



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

گونه‌زایی شیمیایی و فراهمی زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک های کشاورزی (مطالعه موردی: جنوب استان همدان)

ایرج اسدی^۱، مهرداد چراغی^{۱*}، بهاره لورستانی^۱، هاجر مریخ پور^۲، سهیل سبحان اردکانی^۱

- ۱- گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۲- گروه مهندسی آب، فاضلاب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۳- گروه علوم کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران

چکیده

زمینه و هدف: ارزیابی میزان گونه‌زایی شیمیایی و فراهمی زیستی فلزات سنگین و تعیین پارامترهای موثر در فراهمی زیستی آنها در مدیریت و اصلاح خاک‌های اراضی کشاورزی نقش کلیدی دارد. به همین منظور، این پژوهش با هدف منشاء‌یابی، تفکیک شیمیایی و فراهمی زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی شهرهای جنوبی استان همدان انجام شد.

روش بررسی: در این مطالعه تعداد ۹۰ نمونه خاک سطحی از عمق ۰-۳۰ cm به صورت تصادفی از اراضی کشاورزی برداشت شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها در آزمایشگاه، محتوای عناصر سنگین در آنها با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد و فراهمی زیستی عناصر با استفاده از روش استخراج متوالی تعیین گردید. بررسی ارتباط بین میزان فراهمی زیستی فلزات سنگین با خصوصیات فیزیکی شیمیایی به کمک آزمون اسپیرمن انجام شد.

یافته‌ها: میانگین غلظت منگنز، کادمیم، آهن، کبالت، کروم، مس، نیکل، آنتیموان و آرسنیک در هر سه شهرستان مورد مطالعه به ترتیب ۲۶۷/۶۳، ۰/۱۹، ۴/۲۰، ۲۰/۶۵، ۹۰/۴۹، ۳۵/۸۶، ۷۰/۸۴، ۳/۷۸ و ۱۷/۸۲ mg/kg به دست آمد. نتایج حاصل از استخراج متوالی نشان داد فلزات، منگنز، مس و نیکل به ترتیب با غلظت ۶/۷۶، ۲/۹۱ و ۳/۷۷ mg/kg بیشترین دسترسی زیستی را داشتند. بیش از ۷۰ درصد پیوند بین فلزات سنگین و خاک از نوع مقاوم و میان بطنی بوده و فلزات سنگین موجود در خاک زمینه طبیعی دارند.

نتیجه‌گیری: غلظت فلزات سنگین در خاک منطقه مورد مطالعه کمتر از حد استاندارد و دسترسی پذیری فلزات سنگین در محیط خاک از پتانسیل کمی برخوردار بوده و از نظر ورود آلودگی به آب، خاک و محصولات زراعی نگرانی خاصی ایجاد نمی‌کنند.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۱۱
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۹/۲۷
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۰۲
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

واژگان کلیدی: خاک، فلزات سنگین، فراهمی زیستی، استخراج متوالی، استان همدان

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

cheraghi@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Asadi I, Cheraghi M, Lorestani B, Merrikhpour H, Sobhanardakani S. Chemical speciation and bioavailability of potentially toxic elements in agricultural soils (case study: south of Hamedan province). Iranian Journal of Health and Environment. 2025;17(4):673-90.

مقدمه

خاک یک جزء اصلی از اجزای محیط زیست به شمار می‌رود و منبع طبیعی حیات است که نقش مهمی در حفظ زندگی انسان دارد (۱، ۲). با این حال، خاک همچنین می‌تواند مستعد آلودگی از منابع مختلف باشد (۳، ۴). فلزات سنگین از جمله مهمترین آلاینده‌های خاک هستند (۲) که بالاترین تمرکز آلودگی‌ها را در لایه‌های سطحی و حاصل خیز خاک به خصوص خاک‌های کشاورزی، دارند (۵، ۶). در اصل این عناصر شش نوع پیوند با خاک تشکیل می‌دهند (۷) که عبارتند از: پیوندهای سست و بسیار سست (Loosely Bonded)، پیوند سولفیدی (Sulfide Bound)، پیوند آلی فلزی (Organo-Metalic Bound)، پیوند مقاوم (Most Fesstant Bound) و پیوند میان بطنی (Within Lattice Bound) (۳، ۸). سهم و مقدار این پیوندها به خاستگاه و منبع ورود فلزات به محیط خاک، خاستگاه و منشأ مواد موجود در خاک، شرایط ژئوشیمیایی محیط خاک مانند pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، نوع و میزان املاح موجود در خاک بستگی دارد (۸، ۹) و با تغییرات و فعالیت‌های کشاورزی امکان آزاد سازی عناصر و ورود آنها به خاک وجود دارد (۱۰-۱۲). پیوندهای سست و بسیار سست همانگونه که از نام این پیوندها مشخص است، ارتباط عناصر سنگین با خاک و رسوبات بسیار سست و ضعیف است (۱۳) و با کوچک‌ترین تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک احتمال شکسته شدن این پیوند وجود دارد (۱۴، ۱۵). لذا، از لحاظ محیط‌زیستی مهمترین پیوندها محسوب می‌شود (۱۶) چرا که در اثر آزاد شدن عناصر، احتمال سمی شدن خاک وجود دارد (۱۷). پیوند سولفیدی به مراتب قوی‌تر از پیوند سست است و احتمال شکسته شدن آن در طبیعت کمتر وجود دارد اما تشکیل پیوندهای سولفیدی نشان دهنده شرایط خطرناک شدن خاک است (۱۸)، به این معنی که سولفیدها زمانی شکل می‌گیرند که اکسیژن کاهش یابد (۱۹). اگر انباشت مواد آلی بر روی هم افزایش یابد و اکسیژن برای تخریب مواد

آلی وجود نداشته باشد، تحت این شرایط رفته رفته شرایط احیاء (محیط فاقد اکسیژن) حادث می‌شود (۲۰). بنابراین با حذف اکسیژن از محیط، زمینه لازم برای تشکیل سولفیدهای آهن و منگنز وجود خواهد داشت (۲۱)؛ لذا تشکیل سولفیدها می‌تواند به عنوان شاخص یا زنگ خطری برای محیط به شمار آید (۱۲). پیوند آلی فلزی بسیار محکم بوده و با تغییرات عمده در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک شکسته نمی‌شود و عملاً خطری را برای محیط زیست به همراه ندارد (۱۰)، حتی می‌تواند به عنوان پالایشگر آلودگی نیز محسوب شود (۲۲). در پیوند مقاوم ارتباط عناصر با اجزاء خاک و رسوب بسیار قوی است (۸، ۲۳) و تحت هیچ شرایطی امکان شکست این پیوند در محیط زیست وجود ندارد (۲۴) مگر آنکه در اثر حوادث غیرطبیعی نظیر تخلیه مستقیم اسیدهای قوی به محیط زیست این پیوند شکسته شود (۲۰، ۲۵).

پیوندهای بسیار سست و سست نمایانگر بخش انسان ساخت عناصر در خاک است و پیوندهای دیگر تحت عناوین پیوند سولفیدی، آلی-فلزی و مقاوم و پیوند میان بطنی، نمایانگر بخش طبیعی عناصر سنگین در خاک است (۱۹، ۲۶). برای دستیابی به مقادیر پیوند میان بطنی، حاصل جمع پنج پیوند فوق از رقم تجزیه کامل، کسر می‌گردد (۱۱، ۲۷). برای ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی، روش‌های مختلفی مانند شاخص انباشتگی زمین (Land accumulation index)، شاخص آلودگی (Pollution index)، شاخص بار آلودگی (Pollution load index) و آنالیز گونه‌زایی (Speciation analysis) می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد (۴، ۱۰، ۲۸). این روش‌ها می‌توانند به تعیین سطح آلودگی، منابع و توزیع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی کمک کنند (۲۰، ۲۹، ۳۰). تغییر شکل شیمیایی فلزات سنگین با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک ارتباط تنگاتنگ دارد (۱۵، ۲۵)، به طوری که قابلیت فراهمی زیستی فلزات سنگین به طور عمده به شکل شیمیایی (Chemical form) آنها در خاک بستگی دارد (۱۷، ۳۱)، در واقع شکل‌های مختلف

اشکال مختلف فلزات سنگین موجود در خاک استفاده شده است که امکان درک عمیق تر از تحرک، فراهمی زیستی و سمیت بالقوه فلزات سنگین در خاک های کشاورزی و شناخت منشاء طبیعی و انسانی فلزات سنگین موجود در خاک را فراهم می کند (۲۹، ۳۵). مطالعات زیادی در مورد تعیین محتوای فلزهای سنگین در نمونه های خاک در ایران و سایر کشورها انجام یافته است، ولی در مورد ارزیابی گونه‌زایی شیمیایی و فراهمی زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک های کشاورزی منطقه مورد مطالعه، مطالعات گسترده ای انجام نشده است.

