

## بررسی قابلیت تحرک و دسترسی زیستی مس در خاک مزارع برنج آبیاری شده با فاضلاب شهرک صنعتی آمل

فاطمه احمدی پور<sup>۱\*</sup>

[fahmadipour@gmail.com](mailto:fahmadipour@gmail.com)

نادر بهرامی فر<sup>۲</sup>

سید محمود قاسمیپوری<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۰/۰۴/۱۸

### چکیده

زمینه و هدف: رفتار فلزات در خاک‌ها مثل تحرک و دسترسی زیستی، براساس مجموع غلظت فلزات سنگین، قابل پیش بینی نمی‌باشد. جذب و سمیت فلزات به فرم شیمیایی فلزات، وابسته می‌باشد بنابراین بررسی تحرک و دسترسی زیستی فلزات سنگین موجود در خاک برای مطالعات زیست محیطی از اهمیت زیاد برخوردار می‌باشد.

روش بررسی: در این تحقیق با استفاده از تکنیک استخراج ترتیبی BCR اصلاحی، فرم‌های مختلف فلز مس در خاک مزارع برنج آبیاری شده با فاضلاب شهرک صنعتی آمل تعیین شدند. آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل Sens AA انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که فرم باقیمانده و فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات به ترتیب بیشترین و کمترین میزان (۷۷/۱۷ و ۷/۲) را تشکیل می‌دهند. همچنین ضریب تحرک و درصد بازیابی به ترتیب ۲/۳۹ و ۹۶/۶ بدست آمد.

نتیجه گیری: تحرک و دسترسی زیستی فلز مس در خاک شالیزارهای این منطقه پایین است. بنابراین احتمال آلودگی این فلز در منطقه پایین است.

واژه‌های کلیدی: خاک، فاضلاب، تحرک، دسترسی زیستی، استخراج ترتیبی.

\*- (مسوول مکاتبات): دانشجوی دکتری محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.  
۲- استادیار دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس واحد نور، مازندران، ایران.  
۳- استادیار دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس واحد نور، مازندران، ایران.

## **Investigating the Mobility and Bioavailability of Copper in the Soil of Rice Fields Irrigated by Wastewater from Amol Industrial Town**

**Fatemeh Ahmadipour** <sup>1\*</sup>

[fahmadipour@gmail.com](mailto:fahmadipour@gmail.com)

**Nader Bahramifar** <sup>2</sup>

**Seyed Mahmoud Ghasempouri** <sup>3</sup>

### **Abstract**

**Background and Objective:** Behavior of metals in soils, such as mobility and bioavailability based on the total concentration of heavy metals, is not predictable. Absorption and toxicity of metals are dependent on their chemical fraction. Therefore, investigation of mobility and bioavailability of heavy metals are very important in the environmental studies.

**Method:** Using BCR modified sequential extraction procedure, different forms Cu in the soil of rice fields irrigated by Amol industrial wastewater were determined in this study. Samples were analyzed by the Atomic Absorption Sens AA model.

**Results:** The results showed that the residual form and the acid soluble, exchangeable, carbonate form were at their maximum and minimum amounts (77.17 and 2.7), respectively. Moreover, mobility factor and recovery percent were obtained to be 2.39 and 96.6, respectively.

**Conclusion:** Mobility and bioavailability of copper in soil of rice farms in this area are low. Therefore, the possibility of pollution by this metal is low.

**Keywords:** Soil, wastewater, mobility, bioavailability, sequential extraction.

---

1- Ph.D. student. Department of Environment, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. \* ( *Corresponding Author* )

2- Assistant Proffsor Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor Branch, Mazandaran, Iran.

3- Assistant Proffsor Faculty of Natural Resources and Marine Sciences of Tarbiat Modares University, Noor Branch, Mazandaran, Iran.

## مقدمه

فلزات سنگین قابل تجزیه نیستند، بنابراین در طی سالیان طولانی در محیط زیست پایدار باقی می‌مانند (۱-۳).

استفاده از فاضلاب صنعتی و شهری در بخش‌های زیادی از جهان امر متداولی است. بواسطه کاهش فرآیندهای تصفیه فاضلاب صنایع و مناطق مسکونی، آلودگی فلزات سنگین در فاضلاب افزایش می‌یابد (۲). استفاده طولانی مدت از فاضلاب صنایع می‌تواند باعث تجمع این فلزات در خاک و به تبع ورود آنها به رژیم غذایی شود.

