

بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن و منگنز در خاک اطراف شرکت فولاد خوزستان

نفیسه رنگ‌زن¹، مهرانوش گل‌سلطانی، محبوبه لجمیر اورک نجاتی

استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان؛ nafas023@yahoo.com

فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان؛ ehrnooshgolsoltani@yahoo.com

فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان؛

mahbooborak@gmail.com

دریافت: 98/4/24 و پذیرش: 98/8/29

چکیده

حضور فلزات در شکل‌های شیمیایی مختلف در خاک‌ها می‌تواند نقش آنها را در بروز آثار تغذیه‌ای و یا آلودگی تحت تأثیر قرار دهد. خاک‌های نواحی اطراف کارخانجات فولاد همواره در معرض تهدید و آلودگی بوده‌اند و عمده تحقیقات انجام شده بر غلظت کل این فلزات در خاک تمرکز یافته است. این تحقیق با هدف بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی عناصر آهن و منگنز و همبستگی اشکال شیمیایی این عناصر با غلظت آنها در گیاه شاهی صورت گرفت. نمونه خاک از منطقه مسکونی نزدیک به کارخانه فولاد با سابقه کشت سبزیجات برداشت شد و توزیع شیمیایی عناصر مورد نظر در آن انجام و شاخص‌های آلودگی خاک محاسبه شد. با کشت گیاه شاهی در خاک آلوده سلامت گیاه مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده در مورد عنصر آهن و منگنز بخش محلول، تبادل و کرناتی به ترتیب در مجموع 0/13% و 12/4% از کل غلظت در خاک را تشکیل می‌دهند که این مقدار برای بخش پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش پیوندشده با مواد آلی و سولفیدها، و بخش باقیمانده به ترتیب 44/1%، 0/9% و 54/8% برای آهن و 41/5%، 0/7% و 45/4% برای منگنز می‌باشد. بیشترین سهم توزیع به بخش‌های باقیمانده و سپس در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز اختصاص یافته است. عنصر آهن در مقایسه با منگنز دارای مقادیر کمتری در بخش قابل جذب بوده لذا کلیه شاخص‌های محاسبه شده در مورد عنصر آهن عدم آلودگی بالفعل را نشان می‌دهند. در مقابل در مورد عنصر منگنز سهم بیشتری در بخش قابل جذب قرار داشته که با توجه به همبستگی مثبت و معنی‌دار این بخش با غلظت عناصر در گیاه، باعث افزایش نسبت خطر در گیاه گردید. در مورد هر دو عنصر، فاکتور تغلیظ زیستی کمتر از حد مجاز گزارش می‌شود؛ اما با توجه به غلظت بالای این عناصر در خاک، دقت در انتخاب گیاه (با توجه به مسکونی بودن منطقه و سبزیکاری) ضروری به نظر می‌رسد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، عصاره‌گیری متوالی، کد ارزیابی خطر، نسبت خطر، فاکتور تغلیظ زیستی

¹ نویسنده مسئول، آدرس: ملائانی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی خاک

مقدمه

فلزات سنگین در محیط زیست بواسطه فعالیت بشر و فرایندهای طبیعی حضوری فعال دارند و انسان از طریق مسیرهای مختلف در معرض آنها قرار می‌گیرد. استفاده از پساب‌های صنعتی برای آبیاری مزارع کشاورزی، انتشار از طریق مکان‌های دفن زباله‌های جامد، استفاده از لجن فاضلاب به عنوان کود آلی، خروج گازهای حاوی این عناصر از آگزوز وسایل نقلیه و فعالیت‌های متنوع صنعتی می‌توانند درگاه جدی برای ورود این عناصر به صورت غیرطبیعی به محیط زیست موجودات و در نهایت زنجیره غذایی انسان باشند (روتبرگ و همکاران، 2007). در بسیاری از موارد از جمله استفاده از پساب و کودهای شیمیایی، عدم آگاهی صحیح از پیامدهای استفاده بیش از حد، بدون توجه به عوارض زیست محیطی به مرور زمان باعث تجمع فلزات سنگین در خاک شده و در نهایت باعث از بین رفتن کیفیت اراضی و متعاقب آن محصولات کشاورزی می‌گردد. متأسفانه بسیاری از فعالیت‌های صنعتی با دیدگاه‌های صرفاً اقتصادی و صنعت‌گرایانه جهت ایجاد رفاه و آسایش بیشتر، بدون توجه به استانداردهای زیست محیطی گسترش یافته‌اند که همین امر آینده محیط زیست را با تهدید جدی مواجه ساخته است. تا قبل از انقلاب صنعتی، فرایندهای طبیعی عمدتاً فلزات را در غلظت‌های زمینه‌ای وارد محیط زیست می‌کردند. همگام با پی بردن به ارزش اقتصادی فلزات در وجوه مختلف صنعت و همچنین شکل‌گیری انقلاب صنعتی روند ورود این عناصر به محیط زیست به نفع فعالیت‌های بشر در جهت افزایش غیرطبیعی غلظت این عناصر تغییر کرد (نریاگو، 1996).

بزرگترین معضل فلزات سنگین به پایداری و در نتیجه تجمعشان در محیط زیست باز می‌گردد. به علاوه هر فلز دارای اشکال شیمیایی (گونه‌های شیمیایی) خاص بوده که ویژگی‌های مهمی مانند حلالیت در آب و زیست‌فراهمی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این عناصر به علت ساختار اتمی، تمایل خاصی به برقراری پیوند با آنزیم‌ها و لیگاندهای الکترون‌گاتیو ساختار موجود زنده داشته و به همین دلیل در اکوسیستم و بویژه زنجیره غذایی ماندگاری طولانی دارند (بیبی و لیچمونند، 2003). برخی از فلزات سنگین شامل آهن، منگنز، مس و روی با توجه به نقش ویژه در ساختار آنزیم‌ها و کوآنزیم‌ها به عنوان عناصر تغذیه‌ای ضروری شناخته می‌شوند. وجود این عناصر در غلظت استاندارد باعث بهبود کیفیت مواد غذایی مصرفی می‌شود. حدود استاندارد دریافت روزانه فلزات جهت رفع نیاز بدن انسان در مورد عنصر آهن 8-18 میلی‌گرم در

روز، منگنز 2/3-1/8 میلی‌گرم در روز، مس 0/9 میلی‌گرم در روز، روی 11-8 میلی‌گرم در روز و نیکل 0/5 میلی‌گرم در روز، می‌باشد. کمتر یا بیشتر بودن غلظت دریافتی از مقادیر مذکور باعث بروز کمبود و یا سمیت عنصر فلزی در بدن انسان می‌شود. دریافت بیش از حد عناصر آهن و منگنز باعث آسیب‌های پاتولوژیکی از جمله بیماری پارکینسون در اثر رسوب اکسیدهای آهن در شبکه عصبی می‌گردد (فدا، 2011). مقدار کل آهن موجود در خاک قابل توجه است به نحوی که غلظت آن در پوسته زمین به 5/8 درصد نیز می‌رسد. اما در گیاهان و سایر موجودات زنده بر اساس مقدار نیاز به این عنصر، به عنوان عنصر کم‌مصرف شناخته می‌شود. آهن موجود در خاک به شکل کانی‌های مختلف مانند هماتیت، گواتیت، لیمونیت، نانترونیت، پیریت و همچنین به صورت پوشش اکسیدی بر روی سایر کانی‌ها و یا در ترکیب بسیاری از کانی‌های ثانویه یافت می‌شود. هیدروکسیدهای آهن نقش بسیار کلیدی در چرخه بیورژوشیمیایی و در نتیجه زیست‌فراهمی آن ایفا می‌کنند (هستبرگ، 1998).

هیدروکسیدهای آهن در خاک به عنوان جاذب فلزات سنگین عمل کرده و تحت شرایط حاکم بر محیط دربرگیرنده (خاک) آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در خاک را جذب می‌کنند (تانوارا و همکاران، 2008). غلظت منگنز در پوسته زمین به 0/085 درصد می‌رسد. این عنصر به صورت گسترده بین خاک، آب، رسوب و مواد زیستی توزیع شده است. منگنز دارای سه فرم ظرفیتی 2+، 3+ و 4+ می‌باشد. فرم کاملاً اکسیده آن (Mn^{2+}) فرم پایدار آن در محلول خاک است. اشکال Mn^{3+} و Mn^{4+} در فاز جامد خاک پایدار هستند و حضورشان به تشکیل کانی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی منجر می‌شود. حلالیت منگنز توسط پتانسیل اکسیداسیون و احیاء و همچنین پ-هاش خاک کنترل می‌شود. کاهش پ-هاش و پتانسیل اکسیداسیون و احیاء باعث احیا شدن ترکیبات نامحلول و افزایش غلظت Mn^{2+} در فاز محلول می‌گردد (مک براید، 1994). تحت شرایط طبیعی خاک (فاقد آلودگی با تهریه مناسب) معمولاً سمیت این عنصر در گیاهان مشاهده نمی‌شود؛ اما با تجمع این عنصر در خاک با تغییرات اندکی در شرایط خاک، سمیت آن در برخی از گیاهان گزارش شده است (برگ و همکاران، 2007). افزایش غلظت این عنصر اثر بازدارنده بر جذب آهن و ساخته شدن کلروفیل در سلول‌های گیاهی خواهد داشت. گزارشاتی مبنی بر اثر زیادبود منگنز بر کاهش جذب کلسیم و منیزیم نیز وجود دارد (مک براید، 1994). سبزیجات علاوه بر اینکه از مواد ضروری تغذیه انسان

آزادسازی عناصر موجود در جزء‌های مختلف خاک در اثر تغییر شرایط محیط خاک است (تسیر و همکاران، 1979). اساس این روش کاربرد متوالی عصاره‌گیرهای انتخابی در یک نمونه‌ی واحد خاک می‌باشد. قدرت عصاره‌گیر از مرحله‌ای به مرحله دیگر افزایش یافته و در نهایت به عصاره‌گیرهای بسیار قوی و شدیداً اسیدی می‌رسد که قادر به تخریب شبکه بلوری کانی می‌باشند. به عبارت دیگر هر عصاره‌گیر بطور انتخابی جزء معدنی یا آلی خاصی از خاک را حل کرده و سبب رهاسازی فلزات متصل به آن می‌شود. ژیان (1989) بیان کرد که در عصاره‌گیرهای متوالی، قابلیت دسترسی عناصر با پیشرفت هر مرحله از عصاره‌گیری کاهش می‌یابد؛ بنابراین عناصر به شکل‌های محلول در آب و قابل تبادل، خیلی سریع قابل دسترس می‌شوند در حالیکه عناصر به شکل باقیمانده، پیوندهای محکمی دارند و انتظار نمی‌رود در شرایط طبیعی رها شوند. مزیتی که همه روش‌های عصاره‌گیری پی‌درپی دارند این است که می‌توانند جزء قابل تبادل را که قابلیت جذب گیاهی بالایی دارد، جداسازی کنند (آلوارز و همکاران، 2006). به این ترتیب اجزایی که زیست‌فراهمی بیشتری دارند از خاک استخراج شده و تصمیم‌گیری در خصوص جذب گیاهی و میزان انتقال به زنجیره غذایی با سهولت بیشتری صورت می‌پذیرد. روش‌های عصاره‌گیری متوالی استاندارد نشده‌اند و هر محقق از روش خاص خود یا از روش اصلاح شده یا توسعه یافته دیگران استفاده می‌کند.