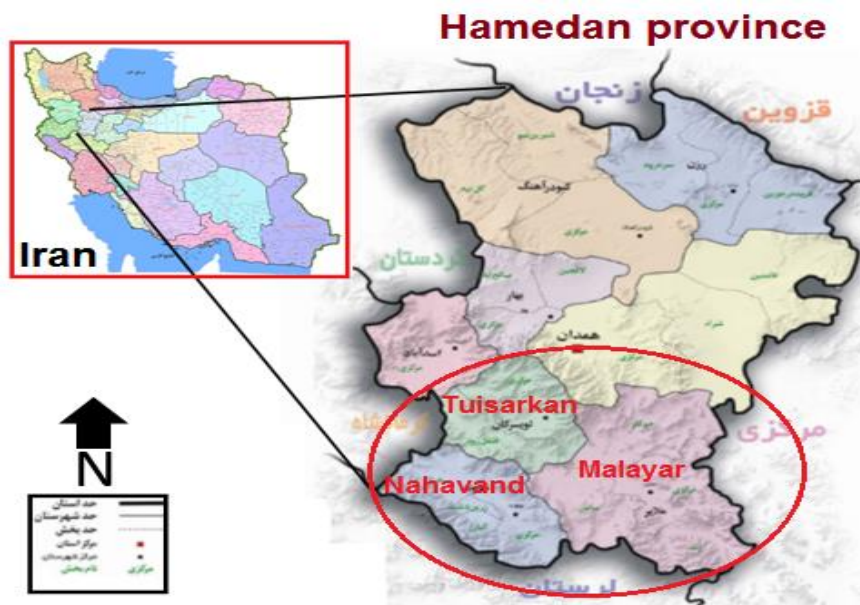
مواد و روش‌ها

معرفی منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه پژوهش، شهرهای جنوبی استان همدان، شامل شهرستان‌های ملایر، نهاوند و تویسرکان بود (شکل ۱) که از مهمترین مراکز تولید محصولات زراعی و باغی، منبع اصلی تامین غذا و مهمترین بخش اقتصاد منطقه هستند.

شیمیایی فلزات سنگین در خاک، پایداری شیمیایی، قابلیت زیستی (Biological ability) و خطرات بهداشتی متفاوت را به دنبال دارد (۳۲) و از طرفی ویژگی های خاک به طور مستقیم بر دستیابی زیستی آنها در خاک تاثیرگذار است (۴). الگوهای تحرک و دستیابی زیستی فلزات سنگین در خاک برای هر فلز متفاوت است و به شدت تحت تاثیر پارامترهای خاک مانند pH خاک، محتوای مواد آلی، غلظت و ترکیب فلزات در خاک است (۳۲). مقدار قابل توجهی از ترکیبات فلزی در فاز کربناتی وجود داشته که این قسمت از فلز با تغییر pH مستعد آزاد شدن است (۳۳) در این میان بخش های تبدالی و کربناتی دسترسی زیستی بالایی داشته و تعیین کننده تجمع زیستی و بزرگنمایی زیستی در زنجیره غذایی هستند (۲، ۳۴).

در این مطالعه، ارزیابی گونه‌زایی شیمیایی و فراهمی زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک های کشاورزی ناحیه جنوبی استان همدان به روش آنالیز گونه‌زایی (مانند کسرهای قابل تعویض، کاهش پذیر، اکسیدشونده و باقیمانده) به کمک تکنیک تحلیلی استخراج متوالی و تفکیک شیمیایی (۲۱، ۳۲) برای ارزیابی



شکل ۱- موقعیت شهرستان های ملایر، تویسرکان و نهاوند (محدوده مطالعاتی) در جنوب استان همدان

بررسی بین ۹۵ تا ۱۰۰ درصد بود. مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش از شرکت Merck (آلمان) خریداری شد. برای تهیه نمونه های محلول از آب دیونیزه استفاده شد (۳۶). تمامی ظروف با اسید نیتریک ۱۰ درصد شسته و از آب مقطر برای حذف هر گونه آلودگی احتمالی استفاده شد (۴۳). از محلول خام موجود هر فلز برای کالیبره کردن دستگاه آنالیزر استفاده شد (۳۲). علاوه بر نمونه های هضم شده، یک عدد نمونه شاهد نیز تهیه و آنالیز شد تا خطاهای احتمالی و آلودگی روش و مواد مورد استفاده بررسی شود (۳۱، ۴۴). مقایسه تحلیلی و دقت آزمایشگاهی تجزیه و تحلیل در یک برنامه QA/QC شامل بررسی های مقایسه بین آزمایشگاهی (Interlaboratory comparative: ICIs studies) و طرح های تضمین کیفیت خارجی (EQUASs: External quality assurance schemes) تأیید شد (۵، ۷).

استخراج و آنالیز فلزات سنگین

غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه (کروم، آهن، مس، منگنز، کادمیوم، آرسنیک، آنتیموان، کبالت و نیکل) از 0.5 g از هر نمونه خاک با استفاده از محلول آبی اسید نیتریک و اسید کلریدریک با حجم یک به سه و استفاده از دستگاه جذب اتمی varian مدل AA400 بدست آمد (۴۵). پس از تعیین غلظت کل عناصر سنگین، شکل های مختلف فلزات سنگین در خاک با استفاده از روش استاندارد عصاره گیری استخراج متوالی پنج مرحله ای (۴۱) تعیین و سهم انسان ساخت و طبیعی عناصر مشخص شد. بدین منظور 2 g از نمونه مورد نظر را در داخل تیوب های سانتریفیوژ ریخته و عصاره گیری به ترتیب زیر دنبال شد: جزء اول (تبادلی): عصاره گیری با 20 mL استات آمونیوم 1 mol ($\text{pH}=7$) به مدت 2 h در دمای آزمایشگاه انجام شد. جزء دوم (جذب اختصاصی و پیوند با کربنات ها): عصاره گیری بخش باقیمانده جزء اول با 20 mm استات آمونیوم 1 mol ($\text{pH}=5$) به مدت 2 h در دمای آزمایشگاه انجام شد. جزء سوم (پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز): عصاره گیری بخش

نمونه برداری و تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه های خاک به منظور نمونه برداری از خاک، ابتدا منطقه مورد مطالعه به واحدهای همگن با ویژگی های مشابه تقسیم و نمونه برداری از خاک های سطحی به روش توزیع شطرنجی به شبکه $40 \times 40 \text{ m}$ انجام شد. نمونه برداری کامل از تمامی واحدهای همگن و پراکنش کاملاً متناسب و یکنواخت نمونه ها در سطح منطقه مورد مطالعه از مزایای روش توزیع شطرنجی به شمار می رود. پس از تقسیم منطقه مورد مطالعه به شبکه های با ابعاد یکسان، بر اساس یک برنامه عملی مبتنی بر هزینه های مالی و زمانی، بررسی مطالعات مشابه و وضعیت پراکنش مزارع کشاورزی در هر سه شهرستان، در مجموع ۹۰ نقطه در محل تلاقی شبکه ها به عنوان مکان های نمونه برداری انتخاب شدند (۳۰) نمونه برای هر شهرستان). نمونه های خاک سطحی از عمق $0-30 \text{ cm}$ بر اساس روش استاندارد با استفاده از بیلچه بصورت ترکیبی از مرکز و رئوس شبکه های مشخص شده برداشت و پس از مخلوط کردن و همگن سازی نمونه ها، یک نمونه ترکیبی به وزن 1 kg برداشت گردید (۱، ۳۶، ۳۷).