خاک‌های آبیاری شده با فاضلاب صنعتی، فلزات سنگین را در سطح خود انباشته می‌کنند. استفاده مکرر از فاضلاب باعث کاهش ظرفیت خاک برای حفظ فلزات سنگین می‌شود، بنابراین عناصر به داخل آب‌های زیرزمینی یا محلول خاک برای دسترسی گیاه، آزاد می‌شوند (۲). آلاینده‌های خاک‌های کشاورزی می‌توانند اثرات طولانی مدتی را روی سلامت انسان و محیط زیست باقی بگذارند. از اینرو نیاز به مطالعه توزیع و تجمع فلزات سنگین در خاک-های کشاورزی، به طور زیادی احساس می‌شود. استخراج ترتیبی یک روش برای تعیین فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین در خاک‌ها، رسوبات، لجن و مواد مرتبط است. در این روش واکنشگرهای متوالی به طور ترتیبی فازهای هدف را در نمونه استخراج می‌کنند. این روش‌های استخراج برای تفکیک فلزات به فرم‌های معینی مثل قابل حل در آب، تبادل و پیوند شده با کربنات، پیوند شده با اکسید آهن-منگنز، پیوند شده با مواد آلی و سولفید، به کار می‌روند. نتایج حاصل از استخراج ترتیبی، اطلاعاتی را درباره‌ی منشأ، طرز وقوع، دسترسی زیستی، پتانسیل حرکت و انتقال عناصر در محیط طبیعی، در اختیار قرار می‌دهند (۴-۹). در این روش، استفاده از پروتکل‌های متفاوت، نتایج متفاوتی را بدست می‌دهد.

فرم‌های شیمیایی فلزات، نقش مهمی را در قابلیت حلالیت و پتانسیل دسترسی زیستی فلزات در خاک‌ها، ایفا می‌کند. غلظت کل فلزات سنگین در خاک نشان دهنده دسترسی زیستی یا غلظت قابل حل این فلزات در خاک نمی‌باشد (۹۴-۱۲). فرم‌های قابل استخراج مثل فرم محلول در آب و تبادل به عنوان یک معیار خوب برای مقدار در دسترس فلزات برای موجودات، محسوب می‌شوند. این فرم‌ها در مطالعات سم شناسی اکولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرم محلول در آب و تبادل، معمولاً به عنوان فرم متحرک و قابل دسترس عناصر خاک محسوب می‌شوند، که شامل کمپلکس-های محلول و یونهای آزاد می‌باشند.

فلزات سنگین در چرخه‌های بیوژئوشیمیایی شرکت می‌کنند و تحرک آنها به طور شدیدی به فرم‌های شیمیایی آنها در مقایسه با غلظت کل آنها، وابسته است. تعیین فرم‌های شیمیایی می‌تواند به ارزیابی چگونگی حفظ فلزات در خاک‌ها و اینکه چگونه به آسانی به داخل محلول خاک رها می‌شوند، کمک کند (۱۳، ۱۴).

محققان کارهای زیادی در این رابطه انجام داده اند اما بیشتر آنها فقط غلظت فلزات سنگین را مورد سنجش قرار داده اند (۱۵). دو فاکتور غلظت و فرم های فلزی، در محلول خاک برای رفتار خاک در اثرات طولانی و کوتاه مدتی

که روی آلودگی آبهای زیرزمینی و جذب این فلزات توسط بیوتا می‌گذارند، ضروری می‌باشند (۱۶).

