

تعیین فرم‌های شیمیایی فلز نیکل در خاک مزارع برنج اطراف شهرک صنعتی آمل

فاطمه احمدی پور*، دانشجوی دکتری، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

نادر بهرامی فر، دانشیار دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

سید محمود قاسمپوری، دانشیار دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

E-mail*: fatemehahmadipoor@yahoo.com

دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۱۹ - پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۰۹

چکیده

خاک، کارکردهای زیادی به‌ویژه برای تولید غذا دارد. فلزات سنگین در محیط‌زیست قابل تجزیه نیستند و می‌توانند اثرات طولانی‌مدتی را روی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاک و به تبع آن حاصلخیزی و تولیدپذیری خاک بگذارند. غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌ها نشان دهنده دسترس‌پذیری یا غلظت قابل حل این فلزات در خاک نیست، بلکه فرم‌های شیمیایی فلزات، نقش مهمی در قابلیت انحلال و پتانسیل دسترس‌پذیری آن‌ها در خاک ایفا می‌کنند. در این پژوهش با استفاده از تکنیک استخراج ترتیبی BCR اصلاحی، فرم‌های مختلف فلز نیکل در خاک مزارع برنج اطراف شهرک صنعتی آمل تعیین شدند. آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای صورت گرفت. نتایج نشان داد که فرم باقی‌مانده و قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات به ترتیب بیشترین و کمترین ($2 \pm 1/14$ و $38 \pm 0/40$) میزان را تشکیل می‌دهند. همچنین تحرک، متوسط و میزان آلودگی پایین است. بنابراین احتمال آلودگی این فلز در منطقه پایین است.

واژه‌های کلیدی: خاک، نیکل، استخراج ترتیبی، تحرک، آلودگی.

۱- مقدمه

را تغییر داده است. به نظر می‌رسد انتشار فلزات سنگین از طریق فعالیت‌های انسانی، خیلی گسترده‌تر از انتشار طبیعی این فلزات در سطح جهان است (Yan-Feng et al., 2007).

نیکل یک عنصر ضروری برای گیاهان است و در غلظت‌های متفاوتی در خاک وجود دارد. در خاک‌هایی که غلظت این عنصر بالاست به‌عنوان یک آلاینده در خاک محسوب می‌شود (Pinel et al., 2003; Seregin and Kozhevnikova, et al., 2003; ; Guo et al., 2010; Seregin et al., 2010). دو منبع عمده فلزات

فلزات سنگین از طریق منابع طبیعی و منابع انسانی گسترده و پراکنده شده‌اند. فلزات سنگین به‌صورت طبیعی جزء پوسته زمین هستند و به‌وسیله فعالیت‌های آتشفشانی، آتش‌سوزی جنگل‌ها و هوازدگی سنگ‌ها به محیط منتشر می‌شوند. منابع انسانی تولید فلزات سنگین شامل تولیدات متنوع کارخانه‌های صنعتی، ذوب‌کاری، معدن‌کاوی، کارگاه ریخته‌گری، لوله‌کشی، انهدام زباله و احتراق سوخت‌های فسیلی هستند. فعالیت‌های انسانی چرخه بیوشیمیایی و ژئوشیمیایی برخی از فلزات سنگین

آسانی به داخل محلول خاک رها می‌شوند، کمک کند (Kasassi et al., 2008; Fedotov et al., 2005) et ; Zhao al., 2006). فرم قابل حل در آب- تبادلی- کربنات فلزات به‌عنوان در دسترس ترین و فعال ترین فرم محسوب می‌شود (Ge et al., 2000; Prokop et al., 2007; Jamali et al., 2008; Arain et al., 2008). اغلب دسترسی زیستی فلزات در خاک‌ها یا رسوبات، به عنوان فرم قابل حل در آب معرفی می‌شود (Wong et al., 2002; Alvarez et al., 2006; Adamo 2002 et al., 2003; Fuentes et al., 2004; Su 2003 et al., 2003). فرایند شناسایی و کمی کردن فرم‌های متفاوت فلزات در یک نمونه به عنوان تعیین فرم شیمیایی شناخته می‌شود. غلظت فرم قابل دسترس می‌تواند ارتباط نزدیکی با سمیت بیولوژیکی داشته باشد (Prokop et al., 2003). در بررسی اثرات یک عنصر ویژه در بوم‌سازگان، مطالعات فرم‌های شیمیایی عناصر کمیاب به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

کاتیون‌های فلزی در خاک‌ها به چندین فرم متفاوت دیده می‌شوند: به‌صورت یون‌های ساده یا کمپلکس، یون‌های تبادلی، باند با مواد آلی، متصل به اکسیدهای فلزی، فسفات‌ها یا کربنات‌ها و کانی‌های ثانویه یا یون‌هایی در شبکه کریستالی کانی‌های اولیه.

به منظور ارزیابی فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین خاک‌ها، روش‌های استخراج منفرد یا ترتیبی به کار برده می‌شوند. با استفاده از استخراج ترتیبی، درباره منشأ، شرایط وقوع، تحرک و انتقال عناصر کمیاب اطلاعاتی کسب می‌شود (Pénilla et al., 2005; Obrador et al., 2007; Banat et al., 2007; Amiard et al., 2007). در چارچوب کمیسیون اروپایی مدیریت مرجع BCR¹، یک روش استخراج سه مرحله‌ای ترتیبی توسعه یافته که برای ماتریس‌های گوناگونی شامل رسوبات، خاک‌ها و لجن به کار برده می‌شود. سپس اصلاحاتی روی این روش استخراجی صورت گرفته

