ارزیابی آلودگی و ارتباط بین غلظت فلزات سنگین در خاک و سبزی‌جات برگی استان زنجان

لیلا تابنده[1] و مهدی طاهری

کارشناس ارشد بخش خاک و آب، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان؛ ltabande@yahoo.com

استادیار بخش خاک و آب، مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان؛ taheritekab@yahoo.com

دریافت: 94/6/4 و پذیرش: 94/12/24

چکیده

استفاده از فاضلاب شهری برای چندین سال گذشته در نواحی مشخص (اطراف راه‌آهن) و مجاورت مزارع، به کارخانه-جات فرآوری سرب و روی، منجربه تجمع فلزات سنگین درخاک و سبزی‌جات شده است. در این تحقیق، غلظت فلزات سنگین (مس، روی، کادمیم و سرب) در بعضی از سبزیجات (گشنیز، ریحان، شوید، نعناع، مرزه، تره، برگ چغندر، شنبلیله و جعفری) در 6 منطقه شهر زنجان مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که، بیشترین غلظت فلزات سنگین در نمونه خاک‌های تحت آبیاری با فاضلاب بوده که از اطراف راه‌آهن جمع‌آوری شدند. از بین فلزات سنگین، حداکثر غلظت مس گیاهی، در مزارع آبیاری با فاضلاب بودند. غلظت کادمیم، روی و سرب در همه سبزیجات مورد مطالعه، بالاتر از محدوده ایمن برای مصرف انسان بود. بیشترین آلودگی کادمیم و روی در نمونه های مرزه (به ترتیب، 1/8 و 157/3 میلی‌گرم در کیلوگرم وزن‌خشک) و برای سرب و مس در سبزی نعناع (به ترتیب، 7/5 و 18/3 میلی‌گرم در کیلوگرم وزن‌خشک) به‌دست آمد که برای مصرف انسان، بالاتر از محدوده قابل قبول استاندارد ملی ایران بودند. میزان دریافت قابل تحمل روزانه موقتی برای کادمیم و سرب، کمتر ازاستاندارد ملی ایران بود. بنابراین، استفاده طولانی مدت و مصرف بالای سبزیجات (بیش‌تر از 0/058کیلوگرم روزانه) در استان زنجان، می‌تواند عواقب خطرناکی بر سلامتی انسان داشته باشد. از طرفی، تنها، غلظت مس خاک، همبستگی مثبت معنی‌دار با غلظت مس سبزیجات نعناع و ریحان نشان داد. بنابراین با توجه به آلودگی سبزیجات مزارع مجاور به کارخانه سرب و روی، می‌توان چنین استنباط کرد که، منبع اصلی تجمع فلزات سنگین در سبزیجات برگی، آلودگی جوی حاصل از مجاورت به کارخانه صنعتی (سرب و روی) می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سبزیجات آلوده، خاک آلوده،کادمیم، سرب، مس، روی

[1]. نویسنده مسئول، آدرس: زنجان، مرکزتحقیقات و آموزش کشاورزی، بخش تحقیقات خاک و آب

مقدمه

عناصر سنگین، از آلاینده‌های خطرناک محیطی برای سلامتی بشر و محیط زیست محسوب می‌شوند. این عناصر می‌توانند بر روی کیفیت خاک‌های کشاورزی اثرگذار بوده و علاوه بر سمی‌بودن، می‌توانند از طریق جذب توسط گیاهان، وارد رژیم غذایی بشر شده و باعث بروز مشکلاتی در بدن انسان شوند. همچنین، به دلیل عدم تجزیه و تخریب، از آلاینده‌های پایدار و بادوام محیط زیست به شمار می‌آیند. بنابراین، همواره سعی می‌شود برای مقدار مصرف این گونه مواد سمی، حد و مرزی قایل شوند و مسلماً این مقدار مرزی، برای هر یک از گیاهان و انواع خاک‌ها متفاوت می‌باشد (کب و همکاران،2000). میزان فلزات سنگین در کنسانتره مصرفی و ضایعات بعضی از صنایع شیمیایی استان زنجان، نشان می‌دهدکه، این مواد، حاوی مقدار قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین اعم از عناصر سرب، کادمیم و روی هستند که در صورت جابجایی توسط باد یا آب، می‌توانند باعث آلودگی آب، خاک و هوا گردند و عناصری که از خاک وارد اندام‌های گیاهی و جانوری می‌شوند، قادرند وارد چرخه غذایی انسان شده و از این طریق، سلامتی انسان و دام را تحت الشعاع قراردهند (گلچین و همکاران، 2005).

مس، عنصر ضروری برای گیاه می‌باشد و به عنوان یک آنتی اکسیدان، با خارج کردن رادیکال‌های آزاد به بدن کمک می‌کند. این عنصر، از آسیب ساختمان سلولی جلوگیری می‌کند و نقش مهمی در تشکیل استخوان و معدنی شدن آن به عهده دارد (سالاما و رادوان، 2005). روی، به عنوان بخشی از ساختمان آنزیم‌ها بکار می‌رود و یا به صورت کوفاکتورهای تنظیم کننده در تعداد زیادی از آنزیم‌ها عمل می‌نماید. تحقیقات محققان نشان داده است که، روی، حداقل در ساختمان چند آنزیم بکار رفته است: ازجمله کربنیک آنهیدراز، الکل دهیدروژناز، سوپراکسیدآنهیدراز، الکل دهیدروژناز، سوپراکسید Cu- Zn دیسموتاز و پلی مراز. آنزیم‌های دیگری نیز شناخته شده‌اند که برای فعال شدن به Zn نیاز دارند که مهم‌ترین آنها، الکل دی هیدروژناز، آلدولاز، ایزومزار، ترانس فسفوریلاز،RNA و DNA پلی‌مراز می‌باشد (رومهلد و مارشنر،1991) . کادمیم یکی از فلزات سنگین است که افزایش غلظت آن در محیط ریشه گیاه، سبب بروز اختلالات متابولیسمی در گیاه می‌گردد و درکلیه انسان‌ها انباشته شده و وظایف آنها را مختل می‌کند. عنصر سرب با وجود اینکه هیچ نقش بیولوژیکی در تغذیه انسان، حیوان و میکروارگانیسم‌ها ندارد، ولی با جذب و پیوند این عنصر با گروه سولفیدریل پروتئین‌ها، منجر به اختلال فعالیت‌های بیولوژیکی و متابولیسمی پروتئین (آنزیم) می‌شود (رومهلد و مارشنر،1991).