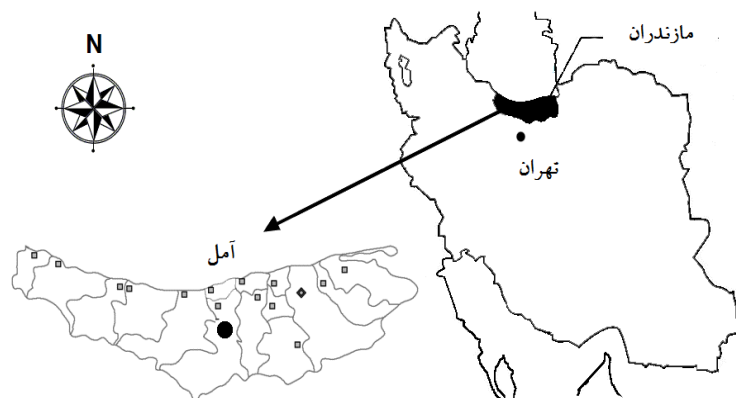
شهرک صنعتی آمل بزرگترین شهرک صنعتی استان مازندران است، که مزارع برنج اطراف آن، با فاضلاب این شهرک آبیاری می‌شوند. در این تحقیق با توجه به اهمیت خاک کشاورزی در تولید محصول ایمن، فرم‌های شیمیایی فلز مس در خاک مزارع برنج آبیاری شده با فاضلاب شهرک صنعتی آمل، تعیین شدند و تحرک و دسترسی زیستی آنها در خاک با استفاده از تکنیک استخراج ترتیبی BCR اصلاحی مورد بررسی قرار گرفت.

## روش بررسی

## منطقه مورد مطالعه

شهرک صنعتی آمل واقع در کیلومتر ۵ جاده هراز، بزرگترین شهرک صنعتی مازندران می‌باشد. صنایع متفاوتی اعم از صنایع پلاستیکی، لاستیکی، محصولات غذایی، صنایع فلزی، شیمیایی، قطعات الکتریکی و غیره در این شهرک مشغول به فعالیت هستند. صنایع فلزی پساب خود را بدون هیچ گونه تصفیه ای وارد رودخانه می‌کنند. در این تحقیق نمونه برداری از مزارع اطراف که با فاضلاب این شهرک آبیاری می‌شوند صورت گرفت. محدوده جغرافیایی مورد مطالعه در بین "۳۸° ۲۳' ۳۶" و "۵۶° ۲۵' ۳۶" عرض شمالی و "۱۷° ۱۸' ۵۲" و "۴۷° ۲۰' ۵۲" طول شرقی قرار گرفته است (شکل ۱).

برای انجام این تحقیق نمونه برداری به طور تصادفی از ۹ مزرعه برنج با سه تکرار صورت گرفت. نمونه های خاک از عمق ۲۰-۰ سانتی متر برداشته شدند. نمونه‌های خاک پس از خشک شدن در دمای اتاق با هاون کوبیده شده و از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند و در کیسه‌های نایلونی نگهداری شدند. برای هضم نمونه‌های خاک جهت تعیین غلظت کل فلز، ۱ گرم از خاک الک شده را وزن کرده و به داخل ظرف مخصوص هضم ریخته و مخلوطی از سه اسید نیتریک، فلوریدریک و کلریدریک به مقدار ۲، ۲ و ۴ سی سی به آن اضافه نموده و روی هیتر حرارت داده تا رو به خشک شدن برود سپس ۲۰ سی سی اسید کلریدریک ۲/۵ نرمال به آن اضافه نموده و مقداری حرارت داده تا انحلال مجدد صورت گیرد. بعد از خنک شدن نمونه هضم شده، با آب دیونیزه به حجم ۵۰ سی سی رسانده و از کاغذ صافی ۴۲ عبور داده شد (۱۷).



شکل ۱- موقعیت کلی منطقه مورد مطالعه

Figure 1- The overall position of the study area

استخراج شده از باقیمانده خاک که در ۳۰۰۰ rpm حدود ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد، جدا شده و محلول بالایی به یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شده و در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا موقع آنالیز نگهداری شد. باقیمانده با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شده و حدود ۱۵ دقیقه تکان داده شد، و حدود ۲۰ دقیقه در ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد سپس محلول بالایی دور ریخته شد.

فرم کاهشی (پیوند با اکسید آهن - منگنز): ۴۰ میلی لیتر هیدروکسید آمین / هیدروکلراید (۰/۵ mol/l) به باقیمانده مرحله ۱ در یک لوله سانتریفیوژ اضافه شده، سپس ۱۶ ساعت در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد تکان داده شد. ماده استخراج شده از باقیمانده خاک بوسیله سانتریفیوژ جدا شده و مثل مرحله قبل به بیرون انتقال یافت. ماده استخراج شده در یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شد. باقیمانده، مثل مرحله قبل شستشو داده شد.

