



Investigation of the status of heavy metals in soils of Iran: A comprehensive and critical review of reported studies

Karim Shahbazi¹, Arzhang Fathi-Gerdelidani², Mostafa Marzi³

1. Corresponding Author, Soil and Water Research Institute, AREEO, Karaj, Iran, Email: shahbazikarim@yahoo.com

2. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email:

arzhangfathi@ut.ac.ir

3. Soil and Water Research Institute, AREEO, Karaj, Iran, Email: mostafamarzi69@gmail.com

Article Info

Article type: Review Article

Article history:

Received: Apr. 14, 2022

Received: June. 1, 2022

Accepted: June. 6, 2022

Published online: July. 23, 2022

ABSTRACT

In the world, attention to the content of heavy metals in the soil has increased due to their potential risks to the environment and human health. In recent decades, many studies have been reported on soil contamination by heavy metals in Iran, but most studies do not show heavy metal status in soils on a national scale. On the other hand, despite the importance of background concentration of heavy metals for the assessment of pollution and environmental risks of these metals, no study has yet been published for soils of Iran at the national scale. In this study, an attempt was made to provide a comprehensive understanding of the status of heavy metals in soils of Iran on a national scale based on quantitative and qualitative analysis of the results of studies reported. To conduct this research, a total of 247 studies (both articles and final reports of research projects on field monitoring of heavy metals in soils of Iran that were published until November 2021) were collected. The required information (analysis results of about 21,400 soil samples) were extracted from the studies and first evaluated in terms of quality assurance and quality control criteria. Then, studies were classified into agricultural, urban and industrial based on the type of land use, and after screening and selecting studies that had the minimums required in terms of quality control, various statistics such as weighted average, median, background concentration and pollution index for heavy metals As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, Cu and Zn were calculated and analyzed.

In terms of quality control criteria of analysis in 30% of the studies reported in Iran, the preparation method of soil samples for digestion of heavy metals was incorrect and in 35% of the studies, the preparation method was unknown. The order of mixtures of acids used for soil digestion to extract heavy metals was aqua regia > HNO₃ > HCl-HNO₃ > HCl-HClO₄-HF-HNO₃ > HClO₄-HF-HNO₃ > other acid mixtures. About 24% of the studies used aqua regia (a mixture of hydrochloric acid and nitric acid in a ratio of 3 to 1) for soil digestion. 18% of the studies measured the total concentration and approximately 66% of the studies measured the pseudo-total concentration of heavy metals. In 16% of the studies, the method of digestion was also unknown, and consequently it is not possible to conclude whether the total concentration of heavy metals was measured or pseudo-total. The order of use of spectrometry techniques to detect the concentration of elements was FAAS > ICP-OES > ICP-MS > GFAAS > other instruments. Approximately half of the studies used FAAS and more than a quarter of the studies used the ICP-OES instrument to measure heavy metals. 19 and 45% of the studies used FAAS to measure the concentrations of As and Cd in soils, respectively, so their results are not reliable. About 72% of the studies did not use any quality control samples and only 21.1% of the studies used CRM to check the accuracy of the analysis results. In 80.2% of the studies, the number of replicates of the analysis or the standard deviation for the results was not reported. In 82.6% of the studies, the detection limit or quantitation limit was not reported for the method or instrument used. In general, quality control of heavy metal analysis in studies on soils of Iran is not satisfactory and it is necessary for authors, reviewers and editors of scientific journals to pay attention to the recommendations provided here for quality control criteria of analysis and to consider the checklist that has been prepared in this study for the quality control criteria of analysis in the process of publishing studies on heavy metals in soils. The results of the studies showed that in all three agricultural, urban and industrial land uses, the highest number of soil samples and studies were reported to determine the concentration of Pb and Zn while the lowest number of them were reported to measure the concentration of Co and As. In agricultural soils of Iran, the weighted average of heavy metal concentrations were As 10.8 (range 0-1900), Cd 0.37 (range 0-365), Co 19.9 (range 2.4-519), Cr 88.6 (range 0.04-2040), Cu 28/1 (range 0-352.5), Ni 67/7 (range 0-2125), Pb 32/3 (range 0-9500) and Zn 84/5 (range 0.2-54500) mg/kg. In urban soils of Iran, the weighted average of heavy metal concentrations were As 10.8 (range 0.36-178.9), Cd 6.6 (range 0-107.4), Cr 90.8 (range 3.8-311), Cu 73.4 (range 2.1-1060), Ni 49.4 (range 0.96-218.1), Pb 85.9 (range 0.6-1930) and Zn 116.2 (range 2.3-6555) mg/kg. In industrial soils of Iran, the weighted average of heavy metal concentrations were As 126.3 (range 0.32-6525), Cd 3.1 (range 0-332.7), Co 16.7 (range 0-137), Cr 74.3 (range 1-2073), Cu 54.8 (range 0.01-6572), Ni 349.8 (range 0-24070), Pb 134 (range 0-13075) and Zn 174.7 (range 3-30167) mg/kg. Background concentrations of heavy

Keywords:

Agricultural,
Urban and industrial soils,
Background concentration,
Potentially toxic elements,
Quality control.



metals in soils of Iran based on the statistical method of Median \pm 2MAD achieved 21.9 for As, 0.44 for Cd, 26.1 for Co, 139.5 for Cr, 43.8 for Cu, 116.9 for Ni, 46.6 for Pb and 130.9 mg/kg for Zn. Evaluation of heavy metal contamination in soils of Iran showed that the pollution index (ratio of element concentration to standard concentration) for all heavy metals studied in agricultural and urban (except Pb) soils was less than one, showing that the soils of these two land uses are not contaminated with these heavy metals. The pollution index for As and Ni in industrial soils was greater than five and indicates the severe contamination of the soils with these two heavy metals in terms of environmental protection. In industrial soils, there is also a slight contamination of Cr in terms of environmental protection.

Cite this article: Shahbazi, K., Fathi-Gerdelidani, A., & Marzi, M. (2022) Investigation of the status of heavy metals in soils of Iran: A comprehensive and critical review of reported studies. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (5), 1163-1210.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.



DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.341586.669245>

بررسی وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های ایران: مروری جامع و انتقادی بر مطالعات گزارش شده

کریم شهبازی^{۱*}، ارژنگ فتحی گردلیدانی^۲، مصطفی مارزی^۳۱. نویسنده مسئول، موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران. ایمیل: shahbazikarim@yahoo.com۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. ایمیل: arzhangfathi@ut.ac.ir۳. موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران. ایمیل: mostafamarzi69@gmail.com

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله مروری

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱/۲۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۳/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۱۶

تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۵/۱

واژه‌های کلیدی:

خاک‌های شهری،
صنعتی و کشاورزی،
غلظت زمینه،
عناصر بالقوه سمی،
کنترل کیفی

در دنیا توجه به غلظت فلزات سنگین در خاک بدلیل خطرات بالقوه آن‌ها برای محیط زیست و سلامت انسان افزایش یافته است. در چند دهه اخیر، مطالعات زیادی بر روی آلودگی خاک‌ها توسط فلزات سنگین در ایران صورت گرفته است ولی اکثر مطالعات، وضعیت غلظت فلزات سنگین خاک را در مقیاس ملی نشان نمی‌دهد. از طرف دیگر باوجود اهمیت غلظت زمینه برای ارزیابی آلاینده‌گی و خطر زیست محیطی این فلزات، هنوز مطالعه‌ای در مورد آن برای خاک‌های ایران در سطح ملی منتشر نشده است. در این پژوهش تلاش شد تا بر اساس تجزیه و تحلیل کمی و کیفی نتایج مطالعات گزارش شده شناخت جامعی از وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های ایران در مقیاس ملی ارائه شود. برای انجام این پژوهش در مجموع ۲۴۷ مطالعه (مقاله و گزارش‌های نهایی طرح‌های تحقیقاتی) در زمینه پایش میدانی عناصر سنگین در خاک‌های ایران که تا آبان ۱۴۰۰ منتشر شده بودند جمع‌آوری گردید. اطلاعات مورد نیاز (نتایج تجزیه حدود ۲۱۴۰۰ نمونه خاک) از مطالعات استخراج و ابتدا از نظر شاخص‌های تضمین و کنترل کیفیت تجزیه ارزیابی شدند. سپس مطالعات بر اساس نوع کاربری به کشاورزی، شهری و صنعتی تفکیک و پس از غربال و انتخاب مطالعاتی که دارای حداقل‌های لازم از نظر کنترل کیفی بودند، آماره‌های مختلف از جمله میانگین وزنی، میان، غلظت زمینه و شاخص آلودگی عناصر سنگین (As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, Cu, Zn) محاسبه و تجزیه و تحلیل شدند. از نظر شاخص‌های کنترل کیفیت تجزیه در ۳۰ درصد از مطالعات انجام شده در ایران آماده‌سازی نمونه خاک برای هضم فلزات سنگین نادرست و در ۳۵ درصد از مطالعات نحوه آماده‌سازی نامعلوم بود. ترتیب ترکیب اسیدهای مورد استفاده برای هضم خاک جهت استخراج عناصر سنگین به صورت $\text{HCl} < \text{HCl-HNO}_3 < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4\text{-HF-HNO}_3 < \text{HClO}_4\text{-HF-HNO}_3$ سایر ترکیب‌ها بود. حدود ۲۴ درصد از مطالعات از آکوا رجیا (ترکیب اسید کلریدریک و اسید نیتریک با نسبت ۳ به ۱) برای هضم خاک استفاده کردند. ۱۸ درصد از مطالعات غلظت کل و تقریباً ۶۶ درصد از مطالعات غلظت شبه کل عناصر سنگین را اندازه‌گیری کرده‌اند. در ۱۶ درصد از مطالعات نیز روش هضم نامعلوم بود و به تبع آن نمی‌توان در مورد اینکه آیا غلظت کل عناصر سنگین اندازه‌گیری شده است یا شبه کل اظهار نظر کرد. ترتیب استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی برای تعیین غلظت عناصر به صورت $\text{FAAS} < \text{ICP-OES} < \text{ICP-MS} < \text{GFAAS}$ سایر دستگاه‌ها بود. تقریباً نیمی از مطالعات از دستگاه FAAS و بیش از یک‌چهارم مطالعات از دستگاه ICP-OES برای اندازه‌گیری عناصر سنگین استفاده کردند. برای اندازه‌گیری غلظت آرسنیک در خاک‌ها ۱۹ درصد از مطالعات و برای اندازه‌گیری کادمیم ۴۵ درصد از مطالعات از دستگاه FAAS استفاده کردند که نتایج آنها قابل اطمینان نیست. حدود ۷۲ درصد از مطالعات از هیچ نمونه کنترل کیفی استفاده نکردند و فقط در ۲۱/۱ درصد از مطالعات برای بررسی صحت نتایج تجزیه از CRM استفاده شده است. در ۸۰/۲ درصد از مطالعات اشاره‌ای به تعداد تکرار تجزیه یا انحراف استاندارد برای نتایج نشده بود. در ۸۲/۶ درصد از مطالعات حد تشخیص یا حد کمی‌سازی برای روش یا دستگاه مورد استفاده ارائه نشده بود. در مجموع کنترل کیفیت تجزیه مطالعات عناصر سنگین در خاک‌های ایران رضایت بخش نبوده و لازم است نویسندگان، داوران و سردبیران نشریات علمی به توصیه‌هایی که درباره معیارهای کنترل کیفیت تجزیه در این مقاله ارائه شده است توجه کنند و در فرایند انتشار داده‌های عناصر سنگین چک لیستی که در این پژوهش برای معیارهای کنترل کیفیت تجزیه تهیه شده است را در نظر گیرند.

بررسی نتایج مطالعات نشان داد در هر سه کاربری کشاورزی، شهر و صنعتی بیشترین تعداد نمونه خاک و تعداد مطالعه برای تعیین غلظت سرب و روی و کمترین تعداد برای اندازه‌گیری غلظت کبالت و آرسنیک تجزیه شد. در خاک‌های کشاورزی ایران میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۰/۸ (دامنه ND-۱۹۰۰)، کادمیم ۰/۳۷ (دامنه ND-۳۶۵)، کبالت ۱۹/۹ (دامنه ND-۵۱۹)، کروم ۸۸/۶ (دامنه ND-۲۰۴)، مس ۲۸/۱ (دامنه ND-۳۵۲/۵)، نیکل ۶۷/۷ (دامنه ND-۲۱۲۵)، سرب ۳۲/۳ (دامنه ND-۹۵۰۰) و روی ۸۴/۵ (دامنه ND-۵۴۵۰۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در خاک‌های شهری ایران میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۰/۸ (دامنه ND-۱۷۸/۹)، کادمیم ۶/۶ (دامنه ND-۱۰۷/۴)، کروم

۹۰/۸ (دامنه ۳/۸-۳۱۱)، مس ۷۳/۴ (دامنه ۲/۱-۱۰۶۰)، نیکل ۴۹/۴ (دامنه ۰/۹۶-۲۱۸/۱)، سرب ۸۵/۹ (دامنه ۰/۶-۱۹۳۰) و روی ۱۱۶/۲ (دامنه ۲/۳-۶۵۵۵) میلی گرم بر کیلوگرم بود. در خاک‌های صنعتی ایران میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۲۶/۳ (دامنه ۰/۳۲-۶۵۲۵)، کادمیم ۳/۱ (دامنه ۰-۳۳۲/۷)، کبالت ۱۶/۷ (دامنه ND-۱۳۷)، کروم ۷۴/۳ (دامنه ۱-۲۰۷۳)، مس ۵۴/۸ (دامنه ۰/۱-۶۵۷۲)، نیکل ۳۴۹/۸ (دامنه ND-۲۴۰۷)، سرب ۱۳۴ (دامنه ND-۱۳۰۷۵) و روی ۱۷۴/۷ (دامنه ۳-۳۰۱۶۷) میلی گرم بر کیلوگرم بود. غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران بر اساس روش آماری میانه به اضافه و منهای دو برابر میانه قدر مطلق انحراف (Median \pm 2MAD) برای آرسنیک ۲۱/۹، کادمیم ۰/۴۴، کبالت ۰/۲۶، کروم ۱۳۹/۵، مس ۴۳/۸، نیکل ۱۱۶/۹، سرب ۴۶/۶ و روی ۱۳۰/۹ میلی گرم بر کیلوگرم به دست آمد. ارزیابی وضعیت آلودگی عناصر سنگین در خاک‌های ایران نشان داد شاخص آلودگی (نسبت غلظت عنصر به غلظت استاندارد) برای همه عناصر سنگین مورد مطالعه در خاک‌های کشاورزی و شهری (به جز سرب) کمتر از یک بود و نشان‌دهنده عدم آلودگی خاک‌های این دو کاربری به عناصر سنگین است. شاخص آلودگی عناصر آرسنیک و نیکل در خاک‌های صنعتی بزرگتر از پنج بود و بیانگر آلودگی شدید این خاک‌ها به این دو عنصر سنگین از دید حفاظت محیط زیست است. در خاک‌های صنعتی آلودگی جزئی کروم از دید حفاظت محیط زیست وجود دارد.

استناد: شهبازی، کریم؛ فتحی گردیدانی، ارژنگ؛ و مارزی، مصطفی (۱۴۰۱). بررسی وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های ایران: مروری جامع و انتقادی بر مطالعات گزارش شده. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳ (۵)، ۱۱۶۳-۱۲۱۰.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.341586.669245>



© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

اصطلاح "فلزات سنگین"^۱ معمولاً در متون علمی به ویژه علوم زیست محیطی برای اشاره به فلزات و شبه‌فلزات مرتبط با آلودگی محیط زیست، سمیت و اثرات نامطلوب بر موجودات زنده استفاده می‌شود (Ali and Khan, 2018). امروزه اصطلاح فلزات سنگین معرف فلزات و شبه‌فلزات با چگالی بالا است و حداقل مقدار آستانه چگالی نویسنده به نویسنده از ۳/۵ تا ۷ گرم بر سانتیمتر مکعب متفاوت می‌باشد (Gustin *et al.*, 2021). برخی از نویسندگان پیشنهاد می‌کنند که فلزات سنگین باید به عنوان فلزات با عدد اتمی بزرگتر از ۲۰ و چگالی بالاتر از ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب تعریف شوند (Ali and Khan, 2018). این تعریف شامل ۵۱ عنصر فلزی خواهد بود و شبه‌فلزاتی مانند آرسنیک (As) و آنتیموان (Sb) و غیر فلزی مانند سلنیم (Se) را در بر نمی‌گیرد. از آنجا که چگالی یا عدد اتمی به ندرت یک ویژگی شیمیایی یا بیولوژیکی مهم است، این تعریف به طور گسترده پذیرفته نیست (Duffus, 2002). برخی محققان پیشنهاد دادند به جای فلزات سنگین اصطلاح "عناصر بالقوه سمی"^۲ در تحقیقات زیست محیطی استفاده شود زیرا سمیت این عناصر مانند سرب (Pb)، کادمیم (Cd) و کروم (Cr) به گونه‌گونه شدن^۳ و غلظت آن‌ها بستگی دارد (Pourret and Hursthouse, 2019; Pourret *et al.*, 2021). به طور کلی اصطلاح فلزات سنگین تعداد زیادی عنصر از جمله عناصر غذایی آهن (Fe)، مس (Cu)، روی (Zn)، منگنز (Mn)، نیکل (Ni)، مولیبدن (Mo) و کبالت (Co) و عناصر سمی سرب، آرسنیک، جیوه (Hg)، کادمیم، آنتیموان و کروم را شامل می‌شود (Odobašić *et al.*, 2019; Rahman and Singh, 2019; Gustin *et al.*, 2021).

از بین بسیاری از آلاینده‌های شیمیایی، فلزات سنگین به دلیل ماهیت غیرقابل تجزیه، سمی و انباشت‌پذیر بودن، به عنوان آلاینده‌های اصلی محیط زیست به ویژه خاک در نظر گرفته می‌شوند. آلودگی خاک به فلزات سنگین از جنبه نگرانی‌های مربوط به سلامت انسان و امنیت غذایی یک مسئله جهانی است (Khan *et al.*, 2021). حضور فلزات سنگین در خاک می‌تواند طبیعی یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی باشد. منابع طبیعی فلزات سنگین شامل انتشارات آتشفشانی در جو، انتقال گرد و غبار، هوازدگی سنگ غنی از فلز و فوران‌های آتشفشانی است (Khan *et al.*, 2021). فعالیت‌های معدن‌کاوی، ذوب مواد شیمیایی حاوی فلز، فاضلاب صنعتی، احتراق سوخت‌های فسیلی، آموزش نظامی، تجهیزات الکترونیکی (استفاده در ساخت و دفع) منابع انسانی مهم فلزات سنگین در خاک هستند (Khan *et al.*, 2021). استفاده از کودهای فسفاتی باعث افزایش مقدار فلزات سنگین به ویژه Cd در خاک می‌شود (Roberts, 2014). جامدات زیستی (کمپوست، لجن فاضلاب شهری و کودهای دامی) نیز منبع فلزات سنگین مختلفی مانند Cd، Zn، Cr، Ni، Pb هستند که خاک را آلوده کرده و در نهایت به آب‌های سطحی و زیرزمینی رها می‌شوند. استفاده مکرر از جامدات زیستی منجر به انباشت فلزات سنگین در خاک می‌شود (Kabata-Pendias, 2011; McBride, 2013). برخی از فلزات سنگین مانند Cu، Pb، Zn و As اغلب از طریق استفاده از مواد شیمیایی مانند قارچ کش‌ها یا آفت کش‌ها برای پیشگیری و درمان بیماری‌های گیاهی در خاک‌های کشاورزی تجمع می‌یابند و منجر به انباشت فلزات سنگین در محصولات کشاورزی می‌شود (McBride, 2013).

فلزات سنگین تأثیرات منفی بر سلامت اکوسیستم و انسان دارند. این عناصر از طریق انباشت در خاک و گیاه می‌توانند وارد زنجیره غذایی شوند، بنابراین به دلیل قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آن‌ها سلامت انسان به خطر می‌افتد (حتی اگر در غلظت‌های پایین وجود داشته باشند) (Shaheen *et al.*, 2020). به عنوان مثال، قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین (به ویژه Cd، As، Pb و Cr) ممکن است مجموعه‌ای از عوارض مزمن مانند آسیب به سیستم عصبی و ایمنی، سرطان ریه و اختلال در عملکرد کلیه و کبد و شکستگی استخوان را ایجاد نمایند و اثرات مخربی برای سلامتی داشته باشند (Shaheen *et al.*, 2020). بنابراین، ارزیابی آلودگی خاک به فلزات سنگین و خطرات مربوط به سلامت انسان از اهمیت بالایی برخوردار است.

آلاینده‌گی فلزات سنگین در خاک‌ها اغلب با تعیین مقدار کل آن‌ها و مقایسه با دستورالعمل‌های ملی مقرر (حدود یا مقادیر مجاز) ارزیابی می‌شود. ترکیب خاک بسیار پیچیده است و تعیین مقدار عناصر سنگین در چنین ماتریکس پیچیده‌ای بسیار دشوار است. هر کشوری استانداردهای آزمون مربوط به خود را دارد. به عنوان مثال، استانداردهای خارجی عمدتاً بر اساس استانداردهای آژانس حفاظت محیط

1 Heavy metals

2 Potentially toxic elements

3 Speciation

زیست^۱ (EPA) امریکا است، در حالی که انگلستان و آلمان استانداردهای ایزو^۲ (ISO) دارند و استانداردهای ملی مربوطه را برای پیروی از آنها تدوین می‌کنند (Pan *et al.*, 2020). هر استاندارد شامل بسیاری از روش‌های پیش تیمار نمونه مانند روش‌های حرارت‌دهی (از جمله حرارت‌دهی با حمام آب، حرارت‌دهی با هات پلیت برقی و هضم با میکروویو) و سیستم‌های هضم (شامل اسید نیتریک، اسید نیتریک-هیدروفلوریک، آکوا رجیا^۳) است. استفاده از روش‌های تشخیص مختلف نیز انحراف قابل توجهی در مقدار عناصر یک نمونه با غلظت معین نشان می‌دهند. در حال حاضر، روش‌های اصلی مورد استفاده برای تشخیص عناصر فلزی سنگین شامل طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۴ (ICP-MS)، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۵ (ICP-AES) و طیف‌سنجی جذب اتمی^۶ (AAS) هستند (Pan *et al.*, 2020). بنابراین با توجه به پیچیدگی ترکیب خاک و تنوع روش‌های اندازه‌گیری، استفاده از روش‌های دقیق جهت پایش فلزات سنگین در خاک‌ها برای ارزیابی خطر و به حداقل رساندن آسیب ناشی از آلودگی از اهمیت بالایی برخوردار است. تجزیه آزمایشگاهی خاک‌ها برای تعیین فلزات سنگین شامل روش‌های هضم، انتخاب دستگاه مناسب و همچنین دقت و صحت کافی در اندازه‌گیری فلز در نمونه‌ها است که برای ارزیابی صحیح از وضعیت آلاینده‌ها باید به همه این بخش‌ها توجه لازم را داشت (da Silva *et al.*, 2014).

روش‌های هضم خاک

انحلال نمونه‌های خاک جهت تجزیه عنصری عموماً به دو روش (۱) ذوب قلیایی و (۲) هضم اسیدی انجام می‌شود. معمولاً انحلال در اسیدها نسبت به تجزیه قلیایی به دلیل اینکه غلظت کمتری از مواد ناخواسته یا فرعی را به محلول نهایی وارد و مزاحمت کمتری در اندازه‌گیری غلظت عناصر در محلول ایجاد می‌کند (مخصوصاً در مواردی که از طیف‌سنجی جذب اتمی و یا طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی استفاده می‌گردد)، ترجیح داده می‌شود (Hossner, 1996). برخی مزایا و معایب روش‌های انحلال بحث شده در این مقاله در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. برخی مزایا و معایب روش‌های انحلال برای تجزیه عنصری کل

روش انحلال	مزایا	معایب
هضم اسیدی	ارزان، نسبتاً سریع، اسیدهای با درجه خلوص بالا در دسترس می‌باشد. مزاحمت‌های ماتریکس در محلول نهایی کم می‌باشد. می‌توان Si را به شکل SiF ₄ در سیستم‌های باز خارج کرد.	هدرفت عناصر فرار (مثل As, B, Sb, Si) در سیستم‌های باز، HF خاصیت خوردگی دارد و به ظروف صدمه می‌زند و پتانسیل انفجار برخی اسیدها مانند HClO ₄ .
ذوب قلیایی	اسیدهای خورنده و با پتانسیل انفجار استفاده نمی‌شود، ظروف تفلونی برای هضم نیاز نمی‌باشد.	مزاحمت ماتریکس در محلول نهایی بالا می‌باشد، پتانسیل آلودگی بالا، نسبتاً کند، هدرفت عناصر فرار (مانند As, Hg, Se, Ti)، ظروف پلاتینی گران قیمت می‌باشند.
هضم اسیدی با میکروویو	سریع، اسیدهای با خلوص بالا در دسترس می‌باشد، مزاحمت‌های ماتریکس در محلول نهایی کم می‌باشد.	تجهیزات گران قیمت، هدرفت عناصر فرار از ظروف باز، بازیابی کم برای برخی عناصر مثل Cr و Ti گزارش شده است.

ذوب قلیایی

ذوب برای تجزیه مواد نامحلول در اسید به کار می‌رود. در ذوب قلیایی، واکنش‌گرهایی مانند کربنات سدیم (Na₂CO₃)، کربنات پتاسیم (K₂CO₃)، پرکلرات سدیم (NaClO₄) و متابورات لیتیم (LiBO₂) استفاده می‌شوند. سیلیکای آبدار (جز اصلی خاک) می‌تواند با این روش حل شود. سیلیکات‌های فلزی یا فلزاتی که توسط سیلیکات‌ها جذب شدند را می‌توان با این روش استخراج کرد. برای مثال، فلزات دو ظرفیتی در سیلیکات‌ها به کربنات‌هایی تبدیل می‌شوند که در اسیدها محلول هستند، همانطور که در واکنش‌های زیر توصیف شده است.



1 Environmental Protection Agency

2 International Organization for Standardization

3 Aqua regia

4 Inductively coupled plasma mass spectrometry

5 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

6 Atomic absorption spectroscopy

در این روش معمولاً از بوته‌های پلاتینی به دلیل مقاومت آن‌ها در برابر خوردگی به عنوان ظرف واکنش استفاده می‌شود (Mizutani *et al.*, 2016).

بسته به واکنشگرهای مورد استفاده، چند روش ذوب قلیایی برای انحلال خاک در منابع وجود دارد (Hossner, 1996). یکی از روش‌های ذوب قلیایی معتبر روش ISO 14869-2: 2002 می‌باشد که توسط سازمان بین‌المللی استانداردسازی (ISO) ارائه شده است. این روش برای انحلال مقدار کل فلزات استفاده می‌شود و در آن نمونه خاک ابتدا در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد سوزانده شده و سپس با مخلوط دی‌لیتیم تتراپورات ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) و لیتم تتراپورات (LiBO_2) ذوب می‌شود (ISO 14869-2, 2002). استاندارد ملی ایران به شماره ۱-۱۱۱۱۵ با عنوان "کیفیت خاک- انحلال برای اندازه‌گیری مقدار کل عناصر- قسمت ۲: انحلال توسط ذوب قلیایی" نیز ترجمه فارسی روش ISO 14869-2 است.

هضم اسیدی

به دلیل هزینه پایین و مقدار کم نمک در محلول نهایی که فلزات سنگین در آن اندازه‌گیری می‌شود، غالباً از روش‌های هضم با اسید برای تبدیل نمونه‌های جامد به عصاره مایع برای تعیین غلظت کل یا شبه کل عناصر فلزی در خاک استفاده می‌شود (da Silva *et al.*, 2014). این اصل شامل آزادسازی فلزات موجود در ماتریکس جامد به محلول اسیدی در طول فرآیند استخراج است، این روش برای تعیین فلز با روش‌های متداول مانند طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی یا طیف‌سنجی جذب اتمی ضروری است. چندین روش هضم با اسید برای تعیین فلزات سنگین در خاک در منابع شرح داده شده است. آنها از هضم با آکوا رجیا در یک سیستم باز (روش شبه کل) تا استفاده از اسید هیدروفلوریک در یک سیستم بسته (که یک روش هضم کل برای از بین بردن ماتریکس‌های سیلیکاتی محسوب می‌شود) متغیر هستند (M. Chen and Ma, 1998, 2001). به دلیل انحراف زیاد در مقدار فلز به دست آمده با روش‌های مختلف، هضم نمونه‌ها عامل اصلی عدم قطعیت نتایج تجزیه‌ای گزارش شده است (Axelsson and Rodushkin, 2001; Al-Harashseh *et al.*, 2009). علاوه بر این، این تنوع در روش‌ها مانع از مقایسه داده‌های به دست آمده می‌شود. بنابراین، ضروری است که برای هضم اسیدی خاک جهت تعیین غلظت فلزات از روش‌های استاندارد مثل روش‌های آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ (USEPA) یا سازمان بین‌المللی استانداردسازی (ISO) یا انجمن علوم خاک آمریکا استفاده کرد.