سبزی‌ها از اجزای مهم رژیم غذایی سالم بوده و سرشار از کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، ویتامین‌ها و عناصر معدنی می‌باشند. شواهد، حاکی از آن است که مصرف سبزی سالم و بهداشتی می‌تواند، مانع از بروز بیماریهای قلبی و برخی از انواع سرطان‌ها به خصوص سرطان گوارش گردد. از طرفی، به دلیل وجود برخی تفاوت‌ها در شرایط اقلیمی، گیاهی و کیفیت خاک، تنها تکیه‌کردن بر بکارگیری دستورالعمل‌های ارائه شده در دیگر مناطق جهان، اشتباه بوده و در درازمدت، صدمات جبران‌ناپذیری بر منابع خاکی و آبی وارد می‌سازد (داستان،1987). بنابراین، دستیابی به تصویر کلی از میزان تجمع فلزات سنگین در اراضی زراعی تحت کشت سبزی‌جات، از اولویت و اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد، تا بتوان، با بررسی و تعیین غلظت عناصر سنگین در مزارع تحت کشت سبزی، برآورد دقیق‌تری از وضعیت آلودگی سبزی‌جات برگی در سطح استان زنجان صورت گیرد و در نهایت، در صورت وجود آلودگی در محصولات تولیدی، منشاء اصلی آلودگی مشخص شود. بنابراین در این تحقیق، سعی برآن است که اهداف زیر مورد بررسی قرار گیرد:

1- تعیین غلظت کل و قابل جذب عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در خاک‌های تحت کشت سبزی‌جات و مقایسه با استاندارد ملی ایران.

2- تعیین غلظت عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در 8 نوع سبزی برگی و مقایسه با استاندارد ملی ایران.

3- مقایسه میانگین بین غلظت عناصر مذکور در انواع سبزیجات و خاک‌های مورد مطالعه و تعیین فاکتور انتقال عناصر سنگین از خاک به گیاه.

4- تعیین میزان دریافت قابل تحمل روزانه موقتی (PTDI)[1] عناصر سنگین و مقایسه با حد استاندارد ملی ایران.

5- بررسی همبستگی بین غلظت عناصر سنگین در خاک و گیاه.

مواد و روش‌ها

به منظور بررسی وضعیت غلظت عناصر سنگین در خاک و گیاه، طی سال زراعی 1392 نمونه‌برداری از مزارع عمده سبزی‌کاری در سطح استان زنجان انجام شد. مزارع مورد بررسی، در روستاهای کوشکن، اژدهاتو، دیزج

[1] Provisional Tolerable Daily Intake

بالا و قسمت جنوبی شهر زنجان (اطراف راه‌آهن) واقع شده‌اند (شکل1).

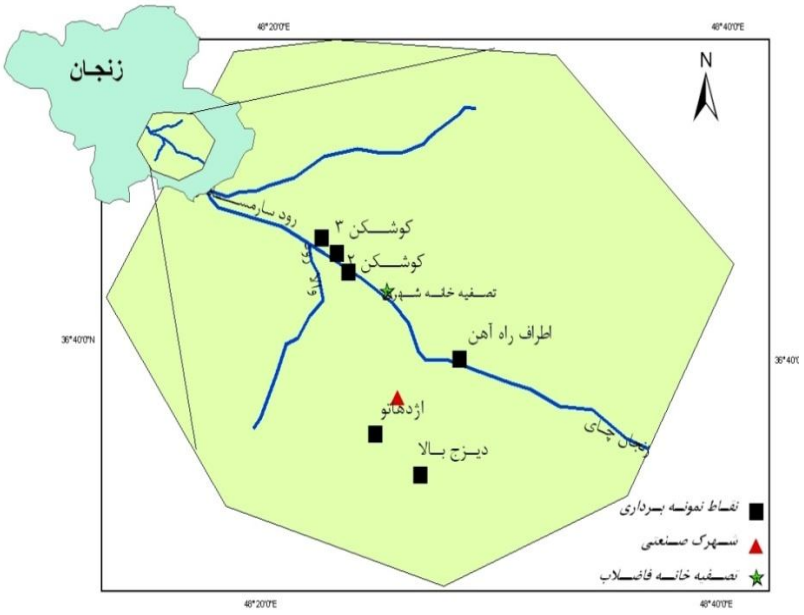
سبزیجات برگی مورد بررسی از قبیل: تره *Allium cepa L.*، جعفری *Petroselinum crispum*، ریحان*Ocimum basilicum*، مرزه *Satureia hortensis*، شنبلیله *Trigonella foenum-graecum*، برگ‌چغندر *vulgaris subsp*، شوید *Anethum graveolens* و نعناع*Mentha Piperita* بودند. نمونه‌برداری برای هرگیاه، از 6 مزرعه با شرایط مدیریت زراعی یکسان و از مناطق عمده سبزی‌کاری استان و به صورت کاملاً تصادفی، صورت گرفت. جهت جلوگیری از هدر رفتن رطوبت گیاهان، پس از زدن بر چسب، در داخل نایلون‌های پلی-اتیلن گذاشته و به آزمایشگاه منتقل شدند. در آزمایشگاه، پس از جدا کردن علف‌های هرز از سبزی‌های مذکور، قسمت خوراکی آنها تفکیک و با آب مقطر شستشو و در آون با دمای 60 الی 65 درجه سانتی‌گراد خشک و با آسیاب برقی پودر شدند. سپس یک گرم از نمونه‌های گیاه را به صورت مجزا، داخل ظروف 100 میلی‌لیتری ریخته و 15 میلی‌لیتر از مخلوط سه اسید (اسیدنیتریک با درجه خلوص70%، اسید پرکلریدریک 65% و اسید سولفوریک 70%) به نسبت 1:1:5 اضافه شد. سپس مخلوط‌ها در دمای 80 درجه سانتی‌گراد هضم شده تا اینکه محلول شفافی به‌دست آمد و با استفاده از آب مقطر به حجم 50 میلی‌لیتر رسانده و محلول‌ها، جهت اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین آماده شدند (الن و همکاران، 1986).

نمونه برداری خاک از مزارع سبزی‌کاری و از عمق 0 تا 30 سانتی‌متری انجام شد. نمونه ها، هوا خشک و پس از عبور از الک 2 میلی‌متری به آزمایشگاه منتقل شدند. در آزمایشگاه، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های تحت مطالعه، از قبیل هدایت الکتریکی، pH درعصاره اشباع، درصدرس، سیلت، شن، مواد آلی (والکی- بلاک)، آهک (تیتراسیون اسید و باز) اندازه‌گیری شد (برت، 2004). همچنین، برای استخراج شکل قابل جذب عناصر از عصاره‌گیرDTPA (لیندسی و نورول، 1978) استفاده شد. جهت اندازه‌گیری غلظت کل عناصر سنگین در خاک، یک گرم خاک خشک را به نسبت 1:3 با اسیدکلریدریک 6 M و اسیدنیتریک غلیظ، مخلوط و پس از گذشت یک شبانه‌روز، در دمای^{o}C90، حرارت داده و با اسید نیتریک 2M، به حجم 50mL، رسانده شد (چن و ما، 2001). در نهایت غلظت عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در خاک وگیاه با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل Avanta P از کمپانیGBC، ساخت کشور استرالیا) تعیین گردید. اندازه‌گیری‌های مس، روی، کادمیم و سرب به ترتیب در طول موج‌های 324/7، 213/9، 228/8 و 217 نانومتر بود و عرض شکاف برای مس و روی (0/5)، سرب (1) و کادمیم (0/5) نانومتر تنظیم شده است. به منظور برآورد غلظت عناصر براساس وزن‌تر، می‌بایست ماده خشک هر نوع سبزی را به‌دست آورد. بدین منظور از هر نوع سبزی تازه در سه تکرار، مقداری برداشته و پس از توزین در آون در دمای 105 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت گذاشته شد و بدین ترتیب، ماده خشک هر گیاه به تفکیک به‌دست‌آمد. از پارامترهای مورد بررسی، فاکتور انتقال می‌باشد، که از تقسیم غلظت عنصر مورد نظر در قسمت خوراکی گیاه بر غلظت همان عنصر در خاک به‌دست آمده است. فاکتور ترابری (انتقال)، الگویی جهت قابلیت دسترسی نسبی عناصر از خاک به گیاه می‌باشد که در واقع به نوعی، بیانگر پتانسیل فلزات سرب، کادمیم، مس و روی جهت انتقال به زنجیره غذایی انسان و دام می‌باشد. بررسی وضعیت تجمع این عناصر در گیاهان مختلف، می‌تواند، نشان از روند ناهمگون جذب و انتقال این عناصر، به اندام‌های اقتصادی گیاه باشد که در محصولات کشاورزی متفاوت، از روند یکسانی پیروی نمی‌کنند (الووی و همکاران، 1988). لازم به ذکر است که حد تشخیص دستگاه (LOD)[1] بر حسب میلی‌گرم درلیتر، برای هر یک از عناصر سنگین مس، روی، کادمیم و سرب به ترتیب برابر با 0/027، ۰/۰۰۰۸۴/14 و 0/04 به‌دست آمد.