فرم اکسایشی ( پیوند با مواد آلی و سولفیدها): ۱۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (۸/۸ mol/l) به باقیمانده مرحله قبل، در یک لوله سانتریفیوژ اضافه شده و در دمای اتاق حدود ۱ ساعت تکان داده شد. هضم طی ۱ ساعت در دمای ۸۵ درجه روی حمام آبی انجام شد، تا زمانی که حجم آن به کمتر از ۳ میلی لیتر رسانده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر دیگر پراکسید هیدروژن ۸/۸ مولار اضافه شده و مخزن دوباره پوشانده شده و گرمای ۸۵ درجه به آن داده شد. و حدود ۱ ساعت هضم شد تا حجم آن به کمتر از یک میلی لیتر رسانده شد. ۵۰ میلی لیتر استات آمونیوم (۱ mol/l) به باقیمانده مرطوب خنک اضافه شده و ۱۶ ساعت در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد با دور ۳۰ rpm تکان داده شد. ماده استخراج شده از باقیمانده جامد، بوسیله سانتریفیوژ جدا شد و مثل مرحله قبل شستشو داده شد.

فرم باقیمانده: هضم در این مرحله دقیقاً مشابه با روش هضم فلز کل است. (۱۷). آنالیز نمونه‌های هضم و رقیق شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی GBC مدل Sens AA صورت گرفت. لازم به ذکر است در هنگام هضم به همراه هر گروه از نمونه‌ها یک نمونه شاهد تهیه و همراه با دیگر نمونه‌ها آنالیز گردید.

بازیابی روش با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

در بین روش‌های استخراج ترتیبی، روش تیشتر و BCR بیشتر از سایر روش‌ها استفاده شده و مؤثرتر بوده است. اما مرحله اکسایشی با استفاده از روش BCR مؤثرتر از روش تیشتر به نظر می‌رسد. به منظور هماهنگ کردن نتایج حاصله از استخراج ترتیبی، کمیسیون اروپایی جوامع مرجع، پروتکل BCR را پیشنهاد کرد. اخیراً یک ارزیابی مجدد در مرحله ۲ صورت گرفته است، بخاطر اینکه تفاوت‌های مهمی مشاهده شده است. سپس تعدادی از مطالعات منجر به توسعه روش استخراج ترتیبی BCR اصلاحی شد. در پروتکل اصلاحی، هیدروکسید آمین هیدروکلراید اضافه و pH کاهش می‌یابد، که این باعث بهبود روش می‌شود، بخاطر اینکه انحلال کافی از فرم کاهشی خاک و به احتمال زیاد فاز اکسی هیدروکسید آهن، بدست می‌آید (۱، ۱۲-۱۳ و ۱۸-۲۰). در این مطالعه نیز از روش استخراج ترتیبی BCR اصلاحی استفاده شد. عناصر کمیاب در خاک‌ها مطابق با فرم‌های ژئوشیمیایی شان تفکیک می‌شوند، که می‌توانند با استفاده از واکنشگرهای مخصوص به طور انتخابی استخراج شوند. هر مرحله یک گروهی از واکنشگرها که باید به طور ویژه ای با فرم‌های ژئوشیمیایی خاص بر هم کنش داشته باشند، را شامل می‌شود. با وجود زمان بر بودن این روش، مزایایی از قبیل استنتاج منشأ، فرم‌های موجود، دسترسی زیستی، تحرک و انتقال عناصر کمیاب را دارا است. با استفاده از این تکنیک فرم‌های شیمیایی خیلی متحرک فلزات سنگین (قابل حل، تبدالی و متصل به کربنات ها) و فرم‌های پایدارتر و همچنین آنهایی که تحرک و دسترسی زیستی کمتری دارند (متصل به اکسیدهای آهن- منگنز و مواد آلی و شبکه کانی‌های خاک) مشخص می‌شوند (۲۱-۲۲).