انتخاب روش بستگی به همبستگی با پاسخ‌های گیاهی، در دسترس بودن ابزارها و مواد و راحتی روش تجزیه دارد (غفاری نژاد و کریمیان، 1377). از سوی دیگر، این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی نیز هستند که از آن جمله می‌توان به مشکلات تکنیکی مربوط به دستیابی به انحلال انتخابی و کامل عناصر از فازهای فیزیکوشیمیایی در خاک‌ها، همپوشانی عصاره‌گیرهای شیمیایی و جذب سطحی مجدد عناصر در طی استخراج، اشاره کرد (لی و همکاران، 1995). با وجود این محدودیت‌های ذاتی و طبیعی، روش عصاره‌گیری متوالی هنوز هم ابزاری بسیار مفید برای تعیین و تشخیص عناصر پیوند یافته با فاز جامد در خاک‌ها می‌باشد. علاوه بر شرایط طبیعی و بررسی‌های مربوط به حاصلخیزی خاک، در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین نیز عصاره‌گیری پی‌درپی (متوالی) کاربرد داشته و می‌تواند در پیش‌بینی اثرات آلودگی مفید واقع شود. با توجه به نحوه فعالیت شرکت فولاد خوزستان و قدمت انتشار حجم عظیمی از فلزات به محیط زیست و ایجاد آلودگی خاک از طریق

هستند، منبع مهمی برای ذخیره و انتقال این فلزات نیز بشمار می‌روند. علاوه بر نوع فلز سنگین، وضعیت اکسایشی آن در خاک، خصوصیات خاک و ...، نوع گیاه نیز در میزان تجمع و در نتیجه افزایش ریسک مصرف مؤثر خواهد بود. ارزیابی خطر فلزات در خاک‌های آلوده و پیش‌بینی اثرات آنها به دقت اندازه‌گیری غلظت فلزات در محلول خاک و بدن‌بال آن انتقال به گیاه مربوط می‌شود. با این حال بسیاری از تحقیقات بر کمیت موجود در فاز جامد که به عنوان عامل ظرفیت شناخته شده و منبع ذخیره و تأمین فلزات در فرم قابل جذب گیاه است، تمرکز یافته‌اند (داتا و یانگ، 2005). قوانین موجود در خصوص حدود استاندارد این فلزات در خاک، در بسیاری از کشورها بر مبنای مقدار کل فلزات در خاک بوده و به عنوان یک شاخص بسیار ساده در برآورد خطر آلودگی خاک به فلزات سنگین بشمار می‌روند؛ با این حال مقدار کل فلزات، خصوصیات خاک و اثر آن را بر بخش قابل دسترس مدنظر قرار نمی‌دهد (زانگ، 2001).

در خاک‌های آلوده، همبستگی کمی بین غلظت کل فلزات در خاک و بخش متحرک آن گزارش شده است. منبع فوری تأمین عناصر برای گیاه (در شرایط طبیعی و غیرطبیعی (آلودگی خاک)) محلول خاک است. تحقیقات متعددی جهت بررسی زیست‌فراهمی فلزات در خاک با استفاده از عامل شدت (غلظت یا فعالیت فلز در فاز محلول) صورت گرفته است (دگریس و همکاران، 2006). در بسیاری از این تحقیقات بیشترین توجه معطوف به استخراج محلولی بوده که به واقع نماینده فاز محلول خاک باشد. استخراج مستقیم محلول خاک توسط ابزار آزمایشگاهی کاری سخت، وقت‌گیر و پرهزینه است که تحت هر شرایطی امکان‌پذیر نیست؛ لذا بهره‌گیری از روش‌های استخراج از جمله عصاره‌گیری پی‌درپی و گونه‌بندی عنصر فلزی می‌تواند راهنمای مفیدی در بررسی جزء قابل دسترس در خاک باشد. شناسایی توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات توسط محققین برای بررسی حاصلخیزی خاک، کیفیت آب، پیدایش و ژئومورفولوژی خاک، اکولوژی خاک، کیفیت محیط زیست و پلایش خاک‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته است. حضور گسترده فلزات به همراه پیچیدگی‌های خاص رفتاری در محیط خاک باعث شده است بررسی وضعیت این عناصر به بخش مهمی از علم شیمی خاک تبدیل شود. روش‌های عصاره‌گیری پی‌درپی از معمولترین روش‌های جداسازی اشکال شیمیایی فلزات در خاک هستند که به منظور درک بهتر فرایندهای مؤثر در قابلیت دسترسی این عناصر بکار برده می‌شوند. در این روش‌ها هدف، تخمین پتانسیل

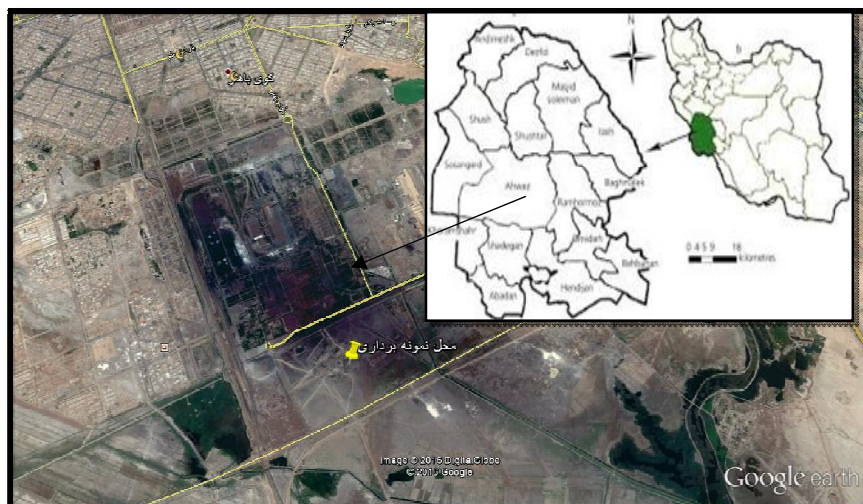
لحاظ موقعیت جغرافیایی شرکت فولاد خوزستان در محدوده 31 درجه و 15 دقیقه تا 31 درجه و 17 دقیقه طول جغرافیایی و 48 درجه و 43 دقیقه و 48 درجه و 44 دقیقه عرض جغرافیایی قرار دارد. شرکت فولاد خوزستان در سال 1368 تأسیس شده و در 12 کیلومتری جنوب شرقی اهواز در زمینی به مساحت 380 هکتار واقع گردیده است. این صنعت شامل بخش‌های مختلف تولیدی است که عملیات هر یک از بخش‌ها منجر به تولید فلزات سنگین متعددی با مقادیر متفاوت به صورت مستقیم و یا همراه ذرات و گازهای آلاینده شده که می‌توانند توسط باد در منطقه حمل شده و بر روی خاک‌های اطراف نهشته شوند و باعث آلودگی خاک گردند. بر همین اساس، منطقه مطالعاتی در این آزمایش، اطراف شرکت فولاد اهواز در نظر گرفته شد. خاک مورد آزمایش از لایه سطحی (0-15 سانتی‌متری) نزدیکترین محل به تأسیسات که منبع پراکنش آلودگی‌اند از 10 نقطه جمع‌آوری شد و نمونه مرکب به آزمایشگاه منتقل و جهت انجام آزمایشات آماده‌سازی شد. لازم به ذکر است منطقه انتخاب شده برای نمونه‌برداری مسکونی بوده و کشت سبزیجات برای استفاده محلی صورت می‌گیرد. با توجه به تصویر ارائه شده (شکل 1) شرکت فولاد با رنگی متمایز نسبت به مناطق مجاور رویت می‌شود که جهت باد غالب نیز به خوبی در تصویر با توجه به پراکنش غبارات، قابل تشخیص می‌باشد.

فرونشست‌های جوی و همچنین با نظر به اینکه نحوه توزیع اشکال شیمیایی فلزات در قابلیت جذب آنها توسط گیاه و بروز آثار آلودگی مؤثر است، تحقیق حاضر با هدف بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن و منگنز در نمونه خاک برداشت شده از اطراف شرکت فولاد خوزستان و تعیین همبستگی شکل‌های شیمیایی این عناصر با برخی ویژگی‌های خاک و غلظت در اندام هوایی گیاه شاهی، صورت گرفت. بسیاری از تحقیقات انجام شده در این منطقه بر مقادیر کل فلزات تمرکز یافته‌اند که این مسئله با توجه به تفاوت اثر بخش کل با مقادیر قابل دسترس در بروز آثار آلودگی، اهمیت این تحقیق را نمایان می‌سازد. دو عنصر انتخابی از عناصر غالب در نهشته‌های خاکی منتج از کارخانه صنایع فولاد بوده که به وفور در خاک منطقه یافت می‌شوند (راست‌منش و هرمزی نژاد، 1392). با توجه به منابع موجود، گیاه شاهی از جمله گیاهان مقاوم به فلزات سنگین بوده که با دارا بودن ریشه‌های افشان و سریع‌الرشد به خوبی می‌تواند نسبت به حضور فلزات در مقادیر بیشتر از حد مجاز مقاومت کرده و رشد نماید (جهانبخشی و همکاران، 1393)؛ که تحت این شرایط احتمال تولید ماده خشک غیر سالم نیز افزایش خواهد یافت.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

شهر اهواز، مرکز استان خوزستان به دلیل دارا بودن منابع معدنی و طبیعی ارزشمند مانند نفت و گاز به یکی از قطب‌های صنعتی کشور تبدیل شده است. یکی از صنایعی که معیاری برای پیشرفته بودن هر کشوری در جهان محسوب می‌شود صنایع فولاد و ذوب فلزات است. از