همچنین، درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD)[2] برای هر یک از فلزات جهت ارزیابی دقت و تکرارپذیری روش نیز محاسبه گردید که برای عناصر سنگین مس، روی، کادمیم و سرب به ترتیب برابر با 1/4، 2/3، 0/85 و 1/6 به‌دست آمد. از آنجا که، درجه سمیت عناصر سنگین برای انسان وابسته به مقدار مصرف روزانه بوده و اثرات زیانبار خود را در دراز مدت پس از چندین سال نشان خواهد داد. لذا بررسی و نمایش وضعیت فلزات سنگین درمنطقه مطالعاتی و در زنجیره غذایی انسان بسیار مهم و ضروری می‌باشد (اوریساکوی و همکاران، 2012). بیشینه نظری میزان دریافت روزانه ملی (NIMDI)[3] برای تخمین بیشینه رواداری فلزات سنگین استفاده شده است که بر طبق معادله مندرج محاسبه گردید (کوی و همکاران، 2004). (3) $NTMDI = \Sigma ML1 \times F1$

1. Limit of Detection
2. Relative standard deviation
3. National Theoretical Maximum Daily Intake

ML_1: بیشینه رواداری فلز سنگین برای هر محصول (میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر گیاه) و F_1: سرانه مصرف ملی آن محصول (کیلوگرم در روز) است. این پارامتر، تخمینی از مقدار مصرف قابل تحمل روزانه موقتی (PTDI) آلاینده مورد نظر (فلز سنگین) در مدت طولانی می‌باشد که از تقسیم NTMDI بر میانگین وزن بدن شخص بالغ، 60 کیلوگرم محاسبه می‌شود و به عنوان درصدی از مقدار قابل تحمل روزانه موقتی (PTDI) آلاینده مورد نظر(فلز سنگین) بیان شده که نباید از PTDI اعلام شده در استاندارد ملی ایران بالاتر باشد. در نهایت، با استفاده از نرم افزار SPSS، همبستگی بین غلظت عناصر در خاک و گیاه مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است که، ابتدا نرمال بودن داده‌ها با آزمون کولموگروف-اسمیرنوف بررسی شد. پس از اطمینان از نرمال بوده داده‌ها، با انجام آزمون توکی، میانگین غلظت عناصرسنگین (مس، روی، کادمیم و سرب) در انواع سبزی‌جات برگی و در مناطق مختلف نمونه برداری مقایسه شدند و تحت تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفتند.



شکل 1- نقشه مربوط به نقاط نمونه‌برداری از مزارع سبزی کاری در سطح استان زنجان

نتایج

در خاک‌های مزارع سبزی‌کاری تحت مطالعه (جدول1)، دامنه تغییرات درصد کربنات کلسیم معادل بین 14/7 تا 29/9 می‌باشد. هدایت الکتریکی بین 1/72 تا 2/86 دسی‌زیمنس بر متر و درصد ماده آلی بین 0/76 تا 2/64 بود. غلظت عناصر عصاره‌گیری شده با دی‌تی‌پی‌ا برای مس بین 1/48 تا 4/24، عنصر روی بین 5/4 تا 28/2، کادمیم بین 0/08 تا 0/46 و غلظت قابل جذب سرب در محدوده بین 1/74 تا 10 میلی‌گرم در کیلوگرم خاک به‌دست آمد. همچنین، دامنه میانگین غلظت کل عناصر مس (134-22)، روی (262/5-69/5)، کادمیم (2-0/5) و سرب (90-10/5) میلی‌گرم درکیلوگرم خاک بود. در دفتر آب و خاک معاونت محیط زیست انسانی، حدمجاز غلظت عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در استاندارد کیفیت منابع خاک ایران، به ترتیب برابر با 200، 500، 5 و 75 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن خاک خشک گزارش شده است. بنابراین، از بین عناصر مورد مطالعه، تنها، غلظت کل سرب در منطقه سبزی‌کاری اطراف راه-آهن شهری و با میانگین 90 میلی‌گرم درکیلوگرم خاک خشک، بالاتر از محدوده مجاز است. همچنین، بالاترین غلظت کل عناصر مس، روی و کادمیم در خاک‌های زراعی مجاور به مسیر خروجی فاضلاب شهری به‌دست آمد. بنابراین، نتایج گویای آن است که، غلظت کل عناصر سنگین در خاک‌های سایر مزارع سبزی‌کاری، کمتر از محدوده مجاز استاندارد ملی ایران (خاک‌های کشاورزی با پی‌هاش بالاتر از 7) بود.