نمونه خاک های برداشت شده قبل از نگهداری در کیسه های پلی اتیلن، در هوا خشک شده و از الک مشبک 2 mm عبور داده شدند. pH خاک، ماده آلی و بافت با روش پیشنهادی سازمان حفاظت محیط زیست تعیین شد (۲، ۳۸، ۳۹). بافت خاک (درصد شن، سیلت و رس) به روش هیدرومتری (۲۰)، درصد ماده آلی به روش تیتراسیون با استفاده از فرسولفات آمونیوم و دی کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ (۳۹)، کربنات کلسیم معادل به روش تیتراسیون برگشتی (۷)، ظرفیت تبادل کاتیونی، قابلیت هدایت الکتریکی (EC) و pH به روش گل اشباع در نمونه ها اندازه گیری شد (۴۰، ۴۱).

دقت روش های تحلیلی، محدودیت های تشخیص (Limits of detection: LOD) و محدودیت های کمی سازی (Limits of quantification: LOQ) با توجه به روش توصیف شده توسط Adamo و همکاران (۴۲) ارزیابی شد. نتایج حاکی از دقت خوب، با میزان بازیابی عناصر مورد

تحلیل داده‌ها به کمک نرم افزارهای آماری Excel و SPSS در دو بخش آمار توصیفی و تحلیلی انجام پذیرفت. در بخش توصیفی از معیارهای تمرکز و پراکندگی مانند میانگین، واریانس و انحراف استاندارد استفاده شد. همچنین به منظور بررسی ارتباط و همبستگی بین خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک با میزان کل و دستیابی زیستی فلزات سنگین از Spearman's test استفاده شد (۴۸). فرض نرمال بودن توزیع داده‌ها توسط آزمون کلموگروف-اسمیرنوف (Kolmogorov-Smirnov) و فرض برابری واریانس‌ها نیز توسط آزمون لون (Levene test) بررسی شدند. به منظور مقایسه میانگین غلظت عناصر مورد مطالعه از آزمون تحلیل واریانس بین آزمودنی یک طرفه (One-way ANOVA) در سطح معنی دار ۵ درصد و برای مقایسه غلظت عناصر در نمونه های مورد بررسی با مقادیر زمینه و مقادیر استاندارد از آزمون تی تک نمونه ای (One sample t- test) استفاده شد (۱۱، ۱۹، ۲۶، ۳۴).

یافته‌ها

آمار توصیفی مربوط به ویژگی‌های مهم فیزیکوشیمیایی و میانگین غلظت عناصر سنگین مورد ارزیابی در نمونه های خاک سطحی در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

باقیمانده جزء دوم با ۲۰ mL هیدروکسید آمونیوم کلراید در اسید استیک ۲۵ درصد به مدت ۶ h در حمام آبی و دمای ۶۰ °C انجام شد. جزء چهارم (کمپلکس با مواد آلی): عصاره گیری بخش باقیمانده جزء سوم با ۱۵ mL پر اکسید هیدروژن ۳۰ درصد (pH=۲) به مدت ۵/۵ h در حمام آبی و دمای ۸۰ °C انجام شد. جزء پنجم (باقیمانده): عصاره گیری بخش باقیمانده جزء چهارم با ۵ mL استات آمونیوم ۳/۲ mol در اسید نیتریک ۲۰ درصد به مدت ۰/۵ h در دمای آزمایشگاه انجام شد. در این مرحله عصاره ها قبل از آنالیز تا حجم ۲۰ mL با آب دیونیزه رقیق شدند. پس از هر مرحله عصاره گیری، جداسازی از طریق سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm انجام شد. محلول رویی با پیپت خارج شد و از کاغذ صافی عبور داده شد و باقیمانده قبل از عصاره گیری مرحله بعدی با آب مقطر شسته شد (۳۰، ۴۱، ۴۵). برای سنجش کیفیت آزمایش عصاره گیری و استخراج متوالی، غلظت کل فلزات سنگین باید حدوداً با مجموع غلظت فلزات سنگین در چهار مرحله برابر باشد (۴۶، ۴۷).

تجزیه و تحلیل داده ها

در این پژوهش بعد از نمونه برداری از خاک، نمونه‌های خاک در دو گروه برای آنالیز تقسیم بندی شدند. گروه اول برای آنالیز فلزات سنگین و گروه دوم برای تعیین برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۱- میانگین و انحراف معیار پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک شهرستان های مورد مطالعه

Sand %	CaCO ₃ %	EC ds/m	pH	CEC meq/100 g	Clay %	Silt %	شهرستان
۲۶/۱±۱/۹۶	۲۰/۹±۲/۰۰	۱/۷۹±۰/۳۵	۷/۷۴±۰/۰۵	۳۳/۱±۴/۷۲	۲۷/۵±۱/۵۹	۴۴/۹±۱/۴۴	تویسرکان
۳۴/۲±۳/۲۲	۱۴/۹±۱/۷۲	۱/۴۶±۰/۳۰	۷/۸۲±۰/۰۴	۲۱/۱±۱/۷۸	۲۴/۶±۱/۵۱	۴۱/۱±۲/۱۸	ملایر
۲۰/۹±۲/۸۵	۲۴/۲±۲/۰۳	۱/۶۲±۰/۲۹	۷/۶۱±۰/۰۵	۲۰/۰±۱/۷۴	۳۱/۰±۱/۸۸	۴۸/۱±۱/۸۱	نهاوند

تغییرات بافت نمونه های خاک منطقه مورد مطالعه در محدوده بافت شنی-لومی تا لومی بود. کاتیون های قابل تعویض با میانگین ۲۴/۷ نشان دهنده توانایی خاک در نگهداشت یون ها است. کربنات کلسیم نیز با میانگین ۲۰ درصد نقش مهمی در نگهداری اسیدیته خاک دارد.

با استناد به نتایج، مقادیر pH نمونه های خاک سطحی با میانگین ۷/۷۲ نشان دهنده خاصیت خنثی تا قلیائیت کم در منطقه مورد مطالعه بود. مقادیر EC با میانگین ۱/۶ تا ۱/۷۹ ds/m متغیر بود. درصد شن، سیلت و رس نیز با میانگین ۲۷/۶، ۴۴/۷ و ۲۷/۷ درصد متغیر و بیانگر دامنه

جدول ۲- غلظت میانگین کل فلزات سنگین (mg/kg) در خاک شهرستان های مورد مطالعه

فلزات سنگین	تویسرکان	ملایر	نهاوند	استاندارد
Mn	۲۶۸/۹	۲۶۵/۱	۲۶۸/۹	۳۰۰
Cd	۰/۲۵	۰/۱۷	۰/۱۷	۵
Fe	۴/۱۸	۴/۳۶	۴/۰۸	۱۰
Co	۲۰/۷۷	۲۰/۸	۲۰/۴	۵۰
Cr	۴۳/۴۷	۱۱۴/۶	۱۱۳/۴	۱۱۰
Cu	۳۱/۴۵	۳۷/۵۵	۳۸/۵۸	۲۰۰
Ni	۵۳/۶	۷۷/۱	۸۱/۸۳	۱۱۰
Sb	۳/۴۳	۴/۶۲	۳/۲۹	۱۰
As	۱۹/۴۶	۱۷/۶	۱۶/۴۲	۴۰

سست و سست (f1)، پیوندهای سولفیدی (f2) و پیوندهای آلی - فلزی (f3)، بخش انسان ساخت فلزات موجود در خاک مشخص می شود و از جمع فلزات بدست آمده در پیوندهای مقاوم و پیوندهای میان بطنی (f4)، بخش طبیعی فلزات سنگین خاک مشخص می شود. بر این اساس، مقایسه درصد انسان ساخت و طبیعی فلزات سنگین در فازهای مختلف خاک های تویسرکان، ملایر و نهاوند به ترتیب در شکل ۲ نشان داده شده است.