برای تعیین فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین از روش BCR اصلاحی استفاده شد که به صورت زیر انجام شد:

فرم قابل حل در اسید، تبدالی، کربنات: ۴۰ میلی لیتر اسید استیک (mol/l ۰/۱۱) به ۱ گرم خاک در یک لوله سانتریفیوژ ۱۰۰ میلی لیتری اضافه شده و طی ۱۶ ساعت در دمای ۲۲ درجه با دور ۳۰ rpm تکان داده شد. ماده

میکروگرم بر گرم (جدول ۱) و ۲/۴۹ درصد از کل (شکل ۲) بود. غلظت مس در فرم کاهشی (پیوند با اکسید آهن- منگنز)، ۲/۹۹ میکروگرم بر گرم (جدول ۱) و ۱۱/۲ درصد از کل (شکل ۲) را تشکیل می‌دهد. غلظت مس موجود در فرم اکسایشی (باند با مواد آلی- سولفیدها) ۴/۵ میکروگرم بر گرم (جدول ۱) و ۱۵/۶۱ درصد از کل (شکل ۲) است. میانگین غلظت مس در فرم باقیمانده ۲۰/۵۶ میکروگرم بر گرم (جدول ۱) و ۷۱/۳ درصد از کل (شکل ۲) را تشکیل می‌دهد. همچنین بازیابی مس ۹۶/۶ درصد محاسبه شد که نشان- دهنده کارایی خوب روش استخراج می‌باشد (جدول ۱). در این تحقیق میانگین درصد تحرک فلز مس در خاک ۲/۳۹ درصد محاسبه شد (جدول ۱)، که نشان دهنده تحرک پایین این فلز در خاک می‌باشد.

غلظت کل/فرم چهارم + فرم سوم + فرم دوم + فرم اول = درصد بازیابی<sup>۱</sup> برای مطالعه تحرک فلزات سنگین در خاک از ضریب تحرک فلزات سنگین (MF) استفاده شد، که از غلظت مس در فرم اول تقسیم بر مجموع فرم‌های فلز مس محاسبه می‌شود. مقدار پایین‌تر این ضریب نشان دهنده تحرک کمتر فلز در خاک و آلودگی پایین آن برای محیط زیست می‌باشد (۲۳).

#### یافته ها

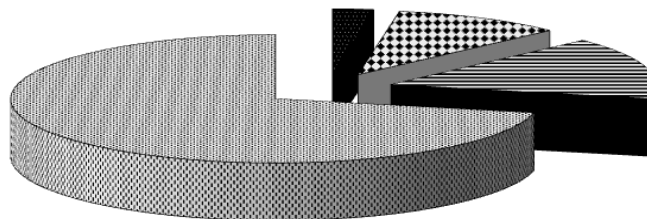
نتایج فرایند استخراج ترتیبی فلز مس در جدول ۱ آمده است. که به صورت ذیل تشریح می‌شوند:

میانگین غلظت مس در فرم قابل حل در اسید، تبادل، کربنات ۰/۷۲

جدول ۱- توزیع فلز مس (میکروگرم / گرم) در فرم‌های شیمیایی مختلف و محاسبه درصد بازیابی و ضریب تحرک

Table 1- Distribution of copper metal ( $\mu\text{g/g}$ ) in different chemical forms and calculation of recovery percent and mobility factor

کد ایستگاه	فرم قابل حل در اسید، تبادل، کربنات	فرم کاهشی	فرم اکسایشی	فرم باقیمانده	جمع فرم‌ها	غلظت کل	درصد بازیابی (Recovery %)	ضریب تحرک (MF %)
۱	۲/۴۵	۲/۲	۴/۷۲	۲۵/۶	۳۴/۹۷	۳۴/۸۳	۱۰۰	۷
۲	۰/۴۷	۲/۰۳	۲/۸۸	۲۰/۴۸	۲۵/۸۶	۲۵/۸۳	۱۰۰	۱/۸۱
۳	۰/۶۱	۵/۱۶	۵/۰۶	۲۲/۷۳	۳۳/۵۶	۳۷	۹۰	۱/۸۱
۴	۰/۴۶	۲/۳۵	۲/۹۲	۱۷/۰۵	۲۲/۷۸	۲۳/۸۳	۹۵	۲/۰۱
۵	۰/۹۱	۲/۴۶	۲/۲۶	۲۰/۰۸	۲۵/۷۱	۲۶	۹۸	۳/۵
۶	۰/۵۵	۵/۱۵	۷/۷۸	۲۱/۵۱	۳۴/۹۹	۳۲/۵	۱۰۷	۱/۵۷
۷	۰/۳۴	۳/۵۶	۴/۶۹	۲۱/۸۶	۳۰/۴۵	۳۲	۹۵	۱/۱۱
۸	۰/۳۳	۱/۹۶	۵/۲۱	۱۹/۵	۲۷	۲۷/۳۳	۹۸	۱/۲۲
۹	۰/۳۸	۲/۰۸	۵/۵	۱۶/۳	۲۴/۲۶	۲۷/۸۳	۸۷	۱/۵
میانگین	۰/۷۲	۲/۹۹	۴/۵	۲۰/۵۶	۲۸/۸۲	۲۶/۶۴	۹۶/۶	۲/۳۹