جدول 1- خصوصیات فیزیکو شیمیایی، غلظت کل و قابل جذب عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در خاکهای مزارع

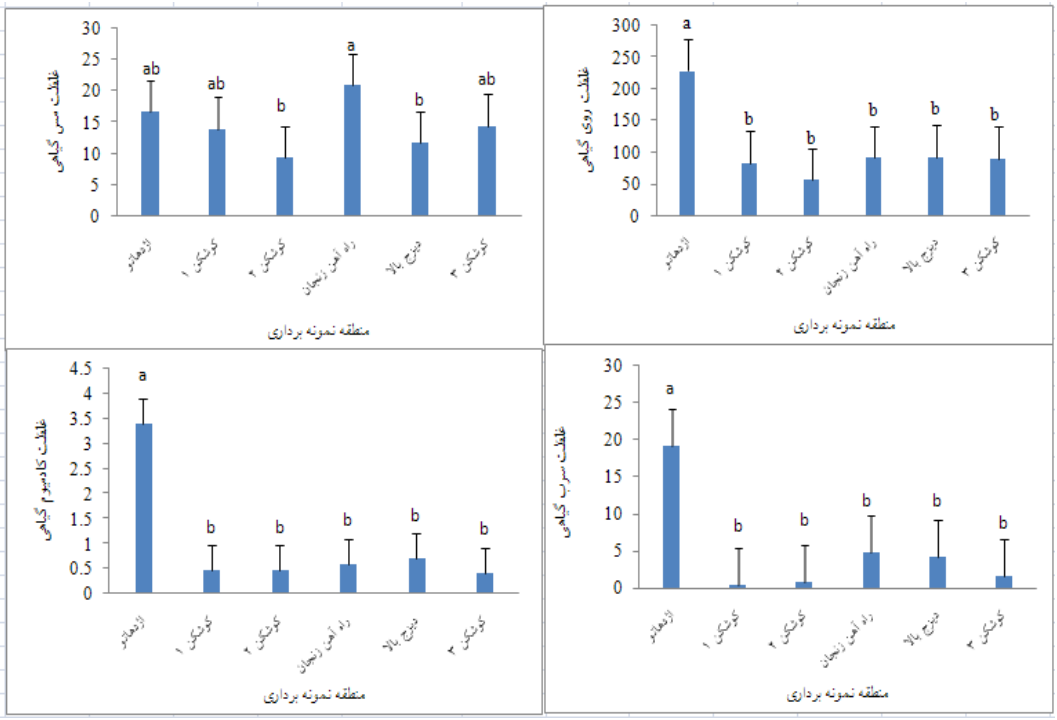
محل نمونه‌برداری	هدایت الکتریکی	پی‌هاش	کربنات کلسیم معادل	ماده آلی	شن	سیلت	رس	غلظت قابل جذب (ppm)				غلظت کل (ppm)			
	ds/m		%					مس	روی	کادمیم	سرب	مس	روی	کادمیم	سرب
اژدهاتو	2/09	7/67	29/9	0/76	41	35	24	1/58	11	0/3	2/32	26	95	1	21
کوشکن 1	2/73	7/78	14/7	1/15	35	43	22	2/6	6/38	0/1	2/84	27/5	83	0/5	18
کوشکن 2	2/54	7/53	18/6	2/47	37	37	26	2/78	6/4	0/12	2/74	29	98	1	17/5
راه آهن زنجان	1/72	7/76	21/6	2/64	65	27	8	4/24	28/2	0/46	10	134	262/5	2	90
دیزج بالا	2/86	7/56	24/4	1/95	45	35	20	1/48	5/4	0/08	1/74	22	69/5	0/5	10/5
کوشکن 3	2/43	7/8	15	0/95	27	51	22	2/42	12/8	0/2	3/68	23/5	109	0/5	27/5

با انجام آزمون توکی و بررسی مقایسه میانگین بین غلظت عناصر سنگین در سبزی‌جات مناطق مختلف نمونه‌برداری، نتایج گویای، تفاوت معنی‌داری بین غلظت مس، روی، سرب و کادمیم گیاهی در مناطق مختلف نمونه‌برداری بود (جدول2). بنابراین با توجه به نتایج تجزیه واریانس، میانگین غلظت مس سبزی‌جات برگی در مناطق مختلف نمونه‌برداری، در سطح 1 درصد اختلاف آماری معنی‌داری نشان دادند. این در حالی است که، مقایسه میانگین بین غلظت عناصر روی، کادمیم و سرب گیاهی در مناطق مختلف نمونه‌برداری در سطح 0/1درصد معنی‌داربود. طبق نتایج مندرج درشکل2، در منطقه اژدهاتو، میانگین غلظت عناصر روی، کادمیم و سرب گیاهی به ترتیب برابر با 228/4، 3/39 و 19/27میلی‌گرم در کیلوگرم وزن خشک گیاهی بوده که سبزی‌جات این منطقه مطالعاتی، بالاترین مقدارآلودگی به عناصر سنگین روی، کادمیم و سرب را به خود اختصاص داده است. این درحالی است که بین غلظت عناصر روی، سرب و کادمیم سبزیجات در سایر نقاط نمونه‌برداری اختلاف آماری معنی‌داری به دست نیامد (شکل2).

با توجه به شکل2، نتایج حاصل از مقایسه میانگین بین غلظت عنصر مس گیاهی در مناطق مختلف تحت کشت سبزی‌جات، گویای آن است که، بیشترین غلظت مس گیاه (20/99 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن خشک گیاهی) درمزرعه سبزی‌کاری اطراف راه آهن زنجان (تحت آبیاری با فاضلاب) بوده است.

همچنین، مقایسه میانگین بین غلظت عناصرسنگین (مس، روی، کادمیم و سرب) در انواع سبزی‌جات برگی به روش آزمون توکی مورد بررسی قرارگرفت و نتایج گویای اختلاف آماری معنی‌داری بین غلظت عناصر سنگین مس ($p<0/01$) و روی ($p<0/05$) در انواع سبزی‌جات برگی مختلف بود. این درحالی است که هیچ‌گونه اختلاف آماری معنی‌داری بین سبزی‌جات مختلف از نظر مقدار تجمع عناصر سرب و کادمیم به‌دست نیامد (جدول2). با توجه به شکل3، بیشترین میانگین غلظت مس (میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر) در سبزی نعناع با میانگین 2/96 میلی‌گرم درکیلوگرم و کمترین غلظت مس در سبزی‌های شنبلیله و برگ‌چغندر (به ترتیب 1/25 و 0/82میلی‌گرم درکیلوگرم) است. بنابراین ترتیب مقدار مس در سبزی‌های مورد مطالعه به صورت زیر می‌باشد:

برگ چغندر< شنبلیله <تره<ریحان<جعفری< شوید< مرزه<نعناع



*میانگین‌هایی که دارای حروف مشترک می‌باشند، اختلاف آماری معنی‌داری در سطح 5 درصد نشان ندادند.

شکل 2- غلظت عناصر سنگین سبزی‌جات (میلی‌گرم درکیلوگرم ماده خشک گیاهی) در مناطق مختلف نمونه برداری

غلظت مس در کلیه سبزی‌های مورد بررسی، کمتر از حد استاندارد ملی ایران (5 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر گیاه) می‌باشد. لازم به ذکر است که طبق گزارشات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، برای دو عنصر مس و روی به تفکیک انواع سبزی، محدوده‌ای را مشخص ننمود و فقط به طور کلی، حد استاندارد 5 میلی-گرم درکیلوگرم وزن‌تر گیاهی را برای عناصر مس و روی، به عنوان حداکثر غلظت مجاز برای کلیه سبزی‌جات گزارش نموده‌اند.