شکل 1- منطقه نمونه برداری

تعیین ویژگی‌های خاک

ابتدا نمونه خاک، در دمای اتاق (25-20) درجه سانتی‌گراد) هوا خشک شده و پس از جداسازی سنگ و دیگر ضایعات همراه از الک 2 میلی‌متر پلی اتیلنی عبور داده شد (جهت ممانعت از ورود فلزات بویژه آهن از این نوع الک استفاده گردید) و برای استفاده در بطری‌های پلی‌اتیلن نگهداری شد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی شامل بافت خاک به روش هیدرومتری (بویوکاس، 1962)، pH خاک در گل اشباع و قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره گل اشباع (آزمایشگاه شوری آمریکا، 1954) اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری درصد مواد آلی به روش اکسیداسیون تر (والکلی و بلک، 1934)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش استات سدیم یک نرمال (باور و همکاران، 1952) و کربنات کلسیم (CaCO_3) (نلسون، 1982) با استفاده از روش‌های استاندارد صورت گرفت. جهت تعیین مقدار کل فلزات سنگین، مقادیر محلول+تبادلی و مقدار محلول در خاک (با قابلیت دسترسی زیستی زیاد) به ترتیب از روش‌های هضم با دو اسید (شامل اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک به نسبت 1:3 مطابق با روش (کوایلر، 1988)، عصاره‌گیری با استفاده از عصاره‌گیر EDTA (کوایلر، 1988) و عصاره‌گیری با DTPA (لیندسی و نوروی، 1978) استفاده شد و عصاره‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل ContraAA-300) جهت اندازه‌گیری عناصر شامل آهن (Fe) و منگنز (Mn) مورد آزمایش قرار گرفتند. همچنین به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی فلزات از روش استخراج متوالی BCR استفاده و عصاره‌های تهیه شده در هر مرحله توسط دستگاه جذب اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

روش استخراج متوالی BCR

این روش عصاره‌گیری شامل سه مرحله استخراج پیشنهاد شده توسط (Community Bureau of Reference) BCR است که بسیار شبیه به روش پیشنهادی تیسر و همکاران (1979) بوده با این تفاوت عمده که در این روش به جای اینکه بخش تبادلی و پیوند یافته با کربنات-ها به صورت جداگانه استخراج شوند، در یک مرحله استخراج و جداسازی می‌شوند و همچنین یک مرحله مربوط به مقادیر باقیمانده به روش استخراج اضافه شده است (کوایلر و همکاران، 1997؛ گلپزس و همکاران، 2002). در ابتدا یک گرم از نمونه خاک خشک شده در دمای 105 درجه سانتی‌گراد درون لوله سانتریفیوژ 50 میلی‌لیتری ریخته شد. استخراج متوالی برای هر بخش با توجه به میزان زیست‌فراهمی عنصر انجام می‌گیرد. در

این روش در مرحله اول از یک اسید ضعیف استفاده می‌شود که فلزات موجود در فاز محلول، در پیوند با کربنات-ها و قابل تبادل را از کل جدا می‌کند. در مرحله اول 40 میلی‌لیتر اسید استیک 0/11 مولار در لوله سانتریفیوژ به یک گرم خاک اضافه شد. نمونه به مدت 16 ساعت در دمای اتاق هم‌زده شده و بعد از طی این مدت با دستگاه سانتریفیوژ و سپس با استفاده از کاغذ صافی، فیلتر گردید. عصاره بدست آمده جهت قرائت در ظروف پلی‌اتیلنی نگه داشته شد. باقیمانده خاک توسط آب دیونیزه شسته شده و برای مرحله بعد آماده گردید. در مرحله دوم فلزات در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز جدا می‌گردند؛ در این مرحله 40 میلی‌لیتر کلرید هیدروکسیل آمونیوم 0/5 مولار به خاک باقیمانده از مرحله یک (در لوله سانتریفیوژ) اضافه شد و دوباره 16 ساعت هم‌زده شده و مانند مرحله یک تمام عملیات اجرا گردید و در نهایت عصاره در ظروف در بسته پلی‌اتیلنی جمع‌آوری شده و خاک، شسته شده و برای مرحله سوم آماده گردید.

در مرحله سوم بخش آلی فلزات، که به شکل کمپلکس شده یا جذب شده هستند از طریق اکسیداسیون به فرم محلول درمی‌آیند. در این مرحله فلزات در پیوند با مواد آلی و سولفیدها جدا می‌گردند. خاک باقیمانده در لوله سانتریفیوژ از مرحله دوم توسط 10 میلی‌لیتر هیدروژن پراکساید 8/8 مولار تیمار شد؛ سپس به مدت 1 ساعت به صورت دستی (غیرمداوم) هم زده شد (بر خلاف مراحل قبلی از شیکر مکانیکی استفاده نمی‌شود). در ادامه، نمونه در حمام بن‌ماری به مدت 1 ساعت در دمای 2 ± 85 درجه سانتیگراد قرار داده شد. در این مرحله سر لوله سانتریفیوژ بسته شد تا طی حرارت دیدن، هیدروژن پراکساید از محیط خارج نشود. بعد از پایان 1 ساعت سر لوله را باز کرده تا در اثر حرارت غیرمستقیم حجم به حدود 3-2 میلی‌لیتر کاهش یابد. یکبار دیگر این مرحله را تکرار کرده و در پایان 50 میلی‌لیتر محلول استات آمونیوم 1 مولار به محلول سرد شده اضافه و به مدت 16 ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس جداسازی عصاره و شستشو مانند مرحله اول صورت گرفت. در مرحله آخر، فلزات در بخش باقیمانده که در سه مرحله اول استخراج نشده، توسط هضم با اسیدهای قوی استخراج می‌گردند. خاک باقیمانده از مرحله سه توسط مخلوط 15 میلی‌لیتر اسید نیتریک و 5 میلی‌لیتر اسید کلریدریک هضم شد. روش هضم در این مرحله مشابه هضم بخش کل فلزات می‌باشد. در انتها می‌توان درصد بازیابی استخراج متوالی را به شرح زیر محاسبه کرد

(1)

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{\text{step1} + \text{step2} + \text{step3} + \text{step4}}{\text{Total digestion}} \times 100$$

Step1: مقدار فلز در بخش محلول، تبادلی و کربناتی (استخراج مرحله اول)
 Step2: مقدار فلز در بخش پیوند یافته با اکسیدهای آهن و منگنز (استخراج مرحله دوم)
 Step3: مقدار فلز در بخش پیوند یافته با مواد آلی و سولفیدها (استخراج مرحله سوم)
 Step4: مقدار فلز در بخش باقیمانده (استخراج مرحله چهارم)
 Total digestion: مقدار کل فلز

محاسبه کد ارزیابی خطر در خاک: کد ارزیابی خطر (Risk Assessment Cod) به عنوان نمایه‌ای برای ارزیابی شدت خطرات آلودگی در خاک مورد مطالعه با استفاده از فرمول 2 محاسبه شد (سینگ و همکاران، 2005):

(2)

$$\text{RAC} = \frac{S_1}{S_1 + S_2 + S_3 + S_4} \times 100$$

در فرمول ارائه شده S1، S2، S3 و S4 میزان فلز در بخش‌های مختلف روش عصاره‌گیری متوالی مورد استفاده است. کد ارزیابی خطر در حقیقت بیان‌کننده درصدی از فلز می‌باشد که در بخش محلول، تبادلی و کربناتی حضور داشته و دارای بی‌ثباتی نسبتاً بالا و در نتیجه دسترسی زیستی آسان در خاک است. بر اساس مقدار این کد، خطر ناشی از فلزات در چهار کلاس قرار می‌گیرد. در صورتیکه کد ارزیابی خطر کمتر از 1 درصد باشد شرایط بی‌خطر توصیف می‌شود؛ بیشتر یا مساوی یک و کمتر یا مساوی 10 باشد خطر کم، بیشتر از 10 و کمتر یا مساوی 30 خطر متوسط، بیشتر از 30 و کمتر یا مساوی 50 خطر زیاد و بیشتر از 50 درصد، بسیار خطرناک ارزیابی می‌گردد.

محاسبه شاخص تفکیک کاهش یافته در خاک: برای کمی‌سازی شدت پیوند عناصر فلزی در خاک از شاخص تفکیک کاهش یافته (Reduced Partition Index) استفاده شد:

(3)

$$I_R = \frac{\sum_{i=1}^k (S_i \times (i)^n)}{k^n}$$

که در آن i شماره مرحله‌ی عصاره‌گیری (1): بخش محلول، تبادلی و کربناتی، 2: در پیوند با اکسیدهای آهن و

منگنز، 3: بخش پیوندشده با مواد آلی و سولفیدها، 4: بخش باقیمانده)، S_i سهم نسبی بخش i از کل غلظت فلز در خاک، k تعداد مراحل عصاره‌گیری و n عددی صحیح (عموماً بین 1 تا 2) است. انتخاب مقدار n اختیاری است و رابطه‌ای با توان دو ($n=2$)، بیانگر افزایش قدرت جذب فلز با افزایش i در فرایند عصاره‌گیری متوالی خواهد بود (هان و همکاران 2003). در این مطالعه مقدار n برابر با 2 و مقدار k نیز برابر با 4 (معادل با تعداد مراحل عصاره‌گیری) در نظر گرفته شد، لذا مقدار I_R از 0/06 تا 1 می‌تواند متغیر باشد. اگر کل فلزات سنگین در خاک به فرم تبادلی باشند مقدار I_R در حداقل مقدار (0/06) خواهد بود و اگر در فرم باقیمانده باشد در حداکثر مقدار برابر با 1 می‌باشد. مقدار این شاخص تا حدی بیانگر زیست‌فراهمی فلز در خاک است. مقدار کم آن نشان‌دهنده حضور فلز در شکل‌های ناپایدار (تبادلی و کربناتی) و مقادیر بالای آن حضور فلز در فرم‌های پایدار را نشان می‌دهد.

کشت گیاه

جهت کشت گلخانه‌ای از گلدان‌های پلاستیکی 3 کیلوگرمی استفاده شد. درون هر گلدان 2940 گرم خاک الک شده ریخته و بخش فوقانی گلدان به اندازه 2-3 سانتی‌متر جهت آبیاری خالی گذاشته شد. بذره‌های شاهی (*Lepidium sativum* L.) جهت جوانه‌زنی درون حفره‌های ایجاد شده در خاک گلدان‌ها قرار داده شدند (3) تکرار برای کشت گیاه آزمایشی مدنظر قرار گرفت) و گلدان‌های کشت شده در گلخانه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی خوزستان (با متوسط دمای روز 22 و دمای شب 15 درجه سانتیگراد) نگهداری شدند. لازم به ذکر است با توجه به نیاز شاهی به کود ازت و فسفر به میزان 115 و 95 کیلوگرم در هکتار، مقادیر متناسب محاسبه و از کود اوره طی سه مرحله (قبل از کشت، هفته دوم و ششم بعد از کشت) و از کود سوپرفسفات تریپل به صورت پایه (قبل از کشت) در مرحله کشت گیاه استفاده شد. جهت تأمین نسبی سایر عناصر غذایی از محلول غذایی ضعیف اسمیت (1982) با حذف ترکیبات کلرید منگنز و کلات آهن به میزان 10 میلی‌لیتر به صورت هفتگی استفاده شد. با توجه به شرایط خاک و وضعیت گیاه، آبیاری صورت گرفت و در انتهای هفته دهم، اندام هوایی گیاه از سطح خاک به وسیله قیچی باغبانی قطع و پس از توزین وزن تر، جهت اندازه‌گیری وزن خشک، گیاه در پاکت‌های مقوایی در دمای 75 درجه سانتی‌گراد در آون به مدت 48 ساعت خشک گردید. ماده خشک گیاهی حاصل از هر گلدان با استفاده از آسیاب استیل پودر شده و یک گرم از

آلودگی فلزات در خاک و گیاه مفید واقع شود. در صورتی که مقدار شاخص خطر از 1 بیشتر باشد کشت و تولید محصول در خاک از لحاظ سلامت محصول مورد تأیید نخواهد بود (USEPA, 2002).