فرم باقیمانده □ فرم اکسایشی □ فرم کاهشی □ فرم قابل حل در اسید، تبادل، کربنات

شکل ۲- درصد فراوانی فرم‌های مختلف فلز مس در خاک

Figure 2- Relative abundance of copper metal in soil (%)

### بحث و نتیجه گیری

می‌شوند. این اکسیدها نسبت بالایی از خاک را تشکیل می‌دهند (۱۱). برای استخراج این فرم از واکنشگر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید با غلظت ۰/۵ مولار و با pH ۱/۵ استفاده شد. فرم اکسایشی (باند با مواد آلی- سولفیدها): این فرم نشان دهنده فلزاتی است که با مواد آلی و سولفورهای با وزن مولکولی بالا مرتبط می‌باشند، که در طول دوره های زمانی طولانی مقدار خیلی کمی از فلزات را به محیط وارد می‌کنند. فلزات موجود در این فرم تحرک و دسترسی زیستی پایینی دارند (۲۶). ممکن است فلزات سنگین سمی از طریق فرآیند تشکیل کمپلکس یا تجمع زیستی با فرم‌های گوناگون مواد آلی مرتبط باشند. مواد آلی درجه بالایی از انتخاب پذیری برای یون‌های دو ظرفیتی را در مقایسه با یون‌های تک ظرفیتی نشان می‌دهند. در این فرم آلاینده‌های فلزی به مدت طولانی در خاک باقی می‌مانند، ولی ممکن است تحت تأثیر فرآیند تجزیه شیمیایی در خاک متحرک شوند. تحت شرایط اکسایشی، تجزیه مواد آلی می‌تواند منجر به

فرم قابل حل در اسید، تبادل، کربنات: این فرم نشان دهنده افزایش فلزات سنگین تحت شرایط اسیدی می‌باشد و می‌تواند اثرات شدیدی بر محیط زیست داشته (۱۱،۲۴). این فرم حاوی فلزاتی می‌باشد که به تنهایی یا به همراه کربنات رسوب پیدا کرده اند، و باند ضعیفی را تشکیل می‌دهد و مسئول تغییرات شرایط زیست محیطی می‌باشد. این فاز برای تغییرات pH مستعد می‌باشد و توسط اسیدهای ضعیف مورد هدف قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر برای بدست آوردن این فرم فلز از اسید استیک ۰/۱۱ مولار استفاده شد. این واکنشگر قادر به حل کربنات‌ها بدون تأثیر بر مواد آلی، اکسیدهای آهن- منگنز و آلومینیوسیلیکات‌ها می‌باشد. این فرم تحرک بالایی فلزات و در نتیجه دسترسی زیستی بالایی آنها برای گیاهان را نشان می‌دهد (۲۵). نتایج تحقیق نشان‌دهنده تحرک و دسترسی زیستی پایین مس می‌باشد. فرم کاهشی (پیوند با اکسید آهن- منگنز): این فرم، فلزات باند شده با اکسید- های آهن- منگنز را در بر می‌گیرد که تحت شرایط کاهشی به محیط آزاد

- lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 72, pp. 511-521.
- 3- Arakel, A., Hongjun, T., 1992. Heavy metal geochemistry and dispersion pattern in flood plain area, Brisbane, Australia. *Geology and Water Science*, Vol. 20, pp.219-231.
  - 4- Bacon, J.R., Hewitt, I.J., Cooper, P., 2005. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in along-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland, *Journal of Science of the Total Environment*, Vol. 337, pp.191-205.
  - 5- Banat, K.M., Howari, F.M., Tomah, M.M., 2007. Chemical Fractionation and Heavy Metal Distribution in Agricultural Soils, North of Jordan Valley. *Soil & Sediment Contamination*, Vol. 16, pp.89-107.
  - 6- Cappuyns, V., Swennen, R., Niclaes, M., 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Geochemical Exploration*, Vol. 93, pp.78-90.
  - 7- Chen, Zh. Zhao, Y., Li, Q., Qiao, J., Tian, Q., Liu, X., 2009. Heavy metal contents and chemical speciations in sewage-irrigated soils from the eastern suburb of Beijing, China. *Food, Agriculture & Environment*, Vol. 7, pp.690-695.
  - 8- De Souza Silva, D.M.L., Trevizam, A.R., Vitti, G.C., 2008. Copper and zinc quantification contaminated soil as evaluated by chemical extractants, *Agricultural Science (Piracicaba Braz.)*, Vol.665-673.
  - 9- Fernandez, E., Jimenez, R., Lallena, A.M., Aguilar, J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure Applied for two unpolluted Spanish soils, *Journal of Environmental Pollution*, Vol. 31, pp.357-364.
  - 10- Fu, J., Zhou, Q., Liu, J., Liu, W., Wang, T., Zhang, Q., Jiang, G., 2008. High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Chemosphere*, Vol. 71, pp.1269-1275.
  - 11- Jamali, M.K., Kazi, T.G., Afridi, H.I., Arain, M.B., Jalbani, N., Remon, A.R., 2007. Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving آزاد سازی فلزات سنگین باند شده با این ترکیب شود (۲۵، ۱۸، ۱۱). در این تحقیق نسبت بالاتر این فرم نسبت به دو فرم قبل نشان دهنده آزادسازی این فلز تحت شرایط اکسایشی به داخل محلول خاک می باشد.
- فرم باقیمانده: برای استخراج این فرم فلزات از همان روش هضم فلز کل خاک استفاده شد. این فرم شامل فلزات باقیمانده و غیر قابل استخراج می باشد که با شبکه کانی ها و اکسیدهای کریستالی شده، پیوند شده اند (۱۱ و ۱۸). منبع فلزات سنگین موجود در این فرم متأثر از فعالیت های انسانی نمی باشد (۲۷)، (۲۸). نتایج تحقیق نشان می دهد که بخش عمده این فلز پیوند قوی با شبکه کانی های و اکسیدهای کریستالی دارد بنابراین تحرک و دسترسی زیستی آن پایین است.
- با توجه به نتایج این مطالعه می توان نتیجه گرفت که درصد مس موجود در فرم های مختلف خاک در فرم باقیمانده < فرم اکسایشی < فرم کاهشی < فرم قابل حل در اسید، تبدیلی، کربنات است، که نشان دهنده پیوند قوی این فلز با ساختار کریستالی و کانی های خاک می باشد. که تحقیقات دیگری نیز این نتیجه را تأیید می کنند (۲۹، ۲۵، ۳۰). غلظت پایین فلز مس در فرم قابل حل در اسید، تبدیلی، کربنات نشان دهنده دسترسی زیستی پایین این فلز برای گیاه برنج می باشد.
- فرم قابل حل در اسید، تبدیلی، کربنات به عنوان یک فرم محلول در آب محسوب می شود که به آسانی در دسترس گیاه قرار می گیرد که در این تحقیق پایین ترین درصد را تشکیل داد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تحرک و دسترسی زیستی مس پایین می باشد. در این تحقیق بیشترین درصد فلز مس به صورت فرم پایدار دیده شد که نشان می دهد فلز مس پیوند محکمی با کانی ها و شبکه سیلیکات های خاک دارد، سپس فرم اکسایشی بیشترین درصد را به خود اختصاص داد یعنی زمانی که شرایط اکسایشی در خاک های شالیزار رخ دهد در اثر فرایند اکسیداسیون مواد آلی، رهاسازی مس به فاز محلول به طور زیادی افزایش می یابد.