روش‌های هضم اسیدی آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)

روش USEPA 3050B

در سال ۱۹۸۶ روش USEPA 3050 ارائه شد. سپس به روز رسانی و بازنگری‌های جزئی این روش منتج به ارائه روش USEPA 3050A در سال ۱۹۹۲ و USEPA 3050B در سال ۱۹۹۶ گردید (USEPA, 1996). روش USEPA 3050B به عنوان یک روش سنتی در نظر گرفته می‌شود زیرا در یک سیستم باز انجام می‌شود، که در آن عناصر موجود در فاز جامد توسط یک منبع حرارتی در حضور اسیدهای نیتریک و هیدروکلریک استخراج می‌شوند. این روش دارای معایبی از جمله خطر آلودگی جو و هدررفت عناصر فرار مانند Hg است (ávan den Akker and Delft, 1991). این روش برای همه عناصر توصیه شده توسط USEPA به جز Ag، Ba، و Sb در نمونه‌های خاک یا لجن رضایت‌بخش است (Kimbrough and Wakakuwa, 1991). برای بهبود حلالیت و بازیابی Ag، Ba، و Sb و Pb مراحل اختیاری در روش USEPA 3050B پیشنهاد شده است. روش USEPA 3050B یک روش هضم اسیدی خیلی قوی است که تقریباً همه عناصر از نظر زیست‌محیطی قابل دسترس^۲ را حل می‌نمایند، اما عموماً قادر به استخراج عناصر پیوند یافته با ساختارهای سیلیکاتی نیست. بنابراین این روش، تکنیک هضم کل نیست زیرا ۱۰۰ درصد عنصر نمونه خاک را بازیابی نمی‌کنند (Sawhney and Stilwell, 1994). از آنجا که این روش امکان پیاده‌سازی در تجهیزات جدیدتر مانند هضم با میکروویو را فراهم می‌آورد، به طور گسترده پذیرفته شده است (Lorentzen and Kingston, 1996). با این حال، تغییرات در دمای هات پلیت، زمان رفلکس و اضافات اسیدی مستقیماً بر بازیابی عناصر تأثیر می‌گذارد.

روش USEPA 3051A

روش USEPA 3051A اصلاح شده روش 3051 (USEPA, 1994) است که معمولاً به عنوان یک جایگزین نظارتی برای روش

1 United States Environmental Protection Agency

2 Environmentally Available



USEPA 3050 (یا USEPA 3050B) در نظر گرفته می‌شود (USEPA, 1997; M. Chen and Ma, 1998). تفاوت روش USEPA 3051A با روش USEPA 3051 این است که روش USEPA 3051A نیاز به افزودن اسید کلریدریک (HCl) با اسید نیتریک (HNO₃) برای بهبود بازیابی Ag، Al، Fe و Sb دارد (USEPA, 1997). این روش که در سیستم میکروویو بسته انجام می‌شود، دما و فشار بالاتری را فراهم می‌کند، در نتیجه هضم سریع‌تر، ایمن‌تر و کارآمدتر انجام می‌شود و نمونه کمتر در معرض هدررفت عناصر فرار قرار می‌گیرد (da Silva *et al.*, 2014). با این حال، باید توجه داشت که همانند روش USEPA 3050B روش USEPA 3051A نیز تکنیک هضم کل نیست چون ۱۰۰ درصد عنصر نمونه خاک را بازیابی نمی‌کند (M. Chen and Ma, 1998).

روش USEPA 3052

روش‌های هضم شبه کل (USEPA 3050B، USEPA 3051 و USEPA 3051A) تمام فلزات موجود در نمونه‌ها را بازیابی نمی‌کنند (M. Chen and Ma, 1998). اصلاح این روش‌ها منجر به روش هضم قوی‌تر USEPA 3052 برای تجزیه کل شد که رضایت بخش‌تر است. روش USEPA 3052 از اسیدهای HNO₃-HCl-HF به کمک حرارت‌دهی با میکروویو برای تجزیه کل نمونه استفاده می‌کند و برای ۲۶ عنصر از جمله Ag، Al، As، Ba، Be، Ca، Cd، Co، Cr، Cu، Fe، Hg، K، Mg، Mn، Mo، Na، Ni، Pb، Sb، Se، Ti و Zn توصیه می‌شود (USEPA, 1995).

روش‌های هضم اسیدی ایزو (ISO)

روش ISO 11466: 1995 (استاندارد ملی ۸۹۹۹)

این روش از آکوا رجیا (مخلوط HCl و HNO₃ با نسبت حجمی ۳ به ۱) برای استخراج فلزات از خاک استفاده می‌کند (ISO 11466, 1995). سادگی و سازگاری به عنوان یک روش معمول و روتین منجر به استفاده گسترده از روش آکوا رجیا برای استخراج فلزات سنگین خاک‌ها شده است. در این روش سنتی هضم نمونه‌های خاک بر روی هات پلیت و با استفاده از مخلوط اسیدها با نسبت ۳:۱ اسید نیتریک و اسید کلریدریک انجام می‌شود (Avan den Akker and Delft, 1991). اسید نیتریک با اسید کلریدریک غلیظ واکنش داده و تولید آکوا رجیا می‌نماید: $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$. این مخلوط به دلیل تشکیل گاز کلر (Cl₂) و نیتروزیل کلراید (NOCl) طبق واکنش قبل بسیار خورنده است (Mizutani *et al.*, 2016). قدرت اکسیدکنندگی قوی این مواد شیمیایی می‌تواند مواد آلی را تجزیه کرده و فلزات بسیار نامحلول (مانند Pt، Au) را که به راحتی یونیزه نمی‌شوند، حل کند. با این حال، فلز نقره می‌تواند به صورت کلراید نقره (AgCl) در آکوا رجیا رسوب کند. روش ISO 11466 یا آکوا رجیا برای استخراج مقادیر قابل بازیابی فلزات سنگین (شبه کل) در خاک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و تخمینی از حد بیشینه قابلیت دسترسی این فلزات برای گیاه است. باقیمانده فلزات که با این روش آزاد نمی‌شوند، بخشی است که به کانی‌های سیلیکاتی پیوند شده است و تصور می‌شود که برای تخمین تحرک و رفتار آن عنصر مهم نباشد (Niskavaara *et al.*, 1997). در بسیاری از کشورها (به جز آمریکا) از این روش برای تخمین اثر اصلاح‌کننده‌های خاک مثل لجن فاضلاب بر روی محیط زیست استفاده می‌شود (Krause *et al.*, 1995; Marr *et al.*, 1995). در ایران نیز روش ISO 11466 به عنوان روشی مناسب برای مطالعات زیست محیطی در خاک‌های آهکی پیشنهاد شده است (Shahbazi and Beheshti, 2019). هرچند این روش خیلی وقت‌گیر و خسته‌کننده است (Siaka *et al.*, 1998). بعلاوه باز بودن سیستم در طول فرایند هضم احتمال آلودگی اتمسفری و هدررفت ترکیبات فرار در طول فرایند اکسیداسیون مواد آلی در خاک را افزایش می‌دهد (Kubrakova, 1997; M. Chen and Ma, 2001). استاندارد ملی ایران به شماره ۸۹۹۹ با عنوان "کیفیت خاک - استخراج عناصر کم مصرف محلول در محیط آبی" برگرفته از روش ISO 11466 است.

روش ISO 14869-1: 2001 (استاندارد ملی ۱۱۱۱۵-۱)

بر خلاف روش ISO 11466 که برای هضم شبه کل فلزات استفاده می‌شود، روش هضم ISO 14869-1 از ترکیب اسیدهای تهاجمی‌تر (HNO₃/HF/HClO₄) برای دستیابی به هضم کامل تمام فازهای خاک استفاده می‌کند (ISO 14869-1, 2001). حضور اسید هیدروفلوریک در ترکیب اسیدی این روش هضم منجر به انحلال کانی‌های سیلیکاتی و آزاد شدن فلزات پیونده شده به این کانی‌ها می‌شود (Mizutani *et al.*, 2016). روش ISO 14869-1 نیز روشی سنتی است و برای هضم خاک از ظروف باز به کمک حرارت‌دهی با هات پلیت استفاده می‌کند. از نظر کارایی بازیابی فلزات از خاک روش هضم ISO 14869-1 با روش USEPA 3052 قابل مقایسه است. استاندارد ملی ایران به شماره ۱۱۱۱۵-۱ با عنوان "کیفیت خاک - تعیین کلیه عناصر موجود - قسمت ۱: روش انحلال با هیدروفلوریک"

اسید و پرکلریک اسید" ترجمه روش ISO 14869-1 است.

روش ISO 12914: 2012 (استاندارد ملی ۱۶۸۹۵)

روش ISO 12914 تکامل یافته روش سنتی ISO 11466 است. در روش ISO 12914 هضم خاک در بمب‌های تفلونی درپوش‌دار به کمک حرارت دهی با میکروویو انجام می‌شود (ISO 12914, 2012). این تکنیک به دلیل تامین دما و فشار بالاتر، امکان هضم سریع، ایمن و کارآمد را فراهم می‌نماید و مشکل هدررفت فلزات فرار نیز در آن وجود ندارد (M. Chen and Ma, 2001). از سال ۱۹۸۰ از میکروویو برای هضم نمونه‌ها کمک گرفته شد، این روش برای استخراج مقدار شبه کل فلزات سنگین محبوب واقع شده و به گستردگی نیز استفاده می‌شود (M. Chen and Ma, 2001). استاندارد ملی ایران به شماره ۱۶۸۹۵ با عنوان "کیفیت خاک- استخراج قسمت حل شده در تیزاب سلطانی برای اندازه‌گیری عناصر به کمک مایکروویو" ترجمه روش ISO 12914 است.

روش ISO 16729: 2013

این روش هضم ISO 16729 برای استخراج بخشی از فلزات خاک که در اسید نیتریک محلول هستند، استفاده می‌شود (ISO 16729, 2013). در این روش نیز هضم خاک در بمب‌های تفلونی درپوش‌دار به کمک حرارت دهی با میکروویو انجام می‌شود. هدف اصلی ارائه این روش هضم خاک تیمار شده با لجن فاضلاب با استفاده از اسید نیتریک است (ISO 16729, 2013). اسید نیتریک ماده‌ای جهانی برای هضم است و بیشترین استفاده را به‌عنوان اکسیدکننده اولیه برای تجزیه مواد آلی داشته است زیرا در اکثر اندازه‌گیری‌ها مزاحمتی ایجاد نمی‌کند و به‌صورت تجاری به مقدار کافی در دسترس است. هضم با اسید نیتریک لزوماً تجزیه کامل نمونه را انجام نمی‌دهد. غلظت آنالیت استخراج شده ممکن است لزوماً نشان دهنده مقدار کل نباشد. استاندارد ملی ایران به شماره ۱۹۶۵۴ با عنوان "کیفیت خاک- هضم بخشی از عناصر محلول با نیتریک اسید" ترجمه روش ISO 16729 است.

روش ISO 14869-3: 2017

روش ISO 14869-3 جدیدترین روش هضمی است که توسط سازمان بین‌المللی استانداردسازی برای تعیین مقدار کل عناصر در خاک ارائه شده است. روش هضم ISO 14869-3 در واقع تکامل یافته روش سنتی ISO 14869-1 است. در روش ISO 14869-3 هضم خاک با استفاده از مخلوط اسیدهای HNO₃-HF- HClO₄ برای دستیابی به انحلال کامل تمام فازهای خاک در بمب‌های تفلونی درپوش‌دار به کمک حرارت دهی با میکروویو انجام می‌شود (ISO 14869-3, 2017). این تکنیک به دلیل تامین دما و فشار بالاتر، امکان هضم سریع، ایمن و کارآمد را فراهم می‌نماید و مشکل هدررفت عناصر فرار در آن وجود ندارد. مخلوط اسیدهای HNO₃-HF- HClO₄ برای انحلال کامل عناصر در خاک (اصلی، جزئی و کم‌مقدار) مناسب است، اما برخی از ترکیبات مقاوم مانند SiO₂، TiO₂ یا Al₂O₃ یا سایر ترکیبات ممکن است باقی بمانند. در چنین حالتی، استفاده از روش ذوب قلیایی (ISO 14869-2) برای تعیین مقدار کل واقعی عنصر توصیه می‌شود (ISO 14869-3, 2017).

جدول ۲. مقایسه اجمالی روش‌های هضم اسیدی USEPA و ISO برای استخراج فلزات سنگین از خاک

روش هضم	ترکیب اسید	نحوه حرارت‌دهی	نوع سیستم	مقدار بازیابی عنصر
USEPA 3050B	HNO ₃ -HCl	هات پلیت	باز	شبه کل
USEPA 3051	HNO ₃	میکروویو	بسته	شبه کل
USEPA 3051A	HNO ₃ -HCl	میکروویو	بسته	شبه کل
USEPA 3052	HNO ₃ -HCl-HF	میکروویو	بسته	کل
ISO 11466: 1995	HNO ₃ -HCl	هات پلیت	باز	شبه کل
ISO 14869-1: 2001	HNO ₃ -HF- HClO ₄	هات پلیت	باز	کل
ISO 12914: 2012	HNO ₃ -HCl	میکروویو	بسته	شبه کل
ISO 16729: 2013	HNO ₃	میکروویو	بسته	شبه کل
ISO 14869-3: 2017	HNO ₃ -HF- HClO ₄	میکروویو	بسته	کل



روش‌های طیف‌سنجی متداول برای تشخیص فلزات سنگین

طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)

FAAS یک تکنیک نسبتاً ارزان و پرکاربرد برای تعیین عناصر در سطح قسمت در میلیون (ppm) با دقت عالی و حساسیت خوب است. FAAS از اتم‌ساز شعله استیلن هوا و یا نیتروز اکسید (N_2O) استفاده می‌کند. نمونه توسط سیستم معرفی نمونه متشکل از یک نبولایزر (مه‌پاش) و محفظه اسپری به صورت آئروسول وارد سیستم شعله می‌شود. سر مشعل طوری تراز شده است که پرتو نور از میان شعله (جایی که این نور جذب می‌شود) عبور می‌کند. محدودیت اصلی FAAS این است که سیستم مشعل - نبولایزر یک وسیله نمونه‌برداری نسبتاً ناکارآمد است. فقط بخش کوچکی از نمونه به شعله می‌رسد و نمونه اتمی شده به سرعت از میان مسیر نور عبور می‌کند. با این حال، تکنیک FAAS تجزیه سریع (۱۰ تا ۱۵ ثانیه به ازای هر نمونه) همراه با دقت بسیار خوب (تکرارپذیری) و مزاحمت‌های متوسط (که به راحتی با هزینه نسبتاً کم قابل تصحیح است) را فراهم می‌کند (Wright and Stuczynski, 1996b; Skoog *et al.*, 2017; Diarra and Prasad, 2021).

طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی^۱ (GFAAS)

GFAAS یک روش اتم‌سازی مناسب است که برای تعیین غلظت آنالیت در نمونه‌ها با حد دقت قابل قبول در سطح قسمت در میلیارد (ppb) استفاده می‌شود. با GFAAS، نمونه به طور مستقیم به درون یک لوله گرافیتی وارد می‌شود، سپس در یک سری مراحل برنامه‌ریزی شده برای حذف حلال و اجزای اصلی ماتریکس و اتمی شدن آنالیت مورد نظر در نمونه حرارت داده می‌شود. تمام آنالیت اتمی می‌شود و این اتم‌ها در لوله (و مسیر نوری که از میان لوله عبور می‌کند) برای مدت زمان طولانی حفظ می‌شوند. در نتیجه، حساسیت و حدود تشخیص نسبت به FAAS به میزان قابل توجهی بهبود یافته است (جدول ۳). علاوه بر این، حساسیت بهتر GFAAS و توانایی آن در تجزیه نمونه‌های بسیار کوچک، قابلیت‌های جذب اتمی را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. با این حال، در مقایسه با FAAS، زمان تجزیه طولانی‌تر است و عناصر کمتری را می‌توان با استفاده از GFAAS اندازه‌گیری کرد (Wright and Stuczynski, 1996b; Skoog *et al.*, 2017; Diarra and Prasad, 2021).

طیف‌سنجی جذب اتمی تولید هیدرید^۲ (HGAAS)

HGAAS مناسب‌ترین تکنیک تجزیه‌ای برای عناصری مثل As , Sn , Bi , Sb , Te , Ge ، Hg و Se است که هنگام واکنش با یک عامل کاهنده مانند سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$) هیدریدهای فرار تشکیل می‌دهند. در این تکنیک، سیستم جریان پیوسته مستلزم واکنش نمونه‌های آبی اسیدی شده با یک عامل کاهنده برای تولید هیدرید فرار است. سپس این هیدرید فرار با استفاده از گاز آرگون به سلول کوارتز حرارت داده شده یعنی اتم‌ساز که در امتداد محور نوری دستگاه جذب اتمی معمولی قرار دارد منتقل می‌شود. در سلول کوارتز، هیدریدها در مسیر لامپ منبع به اتم‌های آنالیت تبدیل می‌شوند و با اندازه‌گیری میزان نور جذب شده سیگنال ایجاد می‌شود. کیفیت نتایج به پارامترهای مختلفی مانند حالت ظرفیت آنالیت، فشار گاز، غلظت اسید و دمای سلول کوارتز بستگی دارد. بنابراین، دستیابی به داده‌های با کیفیت بالا در این تکنیک نیاز به یک کاربر ماهر دارد. HGAAS تکنیکی سریع با دقت و حساسیت خوب است، اما به عناصر خاصی محدود می‌شود که بیشتر آن‌ها در بالا ذکر شدند (Wright and Stuczynski, 1996b; Skoog *et al.*, 2017; Diarra and Prasad, 2021).

طیف‌سنجی جذب اتمی بخار سرد^۳ (CVAAS)

ویژگی منحصر به فرد جیوه اجازه می‌دهد تا بخار آن در دمای اتاق اندازه‌گیری شود. بنابراین، CVAAS یک روش طیف‌سنجی جذب اتمی بدون شعله برای تشخیص جیوه است که بر اساس جذب تابش در طول موج 253.7 نانومتر توسط بخار Hg انجام می‌شود. جیوه ابتدا توسط یک عامل کاهنده قوی مانند $NaBH_4$ یا کلراید قلع ($SnCl_2$) به حالت عنصری کاهش داده می‌شود. بخار Hg توسط گاز آرگون برای تشخیص به سلول جذب در مسیر نوری طیف‌سنج منتقل می‌شود. مزایای CVAAS نسبت به FAAS حساسیت و دقت خوب و تجزیه سریعتر است. با این حال، این روش فقط برای Hg است (Wright and Stuczynski, 1996b; Skoog *et al.*, 2017; Diarra and Prasad, 2021).

1 Graphite furnace atomic absorption spectroscopy

2 Hydride generation atomic absorption spectroscopy

3 Cold vapor atomic fluorescence spectrometry

(and Prasad, 2021).

طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۱ (ICP-AES)

همانطور که از نام آن مشخص است، ICP -AES یا ICP -OES^۲ تکنیکی است که از پلازما به عنوان منبع انرژی استفاده می‌کند و برای تجزیه به نشر اتمی یا نوری متکی است. با این حال، برخلاف بسیاری از طیف‌سنج‌های دیگر، نمونه به سادگی بین منبع و آشکارساز قرار نمی‌گیرد. ICP -AES عمدتاً برای نمونه‌های مایع استفاده می‌شود. بنابراین، نمونه‌های جامد قبل از تزریق به دستگاه نیاز به هضم اسیدی دارند. محلول نمونه به آئروسول تبدیل و به مرکز پلازما ارسال می‌شود. پلازما دمای اتمی شدن را در حدود ۱۰ هزار درجه کلوین حفظ می‌کند. اتم‌های تولید شده در حالت گازی در اثر انرژی کافی به یون تبدیل شده و به حالت برانگیخته ارتقا می‌یابند. یون‌ها با نشر فوتون‌ها از حالت برانگیخته به حالت پایه یا اولیه بر می‌گردند. طول موج خاص این فوتون‌ها برای شناسایی عناصر مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعداد فوتون‌ها با غلظت عنصر در نمونه متناسب است. انواع روش‌های معرفی نمونه در این تکنیک مانند نیولایزاسیون (مه‌پاشی)، تولید هیدرید برای عناصر خاصی مانند As، Se و Sb و همچنین تبخیر الکتروترمال^۳ و جداسازی لیزری^۴ استفاده می‌شوند. ویژگی مهم ICP -AES این است که تجزیه همزمان چند عنصر را امکان‌پذیر و ماتریکس‌های پیچیده را تحمل می‌کند، با این حال سرمایه‌گذاری اولیه آن بسیار بیشتر از روش‌های مبتنی بر AAS است (جدول ۳) (Soltanpour, Johnson, Workman, Jones Jr, et al., 1996;) (Skooog et al., 2017; Diarra and Prasad, 2021).

طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۵ (ICP-MS)

ICP -MS قابلیت‌های تجزیه چند عنصری تکنیک‌های ICP را با حدود تشخیص بسیار کم (معادل یا کمتر از حدود تشخیص GFAAS) ترکیب می‌کند. این نیز یکی از محدود تکنیک‌های تجزیه‌ای است که امکان تعیین غلظت‌ها و نسبت‌های ایزوتوپی عنصری و همچنین قابلیت گونه گونه شدن دقیق را فراهم می‌کند. این ویژگی متخصصان شیمی تجزیه را قادر می‌سازد تا گونه‌ها یعنی گونه گونه شدن و نه فقط غلظت کل را تعیین کنند. ICP -MS از یک منبع پلاسمای آرگون برای جداسازی آنالیت از نمونه به یون‌ها یا اتم‌های پایه خود استفاده می‌کند. پلازما از گونه‌های عنصری در نمونه یون‌های تک بار تولید می‌کند که به طیف‌سنج جرمی هدایت و بر اساس نسبت جرم به بار (m/e) آن‌ها جدا می‌شوند. سپس یون‌های با نسبت جرم به بار منتخب به آشکارساز هدایت می‌شوند که تعداد یون‌های موجود یعنی غلظت را تعیین می‌کند. معمولاً از طیف‌سنج جرمی چهارقطبی به دلیل سهولت استفاده، قدرت و سرعت استفاده می‌شود. به دلیل شباهت روش‌های معرفی نمونه و پردازش داده‌ها، استفاده از ICP -MS بسیار شبیه به استفاده از سیستم ICP -AES است (Skooog et al., 2017; Diarra and Prasad, 2021).

جدول ۳. مقایسه روش‌های معمول طیف‌سنجی برای تعیین عناصر

روش‌های طیف‌سنجی						پارامترها
NAA	ICP-MS	ICP-AES	CVAAS و HGAAS	GFAAS	FAAS	
۰/۰۱-۰/۱	۰/۰۱- < ۰/۰۰۱	۰/۱-۳۰	۰/۰۰۵-۰/۱	۰/۰۱-۰/۵	۰/۱- > ۲۶۰	دامنه‌های حد تشخیص (µg/L)
یک دقیقه تا چند ساعت	همه عناصر مورد نظر در کمتر از یک دقیقه	۶۰ عنصر در کمتر از یک دقیقه	۳۰ تا ۵۰ ثانیه به ازای عنصر خیلی کم	۵ تا ۶ دقیقه به ازای عنصر کم	۱۰ تا ۱۵ ثانیه به ازای عنصر کم	توان عملیاتی نمونه
برای تمام عناصر مورد نظر کم	کم	زیاد	خیلی کم	کم	کم	مزاحمت‌ها
حدود ۷۴	حدود ۷۰	حدود ۷۰	حدود ۸	حدود ۵۰	حدود ۶۵	حداکثر تعداد عنصر تجزیه شده
تعداد زیادی	تعدادی	تعداد کمی	تعداد خیلی کمی	تعداد خیلی کمی	تعداد زیادی	ماتریکس نمونه
زیاد	خیلی کم تا خیلی زیاد	متوسط	زیاد	خیلی کم	زیاد	حجم نمونه لازم
زیاد	زیاد	متوسط	متوسط	متوسط	کم	مهارت کاربری لازم
زیاد	خیلی زیاد	زیاد	متوسط	متوسط	متوسط	هزینه عملیات

1 Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
 2 Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
 3 Electrothermal vaporization
 4 Laser ablation
 5 Inductively coupled plasma mass spectroscopy



تجزیه به روش فعال سازی نوترون^۱ (NAA)

NAA نوع دیگری از روش تجزیه است که برای تشخیص غلظت عناصر کممقدار در ماتریکس‌های مختلف استفاده می‌شود. در این روش، نمونه در معرض جریان نوترونی قرار می‌گیرد و پس از آن ایزوتوپ‌های رادیواکتیو برای عنصر آنالیت تولید می‌شوند. با زوال یافتن ایزوتوپ‌های رادیواکتیو به حالت دارای انرژی کمتر، آن‌ها پرتوهای گامای معوق با انرژی‌های مشخص برای هر عنصر ساطع می‌کنند. اندازه‌گیری کمی غلظت عناصر مختلف ممکن است با تعیین شدت اشعه گاما ساطع شده از ایزوتوپ‌های رادیواکتیو به دست آید که این شدت با مقدار عنصر در نمونه متناسب است. چندین مزیت برای روش NAA ثبت شده است مانند توانایی تجزیه تعدادی از عناصر به طور همزمان بدون از بین بردن نمونه و حساسیت بالا برای عناصر مختلف که از ۰/۱ تا ۱۰۶ ppb متغیر است (جدول ۳) (Helmke, 1996; Skoog *et al.*, 2017; Diarra and Prasad, 2021).

تضمین و کنترل کیفیت تجزیه

شیمی تجزیه بدون کنترل کیفیت یک کار حدسی است. لازم است اطمینان حاصل شود که داده‌های تجزیه‌ای ارائه شده توسط آزمایشگاه‌ها یا تحقیقات پایشی دقیق (تکرارپذیر)، صحیح (عاری از سوگیری)، نماینده و قابل مقایسه هستند. تنها در این صورت می‌توان بر اساس داده‌های تجزیه‌ای تصمیمات قابل اطمینانی اتخاذ و اعتماد عمومی و سیاسی را برای کنترل سطوح عناصر سنگین در محیط حفظ کرد (Konieczka and Namieśnik, 2018).

تعاریف و اصطلاحات

تضمین کیفیت

تضمین کیفیت^۲ (QA) سیستمی است که شامل الزامات، روش‌ها و ارزیابی برای اطمینان از دستیابی به هدف برنامه و اندازه‌گیری سطح دستیابی به آن هدف است. اهداف خاصی که از فعالیت‌های تضمین کیفیت انتظار می‌رود باید مستند شود. هدف اصلی تضمین کیفیت ارائه داده‌های معتبر و قابل دفاع است (Klesta *et al.*, 1996). ویژگی‌های مهم یک برنامه تضمین کیفیت تجزیه عبارتند از: (۱) استفاده از روش‌های معتبر (۲) تجهیزات به طور صحیح نگهداری و کالیبره شده (۳) استفاده از مواد مرجع برای کالیبراسیون روش‌ها (۴) کنترل کیفیت داخلی موثر (نمودارهای کنترل و غیره) (۵) مشارکت در طرح‌های چک نمونه بین آزمایشگاهی (۶) ممیزی‌های مستقل روش‌های کنترل کیفیت (۷) ارزیابی خارجی از طریق اعتبارسنجی یا سایر طرح‌های انطباق و (۸) کارکنان به درستی آموزش دیده (Mesley *et al.*, 1991).