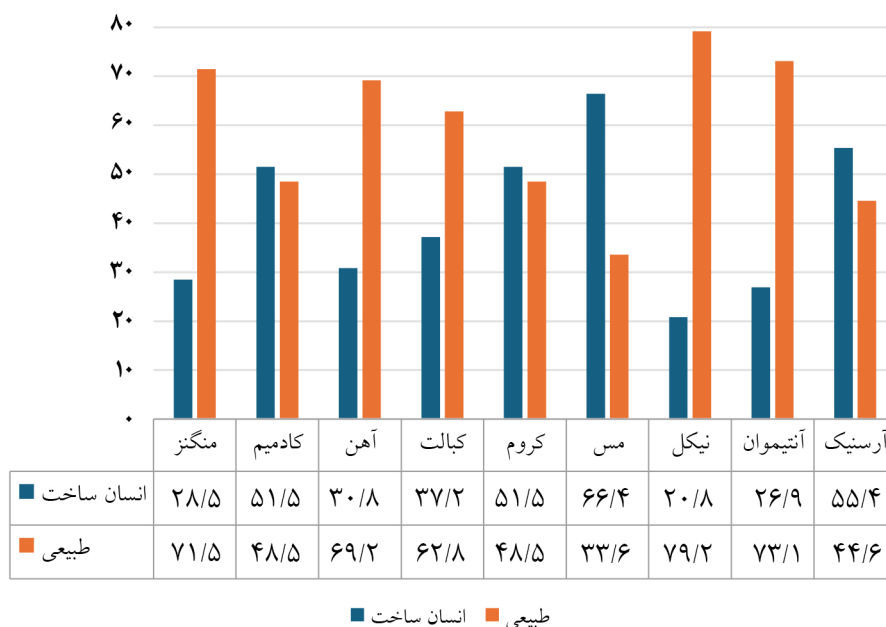
میانگین غلظت منگنز، کادمیم، آهن، کبالت، کروم، مس، نیکل، آنتیموان و آرسنیک در هر سه شهرستان مورد مطالعه به ترتیب ۲۶۷/۶۳، ۰/۱۹، ۴/۲۰، ۲۰/۶۵، ۹۰/۴۹، ۳۵/۸۶، ۷۰/۸۴، ۳/۷۸ و ۱۷/۸۲ mg/kg به دست آمد.

میانگین غلظت قابل جذب فلزات سنگین توسط گیاه در خاک های کشاورزی منطقه مورد مطالعه در مراحل مختلف هضم (تفکیک شیمیایی) در جدول ۳ آورده شده است. از جمع مقادیر فلزات بدست آمده در مراحل پیوندهای بسیار

جدول ۳- میانگین غلظت قابل جذب فلزات سنگین توسط گیاه در خاک های کشاورزی منطقه مورد مطالعه در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی (mg/kg)

فلزات سنگین	جزء تبادل (f1)		جزء قابل احیاء (f2)		جزء قابل اکسید (f3)		جزء باقیمانده (f4)	
	ملایر	تویسرکان	ملایر	تویسرکان	ملایر	تویسرکان	ملایر	تویسرکان
منگنز	۱۹/۱	۱۹/۲	۳۴/۲۳	۲۱/۳۱	۲۱/۵۵	۲۱/۵۳	۱۹۰/۲۵	۱۹۳/۹۵
کادمیم	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۱۵
آهن	۰/۳۹	۰/۴۳	۰/۸۰	۰/۰۶	۰/۷۳	۰/۷۰	۲/۴۴	۲/۹۸
کبالت	۲/۲۴	۲/۴۸	۳/۱۳	۳/۵۸	۱/۸۷	۲/۰۸	۱۳/۵۷	۱۲/۶۱
کروم	۳/۷۸	۱/۸۱	۱۴/۲۳	۲۸/۳۴	۱۹/۷۶	۱۴/۳۸	۴۸/۳۸	۱۶/۳۰
مس	۳/۹۳	۴/۰۳	۴/۲۳	۶/۲۳	۱۱/۵۴	۱۴/۵۷	۱۵/۸۵	۶/۹۶
نیکل	۶/۵۴	۴/۵۸	۲/۱۸	۲/۹۷	۵/۱۷	۶/۳۳	۶۱/۲۶	۴۰/۵۲
آنتیموان	۰/۲۸	۰/۲۱	۰/۴۱	۰/۲۶	۰/۴۲	۰/۳۱	۳/۵۲	۲/۵۲
آرسنیک	۱/۹۳	۲/۴۶	۴/۸۸	۳/۵۷	۳/۱۸	۲/۸۶	۹/۳۰	۸/۱۱

جزء تبدلی (f1): فاز محلول در پیوند با کرنات ها است و پیوند سست دارد.
 جزء قابل احیاء (f2): فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز.
 جزء قابل اکسید (f3): فاز متصل به مواد آلی و سولفیدها.
 جزء باقیمانده (f4): فاز پایدار(پیوندهای مقاوم و میان بطنی).



شکل ۲- مقایسه درصد انسان ساخت و طبیعی فلزات سنگین در خاک های کشاورزی منطقه مورد مطالعه

و آنتیموان تابع شرایط طبیعی در منطقه مورد مطالعه است بررسی همبستگی بین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک با میزان فراهمی زیستی فلزات سنگین با استفاده از آزمون اسپیرمن نشان داد که میزان دستیابی زیستی فلزات سنگین با ویژگی های مختلف خاک دارای همبستگی هستند. همچنین میزان فراهمی زیستی فلزات سنگین با مقدار کل در خاک دارای همبستگی مثبت و معنی دار هستند (جدول ۴).

نتایج مقایسه درصد انسان ساخت و طبیعی فلزات سنگین در خاک های کشاورزی منطقه مورد مطالعه نشان می دهد اجزای بخش ناپایدار (تبادلی و اکسیدهای آهن و منگنز) حاصل از ورود فلزات سنگین در نتیجه فعالیت های انسانی است و بخش پایدار در نتیجه حضور طبیعی فلزات سنگین در پوسته زمین است. فعالیت های انسانی در افزایش غلظت فلزات سنگین کادمیم، کروم، مس و آرسنیک نقش دارد در صورتی که غلظت فلزات سنگین منگنز، آهن، کبالت، نیکل

جدول ۴- ضرایب همبستگی بین فلزات سنگین با پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک در اراضی کشاورزی جنوب استان همدان

فلزات سنگین	pH	ماده آلی	CEC	رس	شن	سیلت	EC	CaCO ₃
آرسنیک	۰/۱۲۱	-۰/۰۱	-۰/۰۶	-۰/۰۷	۰/۱۲۸	-۰/۱۶۴	-۰/۰۱۱	۰/۰۶۵
کادمیم	-۰/۱۸۹	-۰/۰۵۹	-۰/۰۸۲	-۰/۰۰۴	-۰/۰۸۵	-۰/۰۹۰	-۰/۱۸۱	-۰/۰۷۶
کبالت	۰/۱۰۰	۰/۲۳۴	۰/۱۵۴	۰/۰۵۶	-۰/۰۳۶	۰/۰۰۶	-۰/۱۷۰	-۰/۱۷۱
کروم	۰/۰۹۰	۰/۲۳۲	-۰/۱۲۷	-۰/۰۹۴	-۰/۰۷۱	۰/۰۸۵	-۰/۰۹۱	-۰/۱۶۴
مس	۰/۰۱۰	-۰/۲۲۰	-۰/۱۷۷	-۰/۰۹۳	۰/۱۲۸	۰/۱۴۸	۰/۰۳۵	-۰/۱۸۱
آهن	۰/۲۱۲	۰/۲۴۹	-۰/۱۵۳	۰/۰۰۶	-۰/۰۱۲	۰/۰۵۶	-۰/۰۹۱	-۰/۱۹۰
منگنز	-۰/۰۰۸	-۰/۱۳۵	-۰/۰۷۱	-۰/۱۳۴	-۰/۱۲۱	-۰/۲۱۴	-۰/۰۴۷	۰/۰۵۸
نیکل	۰/۰۰۷	۰/۱۴۷	-۰/۰۹۹	-۰/۱۴۱	-۰/۰۳۰	-۰/۰۱۵	۰/۱۱۲	-۰/۲۵۷
آنتیموان	۰/۰۲۷	۰/۰۸۴	-۰/۰۳۹	-۰/۱۶۵	۰/۲۰۵	-۰/۰۶۲	-۰/۱۶۱	-۰/۱۱۸

نرمال برخوردار بودند. نتایج آزمون تحلیل واریانس یک طرفه نیز نشان داد بین مکان های نمونه برداری از حیث مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت فلزات سنگین اختلاف آماری معنی دار مشاهده می شود.

