





دانشکده علوم زمین

پایان نامه کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی

ارزیابی خطرپذیری سلامتی عنصر سرب در خاک های اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه (جنوب
غرب اصفهان)

نگارنده: مهر آسا اسکندری طوری

استاد راهنما

دکتر گیتی فرقانی تهرانی

بهمن ماه ۱۳۹۹

تقدیم اثر

تقدیم به خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

به محضر ارزشمند پدر و مادر عزیزم به خاطر همه تلاش‌های محبت آمیزی که در دوران مختلف زندگی‌ام انجام داده‌اند.

به استادان فرزانه و فرهیخته‌ای که در راه کسب علم و معرفت مرا یاری نمودند و به آنان که در راه کسب دانش راهنمایم بودند.

تشکر و قدردانی

بیکران سپاس پیشگاه خداوند متعال که به ما هستی بخشید. در دوران تحقق شاخص‌های توسعه ملی، نقش دانایی بسیار برجسته است. به همین سبب آن را دوران توسعه ملی و دانایی محور نامیدند. بدیهی است کوشش‌ها و زحمات باشکوه و ارزشمند اساتید ارجمند در عملیاتی کردن این موضوع دوچندان می‌باشد. اینجانب بدین‌وسیله در تدوین این پایان نامه از کمک‌های علمی و بی دریغ سرکار عالی استاد خانم دکتر گیتی فرقانی مراتب بهترین سپاس و قدردانی را به عمل می‌آورم و برای ایشان پیروزی‌های درخشانی را در زندگی علمی آرزو می‌کنم. همچنین از همه دوستان عزیزی که همراه من در این پژوهش بودند، بخصوص دوست بسیار عزیزم سرکار خانم موسوی صمیمانه سپاس‌گذاری می‌کنم.

تعهد نامه

اینجانب مهرآسا اسکندری طوری، دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زمین‌شناسی زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان‌نامه "ارزیابی خطرپذیری سلامتی عنصر سرب در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه (جنوب غرب اصفهان)" تحت راهنمایی دکتر گیتی فرقانی تهرانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

معدن ایرانکوه سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران محسوب می‌شود. ماده معدنی در کارخانه فرآوری به روش فلوتاسیون تغلیظ می‌شود و باطله‌های حاصل از فرآوری، در پیرامون معدن دورریزی می‌شود. به منظور ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری عنصر بالقوه سمی سرب در خاک‌های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه با استفاده از روش‌های *in vitro*، ۲۰ نمونه خاک سطحی از اطراف ناحیه معدنی برداشته شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک شامل pH، ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی با استفاده از روش‌های استاندارد تعیین گردید. غلظت کل عنصر سرب پس از هضم اسیدی نمونه‌ها توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. زیست‌دسترس‌پذیری و گونه‌سازی عنصر سرب به ترتیب با استفاده از روش *in vitro* و آنالیز استخراج ترتیبی اندازه‌گیری شد. داده‌های به دست آمده با استفاده از روش‌های ارزیابی ریسک سلامت (خطر غیر سرطان‌زایی (NCR) و خطر سرطان‌زایی (CR)) و ضرایب ژئوشیمیایی تجزیه و تحلیل شدند. میانگین مقادیر pH، ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100g) به ترتیب ۷/۵، ۲، ۲۵/۴، ۱۵/۱ به دست آمد. بیش‌ترین غلظت کل عنصر سرب (۲۸۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در نمونه برداشت شده از مجاورت سد باطله‌های حاصل از فرآوری مشاهده گردید. نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که سرب عمدتاً در فاز اکسید آهن و منگنز (فاز قابل احیا، F_3) حضور دارد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش *in vitro* زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب بسیار متغیر است (بین ۰/۲ و ۲۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم معادل با ۰/۲ تا ۴۵/۴ درصد غلظت کل) که ناشی از تفاوت در ویژگی‌های ژئوشیمیایی خاک (pH و ماده آلی) و منبع عنصر سرب می‌باشد. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک غیر سرطان‌زایی سرب نشان دهنده این است که برای هر سه مسیر هضم، تماس پوستی و استنشاق، مقدار ضریب خطر (HQ) برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان است. همچنین مقدار HQ برای مسیر هضم نسبت به مسیرهای استنشاق و تماس پوستی بیش‌تر می‌باشد. خطر غیر سرطان‌زایی نیز در نمونه‌های برداشت شده از مجاورت سدهای باطله و کارخانه ذوب بالاتر از سایر نقاط است. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک سرطان‌زایی

(CR) نشان‌دهنده عدم وجود ریسک سرطان‌زایی برای مسیرهای مربوط به تماس پوستی و استنشاق می‌باشد، اما محاسبه ریسک سرطان‌زایی (CR) برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر و کل نشانگر احتمال بروز سرطان برای ساکنین مجاور سدهای باطله و کارخانه ذوب می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، انجام اقدامات مدیریتی در جهت پاکسازی خاک منطقه و کنترل ورود آلاینده از طریق منابع آلودگی، به ویژه باطله‌های دپو شده در پیرامون معدن، ضروری است.