کنترل کیفیت

کنترل کیفیت^۳ (QC) سیستمی از روش‌ها و تمرین‌ها است که منجر به افزایش دقت و کاهش سوگیری (خطای بایاس^۴) می‌شود. استفاده از تجزیه دو تکراری، نمونه‌های غنی شده، مواد مرجع استاندارد یا گواهی شده و نمونه‌های چک QC همه مکانیسم‌هایی هستند که برای نشان دادن کنترل کیفیت استفاده می‌شوند (Klesta *et al.*, 1996).

صحت

صحت^۵ نشان‌دهنده میزان نزدیک بودن یا توافق بین مقدار اندازه‌گیری شده و "مقدار واقعی" است. صحت بیانگر خطای نسبی اندازه‌گیری است و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\text{صحت} = \frac{V_D - V_T}{V_D} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

که V_T مقدار واقعی و V_D مقدار اندازه‌گیری شده است (Vaz, 2021).

خطی بودن

خطی بودن^۶ توافق بین نتایج به دست آمده با یک روش تجزیه معین برای یک پارامتر مشخص (مانند جذب و غلظت آنالیت) در یک دامنه

1 Neutron activation analysis

2 Quality assurance

3 Quality control

4 Bias error

5 Accuracy

6 Linearity

غلظت معین را بیان می‌کند. وابستگی خطی غالباً در شیمی تجزیه رخ می‌دهد. اکثریت وسیعی از اندازه‌گیری‌های تجزیه از مرحله کالیبراسیون استفاده می‌کنند، زمانی که سیگنال‌های خروجی به غلظت‌های متناظر آنالیت اختصاص داشته باشند. برای تعیین خطی بودن رابطه سیگنال خروجی و غلظت آنالیت معمولاً ضریب همبستگی خطی (r) محاسبه شده با روش رگرسیون خطی (رابطه ۴) استفاده می‌شود. متناوباً، می‌توان از ضریب تعیین (r^2) استفاده کرد، که هرچه به یک نزدیکتر باشد خطی بودن آن بیشتر است.

$$y_i = a + bx_i \quad \text{(رابطه ۴)}$$

که a عرض از مبدا خط و b شیب آن است (Konieczka and Namieśnik, 2018; Vaz, 2021).

حد تشخیص و حد کمی‌سازی

حد تشخیص^۱ (LOD) کمترین غلظت (کوچکترین مقدار) یک آنالیت است که با اطمینان معنی‌دار آماری قابل تشخیص است یا به عبارتی دیگر با احتمال ۹۵ یا ۹۹ درصد غلظت آنالیت بزرگتر از صفر است. این مقدار غالباً سه برابر سطح نویز است. حد تشخیص می‌تواند برای روش یا دستگاه تعیین شود.

حد تشخیص روش^۲ (MDL) کمترین غلظت (کوچکترین مقدار) یک آنالیت است که با استفاده از یک روش تجزیه معین قابل تشخیص است.

حد تشخیص دستگاهی^۳ (مثلاً، آشکارساز) (IDL) کمترین غلظت (کوچکترین مقدار) یک آنالیت است که با استفاده از یک دستگاه اندازه‌گیری معین (بدون تعیین کمی) قابل تشخیص است.

روش‌های متعددی برای تعیین LOD وجود دارد. محاسبه LOD بر اساس انحراف استاندارد سیگنال‌ها و شیب منحنی کالیبراسیون یکی از متداول‌ترین روش‌های تجزیه مورد استفاده است که در آن تعیین نهایی بر اساس اصل اندازه‌گیری غیر مستقیم است. در این روش، انجام کالیبراسیون ضروری است که بر LOD تأثیر می‌گذارد (Konieczka and Namieśnik, 2018; Vaz, 2021). در این روش، LOD با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{LOD} = \frac{3.3 \text{ SD}}{b} \quad \text{(رابطه ۵)}$$

که b شیب منحنی کالیبراسیون و SD انحراف استاندارد میانگین سیگنال حداقل هفت قرائت از نمونه بلنک است. اگر اندازه‌گیری‌ها با استفاده از نمونه بلنکی انجام شود که در معرض کل مراحل روش تجزیه بوده است، مقدار تعیین شده MDL خواهد بود. اگر از بلنک نمونه‌های استاندارد (با زمینه شفاف) استفاده شود، مقدار تعیین شده IDL خواهد بود.

حد کمی‌سازی^۴ (LOQ) کمترین غلظت آنالیت است که می‌تواند با استفاده از یک روش تجزیه معین با صحت، دقت و عدم قطعیت معینی اندازه‌گیری شود. این مقدار باید با استفاده از یک نمونه استاندارد مناسب برآورد شود (رابطه ۶) و نباید از طریق برون‌یابی تعیین گردد (Konieczka and Namieśnik, 2018; Vaz, 2021).

$$\text{LOQ} = \frac{10 \text{ SD}}{b} \quad \text{(رابطه ۶)}$$

حد تشخیص و حد کمی‌سازی دستگاه‌های طیف‌سنجی مختلف برای تعدادی از عناصر سنگین در جدول ۴ ارائه شده است.

دقت

دقت^۵ بیانگر نزدیکی یا درجه توافق بین مقادیر اندازه‌گیری شده می‌باشد که با اندازه‌گیری‌های مکرر یک نمونه یکسان یا نمونه‌های مشابه تحت شرایط معین به دست آمده است. دقت عموماً با استفاده از معیارهای پراکندگی مانند انحراف استاندارد، واریانس یا ضریب تغییرات تحت شرایط اندازه‌گیری معین (بازیابی، تکرارپذیری یا تکثیرپذیری) به صورت عددی بیان می‌شود. معمولاً شکل اصلی اندازه‌گیری دقت، محاسبه انحراف استاندارد (رابطه ۷) است (Konieczka and Namieśnik, 2018; Vaz, 2021).

$$\text{SD یا انحراف استاندارد} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{(رابطه ۷)}$$

1 Limit of detection
2 Method detection limit
3 Instrumental detection limit
4 Limit of quantification
5 Precision



که x_i مقدار یک اندازه‌گیری معین، \bar{x} میانگین حسابی مقادیر اندازه‌گیری‌ها ($\bar{x} = \sum x_i/n$) و n تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

جدول ۴. حد تشخیص و کمی‌سازی برخی از عناصر سنگین در روش‌های هضم مختلف با استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی

منبع	LOQ † (mg/kg)	MDL* (mg/kg)	MDL (µg/L)	روش هضم	LOQ † (µg/L)	LDL (µg/L)	دستگاه	عنصر
(Wright and Stuczynski, 1996a; Navarro <i>et al.</i> , 2011)	۱۰۸	۳۶	۳۶۰	USEPA 3050B	۳	۱	FAAS	Zn
(Wright and Stuczynski, 1996a)	-	-	-	-	۰/۰۳	۰/۰۱	GFAAS	
(Soltanpour <i>et al.</i> , 1996; Tóth <i>et al.</i> , 2016)	۶/۳۶	۲/۱۲	۲۱/۲	آکوا رجیا	۶	۲	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; G Tóth <i>et al.</i> , 2016)	۰/۳	۰/۱	۱	HNO ₃ -HC1	۰/۶	۰/۲	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a; Navarro <i>et al.</i> , 2011)	۳	۱	۱۰	USEPA 3050B	۶	۲	FAAS	Cu
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۷	HNO ₃ -HC1	۰/۱۵	۰/۰۵	GFAAS	
(Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996)	۰/۷۸	۰/۲۶	۲/۶	آکوا رجیا	۰/۳	۰/۱	ICP-AES	
(Elemental, 2001; Martin <i>et al.</i> , 2017)	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱	HNO ₃ -HC1	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	ICP-MS	
(Sahuquillo <i>et al.</i> , 1995; Wright and Stuczynski, 1996a)	۱۲	۴	۴۰	HNO ₃ -HClO ₄ +HF	۱۵	۵	FAAS	Cr
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱	HCl+HNO ₃	۰/۰۹	۰/۰۳	GFAAS	
(Sparks <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> , 2016)	۰/۹۶	۰/۳۲	۳/۲	آکوا رجیا	۰/۹	۰/۳	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; Martin <i>et al.</i> , 2017)	۱/۵	۰/۵	۵	HNO ₃ -HC1	۰/۹	۰/۳	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a; Navarro <i>et al.</i> , 2011)	۳۰	۱۰	۱۰۰	USEPA 3050B	۲۴	۸	FAAS	Ni
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۱۸	۰/۰۶	۰/۶	HNO ₃ -HC1	۱/۵	۰/۵	GFAAS	
Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> ,) 2016	۰/۸۱	۰/۲۷	۲/۷	آکوا رجیا	۱/۲	۰/۴	ICP-AES	
(Elemental, 2001; Martin <i>et al.</i> , 2017)	۰/۳	۰/۱	۱	HNO ₃ -HC1	۰/۰۳	۰/۰۱	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a; Navarro <i>et al.</i> , 2011)	۱۵	۵	۵۰	USEPA 3050B	۳۰	۱۰	FAAS	Co
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۷	HNO ₃ -HC1	۰/۹	۰/۳	GFAAS	
Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> ,) 2016	۰/۴۵	۰/۱۵	۱/۵	آکوا رجیا	۹	۳	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; Khorasanipour and Esmailzadeh, 2015)	۰/۶	۰/۲	۲	مخلوط چند اسید	۰/۰۳	۰/۰۱	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a; Navarro <i>et al.</i> , 2011)	۹	۳	۳۰	USEPA 3050B	۲۴	۸	FAAS	Pb
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۷	HNO ₃ -HC1	۰/۳	۰/۱	GFAAS	
Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> ,) 2016	۳/۴۸	۱/۱۶	۱۱/۶	آکوا رجیا	۶	۲	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; Khorasanipour and Esmailzadeh, 2015)	۰/۶	۰/۲	۲	مخلوط چند اسید	۰/۱۵	۰/۰۵	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a; Mohamed <i>et al.</i> , 2012)	۲/۷	۰/۹	۹	HCl+HF+HClO ₄	۳	۱	FAAS	Cd
(Creed <i>et al.</i> , 1994; Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵	۰/۰۵	HNO ₃ -HC1	۰/۰۳	۰/۰۱	GFAAS	
Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> ,) 2016	۰/۲۱	۰/۰۷	۰/۷	آکوا رجیا	۶	۲	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; Martin <i>et al.</i> , 2017)	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱	HNO ₃ -HC1	۰/۱۸	۰/۰۶	ICP-MS	
(Wright and Stuczynski, 1996a)	-	-	-	-	۶۰۰	۲۰۰	FAAS	As
(De Blas <i>et al.</i> , 1996)	۰/۲۷	۰/۰۹	۰/۹	HNO ₃ -HC1-HF	۰/۳	۰/۱	HGAAS	
Moreda-Piñeiro <i>et al.</i> , 2002(Wright and Stuczynski, 1996a)	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۵	HNO ₃ -HC1	۱/۵	۰/۵	GFAAS	
Soltanpour,Johnson,Workman,Jones, <i>et al.</i> , 1996; G Tóth <i>et al.</i> ,) 2016	۸/۵۲	۲/۸۴	۲۸/۴	آکوا رجیا	۱۲۰	۴۰	ICP-AES	
(Alfassi, 2008; Martin <i>et al.</i> , 2017)	۰/۳	۰/۱	۱	HNO ₃ -HC1	۰/۱۲	۰/۰۴	ICP-MS	

†حدود کمی‌سازی ارائه شده معادل ۳ برابر MDL یا LDL هستند.

* برای محاسبه MDL بر حسب mg/kg، نسبت محلول به خاک در روش‌های هضم ۱۰۰ در نظر گرفته شده است.

ضریب تغییرات (CV) (رابطه ۸) یا انحراف استاندارد نسبی^۱ (RSD) برای مشاهده صحت نسبی اندازه‌گیری‌ها مفید است:

$$CV (\%) = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۸})$$

فاصله اطمینان میانگین (CI_M) (رابطه ۹) هنگام بیان فاصله اطمینان یک اندازه‌گیری (جنبه‌ای مناسب در تهیه گزارش تجزیه‌ای)

استفاده می‌شود و بسیار مفید است:

$$CI_M = \bar{x} \pm t_{n-1} \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad \text{(رابطه ۹)}$$

که t_{n-1} مقدار بحرانی جدول بندی شده برای توزیع S است و سایر پارامترها قبلاً تعریف شدند.

حساسیت

حساسیت^۱ اندازه‌ای از توانایی تشخیص تفاوت‌های کوچک در غلظت یک آنالیت است (رابطه ۱۰). دو عامل حساسیت را محدود می‌کنند: شیب منحنی تجزیه و تکثیرپذیری. برای دو روش با دقت یکسان، منحنی تجزیه دارای بیشترین شیب حساس‌ترین خواهد بود. اگر منحنی‌های تجزیه برابر باشند، آن که دقت بیشتری را نشان می‌دهد حساس‌تر خواهند بود.

$$\Delta C_A = \frac{\Delta S_A}{K_A} \quad \text{(رابطه ۱۰)}$$

که ΔS_A کوچکترین افزایش قابل اندازه‌گیری در سیگنال (کوچکترین تفاوت قابل تشخیص در غلظت آنالیت) و K_A ثابت تناسب است که باید اندازه‌گیری شود (Vaz, 2021).

بازیابی^۲

یکی از پارامترهای مفید در کنترل کیفیت تجزیه محاسبه درصد بازیابی است (رابطه ۱۱) که برای تعیین کارایی روش استخراج مهم بوده و مقدار آن بین ۷۰ تا ۱۲۰ درصد متغیر است (Vaz, 2021):

$$\text{درصد بازیابی} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{(رابطه ۱۱)}$$

که C_i غلظت اضافه شده اولیه از استاندارد به ماتریکس بدون اثری از آنالیت و C_f غلظت نهایی اندازه‌گیری شده در نمونه (ماتریکس+استاندارد) بعد از افزودن غلظت مشخصی از استاندارد و پس از استفاده از روش استخراج است. درصد بازیابی برای مواد مرجع استاندارد یا گواهی شده^۳ (SRM یا CRM) نیز محاسبه می‌شود که در آن به جای غلظت اولیه اضافه شده به ماتریکس و غلظت نهایی اندازه‌گیری شده در رابطه ۱۱) به ترتیب غلظت گواهی شده و غلظت اندازه‌گیری شده بعد از قرار گرفتن CRM در معرض روش استخراج (مثلاً هضم اسیدی خاک) استفاده می‌شود. در هر اندازه‌گیری که انجام می‌دهیم، خطاها یا عدم قطعیت‌هایی همراه با آن وجود دارد. کلمه خطا را می‌توان به دو صورت مجزا درک کرد: می‌تواند به تفاوت بین مقدار اندازه‌گیری شده و مقدار معلوم اشاره کند یا به عدم قطعیت برآورد شده مرتبط با یک اندازه‌گیری یا آزمایش ارتباط داشته باشد. بنابراین، خطا را می‌توان به تصادفی یا نامعین، سیستماتیک یا معین و ناشیانه طبقه‌بندی کرد:

خطاهای تصادفی در هر اندازه‌گیری وجود دارند و نمی‌توان آنها را به طور کامل حذف کرد، زیرا آنها توسط متغیرهای غیرقابل کنترل در فرایند اندازه‌گیری ایجاد می‌شوند، این خطاها بر دقت نتایج تأثیر می‌گذارند.

خطاهای سیستماتیک علت مشخصی دارند. آنها می‌توانند به عنوان مثال به دلیل عدم کالیبراسیون دستگاه ایجاد شوند - این خطاها بر صحت نتایج تأثیر می‌گذارند.

خطاهای ناشیانه معمولاً بسیار بزرگ و ناشی از قصور انسان هستند. این خطاها منجر به مقادیر غیرعادی می‌شوند که تفاوت قابل توجهی با سایر تکرارها دارند و چندین آزمون آماری (مانند ضریب تغییرات) برای شناسایی این نوع خطا وجود دارد.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری

این دو اصطلاح اغلب در اندازه‌شناسی در شیمی هنگامی مشاهده می‌شوند که ما نیاز به ارزیابی قابلیت اطمینان نتایج تجزیه برای مطالعات درون یا بین آزمایشگاهی برای کنترل کیفیت و تضمین کیفیت داریم (Vaz, 2021).

طبق اتحادیه بین المللی شیمی خالص و کاربردی (IUPAC, 2020) می‌توان موارد زیر را تعریف کرد:

1 Sensitivity یا sensibility

2 Recovery

3 Certified Reference Materials یا Standard Reference Materials

تکرارپذیری^۱: نزدیک بودن نتایج مستقل به دست آمده از روش یکسان برای مواد آزمایشی یکسان، تحت شرایط یکسان (اپراتور یکسان، دستگاه یکسان، آزمایشگاه یکسان و پس از بازه‌های زمانی کوتاه). معیار تکرارپذیری انحراف استاندارد است که به عنوان انحراف استاندارد تکرارپذیری شناخته می‌شود.

تکثیرپذیری^۲: نزدیک بودن نتایج مستقل به دست آمده از روش یکسان برای مواد آزمایشی یکسان اما تحت شرایط مختلف (اپراتورهای مختلف، دستگاه‌های مختلف، آزمایشگاه‌های مختلف و یا پس از بازه‌های زمانی مختلف). معیار تکرارپذیری انحراف استاندارد است که به عنوان انحراف استاندارد تکثیرپذیری شناخته می‌شود.

استفاده از مواد مرجع استاندارد یا گواهی شده

آزمایشگاه‌های دخیل در تعیین فلزات سنگین در خاک‌ها چه برای اهداف نظارتی و چه تحقیقاتی باید مرتباً بر کیفیت تجزیه خود نظارت داشته باشند. طیف وسیعی از رویکردها در دسترس است. حداقل، برای بررسی وجود آلودگی باید بلنک‌های مناسب (بلنک‌های واکنشگر و روش) مورد تجزیه قرار گیرد، در حالی که تجزیه چند تکراری نمونه شاخصی از تکرارپذیری و دقت اندازه‌گیری را فراهم خواهد کرد (Davidson, 2013).

یک ماده مرجع استاندارد یا گواهی شده (SRM یا CRM) خاک یا ماده دیگری است که در آن غلظت یک یا چند عنصر از طریق تجزیه توسط چندین آزمایشگاه با استفاده از طیف وسیعی از تکنیک‌های تجزیه‌ای با قطعیت تعیین شده است. نتایج مورد بررسی دقیق قرار می‌گیرند و فقط مواردی که در آن‌ها درجه اطمینان بالایی وجود دارد به عنوان مقادیر گواهی شده پذیرفته می‌شوند (Quevauviller, 1996; Quevauviller et al., 1998). CRMها توسط سازمان‌هایی مانند موسسه ملی استانداردها و تکنولوژی^۳ (NIST) در آمریکا و مرکز تحقیقات مشترک^۴ (JRC-Ispra) در اروپا تهیه و عرضه می‌شوند. آنها برای انواع مختلف خاک و آنالیت موجود هستند (جدول ۵). هنگام استفاده از CRM، مهم است آنی انتخاب شود که تا حد امکان از نظر ترکیب مشابه نمونه‌ها بوده و برای نوع روش عصاره‌گیری مورد استفاده تأیید شده است. CRMها می‌توانند برای ارزیابی صحت یک روش یا دستگاه تجزیه جدید، برای تعیین اینکه آیا نتایج یک روش مشخص تحت کنترل است یا خیر و برای کمک در آموزش یا نظارت بر صلاحیت کارکنان مورد استفاده قرار گیرند. محدودیت‌های CRMها شامل هزینه بالای آن‌ها و این واقعیت است که آن‌ها برای طیف محدودی از انواع خاک، آنالیت‌ها و روش‌های عصاره‌گیری در دسترس هستند. در نتیجه، بسیاری از آزمایشگاه‌ها مواد مرجع داخلی خود (RM) را تهیه می‌کنند. RMها خاک‌هایی هستند که اغلب دارای ویژگی‌های مربوط به یک مطالعه خاص (مثل خاک‌های کشاورزی یا شهری) بوده و بعد از جمع‌آوری، همگن و تثبیت شده (مثلاً با حرارت دادن) و مقادیر فلزات سنگین آن‌ها از طریق تجزیه با چند تکرار به موازات CRM (در صورت امکان توسط بیش از یک آزمایشگاه) تعیین می‌شود. سپس RM را می‌توان در تمام دسته‌های تجزیه و نمودارهای کنترلی ترسیم شده برای نظارت بر تکرارپذیری طولانی مدت روش تجزیه گنجانند، در حالی که CRM فقط به صورت دوره‌ای برای اطمینان از وجود صحت استفاده می‌شود. مقدار RM باید برای تجزیه طولانی مدت کافی باشد. باید تأیید شود که همگنی و ثبات کافی دارند. تهیه دسته‌ای بزرگ از مواد پایدار و همگن کار ساده‌ای نیست. مواد با کیفیت پایین حتی ممکن است بر کیفیت خروجی آزمایشگاه تأثیر منفی بگذارد. تهیه این مواد از سازمان‌های متخصص یا تولید آنها با همکاری سایر آزمایشگاه‌های مجرب می‌تواند سیاست خوبی باشد (Davidson, 2013).

استفاده از نمودارهای کنترل

نمودارهای کنترل ابزاری گرافیکی برای نظارت و تفسیر داده‌های مربوط به مواد مرجع یا سایر نمونه‌های کنترل کیفیت ارائه می‌دهند. با استفاده از نمودارهای کنترلی می‌توان تکرارپذیری روزمره را در آزمایشگاه کنترل و اطمینان حاصل کرد که تجزیه تحت کنترل است. در عمل، پرکاربردترین نمودارها برای ارزیابی و نظارت بر کنترل آماری، نمودارهای کنترل شیوارت^۵ هستند. این روش نظارت و تنظیم فرآیندها یک روش گرافیکی است که تعداد عملیات عددی لازم را به حداقل رسانده و امکان نظارت منظم بر روند تحت کنترل بودن فرایند را فراهم می‌آورد. این روش، تشخیص سریع و ساده ناهنجاری‌ها در موقعیت نقاط نشاندار شده و در نتیجه تصحیح سریع و تأیید قابلیت اطمینان تحقیق را امکان‌پذیر می‌کند (Mullins, 1994, 1999).

1 Repeatability

2 Reproducibility

3 National Institute of Standards and Technology

4 Joint Research Centre

5 Shewhart control charts

نقش اصلی توسط یک نمودار کنترل مناسب (معمولاً نموداری با حدود کنترلی ترسیم شده) انجام می‌شود. در چنین نموداری، مقادیر اندازه‌گیری آماره خاصی (مثلاً، میانگین، درصد بازیابی، تفاوت مطلق یا نسبی) ثبت می‌شود. برای ترسیم پرکاربردترین نوع نمودار شیوارت، مجموعه‌ای از ۱۵ اندازه‌گیری از ماده مرجع که در فواصل تقریباً منظم در مدت زمان طولانی به دست آمده است می‌تواند برای تعیین برآوردی از میانگین و انحراف استاندارد به عنوان معیاری از دقت روش مورد استفاده قرار گیرد. فرض بر این است که نتایج توزیع نرمال دارند. ویژگی‌های توزیع نرمال برای پیش بینی دامنه‌ای که اندازه‌گیری‌های بعدی در آن قرار می‌گیرند و تعیین معیارهایی برای ارزیابی این که آیا تغییرات قابل قبول هستند یا خیر استفاده می‌شود. دو نوع تغییرپذیری در این نمودارها وجود دارد: (الف) تغییرپذیری ناشی از تغییرات تصادفی و (ب) تغییرپذیری واقعی پارامتر در فرآیند (Cofino, 1993; Konieczka and Namieśnik, 2018).

جدول ۵. برخی از مواد مرجع خاکی گواهی شده (Davidson, 2013)

CRM	ماده	عصاره‌گیری	آنالیت‌ها ^a
SRM 2709a	خاک San Joaquin (غیرآلوده)	کل	Sr, Si, Sb, Pb, P, Na, Mn, Mg, K, Fe, Co, Cr, Cd, Ca, Ba, Al, Zn, V, Ti
SRM 2710a	خاک Montana I (بسیار آلوده)	کل	P, Na, Mn, Mg, La, K, Hg, Fe, Cu, Co, Cd, Ca, Ba, As, Al, Zn, U, Ti, Sr, Si, Sb, Pb
SRM 2711a	خاک Montana II (کمی آلوده)	کل	Ni, Na, Mn, Mg, K, Hg, Fe, Cu, Co, Cr, Cd, Ca, Ba, As, Al, Zn, V, U, Ti, Sr, Sm, Sb, Si, Pb, P
SRM 2586	خاک آلوده به سرب حاصل از رنگ	کل	Pb, Cr, Cd, As (به طور اسمی ۵۰۰ میلی‌گرم Pb در کیلوگرم)
SRM 2587	خاک آلوده به سرب حاصل از رنگ	کل	Pb, Cr, Cd, As (به طور اسمی ۳۰۰۰ میلی‌گرم Pb در کیلوگرم)
SRM 2701	خاک آلوده با کروم شش ظرفیتی	کل و روش USEPA 300A	Cr, Mn, Fe, Cr (VI) قابل استخراج با روش 3060A
SRM 4353	خاک دشت سنگی شماره ۲	کل	رادایونوکلیدها
BCR-142R	خاک شنی	کل	Zn, Pb, Ni, Mn, Hg, Cu, Co, Cd
BCR-143R	خاک اصلاح شده با لجن فاضلاب	اکوارجیا	Zn, Pb, Ni, Mn, Cu, Co, Cd
ERM-CC690	خاک آهکی	کل	Zn, Pb, Ni, Mn, Hg, Cu, Co, Cd
BCR-483	خاک اصلاح شده با لجن فاضلاب	EDTA، اسید استیک، کلراید کلسیم، نیترات سدیم، نیترات آمونیوم	Yb, U, Tm, Th, Tb, Sm, Sc, Nd, La, Gd, Dy, Ce
BCR-484	خاک اصلاح شده با لجن فاضلاب	EDTA، اسید استیک	Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd
BCR-700	خاک غنی از ماده آلی	EDTA، اسید استیک	Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd
BCR-701 ^b	رسوب دریاچه	عصاره‌گیری متوالی BCR	Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd

^a همه آنالیت‌ها گواهی نشده‌اند (برخی ممکن است فقط دارای مقادیر مشخصی باشند) و بنابراین توصیه می‌شود قبل از خرید CRM با تامین کننده مشورت شود. ^b اگرچه خاک نیست، این تنها CRM موجود برای فلزات قابل استخراج به روش عصاره‌گیری متوالی است و اغلب توسط آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شود.

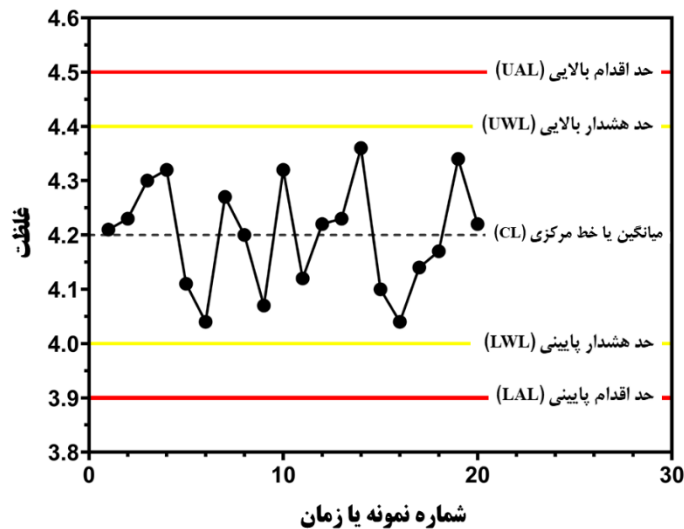
نمونه‌ای از نمودار کنترل در شکل ۱ آورده شده است. در این نمودار غلظت‌ها بر روی محور عمودی و زمان یا شماره اندازه‌گیری متوالی در محور افقی ترسیم می‌شود. خطوط افقی در غلظت‌های مربوط به غلظت میانگین و غلظت میانگین ± 2 و ± 3 برابر انحراف استاندارد (SD) ترسیم می‌شوند. توزیع نرمال پیش بینی می‌کنند که ۹۵/۴۵ و ۹۹/۷ درصد از داده‌ها به ترتیب در نواحی محصور در محدوده‌های $SD 2$ و $SD 3$ قرار خواهند گرفت. این مرزها به ترتیب به عنوان حدود هشدار پایین و بالا^۱ (LWL و UWL در شکل ۱) و حدود کنترل یا اقدام پایین و بالا^۲ (LAL و UAL در شکل ۱) مشخص شده است. احتمال اینکه نتیجه‌ای از حدود کنترل (اقدام) فراتر رود تنها ۰/۳ درصد است. بنابراین، یک نتیجه خارج از حدود کنترل نشانگر وقوع نوسانی غیرقابل قبول و خارج بودن تجزیه از کنترل آماری است و لذا باید اقدامات اصلاحی انجام شود. ملاحظات مشابه به این نتیجه می‌رسند که نوسانات غیرقابل قبول زمانی رخ می‌دهد که دو بار متوالی تجاوز از یک حد هشدار (احتمال ۰/۱ درصد) اتفاق افتاده باشد یا زمانی که ۱۱ مشاهده متوالی در یک طرف خط مرکزی (احتمال ۰/۱) قرار گیرند (Cofino, 1993).