سنگین در خاک شامل فلزات سنگین مشتق شده از سنگ مادری و آلودگی‌های انسانی است (Doelsch et al., 2006). هنگامی که خاک‌ها با پساب حاوی فلزات سنگین آبیاری می‌شوند، فلزات سنگین را در خود انباشته می‌کنند و از این طریق خطر آلودگی در زنجیره‌های غذایی را افزایش می‌دهند (Wong et al., 2002; Hang al., 2009; Zeng et al., 2006; Yu). به واسطه آبیاری مداوم خاک با فاضلاب، ظرفیت خاک جهت حفظ فلزات سنگین کاهش می‌یابد. در نتیجه خاک فلزات سنگین را به آب‌های زیرزمینی یا محلول خاک در دسترس برای جذب گیاهان انتقال می‌دهد (Sarfraz et al., 2007; Sharma et al., 2008). آلاینده‌های خاک‌های کشاورزی می‌توانند اثرات طولانی مدتی را روی سلامت انسان و محیط‌زیست باقی بگذارند. از این رو نیاز به مطالعه توزیع و تجمع فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی، در حال افزایش است. غلظت کل فلزات سنگین در خاک‌ها نشان دهنده دسترسی زیستی یا غلظت قابل حل این فلزات در خاک نیست (McBride; Tokalioglu et al., 2003; Wang 2003 et al., 2006; Chang et al., 2005; et al., 2003 et al., 2010; Nematı et al 2009a; Zemberyov Ben Achiba). فرم‌های شیمیایی فلزات، نقش مهمی در قابلیت انحلال و پتانسیل دسترسی زیستی فلزات در خاک‌ها، ایفا می‌کنند. برای مثال یک روش استخراج شیمیایی ترتیبی¹ روش تیشتر است، که فرم‌های فلزات سنگین را به پنج جزء ترتیبی به ترتیب کاهش قابلیت حلالت، تفکیک می‌کند. به منظور تمایز بین منابع انسانی و طبیعی انتشار دهنده عناصر، از این روش استفاده می‌شود (Wong et al., 2002). فلزات سنگین در چرخه‌های بیوژئوشیمیایی شرکت می‌کنند و تحرک آنها بستگی زیادی به فرم‌های شیمیایی آنها دارد تا غلظت کل‌شان. تعیین فرم‌های شیمیایی می‌تواند به ارزیابی چگونگی حفظ فلزات در خاک‌ها و این‌که چگونه به

سنگین را در خاک‌ها و رسوبات مشخص نمود (et Yap al., 2002). در ایران، مطالعات اندکی روی تجمع و تعیین فرم فلزات سنگین در مزارع برنج صورت گرفته است. بنابراین با توجه به اهمیت خاک کشاورزی و به تبع آن محصولات کشت شده اعم از برنج که یکی از پر مصرف‌ترین غلات در ایران محسوب می‌شود و اهمیت خاک در تولید محصول ایمن، نیاز به انجام این پژوهش به خصوص در مزارع برنج اطراف مناطق صنعتی کشور، احساس می‌شود.

۲- روش‌ها

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

شهرک صنعتی آمل بزرگ‌ترین شهرک صنعتی استان مازندران است. صنایع متفاوتی اعم از صنایع پلاستیکی، لاستیکی، محصولات غذایی، صنایع فلزی، قطعات الکتریکی و دیگر صنایع در این شهرک مشغول به فعالیت هستند. تصفیه‌خانه فاضلاب این شهرک از سیستم لجن فعال استفاده کرده و تصفیه شیمیایی این شهرک تا مرحله کلرزنی می‌باشد.

صنایع غذایی، پساب خود را به این تصفیه‌خانه تحویل می‌دهند. بقیه صنایع اعم از صنایع تولید دارو، مواد شیمیایی، فلزی، الکتریکی، رنگ سازی، پساب خود را بدون هیچ گونه تصفیه‌ای وارد رودخانه‌ها می‌کنند. این پژوهش در مزارع اطراف این شهرک که با فاضلاب این شهرک آبیاری می‌شوند، صورت گرفته است. محدوده جغرافیایی مورد مطالعه در بین "۳۶°۲۳'۳۸" و "۳۶°۲۵'۵۶" عرض شمالی و "۵۲°۱۸'۱۷" و "۵۲°۲۰'۴۷" طول شرقی قرار گرفته است. (شکل ۱) نمونه‌برداری به صورت تصادفی از ۹ مزرعه برنج با سه تکرار صورت گرفت. نمونه‌های خاک از عمق ۲۰-۰ سانتی متری از پلات‌های ۰/۵ × ۰/۵ متر برداشته شدند.

است. الگوی استخراج اصلاحی، یک روند عملی معینی است که در آن واکنشگرهای مورد استفاده در هر مرحله برای آزادسازی فلزات از فازهای ویژه خاک به کار برده می‌شوند. این روش در آزمایشگاه‌های اتحادیه اروپا برای بهبود تکرارپذیری مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطالعات بعدی نشان دادند که این روش به اصلاحاتی مثل تکان دادن ویژه و سانتریفیوژ، نیاز دارد (Shober, 2007; et Pueyo al., 2008).

سمیت فلزات سنگین در محیط‌زیست به غلظت آن‌ها در خاک، محلول خاک و فرم شیمیایی آنها بستگی دارد (Li et al., 2009).

فرم‌های قابل استخراج از قبیل فرم محلول در آب و تبدالی معیاری خوب برای میزان در دسترس بودن فلزات برای موجودات، محسوب می‌شوند. این فرم‌ها در مطالعات سم‌شناسی اکولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، که شامل کمپلکس‌های محلول و یون‌های آزاد هستند. فرم‌های دیگر فلزات در خاک، فرم‌های کاهشی، اکسایشی و باقی‌مانده هستند اگر چه تکنیک‌های استخراج ترتیبی دارای دشواری‌هایی از نظر غیرانتخابی بودن استخراج‌کننده‌ها و توزیع مجدد عناصر کمیاب در میان فازها در طول استخراج هستند با این حال هنوز توسط بسیاری از پژوهش‌گران برای ارزیابی دسترسی زیستی عناصر کمیاب در خاک‌ها به کار برده می‌شوند (et al., Wang 2003).