#### تشکر و قدردانی

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس، صورت گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود واجب می دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را بعمل آورند.

#### منابع

- 1- Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., Rico, M.I., 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for Phytoavailability prediction of manganese and zinc in Agricultural alkaline soils. *Geoderma*, Vol. 132, pp. 436-450.
- 2- Amiard, J.C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., Crouzet, C., 2007. Relationship between the

- sequential extraction procedures. *Microchemical*, Vol. 91, pp.227-231.
- 22- Obrador, A., Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Gonzalez, D., Novillo, J., Rico, M.I., 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soil and their by a barley crop. *Geoderma*, Vol. 137, pp.432-443.
- 23- Pardo, R., Helena, B.A., Cazorro, C., Guerra, C., Deban, L., Guerra, C.M., Vega, M., 2004. Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 523, pp.125-132.
- 24- Pénilla, S., Bordas, F., Bollinger, J.C., 2005. Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration. *Colloid and Interface Science*, Vol. 292, pp.20-28.
- 25- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F., 2007. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 66, pp.258-266.
- 26- Singh, A.K., Hansian, S.I., Banerjee, D.K., 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediment of the Damodar River, India. *Environmental Geology*, Vol. 39, pp.90-98.
- 27- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riano, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D., 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Hazardous Materials*, Vol. 162, pp.823-836.
- 28- Wang, W.S., Shan, X.Q., Wen, B., Zhang, S.Z., 2003. Relationship between the extractable metals from soils and metals taken up by maize roots and shoots. *Chemosphere*, Vol. 53, pp.523-530.
- 29- Yizong, H., Ying, H., Yunxia, L., 2009. Combined toxicity of copper and cadmium to six rice genotypes (*Oryza sativa* L.). *Environmental Sciences*, Vol. 21, pp.647-653.
- 30- Zemberyova, M., Bartekov, J., Hagarova, I., 2006. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction Procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Soil reference materials of different origins. *Talanta*, Vol. 70, pp.973-978.
- BCR sequential extraction method. *Environmental Science and Health Part A*, Vol. 42, pp.649-659.
- 12- Kabala, C., Singh, B.R. 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity, *Soil Science Agricultural*, Vol. 30, pp.485-492.
- 13- Karatas, M., Dursan, S., Guler, E., Ozdemir, C., Argun, M.E., 2006. Heavy metal accumulation in wheat plants irrigated by wastewater. *Cellulose Chemical Technology*, Vol. 40, pp.575-579.
- 14- Kartal, S., Aydın, Z., Tokaliglu, S., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Hazardous Materials*, Vol. 132, pp.80-89.
- 15- Kasassi, A., Rakimbei, P., Karagiannidis, A., Zabaniotou A., Tsiouvaras, K., Nastis, A., Tzafepoulou, K., 2008. Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp.8587-8584.
- 16- Khairiah, J., Habibah, H.J., Anizan, I., Maimon, A., Aminah, A. and Ismail, B.S., 2009. Content of Heavy Metals in Soil Collected from Selected Paddy Cultivation Areas in Kedah and Perlis, Malaysia. *Applied Sciences Research*, Vol. 5, pp.2179-2188.
- 17- Li, J.X., Yang, X.E., He, Z.L., Jilani, G., Sun, C.Y., Chen, S.M., 2007. Fractionation of lead in paddy soils and its bioavailability to rice plants. *Geoderma*, Vol. 140, pp.174-180.
- 18- Long, Y.Y., Hu, L.F., Fang, Ch.R. Wu, Y.Y., Shen, D.Sh. 2009. An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the Potential mobility of copper and zinc in MSW. *Microchemical*, Vol. 91, pp.1-5.
- 19- McBride, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T., 2004. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. *Plant and Soil*, Vol. 262, pp.71-84.
- 20- Nemat, K., AbuBakar, N.K., Sobhanzadeh, E., Abas, M.R., 2009. A modification of the BCR sequential extraction procedure to investigate the potential Mobility of copper and zinc in shrimp aquaculture sludge. *Microchemical*, Vol. 92, pp.165-169.
- 21- Nemat, K., AbuBakar, N.K., Abas, M.R., 2009. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge-Comparison of two