نتایج آزمون آماری کولموگراف - اسمیرنوف نشان داد با توجه به سطح معنی داری بزرگتر از ۰/۰۵، همه داده های مربوط به پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت عناصر سنگین در نمونه های خاک در منطقه مورد مطالعه از توزیع

بحث

فلزات از اهمیت زیادی برخوردار است و ترتیب فراهمی زیستی فلزات سنگین را به نقش پارامترهای فیزیکوشیمیایی وابسته نموده است که با نتایج حاصل از این مطالعه همخوانی دارد. به منظور بررسی کد ارزیابی خطر (Risk Assessment Code)، میزان فراهمی زیستی برای فلزات سنگین منگنز، کبالت، کروم، مس، نیکل و آرسنیک به ترتیب ۲۳/۹۵، ۲/۴۷، ۴/۶۶، ۴/۹۹، ۶/۹۳ و ۱/۹۳ mg/kg بدست آمد. بر اساس کد ارزیابی خطر این فلزات سنگین در رده کم خطر تا خطر متوسط دسته بندی شدند. کد ارزیابی خطر در حقیقت بیان کننده مقداری از فلز است که در بخش محلول، تبادل و کربناتی حضور داشته و دارای بی ثباتی نسبتاً بالا و در نتیجه دسترسی زیستی آسان در خاک است. بر اساس مقدار این کد، خطر ناشی از فلزات در چهار کلاس قرار می گیرد. در صورتی که کد ارزیابی خطر کمتر از ۱ درصد باشد شرایط بی خطر توصیف می شود؛ بیشتر یا مساوی یک و کمتر یا مساوی ۱۰ باشد خطر کم، بیشتر از ۱۰ و کمتر یا مساوی ۳۰ باشد، خطر متوسط، بیشتر از ۳۰ و کمتر یا مساوی ۵۰ خطر زیاد و بیشتر از ۵۰ درصد، بسیار خطرناک ارزیابی می گردد (۴۹). در نتایج مطالعات Rokhbar و همکاران (۳۸) که زیست فراهمی و غلظت فلزات سنگین در خاک ها و گیاهان اطراف سد باطله معدن ایرانکوه مورد بررسی قرار گرفت، Li (۵۰) که وضعیت آلودگی فلزات سنگین و ارزیابی خطرات اکولوژیکی بالقوه در خاک سطحی زمین های کشاورزی در امتداد رودخانه در منطقه جیاژو چین را بررسی نمود و Zhyrgalova و همکاران (۱۸) که خطر اکولوژیکی بالقوه آلودگی فلزات سنگین خاک های کشاورزی در قزاقستان را ارزیابی نمودند، خطر دسترسی بیولوژیک فلزات سنگین مورد مطالعه در حد متوسط تا زیاد ارزیابی شد. با توجه به ماهیت قلیایی نمونه های خاک، بخش دسترس پذیر برای فلزات سنگین درصد کمی از غلظت کل آنها را شامل شد. بررسی غلظت فلزات سنگین در گیاهان نشان داد همبستگی منفی و معنادار بین غلظت فلزات در خاک و گیاهان وجود دارد پیوند فلزات سنگین با خاک منطقه مورد مطالعه از الگوی

توزیع، تجمیع و دسترسی زیستی به فلزات سنگین در انواع مختلف خاک بسته به نوع سنگ مادر، شرایط آب و هوایی و نوع و میزان فعالیت انسانی متفاوت است (۱۳، ۲۵، ۴۹). طی پژوهش انجام یافته، گونه زایی شیمیایی و فراهمی زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی اراضی جنوب استان همدان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که منطقه مورد مطالعه از توزیع تقریباً یکنواخت فلزات سنگین در خاک برخوردار است. یکنواخت بودن توزیع فلزات سنگین را می توان بر اثر دلایلی همچون فعالیت های کشاورزی، طبیعی بودن منشاء بخش عمده ای از فلزات سنگین وارد شده به خاک و گذشت زمان و حذف بسیاری از عناصر طی فرایند گیاه پالایی توسط گونه های زراعی کشت شده در منطقه دانست. نتایج مطالعه مروزی Adamo و همکاران (۴۲) در خصوص گونه زایی شیمیایی برای ارزیابی فراهمی زیستی و بررسی اشکال ژئوشیمیایی فلزات بالقوه سمی (PTMs) در خاک های آلوده نشان داد که فعالیت های کشاورزی و انتشار فلزات سنگین از سنگ بستر مهمترین عامل میزان انتشار فلزات در محیط خاک به شمار می روند؛ لذا کاشت گیاهان و برداشت محصول یکی از راه های کنترل میزان ورود فلزات سنگین در خاک معرفی شد و با نتایج حاصل از این مطالعه همخوانی دارد.

بررسی فراهمی زیستی فلزات سنگین در اراضی کشاورزی مورد مطالعه در شهرستان تویسرکان به ترتیب شامل منگنز < نیکل < مس < آرسنیک < کبالت < کروم < آهن < آنتیموان < کادمیم، در شهرستان ملایر به ترتیب شامل منگنز < نیکل < مس < کروم < آرسنیک < کبالت < آنتیموان < آهن < کادمیم و در شهرستان نهاوند به ترتیب شامل منگنز < نیکل < مس < کروم < آرسنیک < کبالت < آنتیموان < آهن < کادمیم است. نتایج حاصل از مطالعات Ma و همکار (۱۷)، Damore و همکاران (۲۷) نشان داد تحرک، فراهمی زیستی و سرنوشت فلزات آلاینده در محیط زیست، برای ارزیابی خطرات سلامت ناشی از آنها و توسعه روش هایی برای اصلاح مکان های آلوده به

پیوندهای مقاوم < پیوندهای آلی فلزی > پیوندهای سولفیدی < پیوندهای سست > پیوندهای بسیار سست < پیوندهای میان بطنی تبعیت می‌کند. بیشترین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه در مرحله پیوند مقاوم قرار دارند که احتمال رها شدن و انتشار آلودگی در محیط خاک را به حداقل می‌رسانند. نتایج حاصل با نتایج مطالعات Mohammad Zaheri و همکاران (۱۳) که قابلیت زئولیت طبیعی در تثبیت و نامتحرک سازی سرب و کادمیم در خاک آلوده با استفاده از روش استخراج متوالی را بررسی نمودند، Soodan و همکاران (۲۴) که تکنیک‌های تحلیلی برای تخمین فلزات سنگین در اکوسیستم خاک به روش بررسی جدولی را انجام دادند و Cajuste و همکاران (۵۱) که فلزات سنگین را از خاک و گیاهان در مناطق آلوده استخراج نمودند و Aiene Heydari و همکاران (۵۲) که توزیع مکانی و شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌های اطراف کارخانه زغال شویی زرنند بررسی نمودند، همخوانی دارد. نتایج مطالعات نشان داد جزء باقیمانده در شرایط طبیعی توانایی ورود به طبیعت و گیاهان و آلودگی زنجیره غذایی را ندارد و از روند شکل باقیمانده < شکل متصل به اکسیدهای آهن و منگنز > شکل متصل به مواد آلی < شکل تبدالی تبعیت می‌کنند و از فراهمی زیستی پایینی برخوردار هستند.