همانطور که در شکل 3 مشاهده می‌شود، بیشترین غلظت روی در سبزی مرزه (24/96 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر) و کمترین غلظت روی در سبزی برگ چغندر (6/27 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر) به‌دست آمد و نتایج آماری حاکی از اختلاف آماری معنی‌داری بین آنها می‌باشد (جدول2). ترتیب مقدار روی در سبزی‌های مورد مطالعه به صورت زیر می‌باشد:

برگ چغندر< تره <شنبلیله<ریحان<جعفری< شوید<نعناع< مرزه

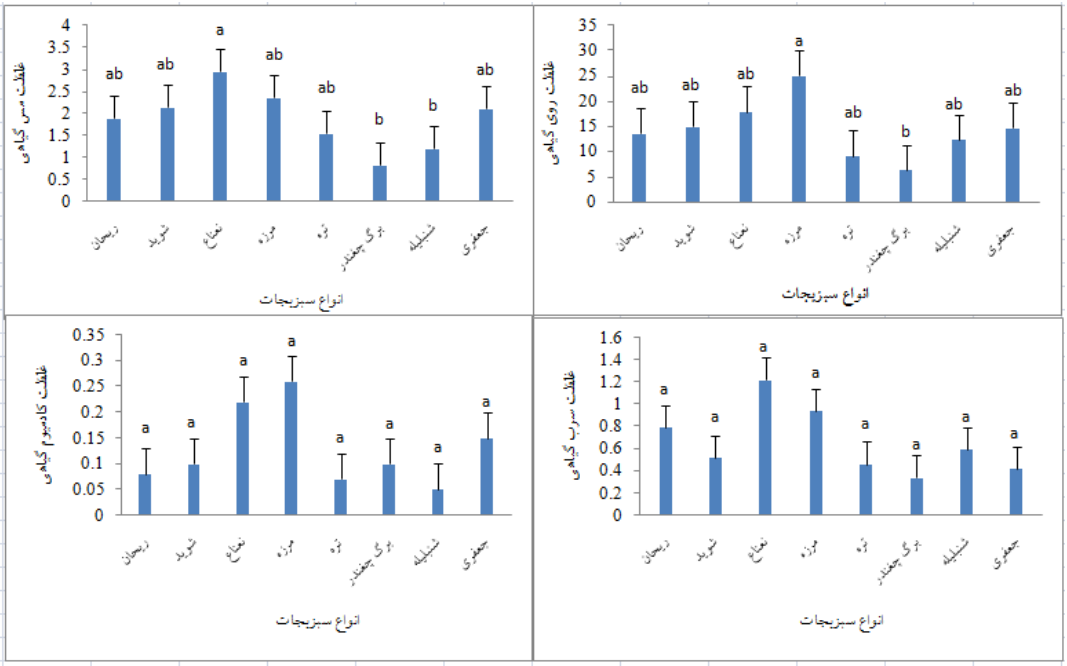
همانطور که قبلا اشاره شد (جدول2)، اختلاف آماری معنی‌داری بین غلظت کادمیم و سرب در انواع سبزی‌جات مورد مطالعه به دست نیامد. بنابراین سبزیجات مختلف، از نظر مقدار تجمع سرب و کادمیم تفاوت معنی-داری نشان ندادند (شکل3).

سبزی مرزه و شنبلیله به ترتیب با میانگین 0/263و 0/048 میلی‌گرم درکیلوگرم، بیشترین و کمترین مقدار کادمیم را داشتند. میانگین غلظت کادمیم در سبزی-های نعناع (0/22)، مرزه (0/26) و جعفری (0/15) میلی-گرم درکیلوگرم وزن‌تر سبزی بود که بالاتر از حد استاندارد ملی ایران (0/1میلی‌گرم در کیلوگرم وزن‌تر) گزارش شد و میانگین غلظت کادمیم در سبزی‌های برگ-چغندر و شوید برابر با حد استاندارد ملی ایران و 0/1میلی‌گرم در کیلوگرم وزن تر سبزی به‌دست آمد. این در حالی است که میانگین غلظت کادمیم در سبزی ریحان برابر با 0/08 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر سبزی و کمتر از حد استاندارد ملی ایران محاسبه شد.

بیشترین غلظت سرب در سبزی نعناع (1/22 میلی‌گرم در کیلوگرم وزن‌تر سبزی) و کمترین غلظت سرب در برگ چغندر (0/34میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر سبزی) به‌دست آمد. میانگین غلظت سرب در سایر سبزی‌جات از جمله، ریحان (0/79)، شوید (0/52)، مرزه (0/94)، تره (0/46)، شنبلیله (0/59) و جعفری (0/42) میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر سبزی گزارش شد. بنابراین، میانگین غلظت سرب در کلیه سبزی‌جات تحت مطالعه، بالاتر از استاندارد ملی ایران (0/2میلی‌گرم درکیلوگرم وزن‌تر) محاسبه گردید. به طورکلی، از بین عناصر مذکور،

غلظت روی با میانگین14/21 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن-ترگیاه، بالاترین و کادمیم با میانگین 0/13میلی‌گرم در کیلوگرم وزن‌تر گیاه، پایین‌ترین غلظت عناصر سنگین را در سبزی‌های مورد مطالعه نشان داده است.

بنابراین روند تغییرات غلظت عناصر سنگین در سبزی‌جات برگی تحت مطالعه، به ترتیب زیر می‌باشد:
کادمیم(0/13 mg/kg) < سرب(0/66 mg/kg) < مس(1/88 mg/kg) < روی (14/21mg/kg)



شکل 3- غلظت عناصر سنگین (میلی‌گرم درکیلوگرم وزن تر گیاه) در انواع سبزی‌جات برگی

جدول 2- تجزیه واریانس یک طرفه بین غلظت مس، روی، کادمیم و سرب گیاهی درمناطق و انواع مختلف سبزیجات

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		مس	روی	کادمیم	سرب
منطقه	5	125/756**	29822/474***	9/787***	386/729***
خطا	42	36/185	1793/221	0/568	11/602
کل	47				
سبزی‌جات	7	2/746**	191/303*	0/035ns	0/543ns
خطا	40	0/797	99/246	0/031	0/967
کل	47				

ns,***, ** و * به ترتیب غیرمعنی‌دار و معنی‌دار در سطح احتمال0/1، 1 و 5 درصد است.

در این تحقیق، تفاوت آماری معنی‌داری بین مقدار فاکتور انتقال عناصر سنگین در انواع مختلف سبزی‌جات برگی به‌دست نیامد. بنابراین، نتایج آن در جدول 4 آورده نشده است. ولیکن، با انجام تجزیه واریانس یک طرفه، اختلاف آماری معنی‌داری بین فاکتور انتقال عناصر مس، روی، کادمیم و سرب در مناطق مختلف نمونه‌برداری (مزارع سبزی‌کاری) به‌دست آمد (جدول4).

با بررسی پارامتر فاکتور انتقال در مناطق مختلف نمونه‌برداری، نشان داده‌شدکه، منطقه اژدهاتو نسبت به مزرعه سبزی‌کاری اطراف راه آهن شهری، علارغم غلظت کمتر عناصرسنگین در خاک این منطقه، به دلیل افزایش غلظت فلزات سنگین در سبزی‌جات تحت مطالعه، بالاترین فاکتور انتقال عناصر سنگین مورد بررسی را به خود اختصاص داده است (جدول3). همچنین، میانگین مقدار فاکتور انتقال عناصر سنگین

مس، روی، کادمیم و سرب به ترتیب برابر با 0/43، 1/09، 1/19 و 0/24 گزارش شد و کادمیم، بالاترین فاکتور انتقال را نشان داده است.