(5)

$$HI = \sum HQ$$

محاسبه فاکتور تغلیظ زیستی

فاکتور تغلیظ زیستی (Bio-concentration Factor) در حقیقت به نسبت غلظت فلز در گیاه به غلظت فلز در خاک اشاره دارد که از طریق فرمول 6 محاسبه می‌گردد (کویی و همکاران، 2004):

(6)

$$BCF = \frac{Cp}{Cs}$$

Cp: غلظت فلز در گیاه، Cs: غلظت فلز در خاک. این فاکتور در حقیقت مؤید میزان انتقال عنصر از خاک به گیاه است که در شرایط خاک آلوده می‌تواند بیانگر خطر مصرف ماده غذایی و یا سلامت آن باشد. این فاکتور با توجه به غلظت عنصر در خاک، حلالیت عنصر و ترکیبات آن در آب، میزان نیاز گیاه به عنصر، تحرک پذیری عنصر در گیاه و میزان انتقال بین اندام‌های هوایی، متغیر خواهد بود. بیشتر بودن مقدار فاکتور تغلیظ زیستی از 1 نشاندهنده تجمع فلزات در گیاه می‌باشد. هرچقدر تحرک عنصر فلزی در گیاه کمتر باشد، میزان فاکتور تغلیظ زیستی در اندام‌های هوایی کاهش یافته و در صورت جذب عنصر، تجمع در ریشه گیاه صورت می‌گیرد. لذا از این فاکتور برای ارزیابی توان گیاه‌پالایی و مشخص شدن فرایند انتخابی گیاه نیز استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد مطالعه در جدول (1) ارائه شده است. همانگونه که در جدول مشاهده می‌شود خاک دارای بافت لومی سیلتی بوده و ظرفیت تبادل کاتیونی آن 13/6 سانتی‌مول (بار) بر کیلوگرم می‌باشد. همچنین میزان کربنات کلسیم خاک حدود 40 درصد است که قدرت بافری بالای خاک را نشان می‌دهد. علاوه بر این، میزان ماده آلی خاک کمتر از یک درصد بوده که بیانگر فقر ماده آلی در آن است. از لحاظ شوری محدودیتی برای جوانه زنی و رشد گیاه شاهی مشاهده نشد. به طور کلی مقدار پ-هاش، درصد رس، ماده آلی و همچنین مقدار آهنک موجود در خاک از جمله عوامل بسیار تأثیرگذار بر حلالیت فلزات در خاک بوده که با تغییر مقدار این عناصر در فاز محلول خاک، قابلیت دسترسی زیستی و مقدار جذب آنها را توسط

آن پس از هضم اولیه با 10 میلی‌لیتر اسید نیتریک، با استفاده از روش اکسیداسیون تر با دو اسید (اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک) هضم شده و 100 میلی‌لیتر عصاره گیاهی حاصل گردید (کواویلر، 1998). در نهایت غلظت فلزات در عصاره گیاه توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. وزن ماده خشک گیاهی، غلظت آهن و منگنز در گیاه و جذب کل آنها از خاک هر گلدان (حاصلضرب وزن ماده خشک در غلظت آهن و منگنز در گیاه) به عنوان پاسخ‌های گیاهی در نظر گرفته شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار SAS انجام شد.

محاسبه نسبت و شاخص خطر در گیاه: نسبت خطر (Hazard Quotient) در گیاه شاهی با استفاده از فرمول زیر که توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا ارائه گردیده، محاسبه شد (USEPA, 1989):

(4)

$$HQ = \frac{M_{plant} * W * F}{RFD * 70}$$

Mplant: مقدار فلز سنگین در گیاه (با اندازه‌گیری غلظت در عصاره گیاهی توسط دستگاه جذب اتمی بر حسب میلی‌گرم در وزن خشک گیاه بدست می‌آید)؛ W: میزان متوسط مصرف روزانه سبزیجات (به طور متوسط عدد 0/286 کیلوگرم در روز (استقامتی و همکاران، 2012)؛ F: فاکتور تبدیل وزن تر به وزن خشک؛ RFD: دوز مرجع بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم در روز برای هر یک از فلزات (به ترتیب برای آهن و منگنز 0/7 و 0/024 میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز در نظر گرفته شد (RAIS, 2017)؛ 70: میانگین وزن بدن فرد بالغ (کیلوگرم). بر- اساس مقادیر نسبت خطر در مورد مناسب بودن سبزیجات کشت شده در این خاک از لحاظ سلامت غذایی تصمیم‌گیری می‌شود. در صورتی که مقدار بدست آمده کمتر از 1 باشد تهدیدی از لحاظ مصرف محصول غذایی وجود نداشته و مصرف آن بلامانع است. در صورت بیشتر بودن مقدار عددی از 1، عدم مصرف آن توصیه می‌گردد. با توجه به اینکه سبزیجات تنها منبع غذایی مصرفی نیست و سایر مواد غذایی و همچنین آب و هوای آلوده نیز باعث ورود این فلزات به بدن انسان می‌گردد لذا عدد 0/5 را می‌توان مبنای واقعی‌تری در نظر گرفت (داتا و یانگ، 2005). در مورد خاک‌های مناطق صنعتی که به صورت همزمان به چند نوع فلز سنگین آلوده هستند (Multi-metal contaminated soils) محاسبه شاخص خطر (Hazard Index) که در حقیقت مجموع نسبت‌های خطر محاسبه شده برای هر فلز می‌باشد (فرمول 5)، می‌تواند در جمع‌بندی و بررسی دقیق‌تر اثرات

غنی‌شدگی در نقاط نزدیک محل سربراه‌ها و در محوطه کارخانه فولاد مشاهده شد. بر اساس تقسیم‌بندی شاخص بار آلودگی، فلزات روی و نیکل دارای آلودگی کم و سایر فلزات دارای آلودگی متوسط هستند. با توجه به نتایج نقشه‌های پراکنش و داده‌های حاصل از بررسی فلزات، منشأ فلز منگنز، سرب و روی انسانزاد، و آهن و نیکل دارای منشأ طبیعی و انسانزاد هستند (راست‌منش و هرمزی‌نژاد، 1392). لجمیر و همکاران (1397) با محاسبه شاخص آلودگی گزارش کردند در منطقه با فاصله 100 متر از کارخانه شرکت فولاد، غلظت کادمیوم در وضعیت حاد، عناصر روی، مس و نیکل در وضعیت آلودگی متوسط و عنصر سرب در شرایط آلودگی کم می‌باشد. با محاسبه شاخص آلودگی تلفیقی که به صورت همزمان وضعیت آلودگی به چند فلز را در برآورد سطح آلودگی مد نظر قرار می‌دهد، خاک منطقه 100 متر فاصله از شرکت صنایع فولاد در وضعیت آلودگی متوسط قرار داشته که البته با توجه به حد بالای این سطح (عدد 21) و نزدیکی مقدار محاسبه شده شاخص آلودگی تلفیقی (عدد 19/68) با آن، توجه به وضعیت موجود را ضروری دانستند.

با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (1) با تغییر عصاره‌گیر از اسید قوی به کلات‌کننده‌های آلی، مقدار غلظت قرائت شده کاهش می‌یابد. مقدار کل فلزات در خاک بیان‌کننده بخش قابل دسترس نیست و نشان‌دهنده عامل کمیت (بخش موجود در فاز جامد به صورت در دسترس و خارج از دسترس) می‌باشد. نتایج حاصل از تحقیقات متعدد نشان داده است همبستگی بین مقدار استخراج شده با DTPA در مقایسه با EDTA با مقادیر موجود در گیاه بیشتر بوده و لذا مقادیر بدست آمده از عصاره‌گیری با DTPA به عنوان مقادیر قابل جذب گیاه نیز در نظر گرفته می‌شود (رنگ‌زن و همکاران، 2013).

گیاهان تحت تأثیر قرار می‌دهند (داتا و یانگ، 2005). حلالیت بسیاری از فلزات سنگین با افزایش پ-هاش، کاهش می‌یابد و این موضوع باعث می‌شود حتی با وجود مقادیر قابل توجه فلزات در خاک اثرات آلودگی به صورت بالفعل مشاهده نگردد. حد بحرانی آهن در خاک بسته به شرایط فیزیکی و شیمیایی خاک و نوع گیاه متفاوت بوده اما بطور متوسط حدود پنج میلی‌گرم در کیلوگرم خاک (عصاره‌گیری شده توسط DTPA) گزارش شده است (حق پرست، 1371). برا و سینگ (2010) محدوده طبیعی آهن کل در خاک‌ها را بین 5 تا 50 گرم در کیلوگرم گزارش کردند. با توجه به مقدار کل فلز آهن و منگنز در خاک (جدول 1) و مقادیر متوسط این فلزات (36000 میلی‌گرم در کیلوگرم برای آهن و 600 میلی‌گرم در کیلوگرم برای منگنز بر اساس گزارش هاو لین و همکاران (2010)) و با استفاده از فرمول ارائه شده توسط ایسلام و همکاران (2014)، فاکتور آلودگی برای آهن و منگنز به ترتیب 1/13 و 1/02 محاسبه گردید که هر دو در محدوده آلودگی متوسط قرار می‌گیرند. طباطبایی و همکاران (1391) منابع انتشار فلزات سنگین شامل روی، منگنز، کروم و آهن را در خاک‌های اطراف شرکت فولاد اهواز مورد بررسی قرار دادند که بر اساس نتایج بدست آمده تمامی فلزات به جز کروم دارای منشأ انسانزاد بودند. عدالتی و حسینی (1391) به بررسی آلودگی و منشأ عناصر نیکل و منگنز در خاک‌های پیرامون مجتمع فولاد خوزستان با استفاده از زمین آمار و سنجش از دور پرداختند؛ نتایج نشان داد منشأ، برای فلز منگنز به طور عمده انسانی و برای عنصر نیکل، طبیعی بوده است. راست‌منش و هرمزی‌نژاد (1392) با بررسی خاک‌های منطقه صنایع فولاد گزارش کردند میانگین غلظت سرب، روی، نیکل، منگنز و آهن نسبت به استانداردهای سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا و خاک‌های غیرآلوده بالاتر است. بالاترین غلظت فلزات مورد بررسی و ضریب