اختلاف در غلظت طبیعی و انسانی فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد که افزایش و دخالت‌های انسانی، میزان غلظت فلزات سنگین را تحت تاثیر قرار می‌دهد و رابطه مستقیم و مثبت بین آنها برقرار است. از طرف دیگر، غلظت انسان ساخت فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه از نتایج مطالعات Fan (۲۰)، Baoa و همکاران (۵۳) کمتر بود و همچنین مقایسه غلظت طبیعی فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه و مقایسه آن با استاندارد آلودگی خاک‌های ایران نشان داد کمتر از مقادیر کشورهای لیتوانی، بلژیک، چین و مقیاس جهانی است (۲۵). نتایج همبستگی بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک در سطح معنی دار ۰/۰۵ نشان داد که درصد مواد آلی با آرسنیک، کادمیم، مس و منگنز همبستگی منفی و

با فلزات کبالت، کروم، آهن، نیکل و آنتیموان همبستگی مثبت دارد. مواد آلی یکی از پارامترهای موثر بر تثبیت فلزات سنگین است (۲۵). در واقع ماده آلی می‌تواند فلزات را از طریق تشکیل کمپلکس‌های پایدار فلز-هوموس بی حرکت کند و همچنین می‌تواند با افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی خاک و فراهم کردن کلات‌های فلزی و افزایش حلالیت فلز در محلول خاک، دسترسی آنها به گیاهان را افزایش دهد (۱۸). این نقش دوگانه به ترکیب ماده آلی، ویژگی‌های فلز و غلظت آن بستگی دارد. نتایج بدست آمده با نتایج مطالعات Beigmohammadi و همکاران (۳۹)، Mosalem و همکاران (۱۱) و Rodríguez-Seijo و همکاران (۱۰) مطابقت دارد. نتایج مطالعات آنها نشان داد میزان فراهمی زیستی فلزات سنگین با درصد رس، pH، شوری خاک و تنفس میکروبی و مواد آلی ارتباط مستقیم و موثر دارد. استفاده از آهک و بیوچار را برای اصلاح خاک‌های مورد بررسی پیشنهاد دادند. در مطالعه Aali و همکاران (۳۱) نیز فراهمی زیستی و ارزیابی خطر اکولوژیک نیکل در رسوبات سطحی عسلویه، تنگه هرمز و جاسک مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از روش استخراج متوالی شش مرحله‌ای استفاده شد. نتایج نشان داد بخش قابل تبادل نیکل در رسوبات برای کفزیان خطر جدی محسوب نمی‌شود و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در دستیابی زیستی نقش اساسی دارند و در برخی موارد می‌توانند فراهمی زیستی را بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش دهند که قابل اغماض باشد.

نتایج این مطالعه نشان داد که هدایت الکتریکی با فلزات سنگین مس و نیکل همبستگی مثبت و با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه همبستگی منفی دارد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات Sungur و همکاران (۲۵)، Adamo و همکاران (۴۲)، Soleimanirad و همکاران (۶) و Alamgir و همکاران (۵۴) مطابقت دارد. نتایج نشان داد هدایت الکتریکی خاک (شوری)، تحت تاثیر فرایندهایی مانند آبشویی قرار دارد. کوددهی به عنوان یکی از عوامل تاثیرگذار در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های کشاورزی از جمله هدایت

دیگری از تغییرات ظرفیت تبادل کاتیونی به مقدار رس خاک وابسته است و با وجود مقدار رس بالاتر سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش می یابد. بنابراین در خاک های با CEC بالاتر میزان دستیابی زیستی کاتیون ها از جمله فلزات سنگین افزایش می یابد.

نتایج به دست آمده نشان داد که pH با کادمیم و منگنز همبستگی منفی و با سایر فلزات سنگین همبستگی مثبت دارد. نتایج دست آمده با نتایج مطالعات Gabarrón و همکاران (۱۶)، Kennou و همکاران (۸) مطابقت دارد. نتایج بررسی های آنها نشان داد که در مقادیر pH پایین میزان دستیابی زیستی فلزات سنگین افزایش می یابد. آنها به دلیل نقش کلیدی pH در فرآیندهای انتقال فلزات سنگین، pH را به عنوان مهمترین عامل موثر بر فراهمی زیستی فلزات سنگین در خاک معرفی کردند.

نتایج نشان داد، درصد رس با کبالت و آهن همبستگی مثبت و با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه همبستگی منفی دارد. نتایج بدست آمده با نتایج مطالعات Dean (۵۵) که فراهمی زیستی فلزات سنگین در خاک را بررسی نمود، Favas و همکاران (۱۹) که پیامدهای زیست محیطی استخراج شیمیایی انتخابی فلزات سنگین در باطله ها و خاک های آلوده به فعالیت های معدنی را بررسی نمودند و Okoro و همکار (۳۶) که روش های استخراج متوالی برای گونه زایی فلزات سنگین در خاک و رسوبات را مورد بررسی قرار دادند، مطابقت دارد. مطالعات آنها نشان داد نقش رس در جذب فلزات سنگین در خاک های کشاورزی بسیار حیاتی است. رس بدلیل سطح زیاد و بار الکتریکی منفی، ایجاد پیوندهای شیمیایی و فیزیکی سبب کاهش دسترسی زیستی فلزات سنگین به ریشه گیاهان و باعث جذب و تثبیت فلزات سنگین می شود.

نتایج به دست آمده نشان داد که درصد شن با آرسنیک، مس و آنتیموان همبستگی مثبت و با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه همبستگی منفی دارد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات Cipullo و همکاران (۴) فعل و انفعالات آلاینده های

الکتریکی معرفی شد و اظهار شد، به طور کلی شوری در خاک منجر به تشکیل کمپلکس های آلی فلزی محلول می شود که به تحرک فلزات و افزایش میزان دستیابی زیستی فلزات سنگین کمک می کند.

نتایج نشان داد، که درصد کربنات کلسیم با آرسنیک همبستگی مثبت و با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه همبستگی منفی دارد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات Agrelli و همکاران (۲۱) که فراهمی زیستی و گونه زایی فلزات سنگین (loid) و هیدروکربن ها را برای اصلاح خاک پیشنهاد نمودند Rieuwerts (۳۵) که تحرک و فراهمی زیستی فلزات کمیاب در خاک های گرمسیری را بررسی نمودند و Caporale و همکاران (۲۲) که فرآیندهای شیمیایی موثر بر تحرک فلزات سنگین و متالوئیدها در محیط های خاک را بررسی نمودند، مطابقت دارد. نتایج نشان داد که در خاک اراضی کشاورزی مورد مطالعه به دلیل آبیاری، احتمال کربناته شدن بیشتر وجود دارد که شامل انحلال دی اکسیدکربن در آب است. اکسیدهای بازی از طریق واکنش با اسید کربنیک به کربنات تبدیل می شوند که نقش موثری در حل کردن برخی از مواد معدنی سنگ ها مانند کربنات های کلسیم و منیزیم به اشکال محلول در آب دارد. آنها توصیه کردند با توجه به این که کربنات کلسیم موجب تثبیت فلزات سنگین و کاهش دستیابی زیستی آنها در خاک می شود، در برخی از خاک ها حتی به عنوان اصلاح کننده به خاک اضافه شود.

بر اساس نتایج به دست آمده، کاتیون های قابل تعویض (Cation exchange capacity: CEC) با کبالت همبستگی مثبت و با سایر فلزات سنگین مورد مطالعه همبستگی منفی دارد. نتایج دست آمده با نتایج مطالعات Tokalioglu و همکار (۲۳) و Qasim و همکار (۴۵) مطابقت دارد. نتایج نشان داد CEC می تواند مستقیماً بر تغییرات pH خاک تاثیرگذار باشد، زیرا هر بار که ذرات رس، کاتیون ها را جذب می کنند یون های مثبت هیدروژن و آلومینیوم را آزاد می کنند که در غلظت های بالا خاک را اسیدی می کند. همچنین بخش

زیستی عناصر بالقوه سمی در خاک های کشاورزی جنوب استان همدان نشان داد که میانگین غلظت کل فلزات سنگین مورد مطالعه از استاندارد کیفیت خاک های ایران کمتر بوده، لذا خطر آلودگی این فلزات در منطقه مورد مطالعه وجود ندارد. بررسی نتایج توزیع شکل های مختلف فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه بیان کننده این است که تجمع فلزات سنگین در شکل باقیمانده بیشتر است، بنابراین می توان گفت خطر آلودگی فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه و محصولات تولیدی وجود ندارد. البته مدیریت مزارع کشاورزی و استفاده صحیح از نهاده های کشاورزی مانند کود و سموم شیمیایی و عدم استفاده از فاضلاب های شهری و صنعتی در آبیاری مزارع می تواند اطمینان خاطر در استفاده دراز مدت از اراضی کشاورزی شهرهای جنوبی استان همدان را ایجاد نماید.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان همه نکات اخلاقی از جمله عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان با عنوان "ارزیابی آلودگی، مخاطره سلامت و توزیع فلزات سنگین در خاک و محصولات زراعی ناحیه جنوبی استان همدان با استفاده از داده های ژئوشیمیایی و تحلیل های آماری" و کد ۱۷۱۴۸۴۰۵۰۷۶۱۷۷۷۱۶۲۲۹۲۷۲۴ است.