جدول 3- فاکتور انتقال عناصر سنگین (از خاک به گیاه) بر پایه وزن خشک گیاهی در مناطق مختلف نمونه‌برداری

عناصر سنگین	منطقه نمونه برداری					
	اژدهاتو	کوشکن 1	کوشکن 2	کوشکن 3	دیزج بالا	راه آهن زنجان
سرب	$0/89^{A}$	$0/02^{C}$	$0/05^{C}$	$0/05^{C}$	$0/4^{B}$	$0/05^{C}$
کادمیم	$3/22^{A}$	$0/92^{B}$	$0/46^{B}$	$0/79^{B}$	$1/45^{B}$	$0/3^{B}$
روی	$2/41^{A}$	$1/04^{BC}$	$0/57^{C}$	$0/82^{BC}$	$1/33^{B}$	$0/35^{D}$
مس	$0/62^{A}$	$0/51^{AB}$	$0/33^{CD}$	$0/43^{BC}$	$0/53^{AB}$	$0/16^{D}$

*میانگین‌هایی که در هر ردیف دارای حروف مشترک می‌باشند، اختلاف آماری معنی‌داری در سطح 5 درصد نشان ندادند.

جدول 4- تجزیه واریانس فاکتور انتقال مس، روی، کادمیم و سرب درمناطق تحت مطالعه

منابع تغییرات	درجه آزادی	میانگین مربعات			
		مس	روی	کادمیم	سرب
منطقه	5	$0/222^{***}$	$4/303^{***}$	$9/226^{***}$	$0/973^{***}$
خطا	42	0/014	0/183	0/912	0/027
کل	47				

*** معنی دار در سطح احتمال 0/1درصد است.

در روش استاندارد ملی ایران، مرجع اصلی برای بیشینه رواداری فلزات سنگین، استاندارد کدکس غذایی و در موارد خاص، استاندارد اتحادیه اروپا است. همچنین مرجع اصلی برای سبد غذایی ملی هر ماده غذایی، از اطلاعات انستیتیو تحقیقات تغذیه‌ای ایران بوده است که پس از تعیین و محاسبات دقیق در این استاندارد ملی منظور شده است. بنابراین طبق استاندارد ملی ایران، مقدار مصرف سبزیجات برگی در سبد غذایی خانوار ایرانی 0/058کیلوگرم در روز می‌باشد. بر اساس نتایج منتشر شده از موسسه استاندارد ملی ایران، در دو عنصر سرب و کادمیم، مقدار دریافت قابل تحمل روزانه موقتی، به طور متوسط در انسان بالغ60 کیلوگرمی، به ترتیب 0/0036 و 0/001 میلی‌گرم درکیلوگرم وزن بدن به ازای مصرف روزانه سبزی، گزارش شده است که طبق نتایج جدول5، مقدار دریافت قابل تحمل روزانه عناصر سرب و کادمیم، کمتر از حد استاندارد ملی ایران به‌دست آمده است. مقدار دریافت قابل تحمل روزانه مس و روی در استاندارد ملی ایران گزارش نشده است، لذا به منظور مقایسه، از استاندارد کدکس غذایی استفاده گردید و مقدار دریافت قابل تحمل روزانه مس(0/5) و روی (1-0/3) میلی‌گرم در کیلوگرم وزن بدن است و با توجه به احتساب وزن متوسط 60 کیلوگرم برای انسان مقدار دریافت قابل تحمل روزانه به ازای هر کیلو وزن بدن برای دو عنصرمس و روی، کمتر از حد مجاز استاندارد کدکس غذایی می‌باشد. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که هیچ گونه سمیتی از بابت مصرف روزانه 0/058 کیلوگرم سبزی تازه (استاندارد ملی ایران) برای عناصر سنگین مس، روی، کادمیم و سرب وجود نخواهد داشت.

جدول 5- میزان دریافت قابل تحمل روزانه موقتی (PTDI) عناصر سنگین (میلی‌گرم در کیلوگرم وزن بدن)

نوع سبزی	سرب	کادمیم	روی	مس
ریحان	0/00077	$8/17*10^{-5}$	0/013	0/0018
شوید	0/00051	$9/19*10^{-5}$	0/014	0/0021
نعناع	0/00118	$2/09*10^{-4}$	0/017	0/0029
مرزه	0/00091	$2/56*10^{-4}$	0/024	0/0023
تره	0/00045	$6/33*10^{-5}$	0/009	0/0015
برگ چغندر	0/00033	$9/39*10^{-5}$	0/006	0/0008
شنبلیله	0/000057	$4/68*10^{-5}$	0/012	0/0012
جعفری	0/00041	$1/49*10^{-4}$	0/014	0/0020
حد مجاز	0/0036	0/001	0/3-1	0/5

همچنین، به منظور بررسی رابطه بین غلظت عناصر در خاک و گیاه (جدول6) و تعیین عامل اصلی آلودگی سبزی‌جات مذکور، همبستگی بین غلظت عناصر درخاک و گیاه محاسبه گردید. نتایج نشان داد که، بین غلظت کل عناصر سنگین (روی، کادمیم و سرب) در خاک و گیاه همبستگی معنی‌داری به‌دست نیامد. این در حالی است که، از بین سبزی‌های مورد مطالعه، همبستگی مثبت معنی‌دار، بین غلظت مس خاک با سبزیجات نعناع ($0/933^{**}$) و ریحان ($0/803^{*}$) به‌دست آمد. این در حالی است که، غلظت مس خاک با غلظت مس در سبزی شنبلیله همبستگی منفی معنی‌دار نشان‌داده‌شد.

جدول 6- ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت عناصر در خاک و گیاه

نوع سبزی	مس	روی	کادمیم	سرب
ریحان	$0/803^{*}$	0/001	0/483	-0/08
شوید	0/173	-0/459	-0/494	-0/151
نعناع	$0/933^{**}$	0/135	0/02	0/184
مرزه	0/722	-0/005	0/328	0/133
تره	-0/77	0/143	0/126	0/001
برگ چغندر	-0/126	-0/339	-0/035	-0/057
شنبلیله	$-0/934^{**}$	-0/283	-0/093	-0/136

** و * به ترتیب معنی‌داری در سطح 1 و 5 درصد است

بحث

با توجه به دامنه غلظت عناصر سنگین در خاک‌های مزارع سبزی‌کاری، مشخص گردید که، گستره غلظت کل سرب در کلیه نمونه‌های خاک، بیشتر از کادمیم می‌باشد که مشابه با نتایج سایر محققان است (میونگ، 2008 و اوریساکوی و همکاران، 2012).