واژه‌های کلیدی: ایرانکوه، خاک، سرب، زیست‌دسترس‌پذیری، آزمایش *in vitro*

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه	۵
۱-۳- آب و هوای منطقه مورد مطالعه	۵
۱-۴- موقعیت زمین‌شناسی منطقه و تیپ کانی‌زایی احتمالی	۶
۱-۵- کانی‌شناسی کانسار ایرانکوه	۷
۱-۶- عملیات استخراج و کانه آرایی ماده معدنی	۸
۱-۷- ضرورت انجام تحقیق	۱۰
۱-۸- اهداف تحقیق	۱۰
فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین	۱۱
۲-۱- مقدمه	۱۲
۲-۲- خواص فیزیکوشیمیایی سرب	۱۴
۲-۳- مواجهه انسان با سرب	۱۵
۲-۴- راه‌های ورود سرب به بدن	۱۶
۲-۵- منابع انتشار سرب	۱۷
۲-۵-۱- آب آشامیدنی	۱۷
۲-۵-۲- هوا	۱۸
۲-۵-۳- محیط صنایع سرب	۱۸
۲-۶- اثرات سرب روی اعضای بدن	۱۸

۲۰	۲-۶-۱- اثرات سرب بر دستگاه گوارش
۲۰	۲-۶-۲- اثرات سرب بر کلیه
۲۱	۲-۶-۳- اثرات سرب بر مغز
۲۱	۲-۶-۴- اثرات سرب بر استخوان
۲۲	۲-۶-۵- اثرات سرب بر سیستم عصبی
۲۲	۲-۶-۶- اثرات سرب بر فشار خون
۲۲	۲-۶-۷- اثرات عصبی رفتاری در کودکان
۲۲	۲-۶-۸- اثرات سرب بر تولید مثل
۲۳	۲-۷- مسمومیت‌های ناشی از سرب
۲۵	۲-۸- تعریف زیست‌دسترس‌پذیری
۲۸	۲-۹- استخراج ترتیبی
۲۹	۲-۱۰- مروری بر مطالعات پیشین
۳۴	فصل سوم: روش تحقیق
۳۵	۳-۱- مقدمه
۳۵	۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها
۳۶	۳-۳- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها
۳۶	۳-۳-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک
۳۷	۳-۳-۲- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم
۳۷	۳-۳-۳- اندازه‌گیری ماده آلی خاک
۳۸	۳-۳-۴- اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)
۴۱	۳-۴- اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک
۴۱	۳-۵- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های غلظت کل

۴۱	۳-۵-۱- ضریب غنی‌شدگی
۴۲	۳-۵-۲- ضریب زمین‌انباشت
۴۳	۳-۵-۳- شاخص تک‌عاملی
۴۴	۳-۶- آنالیز استخراج ترتیبی نمونه‌ها
۴۷	۳-۷- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های استخراج ترتیبی
۴۷	۳-۷-۱- کد ارزیابی ریسک
۴۷	۳-۷-۲- ضریب آلودگی انفرادی
۴۸	۳-۸- ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب با استفاده از مدل هضم <i>in vitro</i>
۵۰	۳-۸-۱- شبیه‌سازی مایعات
۵۰	۳-۸-۱-۱- شبیه‌سازی بزاق دهان
۵۱	۳-۸-۱-۲- شبیه‌سازی شیر معده
۵۲	۳-۸-۱-۳- شبیه‌سازی شیر اثنی‌عشر
۵۲	۳-۸-۱-۴- شبیه‌سازی صفرا
۵۳	۳-۹- محاسبه زیست‌دسترس‌پذیری
۵۳	۳-۱۰- ارزیابی ریسک سلامتی
۵۴	۳-۱۰-۱- ارزیابی خطر سلامتی غیرسرطانی
۵۶	۳-۱۰-۲- ارزیابی خطر سلامتی سرطان‌زایی
۵۸	فصل ۴: نتایج و بحث
۵۹	۴-۱- مقدمه
۵۹	۴-۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک
۵۹	۴-۲-۱- pH
۶۱	۴-۲-۲- مقدار ماده آلی

۶۲	۴-۲-۳- درصد کربنات کلسیم نمونه‌های خاک
۶۲	۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی
۶۴	۴-۳- غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک
۶۹	۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به فلز سرب بر اساس داده‌های غلظت کل
۶۹	۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی
۷۱	۴-۴-۱-۱- تعیین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد
۷۳	۴-۴-۲- ضریب زمین انباشت
۷۴	۴-۴-۳- شاخص تک عاملی
۷۵	۴-۵- نتایج حاصل از استخراج ترتیبی
۷۸	۴-۶- شاخص‌های کیفی خاک با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی
۷۸	۴-۶-۱- کد ارزیابی ریسک (RAC)
۸۰	۴-۶-۲- ضریب آلودگی انفرادی
۸۱	۴-۷- مدل هضم in vitro
۸۵	۴-۸- ارزیابی ریسک سلامتی
۸۶	۴-۸-۱- ارزیابی ریسک سلامتی غیرسرطانی
۸۹	۴-۸-۲- ارزیابی ریسک سرطانزایی
۹۴	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۹۵	۵-۱- نتایج
۹۸	۵-۲- پیشنهادها
۹۹	منابع فارسی
۹۹	منابع لاتین