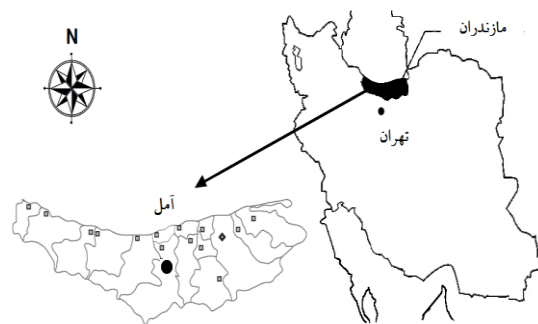
فرم‌های قابل حل در آب-تبدالی-کربنات، کاهشی و اکسایشی فاز ناپایدار را تشکیل می‌دهند. این فاز ناپایدار بیشتر از فعالیت‌های انسانی منشأ می‌گیرند، در حالی که فرم‌های پایدار در طبیعت وجود دارند و از تجزیه شبکه‌های سیلیکاتی سنگ‌ها منشأ می‌گیرند. فرم‌های ناپایدار ب تحت تأثیر ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی رسوبات و خاک‌ها قرار می‌گیرند. با استفاده از تکنیک استخراج ترتیبی می‌توان منشأ انسانی و طبیعی فلزات

استفاده شد که به صورت زیر انجام شد (Cappuyns et al., 2007):

۱- فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات^۳: ۴۰ میلی لیتر اسید استیک (۰/۱۱ mol/l) به یک گرم خاک در یک لوله سانتریفیوژ ۱۰۰ میلی لیتری اضافه شده و طی ۱۶ ساعت در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد با دور ۳۰ rpm تکان داده شد. سپس ماده استخراج شده از باقی مانده خاک توسط سانتریفیوژ در دور ۳۰۰۰ rpm حدود ۲۰ دقیقه جدا شده و محلول بالایی به یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شده و در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا موقع آنالیز نگهداری شد. باقی مانده با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شده و حدود ۱۵ دقیقه تکان داده شد و حدود ۲۰ دقیقه در ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد و محلول بالایی دور ریخته شد.

۲- فرم کاهشی (پیوند شده با اکسید آهن- منگنز)^۴: ۴۰ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (۰/۵ mol/l) به باقی مانده مرحله یک در یک لوله سانتریفیوژ اضافه شده، سپس ۱۶ ساعت در دمای ۲۲ درجه سانتی گراد تکان داده شد. ماده استخراج شده از باقی مانده خاک به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و مثل مرحله قبل، ماده استخراج شده در یک ظرف پلی اتیلنی ریخته شد. باقی مانده با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شسته شده و حدود ۱۵ دقیقه، تکان داده شد و ۲۰ دقیقه در دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد، سپس محلول بالایی دور ریخته شد.

۳- فرم اکسایشی (پیوند شده با مواد آلی و سولفید)^۵: ۱۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (۸/۸ mol/l) به باقی مانده 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 سانتی گراد روی حمام آبی انجام شد. همراه با تکان دادن، ابتدا نیم ساعت در حمام آبی قرار داده شد و سپس حجم آن به کمتر از ۳ میلی لیتر رسانده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر دیگر پراکسید هیدروژن ۸/۸ مولار



شکل ۱. موقعیت کلی منطقه مورد مطالعه

نمونه‌های خاک پس از خشک شدن در دمای اتاق با هاون کوبیده شد و از الک ۲ میلی متری عبور داده شدند و در کیسه‌های نایلونی نگهداری شدند. pH خاک با روش پتانسیومتری^۶ از طریق دستگاه pH متر الکترونیکی و به کارگیری مخلوط ۱:۵ خاک و آب مقطر اندازه‌گیری شد و برای تعیین هدایت الکتریکی، مخلوط ۱:۵ خاک و آب مقطر با استفاده از دستگاه هدایت‌سنج الکترونیکی قرائت شد (زرین‌کفش، ۱۳۷۲). ماده آلی خاک به روش الکی- بلاک^۷ محاسبه گردید (زرین‌کفش، ۱۳۷۲). بافت خاک با روش دانسیمتری بایکاس^۸ که بر مبنای تئوری وزن مخصوص مخلوط خاک و آب طی رسوب‌گذاری بنا شده است، تعیین گردید (زرین‌کفش، ۱۳۷۲). برای هضم نمونه‌های خاک جهت تعیین غلظت فلزات سنگین کل، یک گرم از خاک الک شده را وزن کرده و به داخل ظرف تفلون ریخته و مخلوطی از سه اسید نیتریک، فلوریدریک و کلریدریک به مقدار ۲، ۲ و ۴ میلی لیتر به آن اضافه نموده و روی هیتر حرارت داده تا رو به خشک شدن برود، سپس ۲۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۲/۵ نرمال را به آن اضافه نموده و مقداری حرارت داده تا انحلال مجدد صورت گیرد. بعد از خنک شدن، نمونه هضم شده را با آب دیونیزه به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده و از کاغذ صافی واتمن^۹ شماره ۴۲ عبور داده شد (Cappuyns et al., 2007).

برای تعیین فرم‌های شیمیایی فلز از روش BCR اصلاحی

تعیین فرم‌های شیمیایی فلز نیکل در خاک مزارع برنج اطراف شهرک صنعتی آمل

جهت بررسی صحت اندازه‌گیری مقدار فلز کل در نمونه‌ها، از خاک استاندارد SRM شماره b ۱۶۳۳ استفاده شد. برای این کار، حدود یک گرم از خاک استاندارد به روش مشابه هضم نمونه‌ها (Cappuyns et al., 2007) هضم شد. درصد بازیابی برای فلز ۹۵ درصد است که نشان از صحت خوب روش تجزیه‌ای به‌کار رفته در این پژوهش دارد (جدول ۱).

جدول ۱. درصد بازیابی محاسبه شده برای عناصر نیکل با استفاده

از خاک SRM (1633b)

۱۲۰/۶±۱/۸	غلظت مشخص شده در خاک SRM (1633b) g/g μ
۱۱۵/۰±۲/۱	غلظت اندازه‌گیری شده g/g μ
۹۵	بازیابی

بازیابی تکنیک استخراج ترتیبی BCR اصلاحی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (Nemati et al., 2009a):
رابطه (۲):

$$\text{غلظت فرم چهارم} + \text{غلظت فرم سوم} + \text{غلظت فرم دوم} + \text{غلظت فرم اول} = \text{غلظت کل فلز} \times \text{بازیابی}$$

بازیابی روش استخراج ترتیبی BCR اصلاحی برای نیکل ۱۰۱ درصد محاسبه شد. فاکتور آلودگی فلزات سنگین (Cf) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد (Nemati et al., 2009a):

رابطه (۳):

$$\text{غلظت فرم سوم} + \text{غلظت فرم دوم} + \text{غلظت فرم اول} = \text{فاکتور آلودگی} \times \text{غلظت فرم چهارم}$$

برای آنالیز آماری داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۵ استفاده شد. ابتدا با توجه به تعداد نمونه موجود از هر فلز که بالغ بر ۲۷ عدد بود از آزمون شاپیروویلیک^{۱۲} برای نرمال بودن داده‌ها استفاده شد. سپس از تجزیه واریانس یک طرفه بین فرم‌های مختلف فلز در خاک و برای گروه‌بندی میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده گردید. از

اضافه شده و لوله دوباره پوشانده شد و در دمای ۸۵ درجه قرار داده شد و حدود ۱ ساعت هضم شد تا حجم آن به کمتر از یک میلی‌لیتر رسانده شود. ۵۰ میلی‌لیتر 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. محلول رویی جدا شد و درون ظرف پلی‌اتیلنی نگهداری شد و باقی‌مانده جامد، به‌وسیله سانتریفیوژ جدا شده و مثل مرحله قبل شستشو داده شد.