از بین مناطق نمونه‌برداری، حداکثر غلظت کل عناصر سنگین سرب (90)، کادمیم (2)، مس (134) و روی (262/5) میلی‌گرم درکیلوگرم خاک خشک در منطقه سبزی‌کاری واقع در جنوب شهر زنجان (راه آهن) به‌دست آمد، که می‌توان، آن را ناشی از مجاورت مزارع مذکور، با مسیر خروجی فاضلاب شهری و امکان استفاده از فاضلاب دانست. همانطور که نتایج نشان داد، در بررسی غلظت عناصر سنگین در سبزی‌جات تحت کشت در مناطق مختلف مطالعاتی، منطقه اژدهاتو، نزدیکترین فاصله را به شهرک تخصصی روی واقع در جاده بیجار (شکل1) دارد. به‌طوریکه، علی‌رغم غلظت پایین‌تر از حد استاندارد عناصرسنگین در خاک این منطقه، غلظت بالایی از عناصر سرب، کادمیم و روی در بافت گیاهی سبزی‌جات منطقه اژدهاتو، گزارش شده است که ناشی از گرد و غبار و رسوبات جوی است. محققان، در مطالعه‌ای برکیفیت هوای زنجان نشان دادند که، سرب و روی در ذرات راسب شونده، از یک منشاء مشترک در منطقه پراکنده شده‌اند و نتایج نشان دهنده تأثیر منابع انساز (صنایع و کارگاه‌های سرب و روی) برکیفیت هوا است و می‌توان از ذرات راسب شونده به عنوان شاخص آلودگی هوا به فلزات سنگین در استان زنجان استفاده نمود (مهراسبی و همکاران، 2010).

همچنین، اخیراً گزارش شده است که، رسوبات جوی، نقش بسزایی درآلودگی به فلزات سنگین در سبزی‌جات داشته‌اند (شارما و همکاران، 2008). چنانکه قبلا اشاره شد، بالاترین غلظت مس گیاهی (20/99 میلی-گرم درکیلوگرم وزن خشک گیاهی) در سبزی‌جات برگی منطقه اطراف راه‌آهن به‌دست آمد که با توجه به غلظت بالای مس در خاک زراعی این منطقه، نتایج دور از انتظار نخواهد بود. نتایج تحقیقات پیشین حاکی از آن است که، غلظت فلزات سنگین در محلول خاک، نقش حیاتی در کنترل قابلیت استفاده فلز برای گیاهان به عهده دارد به-طوریکه با افزایش سطح غلظت عناصر سنگین در خاک، منجر به افزایش غلظت و جذب عنصر در گیاه می‌شود (اوریساکوی و همکاران، 2012). طبق نتایج مندرج و مقایسه بین آنها مشخص گردیدکه، میانگین غلظت عناصر سنگین در انواع سبزی‌جات برگی، متفاوت می‌باشد. این یافته‌ها، مشابه با نتایج سایر محققان می‌باشد (الکساندر و همکاران، 2006). غلظت فلزات سنگین در گیاهان با توجه به نوع و رقم گیاه متفاوت است به‌طوریکه جذب این عناصر، بوسیله گیاهان تحت تأثیر نوع و مرحله رشدی گیاه، نوع خاک، نوع فلز و سایر فاکتورهای محیطی می‌باشد (کب و همکاران،2000). در این تحقیق، سبزی های نعناع و مرزه قدرت بیشتری در جذب عناصر مس، روی، کادمیم و سرب داشتند. این در حالی است که، برگ چغندر در مقایسه با سایر سبزیجات برگی مورد مطالعه، کمترین غلظت عناصر مس، روی و سرب را نشان داده است. طبق تحقیقات انجام شده، غلظت فلزات سنگین در میان سبزیجات مورد آزمایش متفاوت می‌باشدکه می‌تواند بازتابی ازتفاوت در ظرفیت جذبشان و انتقال بیشتر عناصر سنگین به قسمت خوراکی گیاهان باشد. از این رو، یکی از دلایل جذب بالای فلزات سنگین در محصولات برگی نسبت به سایرین، به دلیل تفاوت‌های متابولیکی آنها می‌باشد. به‌طوریکه، حبوبات دارای تجمع کم، سبزیجات ریشه‌ای مقدار متوسط و سبزیجات برگی حداکثر مقدار فلزات سنگین را به خود اختصاص داده‌اند (الکساندر و همکاران، 2006). طبق نتایج این تحقیق، بالاترین و پایین‌ترین غلظت عناصر سنگین گیاهی به ترتیب مربوط به عناصر روی و کادمیم می‌باشد. که می‌توان آن را ناشی از غلظت کل فلزات سنگین در خاک و تحرک متفاوت آنها نسبت داد (سینگ و همکاران، 1988). فرگوسن (1991) نشان داد که غلظت سرب در بافت گیاهی خیلی ناچیز است که می‌توان آن را ناشی از تحرک ضعیف این عنصر دانست.

او غلظت سرب در گیاهان را در حدود 0/01 تا 3/85 میکروگرم درگرم ماده خشک گیاهی گزارش کرد. در مقایسه بین غلظت عناصر سنگین در خاک‌های آلوده، محققین گزارش کردند که، گیاه تمایل بیشتری برای جذب سرب در مقایسه با کادمیم و روی نشان داده است. از طرفی گیاه حداقل مقدار کادمیم (حدود 0/03 میکروگرم درگرم) را از خاک جذب نموده است. آنها تفاوت معنی‌داری بین خاک‌های آلوده و غیر آلوده در جذب کادمیم گزارش نکردند (اویدل و همکاران، 1995). همانطور که در نتایج نشان داده شد، فاکتور انتقال عناصر سنگین در بین انواع مختلف سبزیجات برگی و در مناطق مختلف نمونه‌برداری متفاوت می‌باشد که ناشی از تفاوت حلالیت این فلزات در خاک بوده، که با افزایش غلظت فلزات در سطح خاک، غلظت آنها در گیاه افزایش می‌یابد. بنابراین تفاوت فاکتور انتقال در سبزی‌های متفاوت، بیانگر تفاوت غلظت فلزات در خاک و تفاوت، در جذب عناصر سنگین به وسیله گیاهان می‌باشد (الووی و همکاران، 1988، کوی و همکاران، 2004 و زنگ و همکاران، 2007). همچنین، نتایج تحقیقات نشان دادکه، از بین عناصر سنگین مورد مطالعه، کادمیم، حداکثر مقدار فاکتور انتقال را نشان داده است. به‌طوریکه، کادمیم متحرک‌تر از سایر عناصر و با قدرت کمتری در خاک نگه داشته