جدول 1- برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

آهک CaCO ₃ (%)	مواد آلی OM (%)	شوری EC (dS m ⁻¹)	pH	بافت خاک	رس Clay (%)	لای Silt (%)	شن Sand (%)	خصوصیات
38/6	0/9	3/71	7/6	SiL	17	69	14	خاک در فاصله 100 متری کارخانه از عمق 0-15 سانتی‌متر
DTPA	EDTA	مقدار کل	عنصر فلزی (mg kg ⁻¹)			ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (Cmol (p ⁺) kg ⁻¹)		
66/7	8446/1	40985	آهن (Fe)			13/6		
124/7	294/8	615/9	منگنز (Mn)					

قابل استخراج با اسید (کربناتی) به مراتب کمتر از مقادیر آن به فرم پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشد. همچنین بیشترین مقدار آهن به ترتیب در اشکال باقیمانده (غیرقابل دسترس) و در پیوند با مواد آلی (با قابلیت دسترسی ضعیف) مشاهده شد. شکل شیمیایی عنصر آهن در فرم محلول و قابل جذب با توجه به شرایط خاک متفاوت خواهد بود. زو و همکاران (2006) گزارش کردند آهن در فاز محلول بیشتر به فرم کمپلکس‌های آلی موجود است و درصد کمتری را یون‌های معدنی آن به خود اختصاص می‌دهند؛ چراکه آهن دو ظرفیتی که قابلیت انحلال و تحرک بیشتری دارد در اغلب خاک‌های با شرایط هوازی دچار کمبود می‌گردد. در شرایط تهویه مناسب آهن اغلب به شکل هیدروکسیدهای فریک (آهن سه ظرفیتی) نامحلول است. کمترین سهم آهن در بین اشکال آهن مربوط به فرم محلول، قابل تبادل و کربناتی می‌باشد که علت آن را تمایل شدید آهن به تشکیل اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن بیان کردند؛ اکسیدهای آهن بلوری ناقص واکنش‌پذیرترین بخش اکسیدهای آهن خاک محسوب می‌شوند.

نتایج حاصل از توزیع شیمیایی عنصر آهن و منگنز در جدول (2) نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده در مورد عنصر آهن بخش محلول، تبادلی و کربناتی در مجموع 0/13 درصد از کل غلظت آهن در خاک را تشکیل می‌دهند که این مقدار برای بخش در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش پیوندیافته با مواد آلی و سولفیدها و بخش باقیمانده به ترتیب 44/1، 0/9 و 54/8 درصد می‌باشد. لذا بیشترین مقدار آهن موجود در خاک در بخش‌های باقیمانده و در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز قرار دارد که به عبارتی بخش در پیوند پایدار و نسبتاً پایدار با فاز جامد خاک است. در میان شکل‌های شیمیایی فلزات در خاک جزء محلول، تبادلی و کربناتی تعیین کننده خطر زیست محیطی می‌باشند؛ از این رو با کد ارزیابی خطر به این بخش توجه شده و در بررسی اثرات بالفعل آلودگی و همچنین اثر اصلاح‌کننده‌ها در غیرمتحرک‌سازی آنها و کاهش سمیت، مورد استفاده قرار می‌گیرد. والنا و همکاران (2010) با بررسی اشکال شیمیایی عنصر آهن در افق‌های مختلف پروفیل خاک جنگلی فقیر از عناصر غذایی در منطقه پارک ملی ویلکوپولسکی لهستان دریافتند مقدار آهن در فرم تبادلی و

جدول 2- توزیع شکل‌های مختلف آهن و منگنز در خاک (میلی گرم در کیلوگرم)، کد ارزیابی خطر و شاخص تفکیک کاهش یافته

شاخص تفکیک کاهش یافته (I _R)	کد ارزیابی خطر (RAC) (%)	درصد بازیابی (Recovery) (%)	S4	S3	S2	S1	عنصر فلزی
0/60	0/13	99/0	22259/4	365/4	17921/4	54/8	آهن (Fe)
0/56	12/4	99/7	278/86	4/29	254/9	76/16	منگنز (Mn)

S1: بخش محلول، تبادلی و کربناتی، S2: در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، S3: بخش پیوندشده با مواد آلی و سولفیدها، S4: بخش باقیمانده

در صورتی که خاک بطور طبیعی درصد قابل توجهی آهک داشته باشد افزودن 5 درصد کربنات کلسیم باعث تغییر در میزان انحلال فلزات سنگین در خاک آلوده می‌شود که علت آن به تفاوت آهک ساختاری و آهک اضافه شده از لحاظ پایداری مربوط می‌باشد. تبدیل آهک خاک به آهک غیرفعال و پایدار باعث می‌شود تحت شرایط عصاره‌گیری با اسید ضعیف، بخش در پیوند با کربنات‌ها قابل استخراج نباشد. با توجه به این موضوع تغییر در روش عصاره‌گیری می‌تواند منجر به نتایج متفاوتی گردد. به عنوان مثال در مقایسه روش‌های عصاره‌گیری، تابنده و کریمیان (1392) نشان دادند با استفاده از روش اسپوزیتو و همکاران (1982)، پس از شکل باقیمانده، شکل کربناتی حداکثر مقدار را داشت در حالیکه با عصاره‌گیری همان خاک به روش سینگ و همکاران (1988)، پس از شکل باقیمانده، شکل

در بررسی‌های انجام شده توسط سینگ و همکاران (1988) در خاک‌های آهکی هندوستان، اشکال تبادلی، کربناتی، آلی و بخش متصل به اکسیدهای منگنز به ترتیب کمترین و آهن باقیمانده و آهن پیوسته به اکسیدهای آهن بلوری بیشترین مقدار را به خود اختصاص داد. در نتایج بدست آمده از تحقیقات متعدد دیگر نیز شکل کربناتی آهن کمترین مقدار آهن اندازه‌گیری شده می‌باشد (محمدمدی و همکاران، 1392) که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد. نوع کربنات کلسیم موجود در خاک‌ها و میزان پایداری آن نسبت به انحلال با اسید در ارائه اینچنین نتایجی تأثیرگذار است. هرچه میزان کربنات کلسیم فعال بیشتر باشد سهم آن در برقراری پیوند با آهن بیشتر بوده و لذا درصد بیشتری از اشکال آهن کل را در بخش قابل دسترس به خود اختصاص می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از تحقیق رنگ‌زن و همکاران (2013) حتی

اکسیدهای آهن بلوری بیشترین سهم از آهن کل را به خود اختصاص داد.

در مورد عنصر منگنز بخش محلول، تبادلی و کربناتی در مجموع 12/4 درصد از کل غلظت منگنز در خاک را تشکیل می‌دهند که این مقدار برای بخش در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، بخش پیوند یافته با مواد آلی و سولفیدها و بخش باقیمانده به ترتیب 41/5، 0/7 و 45/4 درصد می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده و محاسبه کد خطر، در مقایسه با آهن، منگنز بیشتری در فرم محلول، تبادلی و کربناتی وجود دارد. بر مبنای مقدار کل منگنز در خاک، در صورتیکه مقادیر بیش از 400 میلی‌گرم در کیلوگرم باشد شرایط بروز آثار منفی بر گیاهان فراهم خواهد شد در حالیکه در بیشتر مقالات به عدم بروز آثار سمیت آهن بر گیاهان در شرایط طبیعی و غیرطبیعی اشاره شده است (والنا و همکاران، 2010). در خاک مورد بررسی مقدار کل منگنز حدود 600 میلی‌گرم در کیلوگرم بوده که بیشتر از حد مجاز آن در خاک است و با توجه به درصد ارزیابی خطر، احتمال بروز آثار سمی این عنصر تقویت می‌شود. اگرچه کد ارزیابی خطر به شکل مستقیم مقدار کل فلزات را در نظر نمی‌گیرد اما روشی مناسب برای بررسی و ارزیابی خطرهای زیست محیطی در خاک‌های آلوده که با روش عصاره‌گیری دنباله‌ای مورد آزمون قرار گرفته‌اند، می‌باشد.

در مقایسه با سایر بخش‌ها، فرم منگنز پیوند یافته با مواد آلی کمترین سهم را به خود اختصاص داده است که علت آن را می‌توان کمبود مواد آلی در خاک دانست. همچنین برخی از محققین معتقدند بخشی از عناصر در پیوند با مواد آلی به جای مرحله سوم در مرحله دوم روش BCR استخراج می‌شوند؛ (کاسلابنهن و حالا، 2003) در حالیکه برخی دیگر معتقدند پراکسید هیدروژن بطور کامل بخش در پیوند با سولفیدها (مانند پیریت) را اکسید و جداسازی نمی‌کند (کاپیونس و همکاران، 2007). با توجه به خصوصیات شیمیایی، فلزات از طریق فرایندهای کمپلکس شدن با انواع مختلفی از اجزاء آلی در ارتباط هستند. این بخش دارای تحرک کمی بوده و قابلیت دسترسی چندانی ندارد. لذا انتظار می‌رود بخش عمده پیوند یافته با مواد آلی در حقیقت بخش متصل شده به ساختار مواد هومیک پایدار با وزن مولکولی بالا باشد که مقادیر کمی از فلزات را در مدت زمان طولانی در محلول خاک آزاد می‌کند (فیلگویرز و همکاران، 2002). سینگ و همکاران (1988) گزارش کردند بیشترین مقدار منگنز در خاک‌های آهکی پس از بخش باقیمانده، در بخش پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز است که با نتایج تحقیق حاضر

همخوانی دارد. همچنین این محققین گزارش کردند از بین این ترکیبات بیشترین سهم پیوند با اکسیدهای منگنز و سپس اکسیدهای آهن کریستالی و اکسیدهای آهن بی‌شکل می‌باشد. بخش در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز با توجه به قابلیت رهاسازی فلزات در فاز محلول به سه بخش تقسیم می‌شود: بخشی که به راحتی احیاء می‌شود و شامل فلز در پیوند با اکسیدهای منگنز می‌باشد؛ بخش با قابلیت احیاء متوسط که شامل اکسیدهای آهن بی‌شکل است و نهایتاً جزئی که قابلیت احیاء بسیار کمی داشته که بخش اکسیدهای آهن متبلور را در بر می‌گیرد (فیلگویرز و همکاران، 2002). تغییرات طبیعی و غیرطبیعی (در اثر فعالیت‌های انسانی) محیط زیست می‌تواند باعث تغییر در رفتار آلاینده‌های فلزی در پیوند با بخش‌های مختلف خاک گردد. از جمله این تغییرات می‌توان به پ-هاش، دما، پتانسیل اکسیداسیون و احیاء، تجزیه مواد آلی، آبشویی، فرایندهای تبادل یونی و فعالیت‌های میکروبی اشاره کرد. به عنوان مثال فلزات در بخش پیوند با کربنات‌ها نسبت به تغییرات پ-هاش بسیار حساس بوده و با کاهش پ-هاش قابلیت تحرک آنها بیشتر می‌شود.