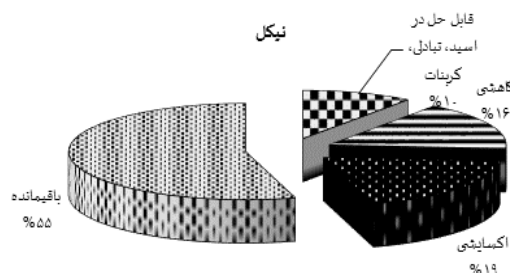
۴- فرم باقی‌مانده^{۱۰}: هضم در این مرحله دقیقاً مشابه با روش هضم فلز کل است. بنابراین باقی‌مانده خاک مرحله قبل مطابق روش هضم فلز کل هضم شد.

غلظت فلز موجود در نمونه‌های هضم شده توسط اسپکترومتر جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نیکل در نمونه‌های خاک با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است در هنگام هضم به همراه هر گروه از نمونه‌ها یک نمونه شاهد تهیه و همراه با دیگر نمونه‌ها آنالیز شد. برای آنالیز نمونه‌ها، پس از تنظیم اسپکترومتر جذب اتمی، جذب محلول‌های استاندارد توسط دستگاه قرائت شد. محلول‌های استاندارد از محلول ۱۰۰۰ ppm (Merck) هر فلز تهیه شدند. حداکثر تعداد محلول استاندارد پنج محلول بوده که حاوی غلظت‌های مشخص از فلز مورد نظر بودند. بعد از رسم منحنی کالیبراسیون، نمونه‌های هضم شده به دستگاه داده شدند. هر یک از نمونه‌ها سه بار توسط دستگاه مکیده شده و میانگین جذب فلز در طی سه بار اندازه‌گیری توسط دستگاه قرائت گردید و در نهایت غلظت محلول از روی منحنی کالیبراسیون محاسبه شد. درصد بازیابی^{۱۱} با استفاده از رابطه ۱ به‌دست آمد:

رابطه (۱):

$$\text{غلظت فلز مورد اندازه‌گیری در نمونه آنالیز شده} = \frac{\text{غلظت فلز مورد نظر در خاک استاندارد SRM}}{\text{درصد بازیابی}}$$

درصد لای ۳/۳۵ است. شکل ۲، توزیع فرم‌های مختلف فلز نیکل در خاک را نشان می‌دهد.



شکل ۲. توزیع فلز نیکل در فرم‌های مختلف خاک

مقایسه غلظت نیکل موجود در خاک منطقه با میانگین نیکل موجود در منطقه شاهد (۱۹/۶۱ $\mu\text{g/g}$) با استفاده از آزمون t-test تفاوت معنی‌داری نشان داد (جدول ۳).

آنجایی که الگوی توزیع داده‌های فلز از توزیع نرمال پیروی می‌کند، لذا برای بررسی همبستگی بین غلظت فلز در فرم‌های مختلف خاک از آزمون همبستگی پیرسون^{۱۳} استفاده شد.

۳- نتایج

ویژگی‌های خاک اعم از pH، هدایت الکتریکی (EC)، ماده آلی، کربن آلی، درصد شن، رس و لای و در نهایت بافت خاک در جدول ۲ نشان داده شده است. میانگین pH خاک منطقه مورد مطالعه ۷/۸۱، میانگین درصد کربن خاک ۱/۱۱، میانگین درصد مواد آلی ۱/۷۲، هدایت الکتریکی ۰/۳۹۵ دسی‌زیمنس بر متر، میانگین درصد رس ۳۱/۴۸، میانگین درصد شن ۳۳/۴۸ و میانگین

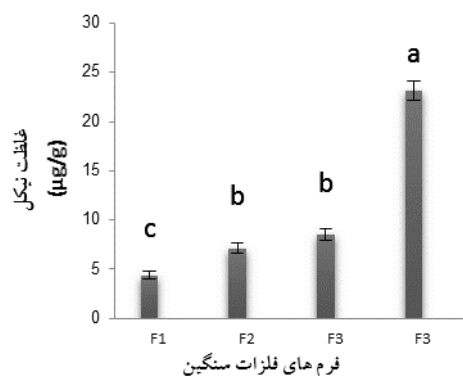
جدول ۲. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

کد ایستگاه	pH	هدایت الکتریکی (Ec ds/m)	درصد کربن	درصد ماده آلی	درصد شن	درصد رس	درصد لای	بافت خاک
۱	۷/۸	۰/۳۳۲	۱/۰۳	۱/۷۶	۳۴	۳۰	۳۶	رسی لومی
۲	۷/۹۸	۰/۴۲۱	۱/۱۵	۱/۹۷	۲۷	۳۶	۳۷	لومی
۳	۷/۷۷	۰/۳۷۱	۰/۹۶	۱/۶۴	۳۳	۳۵	۳۲	رسی لومی
۴	۷/۸۴	۰/۴۲۸	۱/۱۲	۱/۹۲	۳۵	۳۸	۲۷	رسی لومی
۵	۷/۸۵	۰/۳۷۶	۰/۸۷	۱/۴۹	۳۴	۳۳	۳۵	رسی لومی
۶	۷/۷۸	۰/۵۲۳	۱/۱۷	۲/۰۱	۲۴	۳۲	۴۴	رسی لومی
۷	۷/۵۹	۰/۴۹۲	۱/۳۶	۱/۷۱	۲۸	۳۹	۳۳	رسی لومی
۸	۷/۷۲	۰/۲۸۰	۱/۰۳	۱/۷۶	۴۶	۲۷	۲۷	شنی رسی لومی
۹	۷/۹۸	۰/۳۳۵	۱/۳۱	۱/۵۸	۴۰	۲۹	۳۱	رسی لومی
میانگین ±	۷/۸۱ ±	۰/۳۹۵ ±	۱/۱۱ ±	۱/۷۲ ±	۳۳/۴۸ ±	۳۱/۸۴ ±	۳۵/۳۳ ±	رسی لومی
اشتباه معیار	۰/۰۴۳	۰/۰۰۳	۰/۰۵	۰/۰۶۲	۱/۸	۱/۴۶	۲/۴	
شاهد ±	۷/۷۱ ±	۰/۳۱۱ ±	۱/۲۱ ±	۱/۶۲ ±	۳۲ ±	۳۶ ±	۳۲ ±	رسی لومی
اشتباه معیار	۰/۰۵۵	۰/۰۰۲۶	۰/۰۶۵	۰/۰۳۴	۱/۶۷	۱/۶۵	۱/۸۵	

تعیین فرم‌های شیمیایی فلز نیکل در خاک مزارع برنج اطراف شهرک صنعتی آمل

۴- بحث و نتیجه گیری

داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که خاک منطقه تقریباً قلیایی بوده که دلیل این امر می‌تواند استفاده از کودهای حاصلخیزکننده در این خاک‌ها باشد که باعث افزایش pH می‌شوند.



شکل ۳. نتایج آنالیز واریانس یک طرفه غلظت فرم‌های مختلف

نیکل در خاک (µg/g)

جدول ۳. نتایج حاصل از آزمون One sample t-test میزان نیکل در خاک منطقه و مقایسه آن با منطقه شاهد (۱۹/۶۱ µg/g)

تعداد	میانگین	انحراف معیار	اشتباه معیار	سطح معنی داری p-value < ۰/۰۵
۲۷	۴۲/۵۹	۶/۰۱	۱/۱۵	۰

نتایج آنالیز واریانس یک طرفه فرم‌های مختلف نیکل در خاک نشان داد تفاوت معنی‌داری بین فرم باقی‌مانده با فرم اکسایشی و فرم کاهش‌ی و فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات فلز نیکل وجود دارد. ولی بین فرم اکسایشی و فرم کاهش‌ی تفاوت معنی‌داری وجود ندارد که می‌توان نتیجه گرفت که فرم باقیمانده < فرم اکسایشی و فرم کاهش‌ی < فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات است (شکل ۳).

جدول ۴ توزیع فلز نیکل در فرم‌های مختلف و درصد بازیابی و فاکتور آلودگی را نشان می‌دهد.

جدول ۴. توزیع فلز نیکل (µg/g) در فرم‌های مختلف و محاسبه درصد بازیابی و فاکتور آلودگی

فاکتور آلودگی Cr	درصد بازیابی Recovery %	غلظت کل Total	جمع فرم‌ها F1+F2+F3+F4	فرم چهارم F4	فرم سوم F3	فرم دوم F2	فرم اول F1	کد ایستگاه
۰/۹۴	۱۰۵/۰۰	۴۳/۳۳	۴۵/۸۷	۲۳/۵۵	۱۱/۷۳	۹/۲۸	۱/۳۱	۱
۰/۷۵	۹۸/۰۰	۴۱/۵۸	۴۱/۰۲	۲۳/۴۳	۷/۶۸	۶/۰۸	۳/۸۳	۲
۱/۱۷	۹۲/۰۰	۳۸/۳۵	۳۵/۰۶	۱۶/۱۱	۹/۳۰	۳/۰۰	۶/۶۵	۳
۰/۷۴	۹۶/۰۰	۴۸/۲۵	۴۶/۳۴	۲۶/۶۱	۱۰/۴۰	۶/۲۸	۳/۰۵	۴
۰/۹۹	۱۰۶/۰۰	۴۳/۹۰	۴۶/۸۲	۲۳/۵۱	۹/۷۶	۸/۶۰	۴/۹۵	۵
۰/۵۳	۱۰۳/۰۰	۴۶/۱۳	۴۷/۵۹	۳۱/۰۸	۵/۷۰	۵/۵۰	۵/۳۱	۶
۱/۲۱	۱۰۴/۰۰	۴۳/۳۳	۴۵/۴۰	۲۰/۵۱	۹/۳۸	۹/۸۶	۵/۶۵	۷
۰/۹۳	۱۰۰/۰۰	۴۲/۹۰	۴۳/۲۰	۲۲/۳۱	۷/۲۶	۹/۱۵	۴/۴۸	۸
۰/۷۸	۱۰۶/۰۰	۳۵/۴۸	۳۷/۸۵	۲۱/۱۵	۵/۹۲	۶/۴۰	۴/۳۸	۹
۰/۴۷±	۱۰۱/۰۰±	۴۲/۵۹±	۴۳/۱۷±	۲۳/۱۴±	۸/۵۰±	۷/۱۳±	۴/۴۰±	میانگین ±
۰/۰۲۲	۱/۹۰	۱/۱۵	۱/۰۹	۱/۰۲	۰/۵۵	۰/۵۷	۰/۳۸	اشتباه معیار
۰/۳۶±	۹۶/۰۰±	۱۹/۶۱±	۱۹/۶۴±	۱۴/۳۶±	۲/۱۸±	۱/۸۵±	۱/۲۵±	میانگین شاهد ±
۰/۰۱	۱/۲۰	۲/۷۰	۱/۴۶	۲/۰۱	۰/۷۸	۰/۵۱	۰/۳۳	اشتباه معیار

محسوب می‌شود (Bhattacharyya et al., 2008). فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات، نشان دهنده افزایش فلزات سنگین تحت شرایط اسیدی است و می‌تواند اثرات شدیدی بر محیط‌زیست داشته باشد (et al., Nemati 2009a). این فرم حاوی فلزاتی است که به تنهایی یا به همراه کربنات رسوب پیدا کرده اند و پیوند ضعیفی را تشکیل می‌دهند و مسؤول تغییرات شرایط محیط‌زیستی هستند. این فرم به تغییرات pH مستعد است و توسط اسیدهای ضعیف مورد هدف قرار می‌گیرد. در پژوهش حاضر برای بدست آوردن این فرم فلزات از اسید استیک ۰/۱۱ مولار استفاده شد. این واکنش‌گر قادر به حل کربنات‌ها بدون تأثیر بر مواد آلی، اکسیدهای آهن- منگنز و آلومینوسیلیکات‌ها است. این فرم، تحرک بالای فلزات و در نتیجه دسترسی زیستی بالای آنها را برای گیاهان نشان می‌دهد (Jamali et al., 2007). در این پژوهش، غلظت فرم اول نیکل ۴/۴ میکروگرم بر گرم است (جدول ۴) که ۱۰٪ از کل (شکل ۲) به دست آمد. فرم کاهشی (پیوند شده با اکسید آهن- منگنز)، فلزات پیوند شده با اکسیدهای آهن- منگنز که تحت شرایط کاهشی به محیط آزاد می‌شوند را در بر می‌گیرد. این اکسیدها نسبت بالایی از خاک را تشکیل می‌دهند (Nemati et al., 2009a). برای استخراج این فرم از واکنش‌گر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید با غلظت ۰/۵ مولار و با pH ۱/۵ استفاده شد. در این پژوهش غلظت فرم کاهشی نیکل ۷/۱۳ میکروگرم بر گرم (جدول ۴) است، که ۱۰ درصد از کل (شکل ۲) را تشکیل می‌دهد. فرم اکسایشی (پیوند شده با مواد آلی- سولفیدها)، نشان دهنده فلزاتی است که با مواد آلی و سولفورهای با وزن مولکولی بالا مرتبط هستند، که در طول دوره‌های زمانی طولانی مقدار خیلی کمی از فلزات را به محیط وارد می‌کنند. فلزات موجود در این فرم تحرک و دسترسی زیستی پایینی دارند (Vicente- et al., 2009)

میزان مواد آلی و کربن آلی و شوری خاک پایین بوده و بافت خاک، رسی لومی است. در این مطالعه میانگین غلظت نیکل در خاک ۴۲/۵۹ میکروگرم بر گرم اندازه گیری شد، که در مقایسه با منطقه شاهد (۱۹/۶۱ μg/g) تفاوت معنی‌داری را نشان داد (جدول ۳) که از میانگین غلظت پایه نیکل در خاک‌های جهان ۳۴ میکروگرم بر گرم بالاتر (Alloway, 1996) و از بیشینه قابل قبول نیکل در خاک‌های با pH بالاتر از ۶، ۶۰ میکروگرم بر گرم (Pendias و Kabata-Pendias, 2001) و میانگین غلظت پایه نیکل در خاک کشور آمریکا ۱۰-۲۰۰ میکروگرم بر گرم (Rabenhorst et al., 1982) پایین‌تر است. پساب صنعتی از قبیل تولید سرامیک، نسوز، استیل، آلیاژ و آب‌کاری حاوی نیکل است. همچنین احتراق سوخت‌های فسیلی و پساب معادن باعث افزایش این فلز در خاک می‌شود (Srinivasa Gowd, 2007) Govil and). منابع فلزات سنگین موجود در خاک، شامل منابع انسانی و منابع طبیعی می‌باشند. در این پژوهش با توجه به مقایسه میانگین‌های فلزات سنگین در خاک با منطقه شاهد تا حدی تفاوت مشخص شد و با توجه به یکسان بودن شرایط دو منطقه و استفاده از آبیاری با فاضلاب شهرک صنعتی در این منطقه، این تفاوت را می‌توان به آلودگی فاضلاب موجود نسبت داد. احتمالاً صنایع فلزی موجود در شهرک مثل تولید قطعات خودرو باعث ایجاد آلودگی در این منطقه شده‌اند.

تکنیک استخراج ترتیبی، اطلاعات مفیدی را جهت ارزیابی خطرات فلزات سنگین در محیط‌زیست فراهم می‌کند. مقدار فلزات سنگین در سه فرم متحرک اول تحت شرایط محیط‌زیستی متفاوت با این روش تخمین زده می‌شود. به ترتیب پایین آمدن مراحل استخراج، تحرک و دسترسی زیستی فلزات سنگین کاهش می‌یابد. از این رو فرم قابل حل در اسید-تبادلی-کربنات به عنوان متحرک‌ترین و در دسترس‌ترین فرم برای گیاهان

اختلاف معنی‌داری بین میانگین غلظت فلز نیکل در فرم باقی‌مانده با فرم اکسایشی و فرم کاهشی و فرم قابل حل در آب، تبادلی و کربنات نشان داد. در نتیجه میانگین غلظت این فلز در فرم باقی‌مانده < فرم اکسایشی و فرم کاهشی < فرم قابل حل در آب، تبادلی و کربنات است (شکل ۳) که با نتایج Shober (۲۰۰۷) و Rajaie و همکاران (۲۰۰۸) سازگار است. در پژوهشی مشابه Ma و Rao (۱۹۹۷) نشان دادند که ۹۴-۵۷ درصد از نیکل کل را فرم باقی‌مانده تشکیل داده است. نتایج Chen و همکاران (۲۰۰۹) در خاک مزارع برنج آبیاری شده با فاضلاب نشان داد که غلظت نیکل در فرم باقی‌مانده < فرم اکسایشی < فرم کاهشی < فرم قابل حل در آب، تبادلی و کربنات است. نتایج استخراج ترتیبی نیکل در خاک‌های اطراف جاده در نیجریه توسط Umoren و Udousoro (۲۰۰۹) نشان داد که فرم باقیمانده < فرم کاهشی < فرم اکسایشی < فرم قابل حل در آب، تبادلی و کربنات است. تحرک فلزات سنگین بر اساس مجموع سه فرم ناپایدار اول تخمین زده می‌شود. هر چقدر که این درصد بالاتر باشد، تحرک نیز بالاتر است (et al., 2003). بر اساس داده‌های این پژوهش، تحرک Ni (۴۵٪) متوسط است. برای تعیین فاکتور آلودگی فلزات سنگین در خاک (C_f) مجموع غلظت فلزات سنگین در سه فرم اول تقسیم بر غلظت فلزات سنگین در فرم باقی‌مانده می‌شود (Jamali et al., 2007). مقدار پایین C_f نشان دهنده ماندگاری بیشتر فلز در خاک و آلودگی پایین آن برای محیط‌زیست است (et al., 2004). Margui. نتایج نشان دادند که ارزش C_f نیکل (۰/۴۷) پایین است (جدول ۴). از روی درصد غلظت فلزات سنگین در فرم ناپایدار که از مجموع سه فرم قابل حل در اسید، تبادلی، کربنات، فرم کاهشی (پیوند شده با اکسید آهن- منگنز) و فرم اکسایشی (باند با مواد آلی- سولفیدها) محاسبه می‌شود، سهم آلودگی‌های انسان منشأ

(Martorell). 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 انتخاب‌پذیری 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 آزادسازی فلزات سنگین پیوند شده با این ترکیب شود (Jamali et al., 2007; et 2009; Long, al. et al 2009b; Long, al. et al 2009b). در این پژوهش، میانگین غلظت نیکل اکسایشی، ۸/۵ میکروگرم بر گرم است (جدول ۴)، که ۱۹ درصد از کل (شکل ۲) را تشکیل می‌دهد. از مجموع سه فرم اول بالاترین درصد را این فرم تشکیل داده که این نشان دهنده این است که این فلزات وابستگی بالایی به مواد آلی که از نظر شیمیایی برای کمپلکس کردن عناصری مثل فلزات سنگین بسیار فعال هستند، دارند. فلزات سنگین ممکن است با شکل‌های مختلفی از مواد آلی مثل موجودات زنده و یا مواد ریز و پوشش روی سنگ‌ها مرتبط باشند. همچنین مقدار زیادی از فلزات با ذرات سولفیدی کمپلکس‌های پایداری را تشکیل می‌دهند (Yap et al., 2002). فرم باقی‌مانده، شامل فلزات باقی‌مانده و غیر قابل استخراج است که با شبکه کانی‌ها و اکسیدهای کریستالی شده، پیوند شده اند (Nemati et al., 2009b; et al., 2009). Long). منبع فلزات سنگین موجود در این فرم نمی‌تواند متأثر از فعالیت‌های انسانی باشد (Singh et al., 1999; Hongju and Arakel 1992). برای استخراج این فرم فلزات از همان روش هضم کل فلزات سنگین برای خاک استفاده شد. میانگین غلظت نیکل باقی‌مانده، ۲۳/۱۴ میکروگرم بر گرم به دست آمد (جدول ۴) که ۵۵ درصد از کل (شکل ۲) را تشکیل می‌دهد. نتایج آزمون دانکن

plant of Bagnoli (southern Italy), *The Scie of the Total Environ*, 295 :17–34.

- Alloway, B.J. (1995) "Heavy Metals in Soils", 2nd edn, 368 pp., Blackie and Son Ltd., London, UK.

- Amiard, J.C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., Crouzet, C. (2007) "Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates", *Estuar, Coast and Shelf Scie*, 72:511-521.

- Álvarez, E.A., Monchón, M.C., Sánchez, J.C.J., Rodríguez, M.T. (2002) "Heavy metal extractable forms in sludge from waste water treatment plants", *Chemosphere*, 47: 765-775.

- 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*, 132: 450-463.

- Arakel, A Hongjun, T., (1992) "Heavy metal geochemistry and dispersion pattern in flood plain area, Brisbane, Australia", *Environ Geol and Water Scie*, 20: 219–231.

- Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Baig, J.A. (2008) "Speciation of heavy metals in sediment by conventional. Ultrasound and microwave assisted single extraction methods: a comparison with modified sequential extraction procedure", *J of Hazard Mater*, 154: 998–1006.

- Banat, K.M., Howari, F.M., Tomah, M.M. (2007) "Chemical Fractionation and Heavy Metal Distribution in Agricultural Soils", *North of Jordan Valley, Soil & Sedi Contam*, 16:89–107.

- Bhattacharyya, P., Tripathy, S., Chakrabarti, K., Chakraborty, A., Banik, P. (2008) "Fractionation and bioavailability of metals and their impacts on microbial properties in sewage irrigated soil", *Chemosphere*, 72: 543–550.

- Ben Achiba, W., Lakhdar, A., Gabteni, N., Du Laing G., Verloo, M., Boeckx, P., Van Cleemput, O., Jedidi, N., Gallali, T., (2010) "Accumulation and fractionation of trace metals in a Tunisian calcareous soil amended with farmyard manure and Municipal solid waste compost", *J of Hazard*

مشخص شده، همچنین درصد غلظت فلزات سنگین در فرم پایدار یعنی فرم باقی مانده نشان دهنده آلودگی های با منشأ طبیعی است که از سنگ های مادری و سیلیکات های موجود در خاک منشأ می گیرند (Yap et al., 2002). در این پژوهش مجموع فرم پایدار ۵۵ درصد بود که که نشان می دهد که این فلز پیوند محکمی با کانی ها و شبکه سیلیکات های خاک دارد.

۵- سپاس گذاری

انجام پژوهش حاضر با استفاده از پشتیبانی مالی و علمی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انجام گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود واجب می دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را به عمل آورند.

۶- پی نوشت ها

1. Sequential extraction procedure (Tishri)
2. Commission of the European Communities Bureau of Reference (BCR)
3. Acid soluble, Exchangeable, Carbonate
4. Reducible
5. Oxidisable
6. Potentiometric method
7. Alky- block
8. Dansymtry Baykas
9. Watter filter paper
10. Residual
11. Recovery
12. Shapirovaik test
13. Pearson correlation test

۷- منابع

- زرین کفش، م.، (۱۳۷۲) "خاکشناسی کاربردی ارزیابی و مورفولوژی و تجزیه کمی خاک- آب- گیاه"، انتشارات دانشگاه تهران، ۳۴۲ ص.