وقتی مواد مرجع در دسترس نیستند و نمی‌توان آنها را آماده کرد، ممکن است با ترسیم تفاوت اندازه‌گیری‌های تکراری بر روی یک نمودار کنترلی (نمودار R شیوارت) کنترل آماری نظارت شود. با این حال، باید درک کرد که واریانس تجزیه به سطح غلظت و ویژگی‌های

1 Lower and upper warning limits

2 Lower and upper control (action) limits

ماتریکس نمونه‌ها بستگی دارد. بهترین نتایج زمانی به دست می‌آید که از نمونه‌هایی با سابقه معلوم، ویژگی‌های ماتریکس قابل مقایسه و دامنه حددار غلظت آنالیت استفاده شود.



شکل ۱. نمونه‌ای از نمودارهای کنترل شیوارت

انواع نمودارهای کنترل

بسته به نمونه کنترل استفاده شده، پارامتر، آنچه باید کنترل شود و نوع اندازه‌گیری انواع مختلفی از نمودارهای کنترل وجود دارد که می‌توان از آنها استفاده کرد (Konieczka and Namieśnik, 2018):

نمودار X: نمودار اصلی شیوارت با مقادیر واحد که عمدتاً برای بررسی دقیق استفاده می‌شود. می‌توان از آن برای کنترل صحت استفاده کرد، اگرچه نمونه‌های سنتزی با مقدار معلوم یا نمونه‌های RM/CRM قابل تجزیه هستند. می‌توان از آن برای بررسی کالیبراسیون (ثبات شیب، عرض از مبدا) نیز استفاده کرد (شکل ۱).

نمودار مقدار بلنک: این نمودار شکل خاصی از نمودار X است که می‌تواند برای کنترل آلودگی واکنشگرها، وضعیت (ثبات، انتخاب‌گری) سیستم تجزیه و منابع آلودگی استفاده شود. نتیجه‌گیری‌ها بر اساس اندازه‌گیری مستقیم سیگنال‌ها انجام می‌شود نه مقادیر محاسبه شده.

نمودار بازیابی: برای کنترل تأثیر ماتریکس نمونه برای بازیابی به کار می‌رود، بازیابی به صورت زیر محاسبه می‌شود و مقدار هدف آن حدود ۱۰۰ درصد است:

$$\%R = \left(\frac{\text{غنی نشده} - X - \text{غنی شده}}{\Delta X_{\text{مورد انتظار}}} \right) [\%]$$

نمودار دامنه (R-chart): پارامتر محاسبه شده تفاوت مطلق بین بیشترین و کمترین مقدار تجزیه‌های متعدد است، می‌توان آن را برای مقدار مختلف آنالیت بکار برد سپس از مقدار نسبی استفاده کرد. این نمودار کنترل تنها حدود بالایی را دارد.

نمونه‌های کنترل

نمونه‌های کنترل مناسب که برای نمودارهای کنترل استفاده می‌شوند باید شرایط زیر را داشته باشند (Konieczka and Namieśnik, 2018):

نماینده غلظت آنالیت و ماتریکس و غلظت در ناحیه مقادیر تجزیه‌ای مهم (حدود!) باشد

همگن باشد

حداقل برای چند ماه در شرایط ذخیره‌سازی مشخص پایدار باشد

برداشت منظم بخش‌های از آن برای تجزیه‌های کنترلی نباید منجر به تغییراتی در نمونه کنترل شود

باید به اندازه کافی در دسترس باشد

اطلاعات کلی در مورد مناسب بودن نمونه‌های کنترل مختلف در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶. مناسب بودن انواع مختلف نمونه‌های کنترل (Konieczka and Namieśnik, 2018)

نوع نمونه	صحت	دقت
CRM	بله	بله
RM	بله	بله
نمونه آزمون مهارت (PT)	بله	بله
نمونه واقعی	خیر	بله
نمونه واقعی غنی شده	بله (درصد بازیابی)	بله
نمونه بلنک	بله (مقدار بلنک)	بله (مقدار بلنک)
نمونه سنتزی	بله (اگر نماینده باشد)	بله (اگر نماینده باشد)
محلول استاندارد	بله (کالیبراسیون)	بله (کالیبراسیون)

توصیه‌های کلی برای انتشار نتایج تجزیه

به نویسندگان

تجزیه‌گران که کار تجزیه را انجام می‌دهند و نویسندگان ممکن است افراد یکسان یا متفاوتی باشند. این مسئولیت نویسنده (مسئول اصلی) است که اطمینان حاصل کند نتایج تجزیه قابل اعتماد بوده و مقدار واقعی آنالیت در آن ماتریکس/ ماده خاص را منعکس می‌کند. نویسنده باید بتواند از خطرات یا مشکلات ذاتی تکنیک مورد استفاده آگاهی دهد. خطر مزاحمت‌های تصحیح نشده، آلودگی یا هدررفت آنالیت باید در نظر گرفته شود. اگر نتایج غیرمعمول یا غیرمنتظره مشاهده شد باید اطمینان حاصل شود که ناشی از خطای تجزیه نیست. این را می‌توان به عنوان مثال، با تجزیه با استفاده از روش دیگر یا مشورت با آزمایشگاه دیگر انجام داد. اگر چنین نتایجی به صورت تجزیه تأیید نشد، باید در نسخه خطی بیان شود.

چک لیست موجود در جدول ۷ یک دید کلی از رایج‌ترین پارامترهای مورد استفاده در کنترل کیفیت تجزیه و رویکردی سیستماتیک برای کنترل آنها ارائه می‌دهد. چک لیست باید در مرحله برنامه‌ریزی پروژه مورد بررسی قرار گیرد تا از رعایت قسمت‌های مربوطه اطمینان حاصل شود. هنگامی که یک پروژه به پایان می‌رسد، تکمیل نتایج اغلب بسیار پرهزینه و زمان‌بر است. هرگونه ادعا در مورد روش‌های کنترل کیفیت تجزیه (به عنوان مثال، بلنک‌ها، CRM‌ها، PT¹ها) باید با داده‌های تجزیه‌ای پشتیبانی شود. اگر داده‌های کنترل کیفیت تجزیه در نسخه خطی ارائه نشده‌اند، باید توسط نویسنده یا دفتر تحریریه ذخیره شده تا در صورت درخواست ارائه شوند. در صورت اعمال دیگر پارامترهای کنترل کیفیت تجزیه، نویسنده باید آنها را ارائه و توضیح دهد (NMKL, 2011).

به سردبیران

سردبیران باید مطمئن شوند که "راهنمای نویسندگان" اطلاعات کافی و مرتبط در مورد نحوه توصیف کنترل کیفیت تجزیه به نویسنده می‌دهد. دستورالعمل‌ها برای داوران باید شامل یک درخواست برای بررسی این موضوع باشد که آیا نسخه خطی دارای اطلاعات کافی در مورد کنترل کیفیت تجزیه است تا از قابل اعتماد بودن داده‌های منتشر شده اطمینان حاصل شود. مجلاتی که توصیفی از کیفیت تجزیه منتشر نمی‌کنند، نیز باید چنین اطلاعاتی را از نویسندگان درخواست کنند و هنگامی که مقاله برای چاپ پذیرفته می‌شود، داده‌های کنترل کیفیت را در تحریریه (یا توسط خود نویسنده) بایگانی کنند. باید در مقاله به نحوه به دست آوردن و اعتبارسنجی داده‌های کنترل کیفیت تجزیه و این که چگونه خواننده می‌تواند این اطلاعات را بدست آورد، اشاره شود. سردبیر باید از نویسنده بخواهد تا اطلاعات کنترل کیفیت تجزیه را طبق فرمت مقرر (مثلاً طبق چک لیست جدول ۷) ارائه کند (NMKL, 2011).



جدول ۷. چک لیست معیارهای کنترل کیفیت تجزیه (AQC)، که باید در فرایند انتشار داده‌های تجزیه در نظر گرفته شود

نظرات داور		پارامتر تجزیه
ناکافی	کافی	
		توصیف نمونه برداری نماینده بودن نمونه روش نمونه‌گیری، انتقال، نگهداری
		روش‌شناسی انتخاب روش مناسب شفافیت توضیحات آگاهی دادن از مزاحمت‌ها تعیین بازیابی استفاده از بلنک‌های نمونه گزارش حد تشخیص و حد کمی‌سازی تعریف حد تشخیص و حد کمی‌سازی گزارش شده تعداد تکرار
خیر	بله	مواد مرجع تأیید شده (CRM) موجود است و در مطالعه استفاده شده است ماتریکس مناسب غلظت مناسب به وضوح ذکر شده است
		آزمون مهارت موجود است و در مطالعه استفاده شده است خطای تصادفی (انحراف استاندارد) خطای سیستماتیک (سوگیری)
		نتایج غیر منتظره اگر بله، با روش دیگر تأیید شده است اگر بله، توسط آزمایشگاه دیگر تأیید شده است
		سازماندهی AQC قابل قبول است توصیف روش‌های AQC قابل قبول است ارائه نتایج AQC قابل قبول است

به داوران

داور باید بررسی کند که داده‌های تجزیه ارائه شده در نسخه خطی بر اساس مجموعه‌ای از معیارهای کنترل کیفیت از پیش تعیین شده (به عنوان مثال، موارد ارائه شده در چک لیست موجود در جدول ۷) قابل اعتماد هستند. معمولاً انتظار می‌رود که داور در این زمینه تخصص داشته باشد و بنابراین باید بتواند به توضیحات نویسنده درباره کنترل کیفیت تجزیه پاسخی نسبتاً دقیق بدهد.

انتخاب مواد مرجع گواهی شده (CRM) و برنامه‌های آزمون مهارت (PT) باید مورد توجه ویژه قرار گیرد. در مطالعات پایش محیط زیست مثل اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در خاک چون مقدار واقعی آلاینده در ارزیابی خطر و تصمیم‌گیری بسیار مهم است، CRM باید به موازات نمونه مورد تجزیه قرار گیرد تا صحت نتایج بررسی شود. عدم توجه به صحت نتایج این نوع تحقیقات در بلند مدت می‌تواند منجر به اتخاذ تصمیم‌ها و سیاست‌های نادرست در زمینه کنترل و مدیریت محیط زیست گردد. نتایج PT ها صلاحیت عمومی تجزیه‌گر یا آزمایشگاه را در یک زمان خاص یا در یک بازه زمانی مشخص می‌کند که باید در زمان انجام نظرسنجی نزدیک باشند یا همپوشانی داشته باشد. نتایج غیرمنتظره یا غیرمعمول باید تأیید یا توضیح داده شوند، حتی اگر تجزیه‌گر از CRM استفاده کرده و/یا در برنامه‌های PT شرکت کرده باشد (NMKL, 2011).

با وجود اهمیت گزارش کنترل و تضمین کیفیت در انتشار مستندات مربوط به غلظت فلزات سنگین در خاک‌ها، به نظر می‌رسد این امر توسط، نویسندگان مسئول، داوران و سردبیران مغفول مانده و تصویر جامعی از میزان رعایت این موارد در نتایج منتشر شده برای غلظت فلزات سنگین در خاک‌های ایران وجود ندارد. از طرف دیگر تاکنون جمع بندی یا مطالعه جامعی در خصوص وضعیت غلظت فلزات سنگین و غلظت زمینه آن‌ها در خاک‌های ایران صورت نگرفته است. به همین دلیل هدف از مطالعه حاضر (۱) بررسی کیفیت مطالعات منتشر شده در زمینه غلظت فلزات سنگین در خاک‌های ایران با توجه گزارش پارمترهای مختلف از جمله کنترل و تضمین کیفیت، (۲) بررسی وضعیت غلظت فلزات سنگین در خاک‌های ایران با توجه به مطالعاتی که دارای حداقل‌های لازم از نظر کنترل کیفی بودند و (۳) تعیین غلظت زمینه

و شاخص آلودگی فلزات سنگین در خاک‌های ایران بود.

مواد و روش‌ها

انتخاب مطالعات

اصطلاح "فلزات سنگین" از دهه ۱۹۸۰ در متون علمی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته (Duffus, 2002) و از آن زمان تاکنون مطالعات متعددی در مورد فلزات سنگین گزارش شده است. در ایران نیز اولین گزارش‌های منتشر شده در زمینه فلزات سنگین از دهه ۱۳۶۰ به بعد و استفاده گسترده از آن مربوط به دهه اخیر است. بنابراین در این بررسی یک جستجوی جامع انجام گرفت که شامل تمام گزارش‌های نهایی پروژه‌های تحقیقاتی سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، پایان نامه‌ها و مقالات انگلیسی و فارسی مرتبط منتشر شده تا آبان ۱۴۰۰ بود. مقالات علمی و پایان نامه‌های مرتبط برای ارزیابی وضعیت فلزات سنگین در خاک با استفاده از فرآیند جستجو در Google Scholar، سیوبلیکا و پایگاه اطلاعات علمی ایران (گنج)-ایرنداک جمع‌آوری شدند. برای جستجو در مجلات انگلیسی از عبارات زیر:

Soil AND heavy metal OR potentially toxic elements OR trace elements AND Iran

و برای جستجو در مجلات فارسی از عبارات "فلز سنگین یا عناصر سنگین و خاک" استفاده گردید.

مستندات جمع‌آوری شده سه مرحله غربالگری دیدند. غربال اولیه بر اساس عنوان و چکیده‌ها بود. مقالاتی انتخاب شدند که به ارزیابی خطر یا پایش وضعیت فلزات سنگین در خاک‌ها پرداخته بودند. در غربال دوم، مقالاتی انتخاب شدند که در آنها غلظت فلزات سنگین در نمونه خاک‌ها مطالعه شده یا آماره‌هایی مانند میانگین، میانه، حداقل و حداکثر گزارش شده بود. در برخی از مطالعات، داده‌ها در قالب‌هایی مثل شاخص‌های ارزیابی خطر گزارش شدند که قابل استفاده نبودند. مرحله سوم غربال براساس معیارهای کنترل کیفیت تجزیه بود. در نهایت، در این تحقیق از ۲۴۷ مطالعه (مقاله و گزارش نهایی) که از کنترل کیفی مناسب برخوردار بودند و نتایج آنها قابلیت اطمینان بالاتری داشت جهت تعیین وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی، شهری و صنعتی استفاده کردیم.

استخراج داده‌ها

از مقالات منتخب دو دسته داده شامل اطلاعات کنترل کیفیت تجزیه و نتایج غلظت فلزات سنگین استخراج گردید. اطلاعات کنترل کیفیت تجزیه استخراج شده از مقالات شامل توصیف نمونه‌برداری، نحوه آماده‌سازی نمونه، روش هضم خاک، دستگاه مورد استفاده، عناصر اندازه‌گیری شده، استفاده از نمونه‌های کنترل کیفی مثل SRM یا نمونه غنی‌سازی شده، ارائه حد تشخیص و حد کمی‌سازی، گزارش تعداد تکرار یا انحراف استاندارد برای تجزیه‌ها بود. حد تشخیص و حد کمی‌سازی روش FAAS برای اندازه‌گیری As و Cd بالاست و با توجه به متوسط غلظت این عناصر در خاک‌ها، اندازه‌گیری آن‌ها به روش FAAS با خطا و عدم قطعیت بالایی همراه است. نظر به اینکه در بررسی مقالات مشاهده شد که در تعداد قابل توجهی از مطالعات از روش FAAS برای اندازه‌گیری As و Cd استفاده شده است، مطالعاتی که این دو عنصر را اندازه‌گیری کرده بودند بر اساس دستگاه مورد استفاده تفکیک و در ادامه برای ارزیابی وضعیت As و Cd در خاک‌ها تمام این مطالعات کنار گذاشته شدند. برای ارزیابی وضعیت فلزات سنگین نیز آماره‌های میانگین، حداقل، حداکثر برای عناصر As، Pb، Cd، Cr، Co، Ni، Cu و Zn از مطالعات استخراج شد. از آنجا که در تعداد کمی از مطالعات غلظت سایر عناصر سنگین مثل Hg، Se، Mo یا V گزارش شده بود، اطلاعات این عناصر ثبت نگردید. در برخی از مطالعات که غلظت تک تک نمونه‌ها ارائه شده بود اما آماره‌های فوق ارائه نشده بود، این آماره‌ها با اکسل محاسبه شدند. به علاوه برای تفسیر و تفکیک بهتر نتایج تعداد نمونه، نوع کاربری، عمق نمونه‌برداری و منطقه مورد مطالعه نیز ثبت گردید. نظر به اینکه کاربری اراضی تاثیر زیادی در غلظت فلزات سنگین در خاک دارد، از نظر کاربری مطالعات به کاربری‌های صنعتی، شهری، کشاورزی (شامل همه کاربری‌های غیر از صنعتی و شهری مثل مرتع، جنگل، بایر و غیره) و مخلوط تفکیک شدند.

تجزیه آماری داده‌ها و محاسبه میانگین وزنی عناصر سنگین در خاک‌ها

آماره‌های توصیفی داده‌ها شامل میانگین حسابی، میانه، حداقل، حداکثر، انحراف استاندارد، ضریب تغییرات، چولگی و کشیدگی با نرم افزار اکسل محاسبه شدند. از آنجا که در مطالعات انجام شده وسعت منطقه پایش و تعداد نمونه‌های برداشت شده یکسان نبود. میانگین حسابی داده‌ها نمی‌تواند نماینده کاملی از غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کل کشور باشد. در این تحقیق به دلیل اینکه روش اندازه‌گیری و واحد اندازه‌گیری مشابه بود، میانگین وزنی برای محاسبه مقادیر میانگین ملی هشت عنصر سنگین As، Pb، Cd، Cr، Co، Ni، Cu و Zn

انتخاب شد. با توجه به ویژگی‌های آزمایش مزرعه‌ای، هرچه منطقه پایش یک مطالعه بزرگ‌تر باشد، نقاط نمونه‌برداری بیشتر، تغییرات کوچک‌تر و داده‌های مقدار عناصر سنگین خاک نماینده‌تر و قابل اعتمادتر خواهند بود و بنابراین به نتایج آن مطالعه وزن بیشتری باید داده شود (H. Chen *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2019; Yuan *et al.*, 2021). بر این اساس، میانگین وزنی خاک‌های کاربری‌های مختلف بر اساس معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{میانگین وزنی (mg/kg)} = \frac{\sum(C_i \times N_i)}{N_t} \quad \text{رابطه (۱۲)}$$

که در آن C_i و N_i به ترتیب میانگین حسابی (mg/kg) یک عنصر سنگین و تعداد نمونه خاک در یک مطالعه و N_t تعداد کل نمونه‌های خاک تجزیه شده برای آن عنصر در کل مطالعات می‌باشد. برای تعیین غلظت آرسنیک در خاک‌های کشاورزی ایران تعدادی مطالعه موردی که در مناطق غرب و شمال غرب کشور با آلودگی طبیعی آرسنیک مثل استان‌های کردستان، آذربایجان شرقی و آذربایجان غربی (Nabiollahi and Haidari, 2016; Marzi *et al.*, 2020; Gerdelidani *et al.*, 2021) انجام شده بود حذف شدند زیرا غلظت بالای آرسنیک در خاک‌های این مناطق میانگین وزنی آرسنیک خاک‌های کل کشور را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌داد.

تعیین غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌ها

سه روش عمده برای تعیین غلظت زمینه استفاده می‌شود (Matschullat *et al.*, 2000; Dung *et al.*, 2013): ۱) روش مستقیم (ژئوشیمیایی)، ۲) روش غیرمستقیم (آماری) و ۳) روش تلفیقی (ترکیب دو روش ژئوشیمیایی و آماری). روش اول که به عنوان روش تجربی نیز شناخته می‌شود، به مطالعه نمونه‌هایی اشاره دارد که تحت تاثیر فعالیت‌های صنعتی قرار نگرفته اند یا در مکان‌های نسبتاً بکر قرار دارند مثل نمونه‌های برداشت شده از افق‌های عمیق خاک. در این مطالعات، غلظت‌های زمینه معمولاً به صورت مقادیر میانگین یا میانه ارائه می‌شوند. روش‌های ژئوشیمیایی اغلب به دلیل داشتن معیارهای انتخاب نمونه سلیقه‌ای، هزینه‌های بالا و حجم سنگین کار آزمایشگاهی مورد انتقاد قرار می‌گیرند. در مقابل، روش‌های آماری محبوب‌تر از روش‌های ژئوشیمیایی هستند، زیرا نه تنها برای ارزیابی غلظت زمینه و جداسازی ناهنجاری‌های ژئوشیمیایی از زمینه ژئوشیمیایی استفاده می‌شوند، بلکه کار آزمایشگاهی و هزینه پائینی نیز دارند (Dung *et al.*, 2013). روش میانگین به اضافه و منهای دو برابر انحراف استاندارد ($\text{Mean} \pm 2 \text{SD}$) به منظور تخمین مقدار آستانه و دامنه غلظت زمینه تقریباً ۵۰ سال است که استفاده می‌شود. با این حال، این روش به نرمال بودن مجموعه داده بستگی دارد و در ژئوشیمی اکتشافی برای تشخیص داده‌های پرت توسعه داده شد. اکثر داده‌ها در ژئوشیمی زیست محیطی غیرنرمال و دارای چولگی^۱ هستند. در چنین حالتی، قاعده $\text{Mean} \pm 2 \text{SD}$ به اندازه کافی قوی نیست و نمی‌تواند تخمین آستانه مربوطه را ارائه دهد و لذا این رویکرد اکنون منسوخ شده است (Reimann *et al.*, 2005; Reimann and de Caritat, 2017). Reimann *et al.*, (2005) جایگزین کردن روش $\text{Mean} \pm 2 \text{SD}$ با روش میانه به اضافه و منهای دو برابر میانه قدر مطلق انحراف^۲ ($\text{Median} \pm 2 \text{MAD}$) را پیشنهاد دادند زیرا در برابر تاثیر داده‌های پرت که در مجموعه داده‌های ژئوشیمیایی رایج است بسیار قوی‌تر می‌باشد. این روش یک روش ناپارامتریک است و به توزیع مجموعه داده وابسته نیست. نقطه ضعف این روش این است که مقادیر آستانه بسیار محافظه کارانه (پایین) ارائه می‌دهد، یعنی مکان‌های زیادی را شناسایی می‌کند که نیاز به بررسی بیشتر دارند. با این حال، سازمان‌های محیط زیستی ممکن است به دلیل این محافظه کاری از آن حمایت کنند (Rothwell and Cooke, 2015). دلیل مقادیر آستانه "محافظه کارانه" در واقع چولگی راست قویی است که اکثر توزیع‌های داده‌های ژئوشیمیایی نشان می‌دهند. هنگام استفاده صحیح از فرمول، توزیع داده‌ها متقارن فرض می‌شود. بنابراین، در ژئوشیمی، رویکرد آماری صحیح این است که $\text{Median} \pm 2 \text{MAD}$ را برای لگاریتم داده‌ها محاسبه کنیم و سپس از مقدار آستانه حاصل آنتی لگاریتم بگیریم.

برخی از محققان استفاده از تلفیق هر دو روش مستقیم (ژئوشیمیایی) و غیرمستقیم (آماری) را برای تعیین غلظت زمینه عناصر در خاک پیشنهاد داده‌اند (Dung *et al.*, 2013). در این روش نمونه‌ها از مناطق بکر جمع آوری شده و نتایج تجزیه تحت محاسبات آماری قرار می‌گیرند. نمونه‌های غیرآلوده از یک منطقه واقع در فاصله معینی از منبع آلودگی یا نمونه‌های برداشت شده از اعماق زیرسطحی خاک می‌توانند به عنوان نمونه‌هایی عمل کنند که می‌توان مقادیر زمینه را از آن‌ها استخراج کرد.

قبل از استفاده از روش‌های آماری فوق ضروری است داده‌های پرت شناسایی و کنار گذاشته شوند. داده‌های پرت از نظر آماری به این صورت تعریف می‌شوند: مقادیر متعلق به یک جمعیت متفاوت، زیرا از فرآیند یا منبع دیگری منشأ می‌گیرند یعنی از توزیع(های) آلوده

1 Skewness

2 Median absolute deviation

به دست آمده‌اند. سند راهنمای فنی اتحادیه اروپا (European Commission, 2003) و سازمان بین المللی استانداردسازی (ISO, 2005) پیشنهاد کرده‌اند که داده‌های پرت در داده‌های ژئوشیمیایی خاک بر اساس حصار داخلی^۱ (TIF) نمودار جعبه‌ای توکی^۲ (باکس پلات) یا ویسکر بالایی در یک باکس پلات تشخیص داده شوند. این روش دارای مزایای زیادی است، از جمله این واقعیت که مبتنی بر باکس پلات است و صرفاً به توزیع داده بستگی دارد و اینکه اجازه می‌دهد تا آستانه‌ای را برای مقادیر پرت تعریف کنیم حتی اگر هیچ داده پرتی در مجموعه داده وجود نداشته باشد (یعنی حداکثر $TIF >$). آستانه مقادیر پرت از هسته داخلی قوی (چارک اول تا سوم) ساختار داده‌ها برون‌یابی می‌شود. آستانه مقادیر پرت یا TIF به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{رابطه ۱۳} \quad \text{آستانه مقادیر پرت یا TIF} = Q3 + (1.5 \times IQR)$$

که در آن Q3 مخفف چارک سوم (معادل صدک ۷۵) و IQR محدوده بین چارکی (یعنی $IQR = Q3 - Q1$) است. ضریب ۱/۵ بر اساس فرض توزیع متقارن داده‌ها است. در صورتی که داده‌ها توزیع نرمال نداشته باشند، TIF باید بر روی لگاریتم داده‌ها محاسبه شود. معیارهای متفاوتی مانند ضریب تغییرات، چولگی، کشیدگی^۳ و آزمون کولموگروف-اسمیرنوف^۴ (K-S) برای تشخیص نرمال بودن داده‌ها وجود دارد. به عنوان مثال ضریب تغییرات بزرگ‌تر از ۷۰ درصد، چولگی خارج از دامنه به اضافه و منهای یک (± 1) و کشیدگی خارج از دامنه به اضافه و منهای دو (± 2) بیانگر نرمال نبودن داده هستند.

برای تعیین غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران از داده‌های کاربریهای کشاورزی به دلیل اینکه در مقایسه با کاربریهای شهری یا صنعتی میانگین وزنی عناصر سنگین در آن‌ها کمتر و تعداد مطالعات آن‌ها بیشتر بود استفاده شد. برای محاسبه غلظت زمینه عناصر سنگین از روش آماری میانه به اضافه و منهای دو برابر میانه قدر مطلق انحراف ($Median + 2MAD$) استفاده شد. از آنجا که این روش به نرمال بودن داده‌ها وابسته است، ابتدا تمام داده‌هایی که توزیع غیرنرمال داشتند از طریق تبدیل لگاریتمی نرمال شدند و سپس جهت انجام محاسبات روش مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله بعد نیاز بود داده‌های پرت به روش ذکر شده در بالا شناسایی و کنار گذاشته شوند. داده‌های باقیمانده برای محاسبه غلظت زمینه استفاده شدند.