مخلوط و پیامدهای آن برای تحرک، فراهمی زیستی و ارزیابی ریسک فلزات سنگین و متالوئیدها را بررسی نمود، مطابقت دارد. نتایج این بررسی نشان داد که شن باعث افزایش تخلخل و نفوذپذیری فلزات سنگین در خاک، کاهش چسبندگی ذرات خاک به یکدیگر و کاهش تجمع فلزات سنگین در خاک، تغییر دمای خاک و تاثیر بر انجام واکنش های شیمیایی و بیولوژیکی خاک می شوند.

نتایج به دست آمده نشان داد که درصد سیلت با کبالت، کروم، مس و آهن همبستگی مثبت و با آرسنیک، کادمیم، منگنز، نیکل و آنتیموان همبستگی منفی دارد. نتایج بدست آمده با مطالعات Fedotov و همکار (۵۶) که تجزیه و تحرک عناصر کمیاب در خاک و رسوبات را بر اساس فرایندهای بیوفیزیکوشیمیایی فلزات سنگین و متالوئیدها در محیط های خاکی بررسی نمودند، Bakircioglu و همکاران (۴۳) که روش های استخراج را برای ارزیابی فراهمی زیستی فلز سنگین در خاک، آب و هوا بررسی نمودند و Giacalone و همکاران (۴۷) که توزیع فلزات در بخش های آلی و معدنی خاک سیسیل را بررسی نمودند، مطابقت دارد. نتایج مطالعات آنها نشان داد که سیلت بر ظرفیت تبادل کاتیونی تاثیر مستقیم دارد و فلزات سنگین را در خود نگه می دارد، رطوبت را در خود نگه داشته و باعث حرکت فلزات سنگین می شوند و بر فعالیت های میکروبی و تجزیه فلزات سنگین در خاک تاثیر می گذارد.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از مطالعه ارزیابی گونه زایی شیمیایی و فراهمی

References

- Sabet Aghlidi P, Cheraghi M, Lorestani B, Sobhanardakani S, Merrikhpour H. Analysis, spatial distribution and ecological risk assessment of arsenic and some heavy metals of agricultural soils, case study: South of Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2020;18(2):665-76.
- Abbasi N, Mohammadi Galangash M. Investigation of heavy metal concentrations in agricultural topsoil

- of Miandoab landfill area. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;17(2):343-58 (in Persian).
3. Hosseini NS, Sobhanardakani S. Concentration, sources, potential ecological and human health risks assessment of trace elements in roadside soil in Hamedan metropolitan, west of Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022;104(1):1-24.
 4. Cipullo S, Snapir B, Tardif S, Campo P, Prpich G, Coulon F. Insights into mixed contaminants interactions and its implication for heavy metals and metalloids mobility, bioavailability and risk assessment. *Science of the Total Environment*. 2018;645:662-73.
 5. Viana JLM, Menegario AA, Fostier AH. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques. *Talanta*. 2021;226:122119.
 6. Soleimanirad A, Taherizadeh MR, Safaie M, Amrollahi Biuki N. Assessment of the distribution, bioavailability and ecological risk assessment of heavy metals in the coastal sediments of Qeshm Island (Hormozgan). *Journal of Aquatic Ecology*. 2022;11(4):1-20 (in Persian).
 7. Selahvarzi M, Sobhanardakani S, Hemmasi AH, Taghavi L, Ghoddousi J. Contamination and source apportionment of iron, zinc, cadmium and chromium elements in surface soil of Khorramabad county, Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;15(4):651-70 (in Persian).
 8. Kennou B, El Meray M, Romane A, Arjouni Y. Assessment of heavy metal availability (Pb, Cu, Cr, Cd, Zn) and speciation in contaminated soils and sediment of discharge by sequential extraction. *Environmental Earth Sciences*. 2015;74:5849-58.
 9. Sut Lohmann M, Ramezany S, Kastner F, Raab T, Heinrich M, Grimm M. Using modified Tessier sequential extraction to specify potentially toxic metals at a former sewage farm. *Journal of Environmental Management*. 2022;304:114229.
 10. Rodriguez Seijo A, Lourenço J, Arenas Lago D, Mendo S, Vega FA, Pereira R. Chemical availability versus bioavailability of potentially toxic elements in mining and quarry soils. *Chemosphere*. 2020;251:126421.
 11. Mosalem A, Redwan M, Abdel Moneim AA, Rizk S. Distribution, speciation, and assessment of heavy metals in sediments from Wadi Asal, Red Sea, Egypt. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2024;196(2):215.
 12. Li W, Cui Y, Zeng C, Zhu Y, Peng Y, Wang K, et al. Pollution characteristics and source analysis of heavy metals in farmland soils in the Taige Canal Valley. *Chinese Journal of Environment Science (Huan Jing Ke Xue)*. 2019;40(11):5073-81.
 13. Mohammad Zaheri F, Sobhan Ardakani S, Lorestani B. Investigation of efficiency of natural zeolite on immobilization/stabilization of Pb and Cd in contaminated soil using the BCR sequential extraction method. *Journal of Environmental Health Engineering*. 2019;8(1):31-49 (in Persian).
 14. Okorie MN, Okechukwu VU, Omokpariola DO. Physicochemical properties and health risk assessment of selected heavy metals from soil and borehole water in Ifite-Awka, Anambra State, Nigeria. *Discover Applied Sciences*. 2024;6(3):108-

- 22.
15. You M, Hu Y, Meng Y. Chemical speciation and bioavailability of potentially toxic elements in surface sediment from the Huaihe River, Anhui Province, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2023;188:114616.
16. Gabarrón M, Zornoza R, Martínez-Martínez S, Muñoz VA, Faz Á, Acosta JA. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere*. 2019;218:266-72.
17. Ma LQ, Rao GN. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*. 1997;26:259-64.
18. Zhyrgalova A, Yelemessov S, Ablaihan B, Aitkhozhayeva G, Zhildikbayeva A. Assessment of potential ecological risk of heavy metal contamination of agricultural soils in Kazakhstan. *Brazilian Journal of Biology*. 2024;84:e280583.
19. Favas PJ, Pratas J, Gomes MEP, Cala V. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*. 2011;111(3):160-71.
20. Fan C. Status and risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil in the southern suburbs of Jiaozuo city. *International Journal of Natural Resources and Environmental Studies*. 2024;2(1):172-79.
21. Agrelli D, Caporale AG, Adamo P. Assessment of the bioavailability and speciation of heavy metal (loid)s and hydrocarbons for risk-based soil remediation. *Agronomy*. 2020;10(9):1440.
22. Caporale AG, Violante A. Chemical processes affecting the mobility of heavy metals and metalloids in soil environments. *Current Pollution Reports*. 2016;2:15-27.
23. Tokalioglu S, Kartal S. Relationship between vegetable metal and soil-extractable metal contents by the BCR sequential extraction procedure: chemometrical interpretation of the data. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2003;83(11):935-52.
24. Soodan RK, Pakade YB, Nagpal A, Katnoria JK. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta*. 2014;125:405-10.
25. Sungur A, Soylak M, Yilmaz E, Yilmaz S, Ozcan H. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2015;24(1):1-15.
26. Xiao KQ, Xu HG, Gan J, Dai LL, Li Y, Li K, et al. Traceability analysis and environmental quality assessment of soil heavy metal pollution in West Hunan Province. *Chinese Journal of Environment Science (Huan Jing ke Xue)*. 2024;45(3):1760-68.
27. D amore J, AlAbed S, Scheckel K, Ryan J. Methods for speciation of metals in soils: a review. *Journal of Environmental Quality*. 2005;34(5):1707-45.
28. Sobhan Ardakani S, Jamshidi K. Assessment of metals (Co, Ni, and Zn) content in the sediments of Mighan Wetland using geo-accumulation index. *Iranian Journal of Toxicology*. 2015;9(30):1386-90.
29. Rocco C, Agrelli D, Tafuro M, Caporale AG,