-Adamo, P., Arienzo, M., Bianco, M.R., Terribile, F., Violante, P., (2002) "Heavy metal contamination of the soils used for stocking raw", *Materials in the former ILVA iron–steel industrial*

- Long, Y.Y., Hu, L.F., Fang, C.R., Wu, Y.Y., Shen, D.S. (2009) "An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the Potential mobility of copper and zinc in MSW", *Microchem J.* 1-5.
- Ma, L.Q., Rao, GN. (1997) "Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils", *J of Environ Qual*, 26: 259–264.
- Margui, E., Salvadó, V., Queralt, I., Hidalgo, M. (2004) "Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes", *Anal Chim Acta.* 524: 151–159.
- 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*, 262: 71–84.
- Nemati, 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", *Microchem J*, 92:165–169.
- Nemati, K., AbuBakar, N.K., Abas, M.R. (2009) "Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge-Comparison of two sequential extraction procedures", *Microchem J*, 91: 227–231.
- 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 sand their by a barley crop", *Geoderma*, 137: 432–443.
- Pénilla, S., Bordas, F., Bollinger, J.C. (2005) "Sequential heavy metals extraction from polluted solids: Influence of sulfate overconcentration", *J of Colloid and Interface Scie*, 292: 20–28.
- Pinel, F., LEclerc-Cessac, E., Staunton, S. (2003) "Relative contributions of soil chemistry, plant physiology and rhizosphere induced changes inspeciation on Ni accumulation in plant shoots", *Plant and Soil*, 255: 619–629.
- Prokop, Z., Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komarek, J., Dusek, L., Holoubek, I., (2003) "Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples", *Environ Res.* 91:119–126.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal. M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., (2008) "Use of the Mater, 176: 99–108.
- 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", *J of Geochem Explor*, 93: 78–90.
- Chang, C.Y., Chiang, H.L., Su, Z.J., Wang, C.F. (2005) "A sequential sxttraction method measures the toxic metal contentin fly ash from a municipal solid waste incinerator", *J of the Chine Chemi Soci*, 52: 921-926.
- Doelsch, E., VandeKerchove, V., Saint Macary, H. (2006) "Heavy metal contentin soils of Re'union (Indian Ocean)", *Geoderma*, 134:119–134.
- Fedotov, P.S., Fitz, W.J., Wennrich, R., Morgenstern, P., Wenzel, W.W. (2005) "Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction", *Anal Chim Acta*, 538: 93-98.
- Ge, Y., Murray, P., Hendershot, W.H. (2000) "Trace metal speciation and bioavailability in urban soils", *J of Environ Pollut*, 107:137-144.
- Guo, X.Y., Zuo, Y.B., Wang, B.R., Li, J.M., Ma, Y.B. (2010) "Toxicity and accumulation of copper and nickel in maize plants cropped on calcareous and acidic field soils", *Plant & Soil*, 333:365–373.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Ma, C., Du, C., Chen, X. (2009) "Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta", *J of Environ Pollut*, 157: 2542–2549.
- 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 BCR sequential extraction method", *J of Environ Scie and Health Part A.* 42: 649–659.
- Kabata-Pendias, A, Pendias, H. (2001) "Trace elements in soils and plants", CRC, Boca Raton.
- Kasassi, A., Rakimbei, P., Karagiannidis, A., Zabaniotou, A., Tsiouvaras, K., Nastis, A., Tzafeiropoulou, K. (2008) "Soil contamination by heavy metals: Measurements from A closed unlined landfill", *Bioresource Technol*, 99: 8578–8584.

procedure: chemometrical interpretation of the data”, *Environ Anal Chemi.* 83: 935–952.

- Tokalioglu, S., Kartal. S. (2005) “Comparison of metal fractionation results obtained from single and BCR sequential extractions”, *Bull Environ Contam and Toxicol*, 75:180–188.

- Umoren I.U., Udousoro I.I. (2009) “Fractionation of Cd, Cr, Pb and Ni in roadside soils of Uyo, Niger Delta Region: Nigeria using the optimized BCR sequential Extraction technique”, *Environmentalist*, 29: 280–286.

- 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*, 53: 523–530.

- Wong S.C., Li X.D., Zhang G., Qi S.H., Min Y.S. (2002) “Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta”, *South China, J of Environ Pollut*, 119: 33–44.

- Yan-Feng Z., Xue-Zheng S., Biao H., Dong-Sheng Y., Hong-Jie W., Wei-Xia S., Oboern I., Blomback K. (2007) “Spatial Distribution of Heavy Metals in Agricultural Soils of an Industry-Based Peri-Urban Area in Wuxi”, *China, Pedosphere*. 17: 44-51.

- Yu H., Wang J., Fang W., Yuan J., Yang Z. (2006) “Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution safe cultivars of rice”, *The Scie of the Total Environ*, 370:302–309.

- 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*, 70: 973–978.

- Zeng F., Mao Y., Cheng W., Wu F., Zhang G. (2008) “Genotypic and environmental variation in chromium”, Cadmium and lead concentrations in rice, *J of Environ Pollut*, 153: 309-314.

- Zhao B., Maeda M., Zhang J., Zhu A., Ozaki Y. (2006) “Accumulation and chemical fractionation of heavy metals in Andisols after a different”, 6-year fertilization management, *Environ Scie & Pollut Res*, 13: 90 – 97.

modified BCR three-step sequential extraction procedure For the study of trace element dynamics in contaminated soils”, *J of Environ Pollut*, 152:330-341.

- Rabenhorst, M.C, Foss, J.E, Fanning, D.S. (1982) “Genesis of Maryland soils formed from serpentinite”, *Soil Sci Soci of America J*, 46: 607–616.

- Rajaie, M., Karimian, N., Yasrebi, J. (2008) “Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. *Geoderma*”, 144: 344–351.

- Sarfaraz, M., Mehdi, S.M., Hassan, G., Abbas, S.T. (2007) “Metal Contamination in Nullah Dek Water and Accumulation in Rice”, *Pedosphere*. 17: 130-136.

- Seregin, I.V, Kozhevnikova, A.D. (2006) “Physiological role of Nickel and its toxic effects on higher plants”, *J of Plant Physiol*, 53:257–277.

- 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, Environ Geol*. 39: 90–98.

- Sharma, R.K., Agrawal. M., Marshall, F. (2007) “Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi”, *India. Ecotoxicol and Environ Safe*, 66: 258–266.

- Shober, A.L. (2007) “Chemical fractionation of trace elements in biosolid-amended soils and correlation with trace elements in crop tissue”, *Communic in Soil Scie and Plant Anal*, 38:1029–1046.

- Srinivasa, Gowd S., Govil, P.K. (2007) “Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu”, *India, Environ Monit Assess*. 136:197–207.

- Su, D.C., Wong, J.W.C. (2003) “Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash stabilized sewage sludge”, *Environ Inter*, 29: 895-900.

- Tokalioglu, S., Kartal. S. (2003) “Relationship Between vegetable metal and soil-extractable metal contents by the BCR sequential extraction