ارزیابی وضعیت آلودگی خاک‌های ایران

برای ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی، شهری و صنعتی از شاخص آلودگی (P_i) که مطابق با معادله زیر تعریف می‌شود (Guo et al., 2011) استفاده شد:

$$\text{رابطه ۱۴} \quad P_i = \frac{C_i}{S_i}$$

که در آن C_i (mg/kg) میانگین وزنی غلظت عنصر i در خاک است و S_i (mg/kg) استاندارد ارزیابی آلودگی خاک در ایران است. در این مطالعه از استانداردهای ملی کیفیت خاک که توسط سازمان حفاظت محیط زیست برای کاربری‌های مختلف تعریف شده‌اند به عنوان استانداردهای ارزیابی استفاده شد. از آنجا که استانداردهای مستقلی برای کاربریهای شهری یا صنعتی تعریف نشده است، از استانداردهای تعریف شده برای کاربری مسکونی برای محاسبه شاخص آلودگی در خاک‌های شهری و از استانداردهای تعریف شده برای حفاظت محیط زیست از آلاینده‌ها برای محاسبه شاخص آلودگی در خاک‌های صنعتی استفاده شد. در این روش $P_i \leq 1$ به معنی عدم آلودگی، $1 < P_i \leq 2$ به معنی آلودگی جزئی، $2 < P_i \leq 5$ آلودگی متوسط و $P_i > 5$ به معنی آلودگی شدید است (T.-B. Chen et al., 2005). هرچه مقدار P_i بزرگتر باشد درجه آلودگی خاک وخیم‌تر است.

نتایج و بحث

توصیف کلی مطالعات

در جدول ۸ توصیف کلی ۲۴۷ مطالعه جمع‌آوری شده ارائه گردیده است. در این مطالعات جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در مجموع بیش از ۲۱۳۷۴ نمونه خاک تجزیه شد. از نظر کاربری ۵۰/۸ درصد از مطالعات خاک‌های کشاورزی، ۳۰ درصد خاک‌های صنعتی و ۱۶/۲ درصد خاک‌های شهری را بررسی کردند. بیشترین تعداد مطالعه گزارش شده مربوط به استان‌های اصفهان (۲۴)، خوزستان (۲۳)، تهران

1 Tukey inner fence

2 Tukey boxplot

3 Kurtosis

4 Kolmogorov-Smirnov test



(۲۲) و همدان (۲۱) بود (جدول ۹). با این حال، در استان‌های اردبیل، البرز، ایلام، بوشهر، چهارمحال و بختیاری، خراسان شمالی، قم و کهگیلویه و بویراحمد فقط یک تا سه مطالعه گزارش شده است. بنابراین در استان‌های اخیر نمی‌توان ارزیابی درستی از وضعیت فلزات سنگین در خاک‌ها ارائه کرد و در تحقیقات آینده باید بیشتر مورد توجه محققان قرار گیرند.

جدول ۸. توصیف کلی مطالعات انجام شده در زمینه فلزات سنگین در خاک‌های ایران

تعداد کل مطالعات	تعداد کل نمونه‌های خاک	به تفکیک کاربری (%)		
		کشاورزی	صنعتی	شهری
۲۴۷	> ۲۱۳۷۴	۵۰/۸	۳۰	۱۶/۲
		مخلوط		۳

جدول ۹. تفکیک مطالعات انجام شده در زمینه فلزات سنگین در خاک‌های ایران بر اساس استان و نوع کاربری

استان	تعداد مطالعه	تعداد مطالعه به تفکیک کاربری			تعداد خاک	تعداد خاک به تفکیک کاربری		
		کشاورزی	صنعتی	شهری		کشاورزی	صنعتی	شهری
اردبیل	۲	۱	۱	۰	۲۸	۲۴	۱۴	۰
اصفهان	۲۴	۱۰	۱۲	۱	۲۱۵۱	۱۰۲۸	۸۸۲	۸۳
البرز	۳	۲	۰	۱	۴۹۹	۴۵۴	۰	۴۵
ایلام	۳	۰	۲	۰	۱۸	۰	۱۸	۰
آذربایجان شرقی	۶	۵	۰	۱	۶۲۸	۶۲۳	۰	۵
آذربایجان غربی	۸	۳	۴	۱	۲۳۴	۱۱۸	۱۱۰	۶
بوشهر	۳	۲	۱	۰	۹۷	۹۰	۷	۰
تهران	۲۲	۸	۴	۱۰	۱۱۱۶	۴۸۹	۲۶۶	۳۶۱
چهارمحال و بختیاری	۲	۲	۰	۰	۱۳۸	۱۳۸	۰	۰
خراسان جنوبی	۵	۳	۱	۱	۲۰۰	۷۴	۷۸	۴۸
خراسان رضوی	۱۵	۱۰	۲	۱	۱۸۲۶	۴۷۰	۴۰	۶۸
خراسان شمالی	۲	۱	۰	۱	۷۵	۳۵	۰	۴۰
خوزستان	۲۳	۸	۹	۶	۱۴۹۰	۵۵۳	۳۳۴	۶۱۳
زنجان	۱۵	۷	۶	۰	۱۷۶۵	۶۹۴	۷۲۷	۰
سمنان	۶	۳	۱	۱	۵۸۸	۲۶۱	۹۳	۵
سیستان و بلوچستان	۵	۲	۱	۲	۶۳۲	۳۲۰	۱۰	۳۰۲
فارس	۸	۴	۳	۱	۳۷۹	۱۷۶	۶۰	۱۴۳
قزوین	۳	۱	۱	۱	۷۱	۳۴	۷	۳۰
قم	۲	۰	۲	۰	۸۰	۰	۸۰	۰
کردستان	۱۲	۱۱	۱	۰	۱۰۹۳	۱۰۰۵	۸۸	۰
کرمان	۱۱	۱	۷	۳	۶۳۲	۶۰	۳۹۸	۱۷۴
کرمانشاه	۱۰	۶	۴	۰	۵۷۱	۳۰۸	۲۶۳	۰
کهگیلویه و بویراحمد	۱	۱	۰	۰	۶۱	۶۱	۰	۰
گلستان	۵	۴	۱	۰	۷۰۴	۶۵۴	۵۰	۰
گیلان	۷	۶	۱	۰	۴۱۳	۴۱۳	نامعلوم	۰
لرستان	۵	۰	۲	۱	۲۲۴	۰	۴۱	۷۰
مازندران	۱۵	۸	۴	۳	۱۳۷۲	۸۸۰	۲۴۵	۲۴۷
مرکزی	۷	۳	۲	۲	۶۲۹	۸۷	۴۷۵	۶۷
هرمزگان	۵	۳	۱	۱	۲۲۶	۱۰۲	۶۶	۰
همدان	۲۱	۱۶	۲	۳	۱۸۳۰	۱۶۴۲	۴۷	۱۴۱
یزد	۴	۰	۳	۱	۲۷۴	۰	۷۳	۰

از نظر عمق نمونه‌برداری ۳۳/۳ درصد از مطالعات از عمق ۲۰-۳۰ سانتیمتر و ۱۶/۷ درصد از عمق ۳۰-۴۰ سانتیمتر نمونه‌برداری کردند (جدول ۱۰). با توجه به اینکه عناصر سنگین در خاک غیرمتحرک هستند، در مطالعات پایش و ارزیابی خطر فلزات سنگین باید عمقی برای نمونه‌برداری انتخاب شود که تحت تاثیر آلاینده قرار گرفته است (مثل عمق شخم متاثر از آلودگی ناشی از کوددهی در اراضی کشاورزی)

یا عمقی که آلودگی آن مستقیم بر سلامت انسان تاثیر دارد (مثل عمق‌های نازک سطحی در خاک بوستان‌ها و پارک‌ها و اراضی شهری).

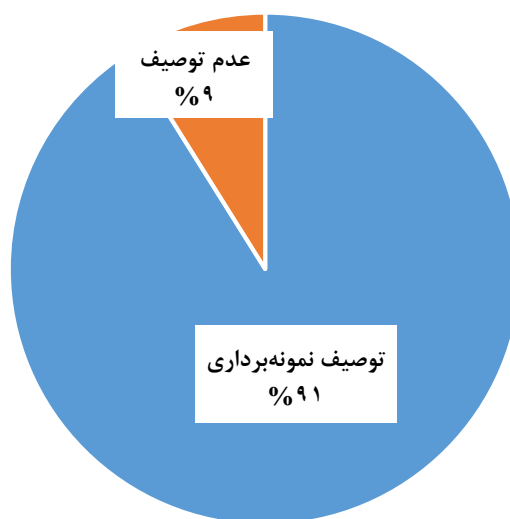
جدول ۱۰. عمق نمونه‌برداری خاک برای اندازه‌گیری فلزات سنگین در مطالعات انجام شده در ایران (N=۲۴۷)

عمق نمونه‌برداری (cm)	۵-۰	۱۰-۰	۱۵-۰	۲۰-۰	۲۵-۰	۳۰-۰	نامعلوم	سایر عمق‌ها
درصد	۶/۹	۱۱/۸	۴/۹	۳۳/۳	۳/۷	۱۶/۷	۱۳	۹/۷

ارزیابی شاخص‌های کنترل کیفیت تجزیه

توصیف نمونه‌برداری

بر اساس نتایج در ۹۱ درصد از مطالعات مربوط به تعیین غلظت فلزات سنگین در خاک‌های ایران توصیف روش و عمق نمونه‌برداری، تعداد نمونه و فاصله نقاط نمونه‌برداری رضایت‌بخش بود و در ۹ درصد توصیف درستی ارائه نگردید (شکل ۲). روش نمونه‌برداری برای تفسیر نتیجه مطالعه از اهمیت حیاتی برخوردار است. نمونه‌برداری از نظر فنی و همچنین آماری مهم بوده و اساسی‌ترین مرحله در فرآیند تجزیه خاک است. با این حال، اغلب فرآیند نمونه‌برداری از فرآیند تجزیه جدا می‌شود و تجزیه‌گر اطلاعات کمی در مورد پیشینه نمونه‌ها دارد یا اصلاً اطلاعاتی ندارد. با این حال، مقاله، گزارش یا نشریه در زمینه تجزیه فلزات سنگین باید اطلاعاتی در مورد فرآیند نمونه‌برداری ارائه کند. در توصیف کامل نمونه‌برداری باید به نکاتی مثل چرایی نماینده بودن نمونه‌ها و نحوه انتخاب آن‌ها، مرکب یا مجزا بودن نمونه، تعداد نمونه‌های فرعی، وزن نمونه‌های فرعی، روش و عمق نمونه‌برداری، تعداد کل نمونه‌ها و فاصله نقاط نمونه‌برداری، ملاحظات آماری، روش حمل و ذخیره‌سازی نمونه‌ها توجه شود. شرح همه این نکات ضروری است. نتایج غیر منتظره ممکن است به دلیل آلودگی در مرحله پیش تجزیه که اغلب شناسایی آن دشوار است ایجاد شده باشد. یک توصیف واضح از روش نمونه‌برداری ممکن است کمک کند به این که آلودگی کجا یا چگونه رخ داده است. از آنجایی که آلودگی به ندرت توزیع یکنواخت دارد، ممکن است از طریق انحراف‌های بزرگ در تجزیه تکراری (به شرطی که بزرگتر از ناهمگنی معمولی باشد) شناسایی شود.



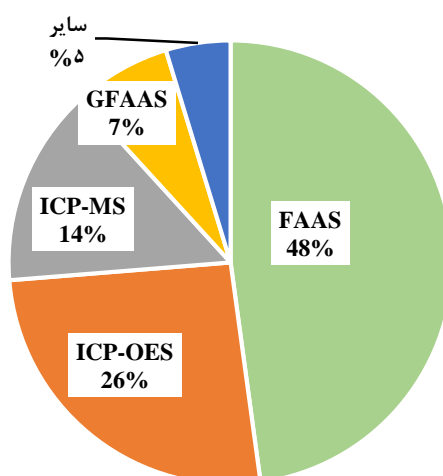
شکل ۲. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر توصیف نمونه‌برداری خاک برای اندازه‌گیری فلزات سنگین (N=۲۴۷)

آماده‌سازی نمونه خاک

آماده‌سازی نمونه خاک قبل از هضم و تجزیه یکی از مراحل مهمی است که اگر به خوبی انجام نشود بر نتایج تجزیه تاثیر می‌گذارد. عدم آماده‌سازی صحیح نمونه خاک باعث آلودگی، غیرهمگنی و در نتیجه عدم تکرارپذیری و تکثیرپذیری نتایج تجزیه خواهد شد. باید در آسیاب و الک کردن نمونه‌ها دقت کرد تا اطمینان حاصل شود که در طول این مراحل آلودگی ایجاد نمی‌شود. آلودگی در هنگام الک نمونه‌ها با غربال‌های فلزی امکان پذیر است. استفاده از غربال‌های فولادی ضد زنگ باعث ایجاد آلودگی B, Co, Fe, Mn, Ni, Zn در نمونه‌ها و غربال‌های برنجی باعث آلودگی B, Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu و Sn می‌شود (Thompson and Bankston, 1970). استفاده از غربال نایلونی احتمال آلودگی نمونه را از بین می‌برد. در غالب روش‌های هضم فلزات سنگین چون مقدار کمی خاک هوا خشک (معمولاً کمتر از یک گرم) استفاده می‌شود نمونه باید نرم شده و از الک‌های ریز (مثل ۷۵ میکرون یا ۲۰۰ مش) عبور داده شود تا نمونه همگنی حاصل شود (Hossner, 1996). بر اساس این معیارها، در ۳۰ درصد از مطالعات انجام شده در ایران آماده‌سازی نمونه خاک برای هضم فلزات سنگین

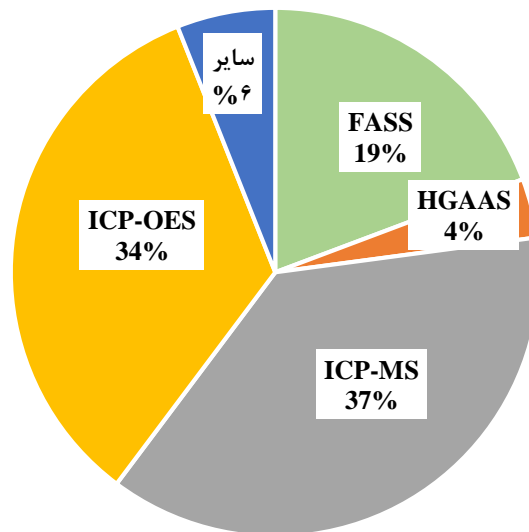
نوع دستگاه طیف‌سنجی مورد استفاده

چندین روش تجزیه دستگاهی وجود دارد که می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک استفاده کرد. عوامل عمده‌ای که بر انتخاب روش تأثیر می‌گذارد عبارتند از: هزینه دستگاهی، سهولت استفاده، عناصر مورد نظر، حد تشخیص و حساسیت. در این میان، یکی از مهمترین عوامل برای انتخاب نوع دستگاه طیف‌سنجی جهت اندازه‌گیری عناصر سنگین حد تشخیص دستگاه می‌باشد که بسته به نوع عنصر متفاوت است (جدول ۴). در مطالعات انجام شده در ایران روش‌های طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)، طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS)، طیف‌سنجی جذب اتمی تولید هیدرید (HGAAS)، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES)، طیف‌سنجی جرمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-MS) و طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در عصاره‌های حاصل از هضم خاک استفاده شده است. ترتیب استفاده از دستگاه‌های طیف‌سنجی به صورت $FAAS < ICP-OES < ICP-MS < GFAAS$ سایر دستگاه‌ها بود (شکل ۵). تقریباً نیمی از مطالعات از دستگاه FAAS و حدود یک‌چهارم از مطالعات از دستگاه ICP-OES برای اندازه‌گیری عناصر سنگین استفاده کردند.



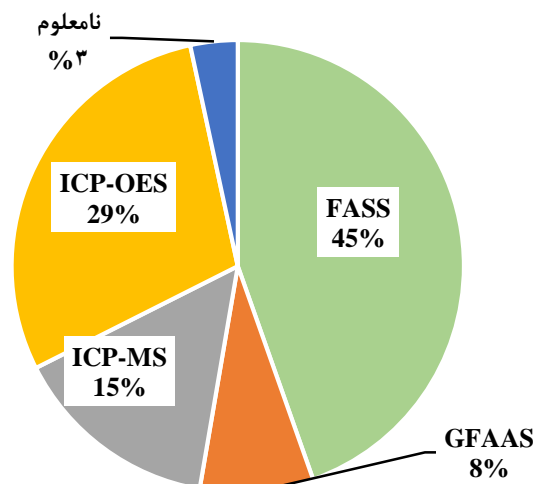
شکل ۵. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر دستگاه‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک (N=۲۴۷)

همانطور که شکل ۶ نشان می‌دهد در ۱۹ درصد از مطالعات انجام شده در ایران از دستگاه FAAS برای اندازه‌گیری As خاک استفاده شده است. دستگاه جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری As خاک مناسب نیست و در روش‌های معتبر (به عنوان مثال USEPA 3050B) نیز پیشنهاد نشده است. حد تشخیص دستگاه FAAS برای آرسنیک ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر (LOD در جدول ۴) و اگر حد تشخیص روش را پنج برابر حد تشخیص دستگاه در نظر بگیریم (مقداری مشابه MDLهای گزارش شده برای سایر عناصر در جدول ۴)، حد تشخیص روش FAAS یعنی MDL برای عنصر آرسنیک حدود یک میلی‌گرم بر لیتر خواهد بود. از آنجا که نسبت حجم نهایی عصاره به خاک در روش‌های هضم اسیدی غالباً ۱۰۰ است، حد تشخیص روش FAAS برای آرسنیک بر اساس جرم خاک حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده و حد کمی‌سازی حدود ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست خواهد آمد. بنابراین در خاک‌هایی که غلظت آرسنیک کمتر از ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم باشد، اندازه‌گیری کمی غلظت آن با روش FAAS امکان‌پذیر نیست. از آنجا که غلظت آرسنیک کل در خاک‌های طبیعی غیر آلوده بسیار کمتر از مقدار مذکور و در دامنه ۰/۱ تا ۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Wenzel, 2013)، بنابراین در مطالعاتی که غلظت‌های آرسنیک گزارش شده کمتر از حد کمی‌سازی تخمینی فوق باشند نتایج قابل اعتماد نیستند.



شکل ۶. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر دستگاه‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری As خاک (N=۹۳)

برای اندازه‌گیری غلظت Cd در خاک‌های ایران نیز ۴۵ درصد از مطالعات از دستگاه FAAS استفاده کرده‌اند (شکل ۷). حد تشخیص دستگاه FAAS برای کادمیم ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر (LOD در جدول ۴) و حد تشخیص روش FAAS برای هضم با $HCl+HF+HClO_4$ برابر ۰/۰۰۹ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (MDL در جدول ۴). اگر در اینجا مجدداً نسبت حجم نهایی عصاره به خاک در روش‌های هضم اسیدی را ۱۰۰ در نظر بگیریم، حد تشخیص روش FAAS برای کادمیم بر اساس جرم خاک حدود ۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده و حد کمی‌سازی حدود ۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست خواهد آمد. حد ۲/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم چند برابر غلظت کادمیم در خاک‌های طبیعی (حدود ۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Adriano (۲۰۰۱)) است. بنابراین دستگاه FAAS برای اندازه‌گیری کمی کادمیم در غالب خاک‌ها مناسب نبوده و در مطالعاتی که غلظت‌های کادمیم گزارش شده کمتر از حد کمی‌سازی تخمینی فوق باشند نتایج قابل اعتماد نیستند.

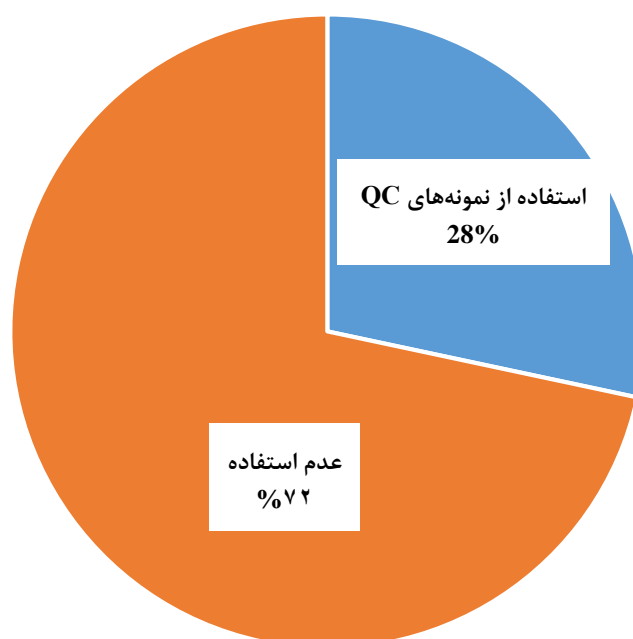


شکل ۷. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر دستگاه‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری Cd خاک (N=۱۵۸)

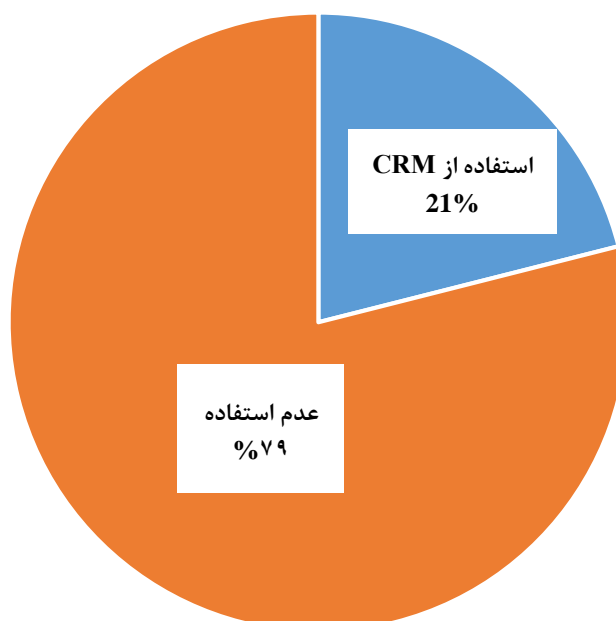
استفاده از نمونه‌های کنترل کیفیت تجزیه

نمونه‌های کنترل کیفیت مثل CRM، RM، نمونه‌های غنی شده، بلنک و غیره (جدول ۶) برای بررسی آلودگی، تکرارپذیری، دقت و صحت نتایج باید در کنار تجزیه نمونه‌ها استفاده شود. تنها در این صورت می‌توان به نتایج تجزیه‌ای قابل اعتماد و قابل مقایسه‌ای دست یافت و بر اساس آن‌ها استاندارد آلودگی تعریف و در مورد آلوده یا عدم آلوده بودن خاک‌های یک منطقه به فلزات سنگین قضاوت کرد و در نهایت تصمیمات قابل اطمینانی برای مدیریت و کنترل سطوح عناصر سنگین در محیط زیست اتخاذ نمود. بر اساس نتایج ۷۲ درصد از مطالعات گزارش شده در زمینه فلزات سنگین در خاک‌های ایران از هیچ یک از نمونه‌های کنترل کیفیت استفاده نکردند (شکل ۸) و فقط در ۲۱/۱ درصد از مطالعات برای بررسی صحت نتایج تجزیه از CRM استفاده شده است (شکل ۹). استفاده از CRM برای تخمین سوگیری (صحت

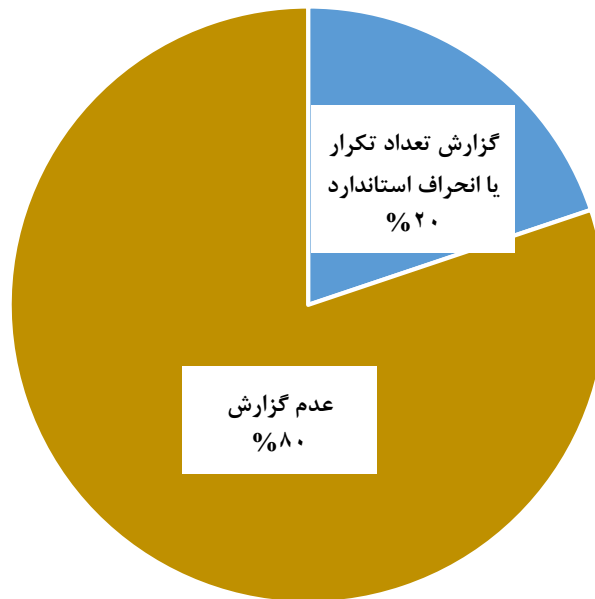
یا خطاهای سیستماتیک) ضروری است. در ۸۰/۲ درصد از مطالعات به تعداد تکرار تجزیه یا انحراف استاندارد برای نتایج اشاره نشده است (شکل ۱۰). تکرار راهی برای بررسی ناهمگنی یا آلودگی است. اگر نتایج تحت تأثیر آلودگی یا ناهمگنی باشد، ممکن است این موضوع به صورت انحراف استانداردهای بزرگ در تجزیه چند تکراری دیده شود. تکرار برای محاسبه انحراف استاندارد تکرارپذیری استفاده می‌شود. بنابراین، صحت و دقت نتایج غالب این مطالعات نامعلوم و قابلیت اطمینان پایینی دارد. بر همین اساس استفاده از نمونه‌های کنترل کیفی به ویژه CRM در مطالعات پایش فلزات سنگین در خاک و گزارش نتایج آن باید اکیداً مورد توجه محققان قرار گیرد.



شکل ۸. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر استفاده از نمونه‌های کنترل کیفی (QC) در اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک (N=۲۴۷)



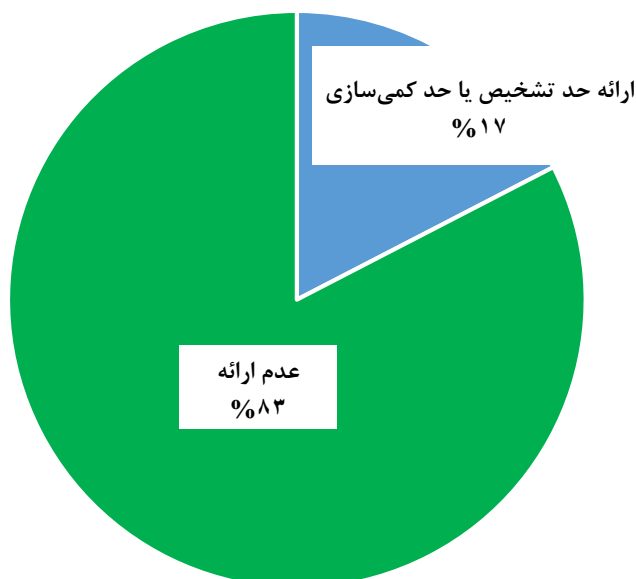
شکل ۹. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر استفاده از CRM در اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک (N=۲۴۷)



شکل ۱۰. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر گزارش تعداد تکرار تجزیه یا انحراف استاندارد در اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک (N=۲۴۷)

ارائه حد تشخیص و حد کمی‌سازی

در ۸۲/۶ درصد از مطالعات انجام شده در زمینه اندازه‌گیری فلزات سنگین در خاک‌های ایران حد تشخیص یا حد کمی‌سازی برای روش یا دستگاه مورد استفاده ارائه نشده است (شکل ۱۱). در مطالعات معدودی نیز که این حدود گزارش شده بود، حدود ۱۲ درصد مقادیر کاملاً پرت و نادرستی برای حد تشخیص و حد کمی‌سازی محاسبه و ارائه کرده بودند. گزارش حد تشخیص و حد کمی‌سازی به‌ویژه هنگام اندازه‌گیری غلظت‌های پایین مهم است. از آنجا که راه‌های مختلفی برای محاسبه حد تشخیص و حد کمی‌سازی وجود دارد، باید به وضوح روش مورد استفاده در مقاله توضیح داده شود. ارائه این حدود برای عناصر، روش و دستگاه مورد استفاده می‌تواند اطمینان دهد که آیا غلظت‌های اندازه‌گیری و گزارش شده در دامنه تشخیص دستگاه و به عبارتی قابل اعتماد هستند یا خیر.

