرب و روی در ضایعات معدن بوسيله زئولیت و سوپر فسفات تریپل و تأثیر آن بر رشد گندم. مجله پژوهش‌های زراعی ایران، 8 (6): 956-964.
 10. محمودی، ز. و خادمی، ح. 1393. غلظت برخی فلزات سنگین در گرد و غبار اتمسفری اصفهان و شهرهای مجاور. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، 18 (67): 243-255.
 11. ناصری، الف.، ریحانی تبار، ع. و اوستان، ش. 1392. غیرمتحرک سازی آرسنیک به وسیله ترکیبات آهن صفر و دو ظرفیتی و زئولیت-آهن در خاک آلوده شده به آرسنیک. مجله تحقیقات آب و خاک ایران، 44 (4): 421-428.
 12. Alloway, B.J. 1990. Heavy Metals in Soils. John Wiley and Sons Inc., New York.
 13. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils, Environ. Pollut. 125: 337-344.
 14. Alexander, P.D., Alloway, B.J., Dourado, B.M. 2006. Genotypic variations in accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. Environmental pollution, 144:736-745.
 15. Amacher, M.C. 1996. Nickel, cadmium, and lead. In: Bigham, J.M. (ed.), Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 739-768.
 16. Asci, Y., Nurbas, M., and Acikl, Y.S., 2007. Sorption of Cd(II) onto kaolin as a soil component and desorption of C(II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. Journal of Hazardous Material, 139: 50-60.
 17. Basta, N.T., Gradwohl, R., Snethen, K.L., and Shroder, J.L. 2001. Chemical immobilization of zinc, lead and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. Journal of Environmental Quality, 30: 1222-1230.
 18. Brigati, M.F., Lugli, C., Poppi, L., 2000. Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. Applied Clay Science, 16: 45-57.
 19. Carter, D. L., Mortland, M. M, and Kemper, W.D. 1996. Specific surface. 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, USA. pp. 413-423.
 20. Chlopecka, A., and Adriano, D. C. 1997. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. The Science of the Total Environment, 207: 195-206.
 21. Clemente, R., Walker, D.J., Bernal, M.P. 2005. Uptake of heavy metals and As by Brassica juncea grown in a contaminated soil in Anzalcollar (Spain): The effect of soil amendments. Environmental Pollution, 138: 46-58.
 22. Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., 2002. Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals: Application to its immobilization in two polluted mining soils. Clay Minerals, 37 (1): 187-194.
 23. Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. Science of the Total Environment, 242: 179-188.
 24. Gworek, B. 1992. Lead inactivation in soils by zeolites. Plant and Soil, 143: 71-74.
 25. Hutzinger, O. 1980. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin.

26. Husain, A., Baroon, Z., Al-Khalafawi, M., Al-Ati, T., Sawaya, W. 1995. Toxic metals in imported fruits and vegetables marketed in Kuwait. *Environment International*, 21 (6): 803-505.
27. Jafarnejadi, A., Sayyad, G., Homaei, M., Davamei, A. H. 2013. Spatial variability of soil total and DTPA extractable cadmium caused by long-term application of phosphate fertilizers, crop rotation, and soil characteristics. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 4087-4096.
28. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review. *Waste Management*, 28: 215-225.
29. Liang, X.F., Xu, Y.M., Wang, L., Su, G.H., Qin, X., Sun, Y. 2011. In-situ immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural fields by adding natural clays combined with phosphate fertilizer. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31: 1011-1018.
30. Lindim, C., de Varennes, A., Torres, M.O., and Mota, A.M. 2001. Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 1567-1574.
31. McBride, M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
32. Mench, M.J., Manceau, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., and Mocoout, B. 2000. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie*, 20: 383-397.
33. Menon, M., Hermle, S., Gunthardt-Goerg, M., Schulin, R. 2007. Effects of heavy metal soil pollution and acid rain on growth and water use efficiency of a young model forest ecosystem. *Plant and Soil*, 297: 171-183.
34. Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., Chambers, B. J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of the Total Environment*, 311: 205-219.
35. Pas, J.I., Jones, W. 2000. *The hand book of trace elements*. St. Lucie Press Bocarton, Florida.
36. Ruiz, E., Azcarate, J.A., Rodriguez, L., Rincon, J. 2009. Assessment of metal availability in soil from a Pb- Zn Mine site of south-Central Spain. *Soil and Sediment Contamination* 18: 619-641
37. Rudakavo, E.V., Karakis, K.D., Sidorshina, E.T. 1988. The role of plant cell walls in the uptake and accumulation of metal ions. *Fiziol Biochim Kulf Rast*, 20: 3-12.
38. Schulze, D.G. 1989. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J.B., and Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, pp. 1-34.
39. Sharma, R. K. Agrawal, M. and Marshall, A. 2007. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban area of Varanasi, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66: 258-266.
40. Singer, A. 1989. Palygorskite and sepiolite group minerals. In: Dixon, J.B., and Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*, Soil Science Society of America, Madison, pp. 829-872.
41. Summer, M.E., and Miller, W.P. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Bartels, J.M., and Bigham, J.M. (eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods*. Soil Science Society of America and America Society of Agronomy, Madison, WI, USA. pp. 1201-1231.
42. Sun, Y., Sun, G., Xu, Y., Wang, L., Liang, X., Lin, D. 2013. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils. *Geoderma*, 193-194: 149-155.
43. Tlustos, P., Szakova, J., Pavlikova, D., Balik, J., Hanc, A. 2002. The accumulation of arsenic and cadmium by different species of vegetables, *Acta Hort.* 571 217-224.

44. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blsson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
45. Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z. 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37:767-776.
46. Zhou, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B., Liu, L., Yang, W.T., Wu, Y.M., Qiu, Q.Y., Wang, Y.J. 2014. Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil.