تعیین حدود مجاز ریسک بیسد (Risk Based) عناصر آلاینده کادمیم و سرب در کودهای شیمیایی فسفره

مژگان یگانه، کریم شهبازی
موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

چکیده

یکی از مسیرهای ورود فلزات سنگین به خاک، استفاده از کودهای شیمیایی است. در حال حاضر هیچ‌گونه استاندارد با پایه و اساس علمی برای فلزات سنگین موجود در کودهای شیمیایی مورد استفاده در ایران وجود ندارد. هدف از انجام این مطالعه، تعیین استاندارد برای کادمیم و سرب موجود در کودهای متداول فسفاته برای کشت گندم و برنج به عنوان دو محصول اساسی در سبد غذایی ایرانیان با در نظرگرفتن خطر تهدید سلامت انسان می‌باشد. ۳۰ نمونه خاک از عمق ۳۰- ۰ سانتی‌متری از ۹ استان جمع‌آوری شد. برای محاسبه خطر ناشی از فلزات سنگین موجود در کودهای شیمیایی، از معادلات معرفی شده توسط USEPA برای محاسبه RBC ها (غلظت بر اساس ریسک) استفاده شد. RBC برای همه استان‌های مورد بررسی، در دوگروه سنی کودکان و بزرگسالان، برای گندم و برنج محاسبه شدند. بر این اساس مقادیر استاندارد توصیه‌شده برای کادمیم (mg/kg) در کودهای سوپرفسفات ساده، سوپرفسفات تریپل، منوآمونیوم فسفات و دی‌آمونیوم‌فسفات به‌ترتیب عبارتند از: ۲۴/۶۴، ۷۰/۸۴، ۸۰/۰۸ و۷۰/۸۴ . این مقادیر استاندارد برای سرب (mg/kg) در کودهای سوپرفسفات ساده، سوپرفسفات تریپل، منوآمونیوم فسفات و دی‌آمونیوم‌فسفات به‌ترتیب عبارتند از: ۳۷۵/۵، ۱۰۷۹/۶، ۱۲۲۰/۴ ۱۰۷۹/۶.

واژه های کلیدی: کادمیم، سرب، کودهای شیمیایی، استاندارد، RBC

مقدمه

افزایش غلظت فلزات سنگین در محیط زیست امروزه به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. منشا فلزات سنگین ممکن است طبیعی و یا در اثر فعالیت های انسانی باشد. غلظت فلزات سنگین در محیط زیست در اثر دور ریختن زباله های شهری و صنعتی، ته نشست های اتمسفری، استفاده از کودهای شیمیایی و دامی، استفاده از آفت کش ها و لجن فاضلاب و یا استفاده از فاضلاب برای آبیاری اراضی افزایش می یابد (Khan et al., 2008; Zheng et al, 2007).

توسعه کشاورزی، شهری و صنعتی احتمال انباشت فلزات سنگین درگیاهان خوراکی و در نتیجه تهدید سلامتی انسان را افزایش داده است (Huang et al., 2007).مقادیر زیاد عناصر سمی نه تنها رشد گیاهان را محدود می کند، بلکه کیفیت محصولات و همچنین بدلیل ورود به زنجیره غذایی امنیت غذایی انسان را نیز متأثر می سازد. بعلاوه ورود عناصر سمی به بدن انسان حتی در مقادیر کم می توانند در طولانی مدت اثرات مضری بر سلامت انسان داشته باشد (Huang et al., 2007). سرب و کادمیم برای گیاهان و سایر جانداران ضروری نبوده و فقط دارای اثرات سمی می باشند (Caussy et al., 2003). روش های ارزیابی خطر ابزار مناسبی برای تخمین و پیش گویی خطرات ناشی از فلزات سنگین برای سلامتی انسان هستند.اطلاعات زیادی در این مورد در ایران وجود ندارد. گندم و برنج ۲ محصول مهم در ایران هستند و بخش عمده جیره غذایی ایرانیان را تشکیل می دهند. با توجه به الگوی ناصحیح مصرف کود در بسیاری از نقاط کشور بیم آن می رود این کودها با توجه به دارا بودن مقادیری از فلزات سنگین سلامت انسان ها را به مخاطره اندازند. در ایران استاندارد علمی و دقیقی برای کودهای شیمیایی وجود ندارد. با توجه به اهمیت غلظت کادمیم و سرب در کودهای شیمیایی و عدم وجود استاندارد مناسب، هدف از انجام این مطالعه تعیین استانداردهای لازم در این زمینه با توجه به شرایط و ویژگی های خاک های کشور و ارزیابی خطر سلامتی برای انسان می باشد. به عبارت دیگرهدف از انجام این پژوهش فراهم آوردن ابزاری ساده برای تولید کنندگان و قانون

گذاران کودهای شیمیایی است که به کمک آن بتوانند به سادگی تعیین کنند که در یک کود مورد نظر غلظت یک عنصر آلاینده ۱(MOPC) می تواند تهدید کننده سلامت جامعه باشد یا خیر.

مواد و روش‌ها

با توجه به تنوع خاک های ایران، و در نتیجه تفاوت ضرایب جذب این خاک ها برای فلزات سنگین ۳۰ نمونه خاک از نقاط مختلف ایران جمع آوری شد. نمونه های خاک از استان های آذربایجان غربی و شرقی، خراسان، گلستان، قزوین، اردبیل، سمنان، خوزستان، البرز برداشته شدند. نمونه ها بعد از هواخشک شدن برای تعیین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شدند. برای بررسی هم دماهای جذب کادمیم ۲/۵ گرم از هر خاک(در دو تکرار) در لوله‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و پس از اضافه کردن ۲۵ میلی لیتر محلول کادمیم نیترات (۰/۰۲۴، ۰/۰۴۸، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۶، و ۳/۲ میلی مولار کادمیم در کلسیم نیترات ۰/۰۰۵ مولار) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت تکان داده شدند. پس از رسیدن به زمان تعادل لوله‌ها از انکوباتور خارج گردیده و پس از سانتریفیوژ کردن، غلظت کادمیم در محلول زلال روئی با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. مقدار کادمیم جذب سطحی شده در نمونه ها از طریق تفاوت کادمیم در محلول های اولیه و نهایی اندازه گیری، و داده‌های حاصل به معادلات خطی لانگ مویر، فروندلیچ، خطی و ون های برازش داده شده و مورد مقایسه قرارگرفت.

برای بررسی هم دماهای جذب سرب محلول نیترات سرب (۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸، ۱/۶، ۳/۲، ۶/۴ و ۱۲/۸ میلی مولار سرب در کلسیم نیترات ۰/۰۰۵ مولار) به نمونه ها اضافه شد. بقیه مراحل مشابه مراحل انجام شده برای کادمیم می باشد (قرائت غلظت سرب در عصاره‌های توسط دستگاه ICP OES انجام شد).

با توجه به ضرایب جذب بدست آمده از خاک های مختلف و با توجه به خطر ناشی از مصرف محصولات برنج و گندم می توان رابطه بین این ضرایب جذب و غلظت در گیاه و میزان خطر ایجاد شده برای سلامت انسان را تعیین کرد. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) فرمول هایی برای این منظور ارائه داده است:

$$RBC=\frac{THI}{SACF*\left\{AR*\frac{1}{FON}*\left[\left(\frac{ED*EF*IRs*CF}{BW*AT}*TOX\right)+\left(\frac{ED*EF*SA*AF*ABS}{BW*AT}*TOX\right)+\left(\frac{ED*EF*IRc*RAFc}{AT}*PUF*TOX\right)\right]\right\}}$$

$\frac{ED*EF*IRs*CF}{BW*AT}$ = خلاصه فاکتور جذب آلاینده از طریق تماس پوستی با خاک یا کود

$\frac{ED*EF*SA*AF*ABS}{BW*AT}$= خلاصه فاکتور جذب آلاینده از طریق خورده شدن تصادفی خاک/ کود

$\frac{ED*EF*IRc*RAFc}{AT}$= خلاصه فاکتور جذب آلاینده از طریق خوردن گیاه رشد یافته در خاک تیمار شده با کود

RBC (Risk Based Concentration)= برحسب mg metal of potential concern/kg product

THI= میزان خطر قابل قبول (بدون واحد)

AR= نرخ مصرف کود (g/m^2-y)

FON= Fraction Of Nutrient ، بدون واحد

SACF= فاکتور ضریب انباشت خاک (m^2-y/g)

IRs = نرخ بلعیدن خاک (mg d^{-1})، IRc = نرخ بلعیدن گیاه (kg d^{-1})، EF = تناوب قرارگیری در معرض آلودگی، ED = ($d\ y^{-1}$) دوره قرار گیری در معرض آلودگی(y)، BW = وزن بدن(kg)،

1 - Metal Of Potential Concern

CF= ضریب تبدیل (10^{-6} kg mg^{-1})، SA= سطح پوست در تماس با خاک (cm^2event^{-1})، AF= ضریب چسبندگی خاک به پوست($mgcm^{-2}$)، ABS= ضریب جذب (بدون واحد). RAF (Relative Absorption Factor)= فاکتور جذب نسبی (بدون واحد). PUF= ضریب جذب گیاه

TOX=مقدار سمیت (mg/kg-d)

نرخ مصرف کودهای فسفاته که کودهای مورد بررسی در این مطالعه می باشند از کتاب های دستور العمل مدیریت تلفیقی حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه گندم و برنج (مشیری و همکاران، ۱۳۹۳و داوودی و همکاران ۱۳۹۳) استخراج شد .

یکی از ویژگی های RBC ها امکان محاسبه سریع آن ها برای کودهای مختلف است. بنابراین RBC ها برمبنای وجود ۱ درصد از ماده غذایی محاسبه می شوند. این RBC ها unit RBC یا RBC واحد نامیده می شوند. اینunit RBC ها به راحتی قابل محاسبه برای درصد واقعی عناصر موجود در کود مورد بررسی می باشند (adjusted RBC). Adjusted RBC ها از حاصلضرب unit RBC ها در درصد عنصر غذایی موجود در کود (FON) بدست می آیند. در کودهای فسفاته درصد فسفات (P_2O_5) نشان دهنده مقدار پارامتر FON می باشد.

این فاکتور تعیین می کند که چقدر از فلز مورد نظر بطور سالانه در اثر کاربرد کود در خاک انباشته می شود. انباشت و رفتار MOPC موجود در خاک در اثر استفاده از کودها به عوامل زیر بستگی دارد: ۱- مدت زمان کشت و کار (y)، ۲- نرخ استفاده از کودها (AR)، ۳- غلظت MOPC در کودها و ۴- سرنوشت و انتقال MOPC در خاک. که عامل آخر خود به شرایط خاک، شرایط اقلیمی و پارامترهای مخصوص به هر MOPC (از جمله شکل MOPC، ضریب آب، خاک و ...) وابسته است. USEPA برای تخمین فاکتور انباشت MOPC در خاک در اثر کاربرد کودها مدل هایی را ارائه داده است (USEPA 1990, 1993). این مدل ها توسط CDFA[۲] (1998)به منظور تعیین RBC ها اصلاح شده‌اند.

نتایج و بحث

برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد بررسی در جدول ۱ خلاصه شده اند.

جدول ۱- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی خاک های مورد بررسی

پارامتر	وزن مخصوص ظاهری (g/cm^3)	رطوبت اشباع ml/cm^3	رس (٪)	pH	EC (ds/m)	OC (%)	P avai. (mg/kg)	Kd (ml/g)	
								Cd	Pb
محدوده	۱/۵-۱/۸	۰/۳۷ - ۰/۵۴	۸/۲ -۴۹	۷/۸ -۸	۰/۴۹-۱/۰۸	۰/۰۶-۱/۴۱	۱/۹-۵/۹	۵۳۱-۱۰۵۴	۳۷۰۰-۳۹۱۰۰

در مورد فاکتورهای مورد نیاز محاسبات تا حد امکان از آمار و اطلاعات بومی مربوط به ایران استفاده شده است. در مواردی که مقدار بومی برای ایران وجود نداشته است از مقادیر معتبر و علمی بین المللی استفاده شده است.

جدول ۲ نشان دهنده مقادیر RBC های محاسبه شده برای کودهای فسفاته جهت کشت گندم و برنج می باشد.این مقادیر برای دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان محاسبه شده اند. طبیعی است که کمترین مقدار این غلظت ها به عنوان حد بحرانی آن عنصر معرفی می شود.

2 - California Department of Food and Agriculture and the Heavy Metal Task Force

جدول ۲- مقادیر RBC های محاسبه شده

کود	$\%P_2O_5$	RBCs (mg/kg)	
		Cd	Pb
سوپرفسفات ساده	۱۶	۲۵	۳۷۵
سوپرفسفات تریپل	۴۶	۷۱	۱۰۸۰
منو آمونیوم فسفات	۵۲	۸۰	۱۲۲۰
دی آمونیوم فسفات	۴۶	۷۱	۱۰۸۰

غلظت‌های مربوط به سرب، ممکن است در نگاه اول این اعداد کمی بالا بنظر برسند، ولی در نظرگرفتن این موضوع که این اعداد با درنظرگرفتن جذب گیاه محاسبه شده‌اند به پذیرش بهتر اعداد کمک شایانی می نماید. فسفات مانع جذب و انتقال سرب در گیاه می‌شود. بنابراین جذب سرب موجود در کودهای فسفاته و انتقال آن به اندام‌های هوایی گیاه و بویژه دانه‌ها بسیار کم می‌باشد. حتی وقتی در شرایط آزمایشگاهی، نمک‌های سرب به فسفات‌ها اضافه می‌شوند جذب سرب توسط گیاه و انتقال آن در گیاه بسیار کم خواهد بود.

مقادیر محاسبه شده برای کادمیم با توجه به pH، مقدار کلرید و روی متداول در خاک‌های ایران منطقی بنظر می‌سند.

عدم قطعیت ها

هر مرحله از مراحل تعیین دامنه ارزیابی RBC ها دارای برخی عدم قطعیت های ذاتی می باشد. در ادامه، به منابع اصلی عدم قطعیت در این ارزیابی اشاره خواهد شد. شناخت این منابع عدم قطعیت به ما کمک می کند که بدانیم درارزیابی دارای تخمین کمتر یا بیشتر از واقعیت بوده ایم. توجه به این نکته ضروری است که تخمین بیش از واقعیت باعث تولید RBC پایین تر می شود، RBC کمتر معمولا محافظه کارانه تر است. منابع اصلی عدم قطعیت در این محاسبات و بزرگی هر یک از آن ها در محاسبات در جدول ۸ ارائه شده اند.

حد مجاز RBC ابزاری ساده برای بیان حد بحرانی قرارگیری در معرض آلاینده ها با در هدف حفظ سلامت انسان می باشد. RBC ها براساس بیشینه مقدار قابل قبول قرارگیری در معرض آلاینده ها (RME)[3] و مقادیر حد بالای پارامترها محاسبه می شوند. RBC هایی که با این روش محاسباتی بدست می آیند، ممکن است تخمین بالاتری از خطر بالقوه موجود ارائه دهند ولی ارائه تخمین پائین تر از خطر موجود غیر محتمل است.

کارگران پخش کودهای شیمیایی در مزارع در معرض کمترین خطر ناشی از MOPC موجود در کودها هستند. خوردن اصلی ترین مسیر ورود آلاینده ها به بدن است و بنابراین مصرف کنندگان محصولات کشت شده در این مزارع که ساکن مزرعه نیز هستند بیشتر از سایر افراد جامعه در معرض خطر تهدید سلامتی توسط آلاینده های موجود در این کودها هستند. راههای ورود این آلاینده ها به بدن این افراد شامل خورده شدن محصولات این مزارع ، خورده شدن تصادفی خاک و تماس پوستی با خاک است.

برخی مسیرهای ورودی که از مسیرهای اصلی نیستند تأثیر معنی‌داری در محاسبات ندارند و بنابراین در محاسبه RBC ها منظور نشده اند. صرفنظر کردن از این مسیرهای ورودی باعث تخمین کمتر از واقع RBC نمی شود. زیرا این مسیرها تأثیر معنی‌داری در محاسبات ندارند و مسیرهای اصلی در محاسبات منظور شده اند. خورده شدن محصولات دامی نیز در محاسبات وارد نشده است، در این محاسبات فرض شده است که همه دانه های تولید شده در مزارع توسط انسان خورده می شوند (به جای تقسیم آن ها به دو گروه مستقیم خورده شدن توسط انسان و مصرف غیرمستقیم آن ها از طریق خوردن محصولات دامی که از آن گیاهان تغذیه کرده است).

3 - Reasonable Maximum Exposure

بزرگی تاثیر فاکتور ضریب جذب خاک (SACF) بر مقدار RBC محاسبه شده بدرستی مشخص نشده‌است. SACF ممکن است مقدار انباشت و یا قابلیت جذب زیستی MOPCها در خاک را بیشتر و یا کمتر از واقع تخمین بزند. درنظرگرفتن خروج MOPCها از خاک سطحی در اثر آبشویی به عنوان تنها مسیر خروج آن‌ها از دسترس گیاه، می‌تواند باعث تخمین کمتر از واقع RBC گردد، زیرا احتمال خروج MOPCها از مسیرهای دیگر نیز وجود دارد. Kd نیز می‌تواند یکی از منابع عدم قطعیت در محاسبات باشد. Kd پایین‌تر، نشان‌دهنده وجود مقادیر بیشتر MOPC قابل دسترس برای آبشویی و ورود به آب‌های زیرزمینی و باقی ماندن مقادیر کمتر آن‌ها در خاک می‌باشد. Kdهای استفاده شده در این مطالعه میانگین مقادیر محاسبه شده در شرایط کنترل شده می‌باشد. با این وجود استفاده از مقادیر میانگین نیز می تواند باعث ایجاد عدم قطعیت گردد.