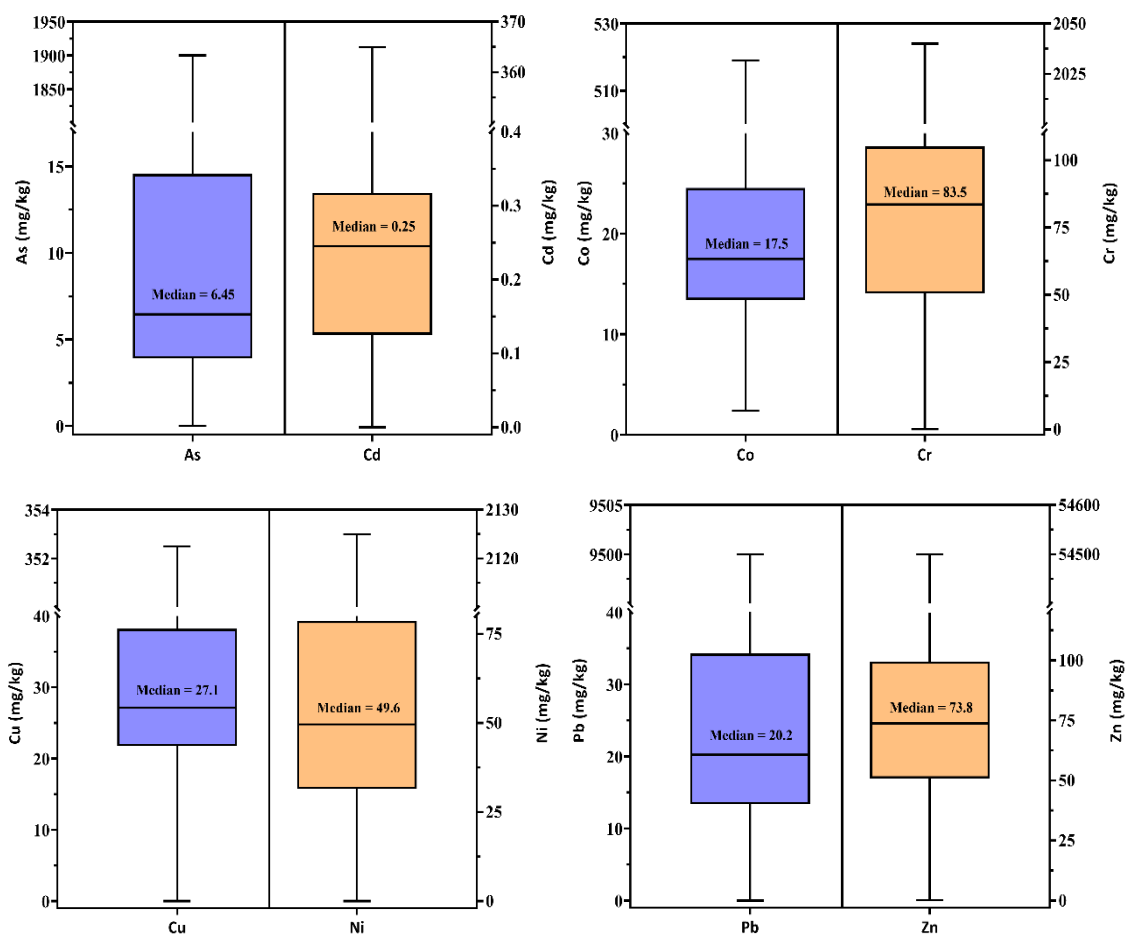


شکل ۱۱. وضعیت مطالعات انجام شده در ایران از نظر ارائه حد تشخیص یا حد کمی‌سازی دستگاه یا روش اندازه‌گیری فلزات سنگین خاک (N=۲۴۷)

وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های ایران

خاک‌های کشاورزی

آماره‌های توصیفی شامل میانگین وزنی، میانه، حداقل، حداکثر، ضریب تغییرات، چولگی، کشیدگی، تعداد مطالعه و تعداد نمونه خاک برای ارائه خلاصه‌ای از وضعیت غلظت فلزات سنگین در خاک‌های کشاورزی سراسر کشور در جدول ۱۱ آورده شده است. در ادامه غلظت هر عنصر به طور جداگانه مورد بحث و مقایسه قرار می‌گیرد. براساس مقادیر ضریب تغییرات، چولگی و کشیدگی توزیع همه عناصر سنگین مورد مطالعه به جز مس در خاک‌های کشاورزی غیرنرمال بود و همه عناصر به جز مس دارای تغییرپذیری بالایی بودند. عناصر نیکل و کادمیم بالاترین ضریب تغییرات (به ترتیب ۲۲۲ و ۱۹۷ درصد) را در خاک‌های کشاورزی داشتند. این تغییرپذیری بالا ممکن است با تأثیر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌ها و فعالیت‌های انسانی مثل کوددهی بر روی فلزات سنگین مرتبط باشد. توزیع همه عناصر دارای چولگی مثبت بود که بیانگر تاثیر داده‌های با غلظت بالا بر انحراف توزیع از حالت نرمال به سمت راست است (Zhao et al., 2015). بیشترین تعداد نمونه خاک و تعداد مطالعه برای تعیین غلظت عناصر سرب و روی و کمترین تعداد برای اندازه‌گیری غلظت کبالت، کادمیم و آرسنیک تجزیه و گزارش شده است. در شکل ۱۲ نمودارهای جعبه‌ای برای نشان دادن صدک‌های ۲۵، ۵۰ (میانه) و ۷۵، حداقل و حداکثر و توزیع کلی غلظت عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران ارائه شده است. لازم به ذکر است که غلظت‌های حداکثر گزارش شده برای عناصر سنگین (مثلا As, Cr, Ni, Pb یا Zn) در جدول ۱۱ یا شکل ۱۲ مربوط به نمونه خاک‌های برداشت شده از مناطق بسیار خاص بوده که از نظر مساحت در مقیاس ملی محدوده ناچیزی را شامل می‌شود و بنابراین تعمیم این غلظت‌های حداکثر به کل خاک‌های کشاورزی ایران در حالت کلی توصیه نمی‌شود.



شکل ۱۲. نمودارهای جعبه‌ای نشان‌دهنده توزیع عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران. حدود بالا و پایین بیانگر حداقل و حداکثر هستند. جعبه مستطیلی کوچک نشان‌دهنده ۲۵ درصد یا چارک اول (پایینی)، ۵۰ درصد یا چارک دوم (میانه) و ۷۵ درصد یا چارک سوم (بالایی) است.



جدول ۱۱. آماره‌های توصیفی وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران

As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	آماره
mg/kg								
۱۰/۸۲	۰/۳۷	۱۹/۸۵	۸۸/۶۲	۲۸/۱	۶۷/۷۲	۳۲/۲۷	۸۴/۴۶	میانگین وزنی
۶/۴۵	۰/۲۵	۱۷/۴۹	۸۳/۵۴	۲۷/۰۹	۴۹/۵۶	۲۰/۲۴	۷۳/۷۹	میانه
ND	ND	۲/۴	۰/۰۴	ND	ND	ND	۰/۲	حداقل
۱۹۰۰	۳۶۵	۵۱۹	۲۰۴۰	۳۵۲/۵	۲۱۲۵	۹۵۰۰	۵۴۵۰۰	حداکثر
۱۱۶/۶	۱۹۶/۸	۷۳	۱۵۳/۶	۴۴/۴	۲۲۱/۷	۱۵۹/۵	۱۵۶	ضریب تغییرات (%)
۲/۷	۳/۹	۲/۵	۴/۵	۰/۵	۵/۵	۴/۳	۷	چولگی
۸/۴	۱۷/۸	۷/۷	۲۲/۲	۱/۴	۳۳/۷	۱۹/۹	۵۵/۱	کشیدگی
۳۶	۴۰	۳۱	۵۰	۷۰	۷۰	۸۵	۷۶	تعداد مطالعه
۳۵۵۹	۵۱۹۶	۳۵۸۷	۵۳۰۴	۷۹۷۰	۷۷۴۴	۸۵۵۵	۸۲۷۵	تعداد نمونه خاک

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

آرسنیک

در جدول ۱۲ غلظت آرسنیک در خاک‌های کشاورزی ایران و برخی دیگر از مناطق مهم جهان ارائه شده است. غلظت آرسنیک در خاک‌های کشاورزی ایران از مقدار غیر قابل تشخیص تا ۱۹۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر بود. میانگین وزنی غلظت آرسنیک در ۳۵۵۹ نمونه خاک تجزیه شده ۱۰/۸ میلی گرم بر کیلوگرم و میانه آن در ۳۶ مطالعه گزارش شده ۶/۴۵ میلی گرم بر کیلوگرم بود. میانگین آرسنیک در خاک‌های کشاورزی ایران مشابه چین (Cheng *et al.*, 2014; H. Chen *et al.*, 2015; Shifaw, 2018; Yuan *et al.*, 2021) است اما از امریکا (Smith *et al.*, 2014)، اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016) و استرالیا (de Caritat and Cooper, 2011) بالاتر و از انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012) کمتر می‌باشد.

جدول ۱۲. غلظت آرسنیک در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منبع	تعداد نمونه خاک	میانگین				منطقه
		حداکثر	حداقل	میانه	میانگین	
mg/kg						
مطالعه حاضر	۳۵۵۹	۱۹۰۰	ND	۶/۴۵	۱۰/۸۲	ایران
(Cheng <i>et al.</i> , 2014)	۵۲۴۴	۵۳۵	۰/۴	۱۲/۵	۱۳/۱	جنوب چین
(Shifaw, 2018)	۷۵۲	-	-	-	۱۰/۴	چین
(H. Chen <i>et al.</i> , 2015)	۳۸۳۹۳	-	-	-	۱۲/۴۸	چین
(Yuan <i>et al.</i> , 2021)	۲۷۶ مطالعه	-	-	-	۸/۴۵	چین
(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)	۵۶۷۰	۸۲۰	۰	۱۵	۲۰	انگلستان و ولز
(Smith <i>et al.</i> , 2014)	۴۸۱۳	۱۱۱۰	<۰/۶	۵/۲	-	امریکا
(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)	۲۳۰۰۰	۲۵۲/۵۳	۰/۴۶	-	۳/۷۲	اتحادیه اروپا
(de Caritat and Cooper, 2011)	۱۱۹۰	۳۱۸	<۰/۱	۱/۶	-	استرالیا

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

کادمیم

غلظت کادمیم در خاک‌های کشاورزی ایران در دامنه غیر قابل تشخیص تا ۳۶۵ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (جدول ۱۳). ۴۰ مطالعه مختلف ۵۱۹۶ نمونه خاک کشاورزی از مناطق مختلف ایران را برای اندازه‌گیری کادمیم تجزیه کردند. میانگین وزنی کادمیم در این خاک‌ها ۰/۳۷ میلی گرم بر کیلوگرم و میانه ۰/۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم به دست آمد. (Shahbazi *et al.*, (2020) با تجزیه ۷۱۱ نمونه خاک از اراضی کشاورزی مناطق مختلف کشور میانگین و میانه کادمیم را به ترتیب ۰/۳۱ و ۰/۳ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند که تطابق نسبتاً خوبی با نتایج مطالعه حاضر اما با تعداد نمونه خاک بسیار بیشتر دارد. این تطابق نسبتاً خوب منطقی بودن استفاده از مقدار میانگین وزنی برای محاسبه غلظت عناصر سنگین خاک را نشان می‌دهد. میانگین غلظت کادمیم در خاک‌های کشاورزی چین طی چند مطالعه فراتحلیل (Cheng *et al.*, 2014; H. Chen *et al.*, 2015; Shifaw, 2018; Yuan *et al.*, 2021) در دامنه ۰/۱۸ تا ۰/۴۳ میلی گرم بر کیلوگرم و در اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016) ۰/۰۹ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. غلظت میانه کادمیم در خاک‌های استرالیا و امریکا به ترتیب ۰/۰۴ و ۰/۲ میلی گرم بر کیلوگرم به دست آمد (de Caritat and Cooper, 2011; Smith *et al.*,)

(2014)، در انگلستان و ولز غلظت کادمیم در خاک‌ها ۰/۵۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Rawlins *et al.*, 2012) که نسبت به سایر مناطق جهان از جمله ایران بالاتر می‌باشد.

جدول ۱۳. غلظت کادمیم در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میان	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۰/۳۷	۰/۲۵	ND	۳۶۵	۵۱۹۶	مطالعه حاضر
ایران	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۰۹	۱/۲۱	۷۱۱	(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)
جنوب چین	۰/۲۳	۰/۲۱۹	۰/۰۲۴	۲۱/۹۵	۵۲۴۴	(Cheng <i>et al.</i> , 2014)
چین	۰/۴۳	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۰/۲۳	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen <i>et al.</i> , 2015)
چین	۰/۱۸	-	-	-	۳۵۵ مطالعه	(Yuan <i>et al.</i> , 2021)
انگلستان و ولز	۰/۵۲	۰/۳۳	۰/۱۴	۴۸	۵۶۷۰	(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)
امریکا	-	۰/۲	<۰/۱	۴۶/۶	۴۸۱۳	(Smith <i>et al.</i> , 2014)
اتحادیه اروپا	۰/۰۹	-	۰/۰۲	۳/۱۷	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)
استرالیا	-	۰/۰۴	<۰/۰۱	۵/۰۹	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

کبالت

جدول ۱۴ غلظت کبالت در خاک‌های کشاورزی ایران و برخی دیگر از مناطق مهم جهان را نشان می‌دهد. غلظت کبالت در خاک‌های کشاورزی ایران از ۰/۵ تا ۳۷/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر بود. میانگین وزنی غلظت کبالت در ۳۵۸۷ نمونه خاک تجزیه شده ۱۹/۸۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میان آن در ۳۱ مطالعه گزارش شده ۱۷/۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در مطالعه جامعی که توسط Shahbazi *et al.* (2020) انجام شد میانگین و میان غلظت کبالت در ۷۱۱ نمونه خاک کشاورزی به ترتیب ۲۷/۹ و ۲۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. میانگین و میان کبالت در خاک‌های کشاورزی ایران نسبت به امریکا (Smith *et al.*, 2014)، اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016)، استرالیا (de Caritat and Cooper, 2011) و انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012) بالاتر است. Cheng *et al.* (2014) با تجزیه بیش از ۵۰۰۰ نمونه خاک از جنوب چین غلظت میان کبالت را ۱۷/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند که بسیار نزدیک به مقدار میان کبالت در خاک‌های کشاورزی ایران است.

جدول ۱۴. غلظت کبالت در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میان	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۱۹/۸۵	۱۷/۴۹	۰/۵	۳۷/۵	۳۵۸۷	مطالعه حاضر
ایران	۲۷/۹	۲۷/۷	۶/۸	۵۱۹	۷۱۱	(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)
جنوب چین	۱۳/۳	۱۷/۲	۰/۸	۷۹/۱	۵۲۴۴	(Cheng <i>et al.</i> , 2014)
انگلستان و ولز	۱۱	۹/۸	۰	۲۷۷	۵۶۷۰	(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)
امریکا	-	۷/۸	<۰/۱	۱۸۴	۴۸۱۳	(Smith <i>et al.</i> , 2014)
اتحادیه اروپا	۶/۳۵	-	۰/۳۲	۹۱/۸۹	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)
استرالیا	-	۶/۳	<۰/۱	۷۰/۱	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

کروم

حداقل و حداکثر غلظت کروم در خاک‌های کشاورزی ایران به ترتیب ۰/۰۴ تا ۲۰۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (جدول ۱۵). بعد از حذف مطالعات با عدم کنترل کیفی مناسب ۵۰ مطالعه باقی ماند که در آن‌ها مجموعاً ۵۳۰۴ نمونه خاک کشاورزی از مناطق مختلف ایران برای اندازه‌گیری کروم تجزیه شد. میانگین وزنی کروم در این خاک‌ها ۸۶/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میان ۸۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. غلظت میان کروم در این ۵۰ مطالعه متنوع تقریباً مشابه غلظت میان کروم (۸۴/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در ۷۱۱ نمونه خاک تجزیه شده در مطالعه (Shahbazi *et al.*, 2020) است. غلظت کروم در خاک‌های کشاورزی ایران به طور طبیعی بیشتر از خاک‌های

سایر مناطق جهان است. به طور مثال میانگین غلظت کروم در خاک‌های کشاورزی چین طی چند مطالعه فراتحلیل (Cheng *et al.*, 2014; H. Chen *et al.*, 2015; Shifaw, 2018; Yuan *et al.*, 2021) در دامنه ۵۸/۹ تا ۶۹/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016) ۲۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012) ۶۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. غلظت میانه کروم در خاک‌های استرالیا و آمریکا نیز به ترتیب ۲۳/۶ و ۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد (de Caritat and Cooper, 2011; Smith *et al.*, 2014).

جدول ۱۵. غلظت کروم در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میانه	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران (مطالعه حاضر)	۸۶/۶۲	۸۳/۵۴	۰/۰۴	۲۰۴۰	۵۳۰۴	مطالعه حاضر
ایران	۱۰۱	۸۴/۴	۵/۶۷	۶۳۳	۷۱۱	(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)
جنوب چین	۶۷	۷۰	۸/۸	۶۰۸	۵۲۴۴	(Cheng <i>et al.</i> , 2014)
چین	۵۸/۸۷	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۶۹/۱۳	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen <i>et al.</i> , 2015)
چین	۶۶/۸۱	-	-	-	۳۲۴ مطالعه	(Yuan <i>et al.</i> , 2021)
انگلستان و ولز	۶۸	۶۸	۵/۱	۱۱۴۱	۵۶۷۰	(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)
امریکا	-	۳۱	<۱	۳۸۵۰	۴۸۱۳	(Smith <i>et al.</i> , 2014)
اتحادیه اروپا	۲۱/۷۲	-	۱/۵۷	۲۷۲/۹۴	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)
استرالیا	-	۲۳/۶	<۰/۵	۱۶۶۰	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

مس

در جدول ۱۶ غلظت مس در خاک‌های کشاورزی ایران و برخی دیگر از مناطق مهم جهان ارائه شده است. غلظت مس در خاک‌های کشاورزی ایران در دامنه غیرقابل تشخیص تا ۳۵۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. میانگین وزنی غلظت مس در ۷۹۷۰ نمونه خاک تجزیه شده ۲۸/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانه آن در ۷۰ مطالعه گزارش شده ۲۷/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. (Shahbazi *et al.*, 2020) با تجزیه ۷۱۱ نمونه خاک جمع آوری شده از اراضی کشاورزی ایران مقدار میانگین و میانه مس را به ترتیب ۳۷/۲ و ۳۴/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. مقدار مس در خاک‌های ایران بسیار نزدیک به مقدار مس در خاک‌های کشور چین است. به عنوان مثال چن و همکاران (۲۰۱۵) با تجزیه بیش از ۳۸ هزار نمونه خاک جمع آوری شده از سراسر چین میانگین غلظت مس را ۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. در سایر مطالعات جامعی که در زمینه پایش عناصر سنگین در کشور چین انجام شده است نیز متوسط غلظت مس در دامنه ۲۵ تا ۳۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد (Cheng *et al.*, 2014; Shifaw, 2018; Yuan *et al.*, 2021). با این حال در اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016)، انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012)، استرالیا (de Caritat and Cooper, 2011) و آمریکا (Smith *et al.*, 2014) نسبت به ایران مقادیر میانگین یا میانه کمتری برای مس خاک‌ها گزارش شده است.

جدول ۱۶. غلظت مس در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میانه	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۲۸/۱	۲۷/۰۹	ND	۳۵۲/۵	۷۹۷۰	مطالعه حاضر
ایران	۳۷/۲	۳۴/۳	۱۰/۵	۲۰۱	۷۱۱	(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)
جنوب چین	۲۵	۲۵	۲/۸	۴۲۳	۵۲۴۴	(Cheng <i>et al.</i> , 2014)
چین	۳۱/۷۱	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۲۷/۰۲	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen <i>et al.</i> , 2015)
چین	۲۵/۷۳	-	-	-	۳۳۰ مطالعه	(Yuan <i>et al.</i> , 2021)
انگلستان و ولز	۲۴	۱۹	۰/۷۶	۱۳۲۱	۵۶۷۰	(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)
امریکا	-	۱۴/۸	<۰/۵	۵۰۹۰	۴۸۱۳	(Smith <i>et al.</i> , 2014)
اتحادیه اروپا	۱۳/۰۱	-	۰/۹۱	۱۵۹/۰۷	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)
استرالیا	-	۱۱/۲	<۰/۰۱	۱۵۰	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

نیکل

حداقل و حداکثر غلظت نیکل در خاک‌های کشاورزی ایران به ترتیب غیرقابل تشخیص و ۲۱۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (جدول ۱۷). بعد از حذف مطالعات با عدم کنترل کیفی مناسب ۷۰ مطالعه باقی ماند که در آن‌ها مجموعاً ۷۷۴۴ نمونه خاک کشاورزی از مناطق مختلف ایران برای اندازه‌گیری نیکل تجزیه گردید. میانگین وزنی نیکل در این خاک‌ها ۶۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانه ۴۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. غلظت میانگین و میانه نیکل در این ۷۰ مطالعه متنوع (به ترتیب ۶۷/۷ و ۴۹/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کاملاً نزدیک به میانگین و میانه نیکل (به ترتیب ۶۸ و ۵۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در ۷۱۱ نمونه خاک تجزیه شده در مطالعه Shahbazi *et al.*, (2020) است که منطقی بودن استفاده از مقدار میانگین وزنی برای محاسبه غلظت عناصر سنگین خاک را نشان می‌دهد. همانند کروم، غلظت نیکل در خاک‌های کشاورزی ایران به طور طبیعی بیشتر از خاک‌های سایر مناطق جهان است. به طور مثال میانگین غلظت نیکل در خاک‌های کشاورزی کشور چین طی چند مطالعه فراتحلیل (Cheng *et al.*, 2014; H. Chen *et al.*, 2015; Shifaw, 2018;) در دامنه ۲۲/۷ تا ۲۸/۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016) ۱۸/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012) ۲۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. غلظت میانه نیکل در خاک‌های استرالیا و امریکا نیز به ترتیب ۹/۸ و ۱۳/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد (de Caritat and Cooper, 2011; Smith *et al.*, 2014).

جدول ۱۷. غلظت نیکل در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میانه	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۶۷/۷۲	۴۹/۵۶	ND	۲۱۲۵	۷۷۴۴	مطالعه حاضر
ایران	۶۸	۵۰/۳	۲/۷۹	۷۷۰	۷۱۱	(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)
جنوب چین	۲۸/۶	۲۹	۳/۶	۳۴۸	۵۲۴۴	(Cheng <i>et al.</i> , 2014)
چین	۲۷/۵۳	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۳۰/۷۳	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen <i>et al.</i> , 2015)
چین	۲۲/۶۷	-	-	-	۲۲۳ مطالعه	(Yuan <i>et al.</i> , 2021)
انگلستان و ولز	۲۳	۲۱	۰/۲۶	۴۶۹	۵۶۷۰	(Rawlins <i>et al.</i> , 2012)
امریکا	-	۱۳/۸	<۰/۵	۲۳۱۰	۴۸۱۳	(Smith <i>et al.</i> , 2014)
اتحادیه اروپا	۱۸/۳۶	-	۰/۳۶	۴۶۶/۴۸	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth <i>et al.</i> , 2016)
استرالیا	-	۹/۸	<۰/۱	۳۸۷	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

سرب

جدول ۱۸ غلظت سرب در خاک‌های کشاورزی ایران و برخی دیگر از مناطق مهم جهان را نشان می‌دهد. غلظت سرب در خاک‌های کشاورزی ایران در دامنه غیرقابل تشخیص تا ۹۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار داشت. در زمینه پایش وضعیت سرب در خاک‌های کشاورزی ایران نسبت به دیگر عناصر سنگین تعداد مطالعات بیشتری انجام شده است. میانگین وزنی غلظت سرب در ۸۵۵۵ نمونه خاک تجزیه شده ۳۲/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانه آن در ۸۵ مطالعه گزارش شده ۲۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. (Shahbazi *et al.*, 2020) با تجزیه ۷۱۱ نمونه خاک جمع‌آوری شده از اراضی کشاورزی ایران مقدار میانگین و میانه سرب را به ترتیب ۲۸/۲ و ۲۴/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. همانند مس، مقدار سرب در خاک‌های ایران بسیار نزدیک به مقدار سرب در خاک‌های کشور چین است. به عنوان مثال (Chen *et al.*, 2015) با تجزیه بیش از ۳۸ هزار نمونه خاک جمع‌آوری شده از سراسر چین و یوان و همکاران (۲۰۲۱) طی یک مطالعه فراتحلیل با بررسی ۳۷۲ مقاله که طی ۲۰ سال اخیر در زمینه پایش عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی چین منتشر شده بودند میانگین غلظت سرب را به ترتیب ۳۲/۳ و ۳۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. با این حال در اتحادیه اروپا (Gergely Tóth *et al.*, 2016)، استرالیا (de Caritat and Cooper, 2011) و امریکا (Smith *et al.*, 2014) نسبت به ایران مقادیر میانگین یا میانه کمتری برای سرب خاک‌ها گزارش شده است. اما در انگلستان و ولز (Rawlins *et al.*, 2012) غلظت میانگین و میانه سرب برای تجزیه ۵۶۷۰ نمونه خاک به ترتیب ۸۱ و ۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد که بسیار بالاتر از سایر مناطق جهان از جمله ایران است.

جدول ۱۸. غلظت سرب در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میان	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۳۲/۲۷	۲۰/۲۴	ND	۹۵۰۰	۸۵۵۵	مطالعه حاضر
ایران	۲۸/۲	۲۴/۸	۲/۸۶	۹۳/۹	۷۱۱	(Shahbazi et al., 2020)
جنوب چین	۳۲/۳	۳۱	۸/۵	۲۵۴۴	۵۲۴۴	(Cheng et al., 2014)
چین	۳۷/۵۵	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۳۲/۱۲	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen et al., 2015)
چین	۳۰/۲۵	-	-	-	۳۷۲ مطالعه	(Yuan et al., 2021)
انگلستان و ولز	۸۱	۴۹	۱۳	۱۰۰۰۰	۵۶۷۰	(Rawlins et al., 2012)
امریکا	-	۱۷/۸	<۰/۵	۲۲۰۰	۴۸۱۳	(Smith et al., 2014)
اتحادیه اروپا	۱۵/۳	-	۱/۶۳	۱۵۱/۱۲	۲۳۰۰۰	(Gergely Tóth et al., 2016)
استرالیا	-	۷/۲۲	<۰/۱۰	۱۰۹۰	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

روی

حداقل و حداکثر غلظت روی در خاک‌های کشاورزی ایران به ترتیب ۰/۲ و ۵۴۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (جدول ۱۹). پس از سرب بیشترین تعداد مطالعه (۷۶) و تجزیه خاک (۸۲۷۵) برای تعیین مقدار عنصر روی در خاک‌های کشاورزی ایران انجام شده است. میانگین وزنی روی در خاک‌های کشاورزی ایران ۸۴/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میان ۷۳/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. (Shahbazi et al., 2020) با تجزیه ۷۱۱ نمونه خاک جمع آوری شده از اراضی کشاورزی ایران مقدار میانگین و میان روی را به ترتیب ۷۳ و ۶۶/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. همانند مس و سرب، مقدار روی در خاک‌های کشاورزی ایران بسیار نزدیک به مقدار روی در خاک‌های کشور چین است. به عنوان مثال (Chen et al., 2015) با تجزیه بیش از ۳۸ هزار نمونه خاک جمع آوری شده از سراسر چین و (Yuan et al., 2021) طی یک مطالعه فراتحلیل با بررسی ۳۰۵ مقاله که طی ۲۰ سال اخیر در زمینه پایش عنصر روی در خاک‌های کشاورزی چین منتشر شده بودند میانگین غلظت روی را به ترتیب ۸۱/۳ و ۸۳/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. در انگلستان و ولز (Rawlins et al., 2012) نیز غلظت میانگین و میان روی برای تجزیه ۵۶۷۰ نمونه خاک به ترتیب ۹۱ و ۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد که بالاتر از سایر مناطق جهان از جمله ایران است. غلظت میان روی در خاک‌های استرالیا و امریکا نسبت به ایران کمتر و به ترتیب ۵۹ و ۲۶/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (de Caritat and Cooper, 2011; Smith et al., 2014).

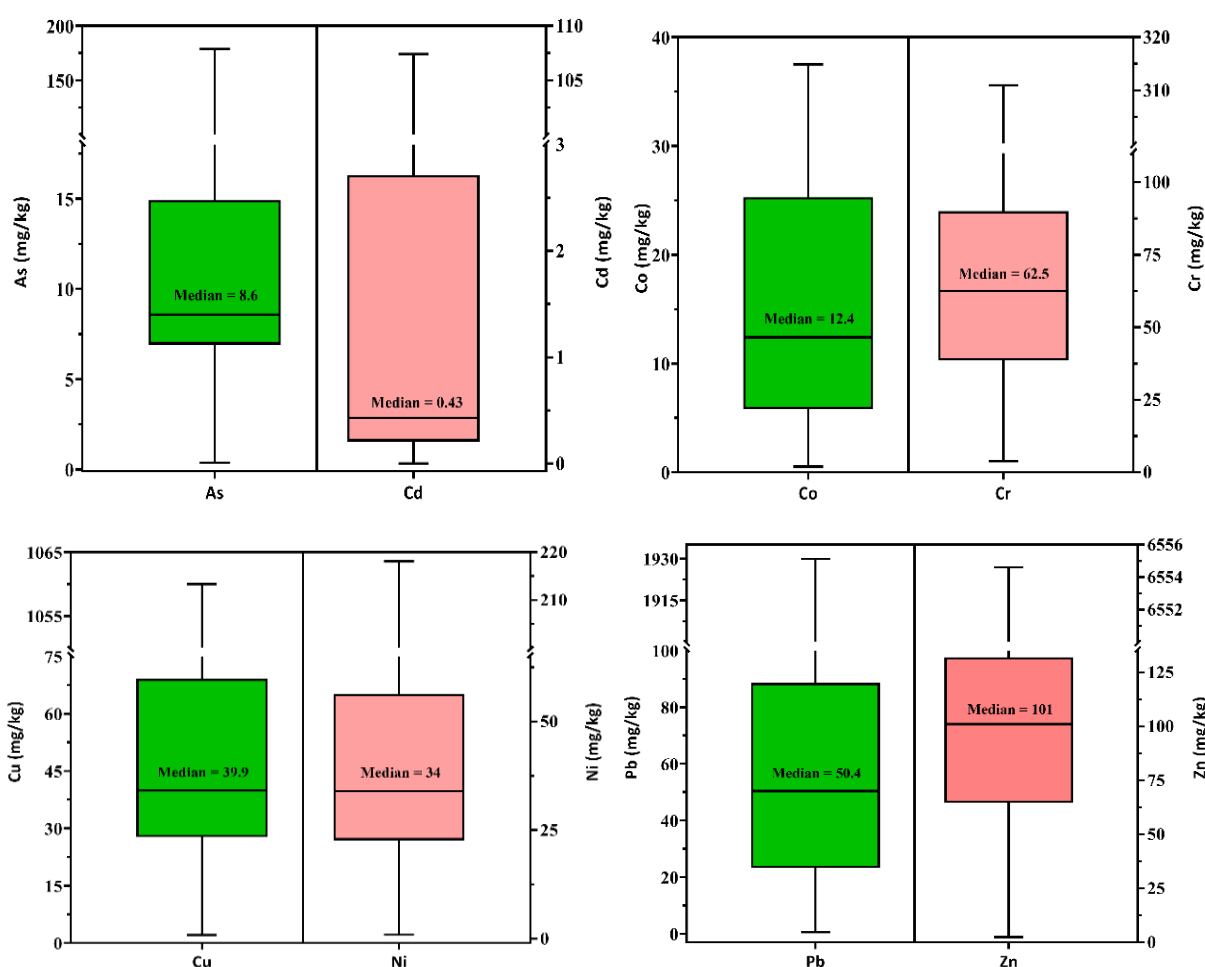
جدول ۱۹. غلظت روی در خاک‌های کشاورزی ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منطقه	میانگین	میان	حداقل	حداکثر	تعداد نمونه خاک	منبع
ایران	۸۴/۴۶	۷۳/۷۹	۰/۲	۵۴۵۰۰	۸۲۷۵	مطالعه حاضر
ایران	۷۳	۶۶/۸	۵/۷	۱۸۲۶	۷۱۱	(Shahbazi et al., 2020)
جنوب چین	۸۱	۸۱	۱۸/۴	۲۵۵۸	۵۲۴۴	(Cheng et al., 2014)
چین	۱۱۷/۷۲	-	-	-	۷۵۲	(Shifaw, 2018)
چین	۸۱/۳۲	-	-	-	۳۸۳۹۳	(H. Chen et al., 2015)
چین	۸۲/۸۷	-	-	-	۳۰۵ مطالعه	(Yuan et al., 2021)
انگلستان و ولز	۹۱	۷۶	۵/۸	۳۳۵۹	۵۶۷۰	(Rawlins et al., 2012)
امریکا	-	۵۹	<۱	۲۱۳۰	۴۸۱۳	(Smith et al., 2014)
استرالیا	-	۲۶/۳	<۰/۱	۲۶۲	۱۱۹۰	(de Caritat and Cooper, 2011)

خاک‌های شهری

در جدول ۲۰ آماره‌های توصیفی و در شکل ۱۳ نمودارهای جعبه‌ای نشان‌دهنده صدک‌ها و توزیع عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران ارائه شده است. در مقایسه با خاک‌های کشاورزی مطالعات بسیار کمتری در زمینه پایش وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران انجام شده است. به همین دلیل ممکن است آماره‌های ارائه شده مثل میانگین وزنی، میان، حداقل یا حداکثر نماینده کاملی از وضعیت

واقعی عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران نباشند. همانند خاک‌های کشاورزی بیشترین تعداد مطالعه در زمینه بررسی وضعیت عناصر سرب (۳۳) و روی (۲۷) و کمترین تعداد در زمینه کبالت (۵) و آرسنیک (۸) گزارش شده است. همانطور که از مقادیر ضرایب تغییرات، چولگی یا کشیدگی قابل برداشت است، تقریباً همه عناصر (به جز آرسنیک) توزیع غیرنرمال داشتند. بالاترین ضریب تغییرات (۲۵۸ درصد)، چولگی (۳/۶) و کشیدگی (۱۳/۲) مربوط به کادمیم و کمترین مقادیر این پارامترها مربوط به آرسنیک و کبالت بود. میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۰/۸ (دامنه ۰/۳۶-۱۷۸/۹)، کادمیم ۶/۶ (دامنه ND-۱۰۷/۴)، کبالت ۱۳/۹ (دامنه ۰/۵-۳۷/۵)، کروم ۹۰/۸ (دامنه ۳/۸-۳۱۱)، مس ۷۳/۴ (دامنه ۲/۱-۱۰۶۰)، نیکل ۴۹/۴ (دامنه ۰/۹۶-۲۱۸/۱)، سرب ۸۵/۹ (دامنه ۰/۶-۱۹۳۰) و روی ۱۱۶/۲ (دامنه ۲/۳-۶۵۵۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. میانگین وزنی غلظت عناصر سنگین سرب، روی، کادمیم، مس و کروم در خاک‌های شهری ایران بیشتر از خاک‌های کشاورزی (جدول ۱۱) است. این افزایش غلظت بسیار مضر و پاسخی مستقیم به شهرنشینی و صنعتی شدن است و شاهد واضحی برای نقش عوامل انسانی بر تغییر توزیع مکانی عناصر سنگین در خاک را نشان می‌دهد (Shifaw, 2018).



شکل ۱۳. نمودارهای جعبه‌ای نشان‌دهنده توزیع عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران. حدود بالا و پایین بیانگر حداقل و حداکثر هستند. جعبه مستطیلی کوچک نشان‌دهنده ۲۵ درصد یا چارک اول (پایینی)، ۵۰ درصد یا چارک دوم (میانه) و ۷۵ درصد یا چارک سوم (بالایی) است.



جدول ۲۰. آماره‌های توصیفی وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران

As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	آماره
mg/kg								
۱۰/۷۷	۶/۵۹	۱۳/۹۱	۹۰/۸۳	۷۳/۳۸	۴۹/۳۸	۸۵/۹۳	۱۱۶/۲۴	میانگین وزنی
۸/۵۸	۰/۴۳	۱۲/۴۲	۶۲/۴۵	۳۹/۹	۳۴	۵۰/۳۷	۱۰۱	میان
۰/۳۶	ND	۰/۵	۳/۸۲	۲/۰۶	۰/۹۶	۰/۶	۲/۳۴	حداقل
۱۷۸/۹	۱۰۷/۴۲	۳۷/۵	۳۱۱	۱۰۶۰	۲۱۸/۱	۱۹۲۹/۸۶	۶۵۵۴/۶	حداکثر
۴۷/۳	۲۵۸/۲	۳۴/۴	۷۳/۵	۹۴/۳	۶۳/۲	۹۵/۳	۷۵	ضریب تغییرات (%)
۰/۷	۳/۶	۲/۱	۱/۹	۱/۸	۱/۷	۱/۵	۲/۵	چولگی
-۰/۶	۱۳/۲	۴/۳	۳/۷	۲/۵	۳/۵	۲/۱	۸/۵	کشیدگی
۸	۱۸	۵	۱۶	۲۴	۲۱	۳۳	۲۷	تعداد مطالعه
۳۷۰	۸۹۶	۳۳۲	۸۷۹	۱۵۶۸	۹۱۸	۱۹۴۹	۱۸۰۴	تعداد نمونه خاک

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

در جدول ۲۱ مقادیر میانگین عناصر سنگین از چند مطالعه در سراسر جهان برای مقایسه با مقادیر بدست آمده در مطالعه حاضر ارائه شده است. غلظت عناصر سنگین (به جز کادمیم) در خاک‌های شهری ایران در دامنه غلظت‌های گزارش شده برای دیگر شهرها و کشورها است. به جز سرب، مقادیر متوسط برای هر فلز نشان داده شده در جدول ۲۱ در محدوده غلظت عناصر در پوسته زمین (Silva et al., 2021) است. سرب دارای مقدار بالاتری در خاک شهرهای مورد مطالعه است که احتمالاً به دلیل انتشارهای ناشی از سوزاندن بنزین سرب‌دار در طی چندین دهه است (Silva et al., 2021). مقادیر سطوح فلزات در خاک‌ها واقعیت هر شهر را از نظر انتشارات انسانی یعنی وجود امکانات تولیدی و سوزاندن سوخت‌های فسیلی برای گرمایش و تردد خودروها نشان می‌دهد.

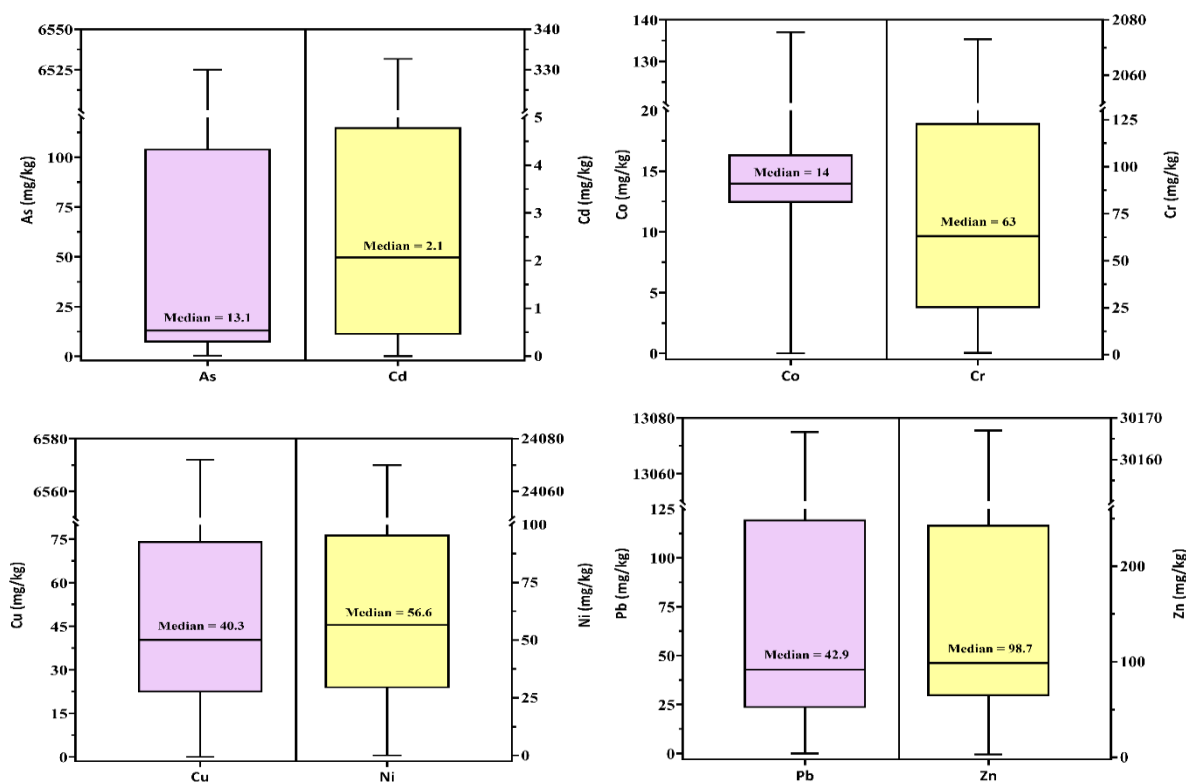
جدول ۲۱. غلظت عناصر سنگین در خاک‌های شهری ایران در مقایسه با برخی دیگر از مناطق جهان

منبع	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	منطقه
	mg/kg								
مطالعه حاضر	۱۰/۷۷	۶/۵۹	۱۳/۹۱	۹۰/۸۳	۷۳/۳۸	۴۹/۴	۸۵/۹۳	۱۱۶/۲۴	ایران
(Shifaw, 2018)	-	۱/۸۱	-	۷۵/۶۷	۱۲۹/۹	۱۰۱/۷	۸۸/۴۳	۱۸۶/۸۳	چین
(Yuan et al., 2021)	۱۲/۹۸	۰/۲۹	-	۷۲/۵۹	۲۶/۵۸	۲۸/۶۹	۳۵/۲۴	۱۰۴/۲۸	چین
(Argyrazi and Kelepertzis, 2014)	۲۹	۰/۴	۱۶	۱۶۳	۴۸	۱۱۱	۷۷	۱۲۲	آتن یونان
(Silva et al., 2021)	-	۰/۴۶	-	۴۴	۴۶/۶	-	۵/۷	-	لیزبون پرتغال
(Birke and Rauch, 2000)	۵/۱	۰/۹۲	-	۳۵	۷۹/۵	۱۰/۷	۱۱۹	۲۴۳	برلین آلمان
(Lis, 1992)	۵	۰/۳	۱/۹	-	۱۰	۵	۲۰	۵۴	ورشو لهستان
(Manta et al., 2002)	-	۰/۶۸	۵/۲	۳۴	۶۳	۱۷/۸	۲۰۲	۱۳۸	پارمو ایتالیا

خاک‌های صنعتی

در جدول ۲۲ آماره‌های توصیفی و در شکل ۱۴ نمودارهای جعبه‌ای نشان‌دهنده صدک‌ها و توزیع عناصر سنگین در خاک‌های مناطق صنعتی ایران ارائه شده است. در مقایسه با خاک‌های کشاورزی مطالعات کمتر اما نسبت به خاک‌های شهری مطالعات بیشتری در زمینه پایش وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های صنعتی ایران انجام شده است. همانند خاک‌های کشاورزی و شهری بیشترین تعداد مطالعه در زمینه بررسی وضعیت عناصر سرب (۵۹) و روی (۵۳) و کمترین تعداد در زمینه کبالت (۱۶) و آرسنیک (۲۵) گزارش شده است. با توجه به مقادیر ضرایب تغییرات، چولگی یا کشیدگی، انحراف غلظت عناصر سنگین از توزیع نرمال در خاک‌های صنعتی نسبت به خاک‌های کشاورزی یا شهری بیشتر است و همه عناصر توزیع نامتقارن دارند. بالاترین ضریب تغییرات مربوط به عناصر نیکل، مس و آرسنیک و کمترین مقادیر این پارامترها مربوط به کبالت و کروم بود. میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۲۶/۳ (دامنه ۰/۳۲-۶۵۲۵)، کادمیم ۳/۱ (دامنه ۳۳۲/۷-ND)، کبالت ۱۶/۷ (دامنه ND-۱۳۷)، کروم ۷۴/۳ (دامنه ۱-۲۰۷۳)، مس ۵۴/۸ (دامنه ۰/۰۱-۶۵۷۲)، نیکل ۳۴۹/۸ (دامنه ND-۲۴۰۷۰)، سرب ۱۳۴ (دامنه ND-۱۳۰۷۵) و روی ۱۷۴/۷ (دامنه ۳-۱۶۷۳) میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. میانگین وزنی غلظت همه عناصر

سنگین به جز کبالت و کروم در خاک‌های صنعتی ایران چند برابر بیشتر از خاک‌های کشاورزی (جدول ۱۱) است. در مقایسه با خاک‌های شهری (جدول ۲۲) نیز میانگین وزنی غلظت عناصر آرسنیک، نیکل، سرب و روی در خاک‌های صنعتی بیشتر است و سایر عناصر (به جز مس) تقریباً غلظت مشابه دارند. فعالیت‌های انسانی از قبیل معدن‌کاوی جهت استخراج فلزات و استفاده از سوخت‌های فسیلی برای ذوب فلزات سبب انتشار عناصر سنگین در اتمسفر و رسوب آن در خاک‌های اطراف مناطق صنعتی شده و به عنوان منابع اولیه آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین در نظر گرفته می‌شوند (Esmaeili et al., 2014). در مناطقی از ایران که این نوع فعالیت‌ها انجام می‌شوند مثل زنجان (Khosravi et al., 2018)، کرمان (Damangir et al., 2015)، مرکزی (Taati et al., 2020) و اصفهان (Soltani et al., 2017) غلظت عناصر سنگین در خاک‌های اطراف به شدت افزایش یافته است.



شکل ۱۴. نمودارهای جعبه‌ای نشان‌دهنده توزیع عناصر سنگین در خاک‌های صنعتی ایران. حدود بالا و پایین بیانگر حداقل و حداکثر هستند. جعبه مستطیلی کوچک نشان‌دهنده ۲۵ درصد یا چارک اول (پایینی)، ۵۰ درصد یا چارک دوم (میانه) و ۷۵ درصد یا چارک سوم (بالایی) است.

جدول ۲۲. آماره‌های توصیفی وضعیت عناصر سنگین در خاک‌های صنعتی ایران

As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	آماره
mg/kg								
۱۲۶/۲۹	۳/۰۵	۱۶/۷۳	۷۴/۲۸	۵۴/۸۴	۳۴۹/۷۷	۱۳۳/۹۸	۱۷۴/۶۵	میانگین وزنی
۱۳/۰۹	۲/۰۷	۱۳/۹۷	۶۳	۴۰/۳	۵۶/۶	۴۲/۸۷	۹۸/۷۱	میانه
۰/۳۲	ND	ND	۱	۰/۰۱	ND	ND	۳	حداقل
۶۵۲۵	۳۳۲/۷	۱۳۷	۲۰۷۳	۶۵۷۲	۲۴۰۷۰	۱۳۰۷۵	۳۰۱۶۷	حداکثر
۳۰۳/۵	۱۴۸/۸	۱۱۲	۱۲۲/۳	۴۵۳/۱	۵۴۶/۹	۲۱۱/۲	۱۶۴/۹	ضریب تغییرات (%)
۴/۷	۳/۳	۳/۶	۳	۶/۸	۶/۵	۵/۸	۴/۶	چولگی
۲۳/۱	۱۳/۵	۱۳/۵	۱۰/۳	۴۶/۶	۴۱/۹	۳۸/۶	۲۵/۵	کشیدگی
۲۵	۴۵	۱۶	۳۳	۴۸	۴۲	۵۹	۵۳	تعداد مطالعه
۱۲۸۵	۳۱۳۴	۷۰۳	۱۳۷۲	۲۹۶۵	۲۵۸۸	۳۵۷۱	۳۴۸۰	تعداد نمونه خاک

ND: غلظت عنصر با دستگاه یا روش استفاده شده قابل تشخیص نبود.

غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران

زمینه ژئوشیمیایی^۱ و آستانه^۲ دو مفهوم اساسی در ژئوشیمی زیست محیطی و اکتشافی هستند. با این حال، تعجب آور است که این دو اصطلاح چقدر ضعیف تعریف شده‌اند و چقدر متفاوت از آنها در متون علمی استفاده شده است (Matschullat *et al.*, 2000; Reimann and Garrett, 2005). در ژئوشیمی زیست محیطی، این اصطلاحات ناقص تعریف شده اغلب برای تمایز بین غلظت طبیعی و انسان‌زاد عناصر یا برای تعریف سطوح عمل در قوانین زیست محیطی استفاده می‌شوند (سطوح عمل غلظت‌های عنصری هستند که بالاتر از آنها باید تحقیقات بیشتر یا پاکسازی محل انجام شود). (Reimann and Garrett (2005) به برخی از تعاریف مختلف از اصطلاح زمینه که در متون علمی استفاده می‌شود اشاره می‌کنند که در ادامه این تعاریف ارائه شده‌اند. اصطلاح زمینه ژئوشیمیایی در اصل از ژئوشیمی اکتشافی می‌آید. (Hawkes and Webb (1962) زمینه را به عنوان فراوانی نرمال یک عنصر در مواد زمین بایر تعریف کردند و نتیجه گرفتند که در نظر گرفتن زمینه به عنوان یک دامنه به جای یک مقدار مطلق، واقعی‌تر است. مفهوم زمینه ژئوشیمیایی برای تمایز بین غلظت نرمال عناصر و ناهنجاری‌ها معرفی شد که ممکن است نشان‌دهنده وقوع سنگ معدن باشد. طبق تعریف، ناهنجاری، انحراف از نرم است. برای اینکه بتوان بین زمینه و ناهنجاری تمایز قائل شد، اصطلاح آستانه معرفی شد. آستانه حد بالایی تغییرات زمینه نرمال است. در ایالات متحده آمریکا، غلظت زمینه اغلب به عنوان معیار پاکسازی خاک پس از فعالیت‌های صنعتی استفاده می‌شود. زمینه در اینجا به صورت زیر تعریف می‌شود: غلظت(های) عنصری قبل از صنعتی شدن، که معمولاً مستند نشدند. این تعریف به معنای در دسترس بودن روش‌هایی قابل اعتماد برای تمایز بین غلظت طبیعی و انسان‌زاد عناصر در خاک‌ها (و سایر مواد محیطی) است. اصطلاح زمینه طبیعی^۳ به طور گسترده برای پی بردن به سطوح زمینه‌ای که منعکس‌کننده فرآیندهای طبیعی بدون تأثیر فعالیت‌های انسانی است، استفاده می‌شود. گاهی اوقات اصطلاح زمینه محیط^۴ برای توصیف زمینه طبیعی که دیگر بکر نیست و به طور غیر قابل اندازه‌گیری به هم خورده است استفاده می‌شود. اصطلاح زمینه ماقبل صنعتی شدن^۵ گاهی اوقات زمانی استفاده می‌شود که داده‌ها یا از مواد با قدمت به دست می‌آیند یا از مناطقی جمع‌آوری می‌شوند که گمان می‌رود یک منطقه مطالعه را در حالت پیش‌صنعتی‌سازی فرضی آن نشان می‌دهد. در نهایت، اصطلاح غلظت پایه^۶ گاهی اوقات معادل زمینه یا زمینه محیط استفاده می‌شود و برای اندازه‌گیری سطوح فعلی کاربرد دارد تا بتوان تغییرات آینده را کمی‌سازی کرد. از آنجایی که سطوح اقدام یا تحقیق می‌تواند عواقب اقتصادی شدیدی داشته باشد، باید از تعریف ضعیف و استفاده بی‌رویه از اصطلاحات اجتناب شود.

در جدول ۲۳ غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران، جهان و چند کشور دیگر جهت مقایسه ارائه شده است. غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران بر اساس روش آماری میانه به اضافه و منهای دو برابر میانه قدر مطلق انحراف ($Median + 2MAD$) برای آرسنیک ۲۱/۹، کادمیم ۰/۴۴، کبالت ۲۶/۱، کروم ۱۳۹/۵، مس ۴۳/۸، نیکل ۱۱۶/۹، سرب ۴۶/۶ و روی ۱۳۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. میانگین وزنی همه عناصر سنگین مطالعه شده در خاک‌های کشاورزی ایران کمتر از حد بالای غلظت‌های زمینه به دست آمده است اما در خاک‌های صنعتی غلظت همه عناصر (به جز کروم و کبالت) و در خاک‌های شهری غلظت کادمیم، مس، سرب و روی بالاتر از غلظت زمینه می‌باشد. غلظت زمینه همه عناصر سنگین مطالعه شده در خاک‌های ایران بالاتر از غلظت‌های زمینه ارائه شده توسط Kabata-Pendias (2011) برای خاک‌های جهان، چین (Yuan *et al.*, 2021) یا استرالیا (Reimann and de Caritat, 2017) است (جدول ۲۳). با این حال، غلظت‌های زمینه ارائه شده توسط Ander *et al.*, (2013) برای خاک‌های انگلستان (Cd, As, Cu و Pb به جز Ni) بالاتر از غلظت زمینه خاک‌های ایران است. مقادیر کروم و نیکل در خاک‌های ایران نسبت به سایر نقاط جهان به طور طبیعی بالاتر است.

جدول ۲۴ مقدار استاندارد عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران و برخی دیگر کشورها را نشان می‌دهد. استانداردهای آلاینده‌گی محاسبه شده توسط سازمان محیط زیست ایران برای خاک‌های کشاورزی با pH بالای ۷ برای همه عناصر در محدوده استانداردهای ارائه شده توسط سایر کشورها برای عناصر سنگین است. میانگین وزنی و میانه همه عناصر سنگین (به جز کروم) در خاک‌های کشاورزی ایران (جدول ۱۱) بسیار کمتر از استانداردهای تعریف شده توسط سازمان محیط زیست است. با این حال نیاز است غلظت عناصر در این خاک‌ها به طور پیوسته پایش و با تصویب قوانین بازدارنده از آلوده شده آن‌ها به عناصر سنگین در طول زمان ممانعت شود. به علاوه به نظر

1 Geochemical background
2 Threshold
3 Natural background
4 Ambient background
5 Pre-industrial background
6 Baseline

می‌رسد استانداردهای تعریف شده برای عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی به ویژه برای کروم و کادمیم نیاز به بازنگری داشته باشد. شرایط اقلیمی و زمین‌شناسی متنوع در نقاط مختلف دنیا، غلظت‌های متفاوتی را سبب می‌شود که مستلزم تدوین استانداردهای منطبق با شرایط همان منطقه می‌باشد. به طور کلی در استانداردهای کیفیت خاک محدوده مجاز غلظت آلاینده‌ها برای مناطق مختلف یکسان نیست و ممکن است یک محدوده غلظت برای یک منطقه عادی تلقی گردد و در منطقه دیگر آلودگی محسوب شود. کشورها براساس شرایط، منابع در دسترس و زیرساخت‌ها شیوه‌های گوناگونی را برای تعیین محدوده غلظت‌ها و ارزیابی میزان خطر به کار می‌گیرند. با این حال، معمولاً استانداردهای تعریف شده برای عناصر سنگین در هر کشور چند برابر غلظت زمینه یا میانگین آن عناصر در خاک‌ها می‌باشد. به عنوان مثال غلظت زمینه کروم در خاک‌های چین ۶۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین غلظت آن در خاک‌های کشاورزی این کشور طی چند مطالعه فراتحلیل (Cheng *et al.*, 2014; H. Chen *et al.*, 2015; Shifaw, 2018; Yuan *et al.*, 2021) در دامنه ۵۸/۹ تا ۶۹/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است و استاندارد تعریف شده برای کروم در چین ۲۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم یعنی تقریباً چهار برابر بیشتر می‌باشد. در استرالیا میانه سرب در خاک‌ها ۷/۲ (de Caritat and Cooper, 2011) و غلظت زمینه آن ۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (جدول ۲۳) اما استاندارد تعریف شده برای مقدار سرب در خاک‌های کشاورزی ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم (جدول ۲۴) یعنی حدود ۲۰ تا ۴۰ برابر بالاتر است. در ایران میانگین کروم در ۵۳۰۴ نمونه خاک کشاورزی ۸۸/۶ (جدول ۱۵) و غلظت زمینه آن ۱۳۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (جدول ۲۳) به دست آمد. استاندارد تعریف شده توسط سازمان محیط زیست برای مقدار کروم در خاک‌های کشاورزی ۱۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است که کمتر از غلظت زمینه و بسیار نزدیک به مقدار میانگین آن در خاک‌های کشاورزی می‌باشد. بر اساس این استاندارد بسیاری از خاک‌های کشاورزی غیرآلوده و طبیعی، آلوده قلمداد شده و نیازمند اتخاذ اقدامات اصلاحی یا مدیریتی خاصی می‌گردند. آلاینده‌گی کروم علاوه بر غلظت کل به گونه‌گونه شدن آن (فرم شش ظرفیتی یا سه ظرفیتی) در خاک بستگی دارد (Pourret and Hursthouse, 2019; Pourret *et al.*, 2021) و بهتر است در تعریف استاندارد به آن توجه گردد. میانگین و میانه کادمیم در خاک‌های کشاورزی ایران نیز ۰/۳۷ و ۰/۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (جدول ۱۱) می‌باشد و غلظت زمینه آن ۰/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (جدول ۲۳) به دست آمده است اما استاندارد تعریف شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست (۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) فاصله بسیار زیادی با وضعیت فعلی این عنصر در خاک‌های کشاورزی دارد و از مقادیر تعریف شده توسط سایر کشورها و سازمان‌ها مثل چین (۰/۳)، استرالیا (۳)، کانادا (۳)، WHO و FAO (۳)، انگلستان (۱/۸)، آمریکا (۰/۴۸) و اتحادیه اروپا (۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است حال آنکه میانگین کادمیم در خاک‌های غالب این کشورها (جدول ۱۱) مشابه مقدار کادمیم در خاک‌های کشاورزی ایران است. بنابراین به نظر بهتر است ورودی‌های استفاده شده برای تعریف این استانداردها مجدداً مورد بازبینی و بررسی قرار گیرند و مقادیر استاندارد عناصر سنگین در خاک‌ها به صورت کاملاً علمی و منطقی محاسبه گردند. عدم توجه به این موضوع می‌تواند با گذشت زمان سبب انباشت کادمیم در خاک‌های کشاورزی از طریق منابع مختلف از جمله مصرف نهاده‌های شیمیایی (به ویژه کودهای فسفاتی و سموم) و در نهایت به خطر انداختن سلامت جامعه گردد.

جدول ۲۳. حد بالای غلظت زمینه عناصر سنگین (Median + 2MAD) در خاک‌های ایران و سایر کشورها

منطقه	mg/kg							
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ایران	۲۱/۹	۰/۴۴	۲۶/۱	۱۳۹/۵	۴۳/۸	۱۱۶/۹	۴۶/۶	۱۳۰/۹
انگلستان	۳۲	۱	-	-	۶۲	۴۲	۱۸۰	-
چین	۱۱/۲	۰/۰۹۷	-	۶۱	۲۲/۶	۲۶/۹	۲۶	۷۴/۲
استرالیا	۳/۴	۰/۱	۱۴	۴۴	۲۴	۲۱	۱۴	۵۵
جهان	۶/۸۳	۰/۴۱	۱۱/۳	۵۹/۵	۳۸/۹	۲۹	۲۷	۷۰

ارزیابی وضعیت آلودگی عناصر سنگین در خاک‌های ایران

در جدول ۲۵ مقادیر شاخص آلودگی عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی، شهری و صنعتی ایران ارائه شده است. شاخص آلودگی همه عناصر سنگین مورد مطالعه در خاک‌های کشاورزی و شهری (به جز سرب) کمتر از یک است و طبق تعریف خاک‌های این دو کاربری آلوده به عناصر سنگین نیستند. با این حال باید توجه داشت که این مطالعه در سطح ملی و تحلیل آن در سطح کلان انجام شده است و به هیچ عنوان نافی امکان آلودگی‌های خاص مکان در خاک‌های کشاورزی یا شهری در مساحت‌های محدود نیست چراکه برای محاسبه شاخص‌های آلودگی عناصر سنگین از میانگین وزنی غلظت آن‌ها استفاده شده است. لازم به ذکر است که شاخص آلودگی عناصر سنگین در خاک‌های شهری بر اساس استاندارد تعریف شده برای کاربری مسکونی محاسبه شده است و از آنجا که مقادیر استاندارد برای کاربری‌های

دیگر مثل تجاری یا پارک تفریحی بزرگتر از استاندارد کاربری مسکونی است، بنابراین نتیجه‌گیری نهایی به این کاربری‌ها نیز قابل تعمیم است. در خاک‌های صنعتی وضعیت آلودگی عناصر متفاوت است. شاخص آلودگی عناصر آرسنیک و نیکل در خاک‌های صنعتی بزرگتر از پنج است و لذا بیانگر آلودگی شدید این خاک‌ها به این دو عنصر سنگین از دید حفاظت محیط زیست می‌باشد. همچنین طبق این شاخص در خاک‌های صنعتی جزئی کروم از دید حفاظت محیط زیست وجود دارد. از آنجا که شاخص آلودگی سایر عناصر (Cu, Co, Cd, Zn و Pb) در خاک‌های صنعتی کمتر از یک است، بنابراین خاک‌های صنعتی از جنبه حفاظت محیط زیست (نه سلامت انسان) آلوده به این عناصر نیستند.

جدول ۲۴. مقدار استاندارد عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی ایران و سایر کشورها

منبع	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	منطقه
	mg/kg								
(Shahbazi <i>et al.</i> , 2020)	۴۰	۵	۵۰	۱۱۰	۲۰۰	۱۱۰	۷۵	۵۰۰	ایران
(Yuan <i>et al.</i> , 2021)	۳۰	۰/۳	-	۲۵۰	۵۰	۶۰	۸۰	۲۰۰	چین
(He <i>et al.</i> , 2015)	۲۰	۳	-	۵۰	۱۰۰	۶۰	۳۰۰	۲۰۰	استرالیا
(He <i>et al.</i> , 2015)	۵۰	۵	-	۵۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۱۰۰۰	۶۰۰	آلمان
(He <i>et al.</i> , 2015)	۲۰	۳	-	۲۵۰	۱۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	کانادا
(Chiroma <i>et al.</i> , 2014)	۲۰	۳	۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰	۱۰۰	۳۰۰	WHO و FAO
(He <i>et al.</i> , 2015)	۴۳	۱/۸	-	-	-	۲۳۰	-	-	انگلستان
(He <i>et al.</i> , 2015)	۰/۱۱	۰/۴۸	-	۱۱	۲۷۰	۷۲	۲۰۰	۱۱۰۰	امریکا
(G Tóth <i>et al.</i> , 2016)	۵	۱	۲۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰	۶۰	۲۰۰	اتحادیه اروپا

جدول ۲۵. مقادیر شاخص آلودگی عناصر سنگین در خاک‌های کشاورزی، شهری و صنعتی ایران

شاخص آلودگی								کاربری
As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
۰/۲۷	۰/۰۷	۰/۴۰	۰/۸۱	۰/۱۴	۰/۶۲	۰/۴۳	۰/۱۷	کشاورزی
۰/۲۷	۳/۳	۰/۲۸	۰/۵۵	۰/۱۸	۰/۳۲	۱/۰۷	۰/۲۳	شهری
۷/۴۳	۰/۷۸	۰/۷۲	۱/۱۶	۰/۸۷	۷	۰/۴۵	۰/۸۷	صنعتی

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش برای اولین بار وضعیت عناصر سنگین As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, Cu و Zn در خاک‌های ایران در مقیاس ملی با بررسی کمی و کیفی مطالعات تحقیقاتی منتشر شده از پایس‌های میدانی خاک‌های کشاورزی، شهری و صنعتی تا سال ۱۴۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارزیابی معیارهای مختلف کنترل کیفیت مثل توصیف نمونه‌برداری، صحت آماده‌سازی نمونه، روش هضم خاک، دستگاه مورد استفاده، عناصر اندازه‌گیری شده، استفاده از نمونه‌های کنترل کیفی مثل SRM یا نمونه غنی‌سازی شده، ارائه حد تشخیص و حد کمی‌سازی و گزارش تعداد تکرار یا انحراف استاندارد برای تجزیه‌ها نشان داد غالب مطالعات انجام شده در زمینه اندازه‌گیری عناصر سنگین در خاک‌های ایران از کنترل کیفیت تجزیه پایینی برخوردار بودند. این موضوع باید مورد توجه جدی محققان قرار گیرد. بدون توجه به کنترل کیفیت تجزیه نمی‌توان اطمینان حاصل کرد که داده‌های تجزیه‌ای به دست آمده دقیق (تکرارپذیر)، صحیح (عاری از سوگیری)، نماینده و قابل مقایسه هستند یا خیر. و فقط بر اساس داده‌های دارای دقت و صحت مناسب می‌توان تصمیمات قابل اطمینانی اتخاذ و اعتماد عمومی و سیاسی را برای کنترل سطوح عناصر سنگین در محیط حفظ کرد. بنابراین لازم است نویسندگان، داوران و سردبیران نشریات علمی به توصیه‌هایی که درباره معیارهای کنترل کیفیت تجزیه در این مقاله ارائه شده است توجه کنند و در فرایند انتشار داده‌های عناصر سنگین چک لیستی که در این پژوهش برای معیارهای کنترل کیفیت تجزیه تهیه شده است را در نظر بگیرند.

نتایج بررسی غلظت عناصر سنگین در خاک‌های کاربری‌های مختلف نشان داد میانگین وزنی و شاخص آلودگی غالب عناصر سنگین در خاک‌های صنعتی بیشتر از شهری و در شهری بیشتر از کشاورزی بود. بررسی نتایج مطالعات نشان داد در هر سه کاربری کشاورزی، شهر و صنعتی بیشترین تعداد نمونه خاک و تعداد مطالعه برای تعیین غلظت سرب و روی و کمترین تعداد برای اندازه‌گیری غلظت کبالت و آرسنیک تجزیه شد. در خاک‌های کشاورزی ایران میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۰/۸، کادمیم ۰/۳۷، کبالت ۱۹/۹، کروم ۸۸/۶، مس

۲۸/۱، نیکل ۶۷/۷، سرب ۳۲/۳ و روی ۸۴/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در خاک‌های شهری ایران میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۰/۸، کادمیم ۶/۶، کروم ۹۰/۸، مس ۷۳/۴، نیکل ۴۹/۴، سرب ۸۵/۹ و روی ۱۱۶/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. در خاک‌های صنعتی ایران نیز میانگین وزنی غلظت آرسنیک ۱۲۶/۳، کادمیم ۳/۱، کبالت ۱۶/۷، کروم ۷۴/۳، مس ۵۴/۸، نیکل ۳۴۹/۸، سرب ۱۳۴ و روی ۱۷۴/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. غلظت زمینه عناصر سنگین در خاک‌های ایران بر اساس روش آماری میانه به اضافه و منهای دو برابر میانه قدر مطلق انحراف (Median \pm 2MAD) برای آرسنیک ۲۱/۹، کادمیم ۰/۴۴، کبالت ۲۶/۱، کروم ۱۳۹/۵، مس ۴۳/۸، نیکل ۱۱۶/۹، سرب ۴۶/۶ و روی ۱۳۰/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد.

سپاس‌گزاری

این تحقیق با حمایت مالی سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی در محل موسسه تحقیقات خاک و آب کشور انجام شده است و نویسندگان بدین وسیله تقدیر می‌نمایند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Adriano, D. C. (2001). Cadmium. In D. C. Adriano (Ed.), *Trace elements in terrestrial environments* (2 ed., pp. 263-314). Verlag New York Berlin Heidelberg: Springer.
- Al-Harashsheh, M., Kingman, S., Somerfield, C., and Ababneh, F. (2009). Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis. *Analytica Chimica Acta*, 638(1), 101-105.
- Alfassi, Z. B. (2008). *Determination of trace elements*: John Wiley & Sons.
- Ali, H., and Khan, E. (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'heavy metals'—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 100(1), 6-19.
- Ander, E. L., Johnson, C. C., Cave, M. R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C. P., and Lark, R. M. (2013). Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Science of the Total Environment*, 454, 604-618.
- Argyaki, A., and Kelepertzis, E. (2014). Urban soil geochemistry in Athens, Greece: the importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Science of the Total Environment*, 482, 366-377.
- ávan den Akker, A. H., and Delft, W. (1991). Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst*, 116(4), 347-351.
- Axelsson, M., and Rodushkin, I. (2001). Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, 72(2), 81-89.
- Birke, M., and Rauch, U. (2000). Urban geochemistry: investigations in the Berlin metropolitan area. *Environmental Geochemistry and Health*, 22(3), 233-248.
- Chen, H., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., and Wang, J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Science of the Total Environment*, 512, 143-153.
- Chen, M., and Ma, L. Q. (1998). Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils (0047-2425). Retrieved from
- Chen, M., and Ma, L. Q. (2001). Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65(2), 491-499.
- Chen, T.-B., Zheng, Y.-M., Lei, M., Huang, Z.-C., Wu, H.-T., Chen, H., . . . Tian, Q.-Z. (2005). Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60(4), 542-551.
- Cheng, Z., Xie, X., Yao, W., Feng, J., Zhang, Q., and Fang, J. (2014). Multi-element geochemical mapping in Southern China. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 183-192.
- Chiroma, T., Ebewele, R., and Hymore, F. (2014). Comparative assessment of heavy metal levels in soil, vegetables and urban grey waste water used for irrigation in Yola and Kano. *International refereed journal of engineering and science*, 3(2), 01-09.



- Cofino, W. (1993). Quality assurance in environmental analysis. In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Vol. 13, pp. 359-381): Elsevier.
- Creed, J., Martin, T., and O'Dell, J. (1994). Determination of trace elements by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption. *Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. USEPA, Cincinnati, Ohio*
- da Silva, Y. J. A. B., do Nascimento, C. W. A., and Biondi, C. M. (2014). Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(1), 47-53.
- Damangir, A. A., Baghvand, A., Monavari, S. M., and Moattar, F. (2015). Metal pollution assessment in soil samples of mining area, Shahr-E-Babak, Iran. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 3(1), 24-34.
- Davidson, C. M. (2013). Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. In *Heavy Metals in Soils* (pp. 97-140): Springer.
- De Blas, O. J., Mateos, N. R., and Sanchez, A. G. (1996). Determination of total arsenic and selenium in soils and plants by atomic absorption spectrometry with hydride generation and flow injection analysis coupled techniques. *Journal of AOAC International*, 79(3), 764-768.
- de Caritat, P., and Cooper, M. (2011). National geochemical survey of Australia: The Geochemical Atlas of Australia. *Geoscience Australia Record, Volume 2 of 2*, 259-557.
- Diarra, I., and Prasad, S. (2021). The current state of heavy metal pollution in Pacific Island Countries: a review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 56(1), 27-51.
- Duffus, J. H. (2002). "Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793-807.
- Dung, T. T. T., Cappuyns, V., Swennen, R., and Phung, N. K. (2013). From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(4), 335-353.
- Elemental, T. (2002). AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use. *An elementary overview of elemental analysis*
- Esmaili, A., Moore, F., Keshavarzi, B., Jaafarzadeh, N., and Kermani, M. (2014). A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena*, 121, 88-98.
- European Commission. (2003). *Technical Guidance Document on Risk Assessment* Retrieved from Ispra, Italy :
- Gerdelidani, A. F., Towfighi, H., Shahbazi, K., Lamb, D. T., Choppala, G., Abbasi, S., . . . Rahman, M. M. (2021). Arsenic geochemistry and mineralogy as a function of particle-size in naturally arsenic-enriched soils. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123931.
- Gustin, M. S., Hou, D., and Tack, F. M. (2021). The term "heavy metal (s)": History, current debate, and future use. *The Science of the Total Environment*, 789, 147951-147951.
- Hawkes, H. E., and Webb, J. S. (1962). Geochemistry in mineral exploration. *Soil Science*, 95(4), 283.
- He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., and Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment .
- Helmke, P. A. (1996). Neutron activation analysis. *Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods(methodsofsoilan3)*, 141-159.
- Hossner, L. (1996). Dissolution for total elemental analysis. *Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods(methodsofsoilan3)*, 49-64.
- Huang, Y., Wang, L., Wang, W., Li, T., He, Z., and Yang, X. (2019). Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 651, 3034-3042.
- ISO 11466. (1995). Soil Quality - Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO 12914. (2012). Soil Quality - Microwave-assisted Extraction of the Aqua Regia Soluble Fraction for the Determination of Elements, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO 14869-1. (2001). Soil quality — Dissolution for the determination of total element content — Part 1:

- Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO 14869-2. (2002). Soil quality — Dissolution for the determination of total element content — Part 2: Dissolution by alkaline fusion, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO 14869-3. (2017). Soil quality — Dissolution for the determination of total element content — Part 3: Dissolution with hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids using pressurised microwave technique, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO 16729. (2013). Soil quality — Digestion of nitric acid soluble fractions of elements, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In.
- ISO. (2005). Soil Quality - Guidance on the Determination of Background Values, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. In (pp. 24 pp).
- IUPAC. (2020). International Union of Pure and Applied Chemistry: Compendium of chemical terminology—The gold book.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in soils and plants/fourth editions. *CRC Taylor and Francis Group, Boca Raton*, 505.
- Khan, S., Naushad, M., Lima, E. C., Zhang, S., Shaheen, S .M., and Rinklebe, J. (2021). Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126039.
- Khorasanipour, M., and Esmailzadeh, E. (۲۰۱۵). Geo-genic arsenic contamination in the Kerman Cenozoic Magmatic Arc, Kerman, Iran: Implications for the source identification and regional analysis. *Applied Geochemistry*, 63, 610-622.
- Khosravi, Y., Zamani, A. A., Parizanganeh, A. H., and Yaftian, M. R. (2018). Assessment of spatial distribution pattern of heavy metals surrounding a lead and zinc production plant in Zanjan Province, Iran. *Geoderma Regional*, 12, 10-17.
- Kimbrough, D. E., and Wakakuwa, J. (1991). Report of an Interlaboratory Study Comparing EPA SW 846 Method 3050 [1] and an Alternative Method from the California Department of Health Services. In *Waste Testing and Quality Assurance: Third Volume*: ASTM International.
- Klesta, E. J., Bartz, J. K., Sparks, D., Page, A., Helmke, P., and Loeppert, R. (1996). Quality assurance and quality control. *Methods of soil analysis. Part, 3*, 19-48.
- Konieczka, P., and Namieśnik, J. (2018). Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory: a practical approach: CRC Press.
- Krause, P., Erbslöh, B., Niedergesäß, R., Pepelnik, R., and Prange, A. (1995). Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 353(1), 3-11.
- Kubrakova, I. (1997). Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52(9), 1469-1481.
- Lis, J. (1992). Geochemical Atlas of Warsaw and environs 1: 100,000. *Panstw. Inst. Geol., Warsaw*
- Lorentzen, E. M., and Kingston, H. S. (1996). Comparison of microwave-assisted and conventional leaching using EPA method 3050B. *Analytical Chemistry*, 68(24), 4316-4320.
- Manta, D. S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., and Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Science of the Total Environment*, 300(1-3), 229-243.
- Marr, I. L., Kluge, P., Main, L., Margerin, V., and Lescop, C. (1995). Digests or extracts?—Some interesting but conflicting results for three widely differing polluted sediment samples. *Microchimica Acta*, 119(3), 219-232.
- Martin, A., Turnbull, R., Rissmann, C., and Rieger, P. (2017). Heavy metal and metalloid concentrations in soils under pasture of southern New Zealand. *Geoderma Regional*, 11, 18-27.
- Marzi, M., Towfighi, H., Farahbakhsh, M., and Shahbazi, K. (2020). Arsenic mapping in the east Azarbaijan province and the feasibility study of decreasing arsenic release (a case study of Hashtrud). *Iranian*



Journal of Soil and Water Research (IJSWR), 51(8), 2101-2110. (In Persian)

- Matschullat, J., Ottenstein, R., and Reimann, C. (2000). Geochemical background—can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990-1000.
- McBride, M. (۲۰۱۳). Arsenic and lead uptake by vegetable crops grown on historically contaminated orchard soils. *Applied and environmental soil science*, 2013
- Mesley, R. J., Pocklington, W. D., and Walker, R. F. (1991). Analytical quality assurance: a review. *Analyst (London. 1877. Print)*, 116(10), 975-990.
- Mizutani, S., Ikegami, M., Sakanakura, H., and Kanjo, Y. (2016). Test methods for the evaluation of heavy metals in contaminated soil. In *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils* (pp. 67 :۹۷-Springer.
- Mohamed, R., Abdel-Lateef, A., Mahmoud, H., and Helal, A. (2012). Determination of trace elements in water and sediment samples from Ismaelia Canal using ion chromatography and atomic absorption spectroscopy. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 24(1), 31-38.
- Mullins, E. (1994). Introduction to control charts in the analytical laboratory. Tutorial review. *Analyst*, 119(3), 369-375.
- Mullins, E. (1999). Getting more from your laboratory control charts. *Analyst*, 124(4), 433-442.
- Nabiollahi ,K., and Haidari, A. (2016). Investigation of mineralogy of arsenic-contaminated region of kurdistan, Bijar. *Watershed Engineering and Management*, 7(4), 479-487. (In Persian)
- Navarro, E. M. G., Tagle, M. E. V., Marín, M. T. L., and Alfonso, M. S. P. (2011). Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1: 2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. *Química Nova*, 34(8), 1443-1449.
- Niskavaara, H., Reimann, C., Chekushin, V., and Kashulina, G. (1997). Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoils (0–5 cm) from eight catchments in the European Arctic (Finland, Norway and Russia). *Environmental Pollution*, 96(2), 261-274.
- NMKL. (2011). Nordic Committee on Food Analysis: Analytical Quality Control - Guidelines for the publication of analytical results of chemical analyses in foodstuffs. *NMKL Protocol No. 5*
- Odobašić, A., Šestan, I., and Begić, S. (2019). Biosensors for determination of heavy metals in waters. *Biosensors for Environmental Monitoring*
- Pan, F., Yu, Y., Yu, L., Lin, H., Wang, Y., Zhang, L., . . . Zhu, R. (2020). Quantitative assessment on soil concentration of heavy metal-contaminated soil with various sample pretreatment techniques and detection methods. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(12), 1-8.
- Pourret, O., Bollinger, J.-C., and Hursthouse, A. (2021). Heavy Metal: a misused term? *Acta Geochimica*, 1-6.
- Pourret, O., and Hursthouse, A. (2019). It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(22), 4446.
- Quevauviller, P. (1996). Certified reference materials for the quality control of total and extractable trace element determinations in soils and sludges. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 27(3-4), 403-418.
- Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Gomez, A., Rauret, G., Ure, A., and Muntau, H. (1998). Certified reference material for the quality control of EDTA-and DTPA-extractable trace metal contents in calcareous soil (CRM 600). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 360(5), 505-511.
- Rahman, Z., and Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(7), 1-21.
- Rawlins, B., McGrath, S., Scheib, A., Breward, N., Cave, M., Lister, T., . . . Carter, S. (2012). The advanced soil geochemical atlas of England and Wales .
- Reimann, C., and de Caritat, P. (2017). Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of the Total Environment*, 578, 633-648.

- Reimann, C., Filzmoser, P., and Garrett, R. G. (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346(1-3), 1-16.
- Reimann, C., and Garrett, R. G. (2005). Geochemical background—concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350(1-3), 12-27.
- Roberts, T. L. (2014). Cadmium and phosphorous fertilizers: the issues and the science. *Procedia Engineering*, 83, 52-59.
- Rothwell, K. A., and Cooke, M. P. (2015). A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil. *Science of the Total Environment*, 532, 625-634.
- Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G., and Griepink, B. (1995). Determination of total chromium in sediments by FAAS. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 352(6), 572-576.
- Sawhney, B., and Stilwell, D. (1994). Dissolution and elemental analysis of minerals, soils and environmental samples. *Quantitative methods in soil mineralogy*, 49-82.
- Shahbazi, K., and Beheshti, M. (2019). Comparison of three methods for measuring heavy metals in calcareous soils of Iran. *SN Applied Sciences*, 1(12), 1-19.
- Shahbazi, K., Marzi, M., and Rezaei, H. (2020). Heavy metal concentration in the agricultural soils under the different climatic regions: a case study of Iran. *Environmental earth sciences*, 79(13), 1-13.
- Shaheen, S. M., Antoniadis, V., Kwon, E., Song, H., Wang, S.-L., Hseu, Z.-Y., and Rinklebe, J. (2020). Soil contamination by potentially toxic elements and the associated human health risk in geo- and anthropogenic contaminated soils: A case study from the temperate region (Germany) and the arid region (Egypt). *Environmental Pollution*, 262, 114312.
- Shifaw, E. (2018). Review of heavy metals pollution in China in agricultural and urban soils. *Journal of Health and Pollution*, 8(18), 1-14.
- Siaka, M., Owens, C., and Birch, G. (1998). Evaluation of some digestion methods for the determination of heavy metals in sediment samples by flame-AAS. *Analytical letters*, 31(4), 703-718.
- Silva, H. F., Silva, N. F., Oliveira, C. M., and Matos, M. J. (2021). Heavy Metals Contamination of Urban Soils—A Decade Study in the City of Lisbon, Portugal. *Soil Systems*, 5(2), 27.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*: Cengage learning.
- Smith, D. B. C., Woodruff, W. F., Solano, L. G., Ellefsen, F., and Karl, J. (2014). Geochemical and mineralogical maps for soils of the conterminous United States .
- Soltani, Z., Ayoubi, S., and Khademi, H. (2017). Variability of some heavy metal concentration in various physical fractions of soil surface of Foolad-e-Mobarakeh steel company, Isfahan. *Journal of Soil Management and Sustainable*, 6(4), 119-130. (In Persian)
- Soltanpour, P. N., Johnson, G. W., Workman, S. M., Jones, J. B., and Miller, R. O. (1996). Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Methods of soil analysis part 3—Chemical methods(methodsofsoilan3)*, 91-139.
- Soltanpour, P. N., Johnson, G. W., Workman, S. M., Jones Jr, J. B., and Miller, R. O. (1996). Inductively coupled plasma emission spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Methods of soil analysis. Part, 3*, 91-139.
- Sparks, D. L., Page, A., Helmke, P., Loeppert, R., Soltanpour, P., Tabatabai, M., . . . Sumner, M. (1996). *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods*. Madison, WI, USA.: Soil Science Society of America.
- Taati, A., Salehi, M. H., Mohammadi, J., Mohajer, R., and Díez, S. (2020). Pollution assessment and spatial distribution of trace elements in soils of Arak industrial area, Iran: Implications for human health. *Environmental Research*, 187, 109577.
- Thompson, G., and Bankston, D. C. (1970). Sample contamination from grinding and sieving determined by emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 24(2), 210-219.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M., and Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*, 88, 299-309.



- Tóth, G., Hermann, T., Szatmári, G., and Pásztor, L. (2016). Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the Total Environment*, 565, 1054-1062.
- USEPA. (1994). United State Environmental Protection Agency: Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. In.
- USEPA. (1995). United State Environmental Protection Agency: Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. In.
- USEPA. (1996). United State Environmental Protection Agency: Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils, Revision 2. SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. In.
- USEPA. (1997). United State Environmental Protection Agency: Method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, Revision 2. SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. U.S. Government Printing Office, Washington, DC. In.
- Vaz, S. (2021). Chapter 4 - Fundamentals of analytical chemistry. In S. Vaz (Ed.), *Analysis of Chemical Residues in Agriculture* (pp. 85-109): Elsevier.
- Wenzel, W. (2013). Arsenic. P241-282, In: Alloway, B. J. (Ed.), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability third edition XVIII*, 614 p. In: Springer Science+ Business Media Dordrecht.
- Wright, R. J., and Stuczynski, T. (1996a). Atomic absorption and flame emission spectrometry. *Methods of Soil Analysis Part—۳ Chemical Methods*(methodsofsoilan3), 65-90.
- Wright, R. J., and Stuczynski, T. (1996b). Atomic absorption and flame emission spectrometry. *Methods of Soil Analysis: Part 3 Chemical Methods*, 5, 65-90.
- Yuan, X., Xue, N., and Han, Z. (2021). A meta-analysis of heavy metals pollution in farmland and urban soils in China over the past 20 years. *Journal of Environmental Sciences*, 101, 217-226.
- Zhao, K., Fu, W., Ye, Z., and Zhang, C. (2015). Contamination and spatial variation of heavy metals in the soil-rice system in Nanxun County, Southeastern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(2), 1577-1594.