می‌شود (سینگ و همکاران، 2007). همچنین گزارش شده است که فاکتور ترابری عناصر سنگین با توجه به نوع عنصر سنگین، مقدارش متفاوت است به نحوی که محدوده تغییرات فاکتور ترابری برای سرب را در حدود 0/05 و برای کادمیم 0/8 و برای روی 0/29 اعلام کردند (اویدل و همکاران، 1995). در این تحقیق، بین غلظت عناصر سنگین (روی، کادمیم و سرب) در خاک و گیاه همبستگی معنی‌داری به‌دست نیامد و سایر محققان، بین غلظت فلزات سنگین در خاک و گیاهان کشت شده در آنها، همبستگی ضعیف یا عدم همبستگی را گزارش کردند (پریس و همکاران، 2007). به‌طوریکه، عدم تجمع فلزات سنگین در گیاهان کشت شده درخاک‌های آلوده (سیپتر و همکاران، 2008) و یا تجمع عناصر سنگین در خاک‌های غیرآلوده گزارش شده‌است (مور و همکاران، 2009 واوریساکوی و همکاران، 2012). بنابراین این قبیل نتایج ضد ونقیض در ارتباط با غلظت عناصر درخاک و گیاه، حاکی از آن است که راه‌های دیگری از جذب فلزات سنگین در گیاهان، به غیر از خاک، وجود دارد که در این باره، می‌توان به رسوبات جوی و ذرات گرد و غبار علی‌الخصوص در اطراف کارخانه ها و بزرگراه‌ها اشاره کرد (الگریا و همکاران، 1991). بنابراین، با توجه به همبستگی ضعیف بین غلظت عناصر در خاک و گیاه و غلظت پایین‌تر از حد استاندارد عناصر سنگین در نمونه‌های خاک مزارع سبزی‌کاری واقع درمجاورت شهرک تخصصی روی و آلوده بودن سبزی‌جات تحت کشت در مناطق مذکور، می‌توان عامل و منشاء اصلی آلودگی در سبزی‌جات برگی استان زنجان را، گرد و غبار و هوای آلوده اطراف کارخانه‌جات صنعتی دانست. به‌طوریکه در طولانی مدت و با مصرف بالای سبزی‌جات آلوده، می‌تواند خطرات زیانباری بر سلامتی انسان و محیط زیست وارد سازد. لذا، لازم است که تمهیدات لازم در ارتباط با تغییر الگوی کشت در اطراف کارخانه‌جات فرآوری سرب و روی و یا نقل و انتقال کارخانه‌جات صنعتی به خارج از منطقه مسکونی و زراعی صورت گیرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از ریاست محترم سازمان جهاد کشاورزی و معاونت محترم پژوهشی مرکز تحقیقات کشاورزی استان زنجان جهت حمایت مالی این تحقیق، تشکر و قدردانی می‌شود.

فهرست منابع:

1. Alegría, A., Barberá, R., Boluda, R., Errecalde, F., Farré, R., and Lagarda, M.J.1991. Environmental cadmium, lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content. Journal of Analytical Chemistry. 339: 654-57.
2. Alexander, P.D., Alloway, B.J., and Dourado, A.M. 2006.Genotypic variations in the accumulation of Cd, Cu, Pb and Zn exhibited by six commonly grown vegetables. Environmental Pollution. 144: 736-45.
3. Allen, S.E., Grimshaw, H.M., and Rowland, A.P.1986.Chemical analysis. In: Moore PD, Chapman SB, editors, Methods in Plant Ecology. Oxford: Blackwell Scientific Publication, London.
4. Alloway، B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C., and Quin, M.J.1988. Metal availability. Science of the Total Environment. 91: 223-36.
5. Assistance of the human environment. Office of water and soil. Standards for quality of soil resources and its guides. In: editor.^editors. ed. Iran: Assistance of the human environment. Office of water and soil; 2014. p. 1-166.
6. Burt, R. 2004. Soil survey laboratory methods manual, soil survey investigations, report No. 42, Version 4.0, USDA, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE, USA.
7. 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: 491 –9.
8. Cobb, G.P., Sands, K., Waters, M., Wixson, B.G., and Dorward-King, E.2000. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. Environmental Toxicology and Chemistry.19: 600-7.
9. Commision Regulation (EC) No 1881.2006.Setting maximum levels for criteria contaminations in foodstuffs.

10. Cui, Y.J., Zhu, Y.G., Zhai, R.H., Chen, D.Y., Huang, Y.Z. 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. Environment International. 30: 785-91.
11. Dastane, N.G.1987. Use of brackish waters in horticulture. Water Quality Bulletin. 12(2):64-71.
12. Fergusson, J.E.1991.The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impacts and Health Effects. Pergamon Press: Oxford.
13. Food Chemical Codex (FCC). 2001.Codex Alimentarius Commission (FAO/WHO). Food additives and contaminants. Geneva: Joint FAO/WHO Food Standards Program.
14. Golchin, A., Esmailee, M., and Tookasi, M. 2005. Sources of soil contaminants and heavy metals in crops and garden Zanjan Province. Publication Management and Planning Organization of Zanjzn, 1-120.
15. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Food and feed-maximum limit of heavy metals.Standard No. 12968. 2010.Tehran: Institute of Standards and Industrial Research of Iran .
16. Lindsay, W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Science Society of American Journal. 42: 421-428.
17. Mehrasbi, M., Sekhawatju, M., Hasanalizadeh, A.S., and Ramezanzadeh, Z. 2010. Study of heavy metals in the atmospheric deposition in Zanjan, Iran. Iranian Journal of Health and Environment. 2(4):240-49.
18. Murray, H., Thompson, K., and Macfie, S.M. 2009. Site-and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants. Botany. 87: 702-11.
19. Myung, C.J. 2008. Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the Vicinity of Korean Cu-W Mine. Sensors. 8(4): 2413-23.
20. Orisakwe, O.E., Nduka, J.K., Amadi, C.N., Dike, D., and Obialor, O.O. 2012. Evaluation of potential dietary toxicity of heavy metals of vegetables. Journal of Environmental and Analytical Toxicology. 2(3).
21. Oyedele, D.J., Obioh, I.B., Adejumo, J.A., Oiuwole, A.F., Aina, P.O., and Aubiojo O.I.1995. Lead contamination of soils and Vegetation in the Vicinity of a lead smelter in Nigeria. Science of The Total Environment. 17(32): 189-195.
22. Peris, M., Micó, C., Recatalá, L., Sánchez, R., and Sánchez, J. 2007. Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. Science of The Total Environment. 378(1-2): 42-48.
23. Romheld, V., and Marschner, H. 1991. Function of micronutrients in plants. In: Mortvdet JJ, editors.Micronutrients in Agricultural.Soil Science of America. Inc., Madison. WI.
24. Salama, A.K., and Radwan, R.M. 2005. Heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) contents in some foodstuffs from the Egyptian market. Emirates Journal of Food and Agriculture. 17(1): 34–42.
25. Sharma, R.K., Agrawal, M., and Marshall, F.M. 2008. Heavy metals (Cu, Cd, Zn and Pb) contamination of vegetables in Urban India: a case Study in Varanasi. Environmental pollution.154: 254–63.
26. Singh, J.P., Karwasra, S.P.S., and Singh, M. 1988. Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. Soil Science. 146:359-66.
27. Sing, A., Sharma, R.K., Agrawal, M., and Marshall, F.M., 2010. Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, India. Tropical Ecology. 51(2S): 375-387.
28. Sipter, E., Rozsa, E., Gruiz, K., Tatrai, E., and Morvai, V. 2008. Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens. Chemosphere.71: 1301-7.
29. Zheng, N., Wang, Q., and Zheng, D. 2007. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn and Cu to the inhabitants around Huludao zinc plant in China via consumption of vegetables. Science of the total environment. 383: 81-9.