حضور و تأثیر سایر MOPCها (اثرات سینرژیستی و آنتاگونیستی) بر سمیت و جذب (مثل کادمیم و روی) در محاسبه مقادیر سمیت منظور نشده‌اند و این موضوع می‌تواند باعث تخمین کمتر و یا بیشتر از واقع مقدار خطر گردد. در کودها معمولاً بیش از یک MOPC وجود دارد. بعلاوه، تأثیر غلظت زمینه MOPCهای موجود در خاک نیز در این محاسبات درنظرگرفته نشده‌اند. نادیده گرفتن مقدار زمینه MOPCها در خاک، ممکن است باعث تخمین بیش از واقع RBC و تخمین کمتر از واقع میزان درمعرض قرارگیری و خطر گردد. فرض می‌شود که احتمال تخمین کمتر از واقع میزان درمعرض قرارگیری و خطر ناشی از این فاکتورها، با تأثیر استفاده از حدود بالایی پارامترها و سایر فرضیات مورد استفاده در محاسبات RBCها جبران گردد.

منابع

مشیری، ف.، شهابی، ع. ا.، کشاورز، پ.، خوگر، ز.، فیضی اصل، و.، طهرانی، م. م.، اسدی رحمانی، ه.، سماوات، س.، غیبی، م. ن.، سدری، م. ح.، رشیدی، ن.، سعادت، س. و خادمی، ز. ۱۳۹۳. دستورالعمل مدیریت تلفیقی حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه گندم، چاپ دوم. موسسه تحقیقات خاک و آب، انتشارات سنا.

داوودی، م. ح.، دواتگر، ن.، امیری لاریجانی، ب.، مشیری، ف. و طهرانی، م. م. ۱۳۹۳. دستورالعمل مدیریت تلفیقی حاصلخیزی خاک و تغذیه گیاه برنج، چاپ اول. موسسه تحقیقات خاک و آب، انتشارات سنا.

California Department of Food and Agriculture and the Heavy Metal Task Force (CDFA). 1998. Development of Risk-Based Concentrations for Arsenic, Cadmium, and Lead in Inorganic Commercial Fertilizers. Foster Wheeler Environmental Corporation, Sacramento, CA.

Caussy D, Gochfeld M, Gurzau E and Neagu C. 2003. Lessons from case studies of metals:investigating exposure, bioavailability, and risk. Ecotoxicology and Environmental Safety 56 : 45–51.

Huang SS, Liao QL, Hua M et al. 2007. Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu Province, China. Chemosphere 67: 2148–2155.

Khan S, Cao Q, Zheng YM, Huang YZ and Zhu YG. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soil and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. Environmental Pollution 152: 686–692.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1990. Methodology for Assessing Health Risks Associated with Indirect Exposure to Combustor Emissions. Interim Final.Washington, D.C.: Office of Emergency and Remedial Response. EPA/600/6-90/003.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1993. Addendum to the Methodology for Assessing Health Risks Associated with Indirect Exposure to Combustor Emissions. Review Draft. Washington, D.C.: Office of Research and Development. EPA/600/AP-93/003.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities. Volumes I, II, and III. Washington, D.C.: Solid Waste and Emergency Response. EPA 530-D-98-001B.

Zheng N, Wang QC, Zhang X W, Zheng D M, Zhang ZS and Zhang SQ 2007. Population health risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao City, China. Science of the Total Environment 387: 96–104.

Determination of Risk- Based concentration of Cd and Pb in phosphoric fertilizers

M. Yeganeh, K.Shahbazi
Soil and water Research Institute (SWRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

Abstract
Accumulation of heavy metals in agricultural soils is one of the most important problems which can threat human health. One of the pathways for heavy metals entrance into the soils is using of chemical fertilizers. There are not scientific based standards for heavy metals in chemical fertilizers are used in Iran. Then the objective of this study is determination of standards for some toxic metals in common phosphate fertilizers used in cultivating wheat and rice, as two keys crops, in Iran using risk based concentrations. 30 soil samples (0-30 cm) were collected from 9 provinces of Iran. For calculating the risk arising from chemical fertilizers, we used USEPAs formula for calculating RBCs. RBCs were calculated for all provinces and two receptor groups: children and adults and for wheat and rice. Recommended standard values (mg/kg) for cadmium are: 24.64, 70.84, 80.08 and 70.84 in simple super phosphate, triple super phosphate, Mono ammonium phosphate and Diammonium phosphate, respectively. These recommended standard values (mg/kg) for lead are: 375.52, 1079.62, 1220.44 and 1079.62 in simple super phosphate, triple super phosphate, Mono ammonium phosphate and Diammonium phosphate, respectively.

Keywords : cadmium, lead, phosphoric fertilizers, standard, RBC