- Adamo P. Assessing the bioavailability of potentially toxic elements in soil: A proposed approach. *Italian Journal of Agronomy*. 2018;13(s1):16-22.
30. Wei A, Jia J, Chang P, Wang S. Status of sustainable balance regulation of heavy metals in agricultural soils in China: A comprehensive review and meta-analysis. *Agronomy*. 2024;14(3):450.
31. Aali SA, Ghiasi S, Agah H, Khoramnejadian S, Saleh A. Bioavailability and ecological risk assessment of nickel in surface sediments of Persian Gulf, Strait of Hormuz and Sea of Oman. *Journal of Oceanography*. 2023;14(55):65-76 (in Persian).
32. Fernandez Martinez R, Corrochano N, Alvarez Quintana J, Ordonez A, Alvarez R, Rucandio I. Assessment of the ecological risk and mobility of arsenic and heavy metals in soils and mine tailings from the Carmina mine site (Asturias, NW Spain). *Environmental Geochemistry and Health*. 2024;46(3):90.
33. Heltai G, Gyori Z, Fekete I, Halasz G, Kovacs K, Takacs A, et al. Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures. *Microchemical Journal*. 2018;136:85-93.
34. Parlak M, Tuncay T, Parlak AO. Heavy metals in tailings and soils in the Pb-Zn mining areas of North-west Turkiye and health risk evaluations. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*. 2023;8(1):131-48.
35. Rieuwerts JS. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2007;19(2):75-85.
36. Okoro HK, Fatoki OS. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. 2012;1(S1):1-11.
37. Huagang L, Zhihuang L, Guangxuan F, Sifang L, Jiang J, Yi X, et al. Pollution characteristics and quantitative source apportionment of heavy metals within a zinc smelting site by GIS-based PMF and APCS-MLR models. *Journal of Environmental Sciences*. 2024;144:100-12.
38. Rokhbar M, Qishlaqi A, Forghani G. Bioavailability and concentration of heavy metals in soils and plants near Irankuh mine Tailing Dams. *Journal of Engineering Geology*. 2018;11(4):1-4.
39. Beigmohammadi F, Solgi E, Soleimani M, Besalatpour AA. Investigating the relationship between bioavailability of heavy metals with physical, chemical, and biological characteristics of soil in different land uses. *Journal of Environmental Studies*. 2023;49(3):373-88 (in Persian).
40. Karimian S, Shekoohiyan S, Moussavi G. Ecological risk assessment of heavy metals in landfill soil of Tehran and its adjacent residential area. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;13(4):621-38 (in Persian).
41. Lorestani B, Poyandeh B, Merrikhpour H. The effect of incubation time and shelf of cocoon on mobility of some heavy metals in contaminated sandy soil. *International Journal of Agronomy and Plant Production*. 2013;4(12):3396-403.
42. Adamo P, Agrelli D, Zampella M, Caporale AG. Chemical speciation to assess bioavailability, bioaccessibility, and geochemical forms of potentially

- toxic metals (PTMs) in polluted soils. In: De Vivo B, Belkin HE, Lima A, editors. Environmental geochemistry. Netherlands: Elsevier; 2018. p. 153-94.
43. Bakircioglu D, Kurtulus YB, Ibar H. Comparison of extraction procedures for assessing soil metal bioavailability of to wheat grains. *Clean Soil, Air, Water*. 2011;39(8):728-34.
44. Hosseinniaee S, Jafary M, Tavili A, Zare S. Geochemical and ecological assessment of some heavy metals in the soil around the lead and zinc mine in northwestern of Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(1):159-72 (in Persian).
45. Qasim B, Motelica Heino M. Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014;21:5054-65.
46. Kicinska A, Pomykała R, Izquierdo Diaz M. Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*. 2022;73(1):e13203.
47. Giacalone A, Gianguzza A, Orecchio S, Piazzese D, Dongarrà G, Sciarrino S, Varrica D. Metals distribution in the organic and inorganic fractions of soil: a case study on soils from Sicily. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2005 Jan 1;17(3):83-93.
48. Sungur A, Soylak M, Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2014;26(4):219-30.
49. Luan J, Zhang R, Tian H, Duan J, Ning M, Mao L, Hu F, Zhao H, Li C, Liu F, Zhang S. Elements characteristics and ecological risks of farmland soil with typical heavy metal high background in Chongqing. 6th International Conference on Green Energy and Sustainable Development (GESD 2023); Shenyang, China: E3S Web Conference; 2024. p. 01024.
50. Li Y. Heavy metal pollution status and potential ecological risk assessment in farmland surface soil along river in Jiaozuo area. *International Journal of Natural Resources and Environmental Studies*. 2024;2(1):237-47.
51. Cajuste L, Cruz-Diaz J, García-Osorio C. Extraction of heavy metals from contaminated soils: I. Sequential extraction in surface soils and their relationships to DTPA extractable metals and metal plant uptake. *Journal of Environmental Science & Health Part A*. 2000;35(7):1141-52.
52. Aiene Heydari M, Hejazi Meh M, Jafari A, Yousefifard M. Spatial distribution of heavy metals and fractionation in soils around a coal washing factory (Zarand). *Journal of Water and Soil Conservation*. 2017;24(2):203-19 (in Persian).
53. Baoa Y, Caib W, Lu L, Chen Q, Lv Y, Zhang Q, et al. Risk assessment of heavy metal distribution in soil of a typical tourist island in south China. *Academic Journal of Environment & Earth Science*. 2024;6(1):19-28.
54. Alamgir M. The effects of soil properties to the extent of soil contamination with metals. In: Hasegawa H, Mofizur Rahman IM, Azizur Rahman

M, editors. Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils. Tokyo: Springer; 2016. p. 1-19.

55. Dean JR. Heavy metal bioavailability and bioaccessibility in soil. In: M. Walker J, editor. Methods in molecular biology. Berlin: Springer; 2010. p. 15-36.

56. Fedotov P, Miro M. Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments. In: Violante A, Huang PM, Michael Gadd G, editors. Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments. New Jersey: Wiley Online Library; 2008. p. 467-520.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Chemical speciation and bioavailability of potentially toxic elements in agricultural soils (case study: south of Hamedan province)

Iraj Asadi¹, Mehrdad Cheraghi^{1*}, Bahareh Lorestani¹, Hajar Merrikhpour^{2,3}, Soheil Sobhanardakani¹

1- Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- Department of Water, Wastewater and Environmental Engineering, Civil, Water and Environmental Engineering Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

3- Department of Agricultural Sciences, Agriculture Faculty, Sayyed Jamaledin Asadabadi University, Asadabad, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 02 October 2024

Revised: 17 December 2024

Accepted: 22 December 2024

Published: 08 March 2025

Keywords: Soil, Heavy metals, Bioavailability, Sequential extraction, Hamedan province

***Corresponding Author:**
cheraghi@iauh.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: Evaluating the chemical speciation and bioavailability of heavy metals, along with identifying the effective parameters influencing their bioavailability, plays a key role in soil management and the improvement of agricultural lands. Therefore, this research was conducted to determine the origin, chemical speciation, and bioavailability of potentially toxic elements (PTEs) in the agricultural soils of the southern cities of Hamedan province.

Materials and Methods: In this study, 90 surface soil samples were randomly collected from a depth of 0–20 cm in agricultural lands. After preparing the samples in the laboratory, the elemental content was measured using an atomic absorption device. Texture characteristics, acidity (pH), salinity (EC), calcium carbonate content, organic matter, and exchangeable cations were determined using methods proposed by the Environmental Protection Organization. The relationships between the bioavailability of heavy metals and these characteristics were investigated using Spearman's correlation test.

Results: The average concentrations of manganese, cadmium, iron, cobalt, chromium, copper, nickel, antimony, and arsenic in the three studied cities were 267.63, 0.19, 4.20, 20.65, 90.49, 35.86, 70.84, 3.78, and 17.82 mg/kg, respectively. Sequential extraction results showed that manganese, copper, and nickel had the highest bioavailability, with concentrations of 6.76, 2.91, and 3.77 mg/kg, respectively. More than 70% of the bonds between heavy metals and soil were in resistant and residual fractions, indicating that heavy metals in the soil have a natural background.

Conclusion: The bioavailability of heavy metals in the soil environment is low, suggesting minimal potential for these metals to enter water, soil, and crops, and thus does not pose significant concern.

Please cite this article as: Asadi I, Cheraghi M, Lorestani B, Merrikhpour H, Sobhanardakani S. Chemical speciation and bioavailability of potentially toxic elements in agricultural soils (case study: south of Hamedan province). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2025;17(4):673-90.