تغییر پتانسیل اکسیداسیون و احیاء بر تحرک فلزات در پیوند با مواد آلی و اکسیدهای آهن و منگنز تأثیرگذار خواهد بود. با توجه به مقادیر کد ارزیابی خطر، فلز آهن دارای سطح بدون خطر بوده و این در حالیست که منگنز تحت شرایط موجود دارای سطح خطر متوسط می‌باشد و لذا خطر آن از آهن بیشتر است. بطور کلی در مراحل اولیه ورود آلاینده از منابع خارجی به خاک، فلز به صورت ترکیبات شیمیایی غیر پایدار خواهد بود و در صورت ادامه روند ورود آلاینده‌ها، فرایندهای تجمع و رسوب باعث پیوند آلاینده‌ها بویژه با اکسیدهای آهن و منگنز می‌گردد (لی، 2006). بخش باقیمانده که در حقیقت بخش در پیوند با کانی‌های اولیه و ثانویه خاک است، عناصر فلزی را در ساختار شبکه خود نگهداری می‌کند و در شرایط طبیعی امکان آزادسازی عناصر بسیار کم و محدود می‌باشد. این بخش با فراهم شدن شرایط هوازگی دچار تحرک بیشتری می‌شود که البته فرایندهای هوازگی به مرور زمان اثرگذار خواهند بود (فیلگویرز و همکاران، 2002). با توجه به اعداد حاصل از محاسبه شاخص تفکیک کاهش یافته و همچنین با نظر به دامنه تعریف شده آن (1-0/06) در مورد عنصر آهن در مقایسه با منگنز مقادیر بیشتری در آشکال غیر تبادلی می‌باشد که نشان‌دهنده تحرک کمتر و در نتیجه زیست‌فراهمی کمتر خواهد بود. بر اساس تحقیقات انجام شده نوع فلز در

کاهش پ-هاش یکی از دلایل خروج فلزات از این بخش و ورودشان به جزء محلول می‌باشد (پور و داوینسون، 2001). بخش کربناتی، دارای پیوندهای ضعیف بوده که به تغییر شرایط محیطی بویژه پ-هاش بسیار حساس است. با توجه به شدت جذب، این بخش به همراه جزء تبادل، دارای پتانسیل ویژه‌ای در تبدیل به جزء محلول و جذب توسط گیاهان و ریزموجودات می‌باشند.

در مورد عنصر منگنز همبستگی معنی‌داری با هیچ‌یک از خصوصیات مورد بررسی (به جز بخش رس خاک) گزارش نمی‌شود. سینگ و همکاران (1988) با استفاده از روش عصاره‌گیری متوالی به صورت جداسازی جداگانه بخش تبادل و کربناتی (متفاوت با تحقیق حاضر) دریافتند همبستگی مثبت و معنی‌دار بین بخش کربناتی عنصر منگنز با محتوای آهن خاک وجود دارد و لذا گزارش کردند سهم زیادی از منگنز با قابلیت جذب زیاد در شکل کربناتی ذخیره شده است. ریحانی‌تبار و همکاران (1385) گزارش کردند توزیع اندازه ذرات کربنات کلسیم در خاک در مقایسه با مقدار کل کربنات کلسیم معادل همبستگی بیشتری با عناصر فلزی موجود در خاک داشته که این موضوع به اهمیت اندازه ذرات کربنات کلسیم در مقایسه با مقدار کل آن در خاک برمی‌گردد.

با توجه به نتایج ضریب همبستگی، در مورد جزء در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز عنصر آهن، همبستگی مثبت و معنی‌دار با شن و در مورد منگنز همبستگی مثبت و معنی‌دار با سیلت مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از تحقیق ریحانی‌تبار و همکاران (1385) نشان داد همبستگی منفی معنی‌دار بین آهن پیوندیافته به اکسیدهای منگنز با درصد کربنات کلسیم معادل فعال، درصد رس و درصد سیلت وجود دارد که علت آن را ایجاد پوشش بروی اکسیدهای منگنز توسط آهن فعال دانسته که می‌تواند از جذب آهن توسط اکسیدهای منگنز ممانعت کند. با توجه به همبستگی مشاهده شده می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبات اکسیدی آهن و منگنز به صورت پوشش سطحی بر روی ذرات درشت خاک قرار گرفته و در ایجاد پیوند با عنصر آهن و منگنز مشارکت می‌کنند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز از ترکیبات بسیار فعال در خاک بشمار می‌روند. اکسیدهای آهن متداول در خاک‌ها عمدتاً به صورت ترکیبات مگنتیت، مگهمیت، هماتیت و یا گئوتیت و اکسیدهای منگنز به صورت پیرولوسیت، رودوکروسیت، منگنیت و رودونیت می‌باشند. اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز در دامنه‌ای از ترکیبات بی‌شکل تا ترکیبات کاملاً بلوری وجود دارند.

توزیع شیمیایی آن در خاک و رسوبات تأثیرگذار است و فلزات سنگین مختلف از لحاظ روند حضور در بخش‌های مختلف استخراج یافته متفاوت خواهند بود (رودریگوز و همکاران، 2009). با توجه به نتایج حاصل از تحقیق حاضر، توزیع اشکال شیمیایی آهن و منگنز با تفاوت اندکی در مقادیر کمی، با روند مشابه دیده می‌شوند. کمترین مقدار هردو عنصر در شکل پیوند با مواد آلی و سولفیدها و بیشترین مقدار هردو عنصر در بخش باقیمانده گزارش می‌گردد.

با در نظر گرفتن مقادیر عصاره‌گیری شده به روش‌های مختلف، در مورد هردو عنصر بیشترین همبستگی این مقادیر با درصد رس و درصد ماده آلی خاک مشاهده گردید. شارما و همکاران (2008) همبستگی مثبت و معنی‌داری را بین ماده آلی خاک با آهن عصاره‌گیری شده توسط DTPA مشاهده کردند که علت این همبستگی را تشکیل کلات آهن و کاهش آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی بر اثر به وجود آمدن شرایط احیایی عنوان کردند. بسیاری از محققین همبستگی منفی مقدار قابل جذب با DTPA را با پ-هاش و مقدار کربنات کلسیم معادل و همبستگی مثبت با قابلیت هدایت الکتریکی و مقدار کربن آلی را گزارش کرده‌اند (ماهاشابدو و پاتل، 2012). البته در مورد نقش رس‌ها، تغییرات نوع رس در خاک‌های مناطق مختلف در بروز اختلاف در نتایج حاصل از تحقیقات مؤثر است (تینگ و امیوتی، 2011).

همبستگی بین اشکال شیمیایی آهن و منگنز با برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک در جدول (3) نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، در مورد عنصر آهن جزء محلول، تبادل و کربناتی با رس و آهن خاک همبستگی مثبت و معنی‌داری را نشان می‌دهد. با سایر خصوصیات مورد بررسی همبستگی معنی‌داری با این بخش از آهن خاک مشاهده نمی‌شود که علت آن را می‌توان کم بودن بخش قابل استخراج در این مرحله دانست. آنچه مشخص است اینست که جزء رس با دارا بودن سطح ویژه و بار الکتریکی نقش مهمی را در فراهم نمودن سطح جاذب و تبادل یون‌ها (بویژه کاتیون‌ها) ایفا می‌کند. با توجه به اینکه جزء تبادل در مرحله اول عصاره‌گیری متوالی جداسازی می‌شود لذا ارتباط این بخش با جزء رس خاک دور از ذهن نخواهد بود. بخش قابل تبادل به فلز جذب شده با شدت کم بر روی سطوح جامد خاک اشاره دارد که با پیوندهای ضعیف الکترواستاتیکی نگه داشته می‌شود؛ لذا با فرایندهای تبادل یونی به راحتی آزاد شده و به جزء محلول ملحق می‌شود.

جدول 3- ضریب همبستگی پیرسون (r) بین شکل‌های شیمیایی آهن و منگنز و برخی خصوصیات فیزیکی خاک

عنصر فلزی	شن Sand (%)	لای Silt (%)	رس Clay (%)	pH	مواد آلی OM (%)	آهک CaCO ₃ (%)
Fe	S1	0/05	0/22	0/62*	0/40	0/57*
	S2	0/82*	0/42	0/48	0/21	-0/38
	S3	0/43	0/65*	0/33	0/73*	0/17
	S4	-0/48	0/77*	0/51	0/61	-0/01
Mn	S1	0/01	0/17	0/55*	0/24	0/35
	S2	-0/42	0/73*	0/40	0/32	0/18
	S3	0/11	-0/10	-0/34	0/05	-0/15
	S4	0/42	0/51	0/37	0/68	0/12

S1: بخش محلول، تبادل و کربناتی، S2: در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، S3: بخش پیوندشده با مواد آلی و سولفیدها، S4: بخش باقیمانده

*: معنی‌داری در سطح 5 درصد

می‌باشد. سینگ و همکاران (1988) دلیل همبستگی مثبت بین آهن باقیمانده با درصد رس را وجود آهن باقیمانده در کانی‌های هم‌اندازه ذرات رس گزارش کردند. با توجه به غالب بودن درصد سیلت در خاک و همچنین بالا بودن پ-هاش خاک و شرایط غلظتی عنصر آهن در نمونه خاک استفاده شده در این تحقیق، می‌توان تمرکز و تجمع بیشتر ترکیبات آهن در بخش سیلت خاک را توجیه نمود. غلظت آهن و منگنز در اندام هوایی گیاه شاهی، میزان جذب، نسبت خطر و فاکتور تغلیظ زیستی محاسبه شده در جدول (4) نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده میزان جذب آهن و در نتیجه غلظت آن در گیاه بیشتر از مقدار منگنز جذب شده می‌باشد. با این حال مقادیر نسبت خطر و فاکتور تغلیظ زیستی بیشتری در مورد منیزیم در مقایسه با آهن محاسبه و گزارش می‌شود به نحوی که در مورد منگنز نسبت خطر از 0/5 (و حتی 1) بیشتر بوده و در محدوده خطر آفرینی قرار می‌گیرد. علاوه بر محاسبه نسبت خطر به صورت مجزا برای هر عنصر، قرار گرفتن شاخص خطر در محدوده غیرمجاز بر عدم مناسب بودن خاک مورد نظر برای کشت محصول خوراکی دلالت دارد. لذا مصرف گیاه شاهی کشت شده در نمونه خاک برداشت شده از اطراف کارخانه صنایع فولاد از نظر فلزات بویژه منگنز ایمن نبوده و می‌تواند باعث تهدید سلامتی شود. علی و القهتانی (2012) در بررسی جذب فلزات توسط گیاهان مختلف گزارش کردند سبزیجات بویژه سبزیجات برگی بواسطه نقش ویژه عناصر فلزی کم‌مصرف (از جمله آهن و منگنز) در غذاسازی و ایجاد بافت برگی، دارای غلظت بیشتری از

انحلال و آزادسازی عناصر فلزی از ترکیبات بی‌شکل معمولاً راحت‌تر از ترکیبات کاملاً بلوری می‌باشد (آلوی و همکاران، 2012). ایجاد هم‌رسوبی فلزات با اکسیدهای آهن و منگنز در شرایط پ-هاش‌های بازی و قلیایی یکی از فرایندهای خروج فلز از فاز محلول، کاهش تحرک زیستی و در نتیجه کاهش دسترسی زیستی و عدم خطر آفرینی فلز تحت شرایط حاد آلاینده‌گی خواهد بود. ذکر این نکته ضروری است که هیچ ضمانتی برای عدم تحرک فلزات پیوند یافته به اکسیدها در خاک‌های آلوده وجود ندارد؛ لذا فلزات پیوند یافته به اکسیدهای آهن و منگنز با قرار گرفتن در شرایط احیایی به سرعت تجزیه و آزادسازی شده و اثرات معنی‌داری بر کیفیت خاک و موجودات زنده خواهند داشت. آهن موجود در بخش اکسیدشونده (مواد آلی و سولفیدها) همبستگی مثبت و معنی‌داری با درصد سیلت و مواد آلی و همبستگی منفی و معنی‌داری با پ-هاش خاک نشان می‌دهد. این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش پ-هاش آهن موجود در بخش مواد آلی و سولفیدها کاهش می‌یابد که علت آن را می‌توان اثر افزایش پ-هاش بر رسوب آهن در خاک به صورت کانی‌های ثانویه دانست. بسیاری از تحقیقات نشان داده‌اند که حضور فلزات در خاک و رسوبات همبستگی ویژه‌ای با اندازه ذرات و نوع ترکیبات دارد. در بخش باقیمانده، مقدار آهن همبستگی مثبت و معنی‌داری را با درصد سیلت نشان می‌دهد که با نتایج حاصل از تحقیق پاشاپور و همکاران (1395) مغایرت دارد. آنها گزارش کردند همبستگی بین آهن باقیمانده با درصد رس، درصد کربن آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی مثبت و معنی‌دار

آلوده به فلزات سنگین باید با توجه و بررسی بیشتری صورت گیرد.

این عناصر در مقایسه با سایر گیاهان هستند؛ لذا کشت گیاهان و علی‌الخصوص سبزیجات برگی در خاک‌های

جدول 4- غلظت آهن و منگنز در گیاه، میزان جذب و ارزیابی فاکتور تغلیظ زیستی، نسبت و شاخص خطر

شاخص خطر (HI)	نسبت خطر (HQ)		فاکتور تغلیظ زیستی (BCF)		میزان جذب (mg pot ⁻¹)		غلظت فلزات در گیاه (بر مبنای وزن خشک) (mg kg ⁻¹)		وزن خشک (g pot ⁻¹)	وزن تر (g pot ⁻¹)
	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe		
1/95	1/42	0/53	0/07	0/01	0/04	0/48	45/91	504/23	0/95	5/26

بیشتر عنصر می‌باشد. البته لازم به ذکر است در مورد هردو عنصر، فاکتور تغلیظ زیستی به مراتب کمتر از ضریب انتقال مجاز (0/2-0/5) برای آهن و 0/2-0/3 برای منگنز (سوربک، 1991)) می‌باشد که نشان‌دهنده اثر ویژگی‌های خاک بر تغییر قابلیت جذب این دو عنصر از خاک است. توجه به این نکته ضروری است که در صورت تغییر شرایط خاک به نفع انحلال ترکیبات موجود، جذب عناصر فلزی تشدید شده و امکان بروز اثرات بالفعل آلودگی نیز افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری کلی

با توجه به نتایج بدست آمده، خاک برداشت شده از اطراف کارخانه فولاد خوزستان در مورد عناصر آهن و منگنز دارای سطح آلودگی متوسط می‌باشد. با بررسی توزیع شیمیایی عناصر مشخص شد بیشترین سهم توزیع به بخش‌های باقیمانده و سپس در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز اختصاص یافته است. عنصر آهن در مقایسه با منگنز دارای مقادیر کمتری در بخش محلول، تبادل و کربناتی بوده، لذا کلیه شاخص‌های محاسبه شده در مورد عنصر آهن عدم آلودگی بالفعل را نشان می‌دهند. در مورد عنصر منگنز شرایط متفاوت بوده و سهم بیشتری در بخش محلول، تبادل و کربناتی قرار داشته که با توجه به همبستگی مثبت و معنی‌دار این بخش با غلظت عناصر در گیاه باعث افزایش نسبت خطر در گیاه گردید. درصد رس و آهک خاک اثرگذاری معنی‌داری را بر جزء محلول، تبادل و کربناتی در مورد هر دو عنصر داشته در حالیکه درصد سیلت خاک با توجه به فراوانی آن اثر معنی‌داری را بر جزء باقیمانده آهن و بخش در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز عنصر منگنز را نشان می‌دهد که بیانگر توزیع اندازه ذرات در این بخش‌ها می‌باشد. در مورد هردو عنصر فاکتور تغلیظ زیستی کمتر از مقدار مجاز آن بوده اما با توجه به غلظت بالای این عناصر در خاک توجه به

با توجه به تفاوت حدود مجاز آهن و منگنز در محصولات خوراکی (مقدار مجاز آهن حدود 30 برابر بیشتر از منگنز است) نتایج حاصل از این بررسی توجیه می‌گردد. همچنین هردو عنصر از نظر مقدار کل فلز در خاک مقادیر قابل توجهی را شامل می‌شوند که با توجه به خصوصیات خاک و محدودیت موجود از نظر پ-هاش بخش اندکی قابل جذب بوده و لذا مقادیر جذب کمی گزارش می‌گردد. در بررسی همبستگی توزیع شیمیایی عناصر و میزان جذب، بیشترین مقدار همبستگی به صورت معنی‌دار و مثبت با بخش اول شامل جزء محلول، تبدلی و کربناتی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده قابلیت زیست‌فراهمی بالای این بخش است. به عبارت دیگر هرگونه افزایش در غلظت آهن موجود در فاز محلول، تبدلی و کربناتی می‌تواند به افزایش جذب این عنصر توسط گیاه منجر شود. در مورد عنصر منگنز همبستگی مثبت و معنی‌دار (در سطح 5 درصد) با بخش موجود در اکسیدهای آهن و منگنز مشاهده می‌شود که می‌تواند مؤید ارتباط این بخش در انحلال (بویژه در شرایط احیایی) و رهاسازی منگنز به محلول خاک و افزایش امکان جذب باشد. تحقیقات متعدد نشان داده‌اند در مقایسه با سایر فلزات سنگین، عناصر کم‌مصرف (بواسطه نیاز گیاه و جذب بیشتر) مقدار فاکتور تغلیظ زیستی بیشتری را به خود اختصاص می‌دهند. فاکتور تغلیظ زیستی به نوع عنصر، نوع گیاه و وضعیت خاک بستگی دارد. هردو عنصر آهن و منگنز جزء عناصر کم‌تحرک در خاک و گیاه بوده و لذا انتقال آنها از خاک به گیاه و همچنین حرکت درون گیاه با سرعت کمتری در مقایسه با عناصر غذایی متحرک صورت می‌گیرد. با توجه به نتایج بدست آمده عنصر منگنز در مقایسه با آهن تحرک بیشتری داشته و مقادیر بیشتری در خصوص تغلیظ زیستی مشاهده می‌گردد. بیشتر بودن میزان تغلیظ زیستی نشان‌دهنده جذب

نوع گیاه کشت شده (با توجه به مسکونی بودن منطقه و سبزیکاری) ضروری است.

فهرست منابع:

1. غفاری‌نژاد، س.ع.، کریمیان، ن. 1377. همبستگی بین منگنز عصاره‌گیری‌شده بوسیله پنج روش با خصوصیات خاک و پاسخ‌های گیاه سویا در خاک‌های آهکی استان فارس. علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی 2 (4): 65-76.
2. حق پرست تنها، م. 1371. تغذیه و متابولیسم گیاهان (ترجمه). انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت.
3. طباطبایی، م.، کریمی نژاد، م.، غلامی، علی. 1391. پراکنش و غنی شدگی عناصر سنگین منگنز و نیکل در خاک‌های اطراف مجتمع گروه ملی صنعت فولاد ایران در اهواز. اولین همایش ملی حفاظت و برنامه ریزی محیط زیست.
4. عدالتی، ز.، حسینی الهاشمی، ا. 1391. بررسی آلودگی و منشأ عناصر نیکل و منگنز در خاک‌های پیرامون مجتمع فولاد خوزستان با استفاده از زمین آمار و "GIS". اولین کنفرانس ملی راهکارهای دستیابی به توسعه پایدار در بخش‌های کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست.
5. راست منش، ف.؛ هرمزی‌نژاد، ف. 1392. ارزیابی غنی شدگی فلزات سنگین (آهن، منگنز، نیکل، سرب و روی) در خاک نواحی اطراف شرکت فولاد خوزستان. کنفرانس ملی مخاطرات محیط زیست زاگرس. خرم‌آباد. ایران.
6. لجمیر اورک نجاتی، م.، رنگزن، ن.، نادیان، ح.، خلیلی مقدم، ب. 1397. ارزیابی خطر فلزات سنگین در خاک‌های اطراف شرکت صنایع فولاد خوزستان. مجله مدیریت خاک و تولید پایدار، جلد 8، (4): 61-78.
7. محمدی، ب.، فرقانی، ا. و حسینی، م. 1392. بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در خاک‌های آهکی استان کردستان. دومین کنگره ملی کشاورزی ارگانیک و مرسوم. دانشگاه محقق اردبیلی.
8. تابنده، ل. و کریمیان، ن. 1392. مقایسه دو روش آزمایشگاهی به منظور بررسی توزیع شکل‌های شیمیایی آهن در برخی خاک‌های استان فارس. نشریه دانش آب و خاک، جلد 24(1): 41-54.
9. ریحانی تبار، ع.، کریمیان، ن.، معزاردلان، م.، ثوابی، غ. و قنادها، م. 1385. توزیع شکل‌های مختلف روی و ارتباط آنها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های آهکی استان تهران. مجله علوم آب و خاک (علوم، فنون کشاورزی و منابع طبیعی) 10 (3): 125-135.
10. پاشاپور، ن.، ریحانی تبار، ع.، اوستان، ش. 1395. تعیین شکل‌های شیمیایی آهن و روابط آن‌ها با ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان آذربایجان شرقی. نشریه دانش آب و خاک، جلد 26 (2/1): 205-215.
11. علوی، ه.، بارانی مطلق، م.، دردی‌پور، ا. 1391. تعیین شکل‌های شیمیایی مس و ارتباط آن با پاسخ‌های گیاه و ویژگی‌های خاک در برخی خاک‌های استان گلستان. مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، جلد 19(3): 43-62.
12. جهانبخشی، ش.، رضایی، م.ر.، سیاری زهان، م.ر. 1393. مقایسه تأثیر گیاه پالایی شاهی و اسفناج در خاک‌های آلوده به کادمیوم و کروم. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، جلد 70: 1-11.
13. Ali, M.H.H. and Al-Qahtani, K.M. 2012. Assessment of some heavy metals in vegetables, cereals and fruits in Saudi Arabian markets. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 38: 31-37.
14. Alvarez, G.M., Lopez – Valdivia, L.M., Novillo, J., Obrador, A., and Rico, M.I. 2006. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132: 450-463.
15. Beeby, A., and Richmond, L. 2003. Do the soft tissues of *Helix aspersa* serve as quantitative sentinel of predicted free lead concentration in soils? *Applies Soil Ecology*, 22(2): 159-165.

16. Behera S.K., and Singh, D. 2010. Fractions of Iron in Soil under a long-term experiment and their contribution to iron availability and uptake by maize- wheat cropping sequence. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41: 1538-1550.
17. Berg, B., Steffen K.T., and McLaugherty C. 2007. Litter decomposition rate is dependent on litter Mn concentrations. *Journal of Biogeochemistry*, 29-82.
18. Bouyoucos, G.L. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. *Agronomy Journal*, 54:464-465.
19. Bower, C.A., Reitemeier, R.F. and Firemen, M. 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soils. *Soil Science*, 73: 251-261.
20. Cappuyns, V., Swennen, R., and 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. *Journal of Geochemical Exploration*, 93: 78-90.
21. Cui, YJ., Zhu, YG., Zhai, RH., Chen, DY., Huang, YZ., Qui, Y., and Liang, JZ. 2004. Transfer of metals from near a smelter in Nanhing. *China Environment International*, 30: 785-791.
22. Datta, S.P. and Young, S.D. 2005. Predicting metal uptake and risk to the human food chain from leaf vegetables grown on soils amended by long-term application of sewage sludge. *Water, Air and Soil Pollution*, 163: 119-136.
23. Degryse, F.E., Smolders, R. and Merckx, N. 2006. Labile cadmium complexes increase Cd availability to plants. *Environmental Science and Technology*, 40: 830-850.
24. Esteghamati, A., Noshad, S., Nazeri, A., Khalilzadeh, O., Khalili, M. and Nakhjavani, M. 2007. Patterns of fruit and vegetable consumption among Iranian adults: a SuRFNCD-2007 study. *British Journal of Nutrition*, 108(1):177-81.
25. FDA (Food and Drug Administration). 2001. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Report of the Panel on Micronutrients. National Academy Press, Washington, DC, Food and Drug Administration. Dietary supplements. Center for Food Safety and Applied Nutrition.
26. Filgueiras A.V., Lavilla I., and Bendicho C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (6): 823-857.
27. Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21: pp. 451-467.
28. Han, F. X., Banin, A., Kingery, W. L., Triplett, G. B., Zhou, L. X., and Zheng, S. J. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8(1): 113-120.
29. Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L., and Nelson, W. L. 2010. Soil Fertility and Fertilizers an Introduction to Nutrient Management. 7th Edition, Prentice Hall, USA.
30. Hesterberg D. 1998. Biogeochemical cycles processes leading to changes in mobility of chemical in soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67-121.
31. Islam MS, Ahmed MK, Habibullah-Al-Mamun M, Hoque MF. 2014. Preliminary assessment of heavy metal contamination in surface sediments from a river in Bangladesh. *Environmental Earth Sciences* 73(4): 1837-48.
32. Kaasalainen, M., and Yli-Halla, M. 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, 126: 225-233.
33. Lee, S., 2006. Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea. *Geoderma*, 135: 26-37.
34. Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., and Thornton, I. 1995. Sequential extraction of soils for multi-element analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, 124:109-123.

35. Lindsay, W.L., and Norvell, W.A. 1978. Development of DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42: 421-428.
36. Mahashabde, J. P., and S. Patel. 2012. DTPA-Extractable micronutrients and fertility status of soil in Shirpur Tahasil region. *International Journal of Chemistry Technology Research* 4 (4): 1681-1685.
37. McBride M.B. 1994. Environmental chemistry of soils; Oxford University Press.
38. Nelson, R.E. 1982. Carbone and gypsum. Methods of Soil Analysis. Part 2. *American Society of Agronomy*, 181-199.
39. Nriagu, J.O. 1996. A History of Global Metal Pollution. *Science*, 5259: 223-272.
40. Quevauviller, P. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 17(5): 289-298.
41. Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Rubiob, R., Ure', A. and Muntau, H. 1997. Certification of trace metal extractable contents in asediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205: pp. 223-234.
42. RAIS, 2017. Risk exposure models for chemicals user's guide. Risk Assess. Inf. Syst. URL.https://rais.ornl.gov/tools/rais_chemical_risk_guide.html, Accessed date: 1 January 2017.
43. Rang Zan, N., Datta, S.P., Rattan, R.K., Dwivedi, B.S., and Meena, M.C. 2013. Prediction of the solubility of zinc, copper, nickel, cadmium and lead in metal contaminated soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 10015-10025.
44. Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., and Rincon, J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90: 1106-1116.
45. Rothenberg, S.E., Du, X., Zhu. Y.G., and Jay, J.A. 2007. The impact of sewage irrigation on the uptake of mercury in corn plant from suburban Beijing. *Environmental Pollution*, 149: 246-251.
46. Sauerbeck D. 1991. Plant element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57(1): pp. 227-37.
47. Sharma B.D., Chahal, D.S., Singh, P.K., and Raj-Kumar, L. 2008. Forms of iron and their association with soil properties in four soil taxonomic orders of arid and semi-arid soils of Punjab, India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 39: 2550-2567.
48. Singh J.P., Karwasra S.P.S., and Singh M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese and zinc in calcareous soil of India. *Soil Science*, 146: 359-366.
49. Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 312:14-27.
50. Smith, S.E. 1982. Inflow of phosphate into Mycorrhiza and non-Mycorrhiza plants of *Trifolium subterraneum* at different levels of soil phosphate. *New Phytologist*, 90 (2): 293-303.
51. Sposito, G., Lund, L. J., and Chang, A. C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46: 260-264.
52. Tanwara K.S., Petitoa S.C., Ghoseb S.K., Engb P.J., and Trainora T.P. 2008. Structural study of Fe (II) adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 - 3311.
53. Tening, A. S. and J. A. Omueti. 2011. Suitability of extractants for predicting iron in soils of the humid zone of South-Western Nigeria. *International Journal of Agriculture and Biology*, 2(8): 1244-1250.

54. Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
55. Unites State Salinity Laboratory Staff. 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, USDA Handbook. 60. Washington, DC.
56. Ure, A. M., and Davidson, C. M. 2001. Chemical speciation in the environment. Blackie. *Glasgow* 265–321.
57. USEPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final Risk Assessment Guidance for Superfund Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final.
58. USEPA (US Environmental Protection Agency). 2002. Child Specific Exposure Factors Handbook. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume 1: Human Health Evaluation Manual (Part A). Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
59. Walkely, A. and Black, I. A. 1934. An examination of method for determination of soil organic matter and proposed modification of chronic acid method. *Soil Science*, 37: 29-38.
60. Walna, B., Sychalski, W., and Ibragimow, A. 2010. Fractionation of Iron and Manganese in the Horizons of a Nutrient-Poor Forest Soil Profile Using the Sequential Extraction Method. *Polish Journal of Environmental Study*, 19 (5): 1029-1037.
61. Xian, X. 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc, and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant Soil*, 113: 256-264.
62. Xue, N., Seip, H.M., Guo, J., Liao, B., and Zeng, Q. 2006. Distribution of Al, Fe and Mn-pools and their correlation in soils from two acid deposition small catchments in Hunan, China. *Chemosphere*. 65: 2468-2476.
63. Zhang, H. Zhao, F.J., Sun, B., Davison, W. and McGrath, S.P. 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science and Technology* 35: 2602-2607.

Chemical Fractionation of Iron and Manganese in Soil Adjacent to Khuzestan Steel Company

N. Rang Zan¹, M. Golsoltani, and M. Lajmir Orak Nejati

Assistant Professor, Department of Soil Science, Agricultural Sciences and Natural Resources University of Khuzestan; E-mail: nafas023@yahoo.com

MSc. Graduate, Department of Soil Science, Agricultural Sciences and Natural Resources University of Khuzestan; E-mail: ehrnooshgolsoltani@yahoo.com

MSc. Graduate, Department of Soil Science, Agricultural Sciences and Natural Resources University of Khuzestan; E-mail: mahbooborak@gmail.com

Received: July, 2019 and Accepted: November, 2019

Abstract

Presence of metals in soils in various chemical forms can affect their role in development of nutritional effects or contamination. Considering the proven effects of the Khuzestan Steel Company on contamination of surrounding soils, the purpose of this study was: (1) to investigate the chemical distribution of iron and manganese in soils taken from the vicinity of the Khuzestan Steel Company, and (2) to determine the correlation of the chemical forms of these elements with some soil characteristics and concentrations in the aerial parts of the garden cress plant. After preparation of the soil sample, physical and chemical properties were determined by standard methods. Sequential extraction was performed by modified BCR method. The data were used to calculate the risk assessment code in the soil, reduced partition index, the ratio and risk index in the plant and the bioavailability factor. Based on the results for iron, the soluble, exchangeable, and acid extractable fractions constituted 0.13% of the total iron concentration in the soil, including 44.1%, 0.9% and 54.8% as, respectively, reducible, oxidizable, and residual fractions. Therefore, the highest amount of iron in the soil was in the residual and reducible fractions, which are stable and relatively stable parts of solid phase in the soil. In case of manganese, soluble, exchangeable and carbonate fraction constituted 12.3 percent of total manganese concentration in the soil, including 51.5%, 0.7% and 45.4% as, respectively, reducible, oxidizable and residual fractions. Iron had lower amounts in soluble, exchangeable, and carbonated forms as compared to manganese, therefore, all calculated indices for iron showed no contaminated situation. In case of manganese, the conditions were different and the share of soluble, exchangeable, and carbonate was significant. Due to the positive and significant correlation of this part with concentration of element in the plant, hazard quotient was also increased in plant. Concerning both elements, the bio-concentration factor was lower than its permitted value, but due to the high concentrations of these elements in the soil and the normal vegetation of this region, it seems necessary to pay attention to the type of cultivated plant.

Keywords: Soil pollution, Sequential extraction, Risk assessment code, Hazard quotient, Bioconcentration factor

¹ Corresponding author: Department of Soil Science, Agricultural Sciences and Natural Resources University of Khuzestan