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱ - طبقه‌بندی اقلیمی دمارتن	۶
جدول ۱-۲ - منابع قرارگیری در معرض سرب	۱۵
جدول ۱-۳ - رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی	۴۲
جدول ۲-۳ - شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت	۴۳
جدول ۳-۳ - میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص تک عاملی	۴۴
جدول ۴-۳ - اجزای تشکیل دهنده مایعات شبیه‌سازی شده در روش هضم <i>in vitro</i>	۵۰
جدول ۵-۳ - مقادیر RfD عنصر سرب برای مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری	۵۶
جدول ۱-۴ - مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک معدن سرب و روی ایرانکوه	۶۰
جدول ۲-۴ - رده‌بندی کیفی CEC خاک	۶۴
جدول ۳-۴ - آمار توصیفی غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک	۶۶
جدول ۴-۴ - زیست‌دسترس‌پذیری و درصد زیست‌دسترس‌پذیری سرب توسط مدل هضم <i>in vitro</i>	۸۲
جدول ۵-۴ - ضریب خطر (HQ) عنصر سرب برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر	۸۷
جدول ۶-۴ - ضریب خطر (HQ) عنصر سرب برای مسیرهای مواجهه با استفاده از داده‌های غلظت کل	۸۸
جدول ۷-۴ - مقادیر HI عنصر سرب برای مسیرهای مواجهه	۸۹
جدول ۸-۴ - ارزیابی ریسک سرطان‌زایی عنصر سرب برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر	۹۰
جدول ۹-۴ - ارزیابی ریسک سرطان‌زایی عنصر سرب برای کودکان با استفاده از داده‌های غلظت کل	۹۱
جدول ۱۰-۴ - ارزیابی ریسک سرطان‌زایی عنصر سرب برای بزرگسالان با استفاده از داده‌های غلظت کل	۹۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- موقعیت زمین‌شناسی ناحیه‌ای معدنی ایرانکوه ۷
- شکل ۱-۲- موقعیت جغرافیایی معدن ایرانکوه و مراکز جمعیتی پیرامون معدن ۹
- شکل ۱-۳- اثرات قابل مشاهده سرب بر کودکان و بزرگسالان ۲۵
- شکل ۲-۱- فرآیندهای اصلی زیست‌دسترس‌پذیری دهانی برای آلاینده‌های خاک ۲۸
- شکل ۲-۲- موقعیت جغرافیایی نمونه خاک‌های مورد مطالعه ۳۶
- شکل ۲-۳- اندازه‌گیری مقدار درصد کربنات در آزمایشگاه ۳۹
- شکل ۳-۱- اندازه‌گیری ماده آلی در آزمایشگاه ۴۰
- شکل ۳-۲- دستگاه نورسنج شعله‌ای مورد استفاده برای اندازه‌گیری غلظت سدیم ۴۰
- شکل ۳-۳- طرح شماتیک مدل هضم *in vitro* ۴۹
- شکل ۴-۱- ارتباط بین ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربنات ۶۳
- شکل ۴-۲- ارتباط بین ظرفیت تبادل کاتیونی و ماده آلی ۶۳
- شکل ۴-۳- منحنی توزیع فراوانی عنصر سرب ۶۵
- شکل ۴-۴- نمودار جعبه‌ای غلظت سرب در خاک‌های مورد مطالعه ۶۵
- شکل ۴-۵- نقشه پراکندگی غلظت سرب در منطقه مورد مطالعه ۶۷
- شکل ۴-۶- مقایسه میانگین غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت سرب در خاک جهانی میانگین، شیل میانگین، پوسته میانگین، حداکثر غلظت مجاز سرب در خاک‌های کشاورزی و مسکونی ۶۹
- شکل ۴-۷- منحنی توزیع فراوانی عنصر آلومینیم ۷۰
- شکل ۴-۸- نقشه پراکندگی ضریب غنی‌شدگی سرب در منطقه مورد مطالعه ۷۱
- شکل ۴-۹- نمودار میانگین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد و سنگ‌زاد عنصر سرب در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی ۷۲
- شکل ۴-۱۰- درصد قرارگیری نمونه‌ها در رده‌های مختلف ضریب زمین‌انباشت ۷۳

- شکل ۴-۱۱- مقادیر شاخص تک عاملی در نمونه‌های مورد مطالعه ۷۴
- شکل ۴-۱۲- توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در خاک‌های مورد مطالعه ۷۵
- شکل ۴-۱۳- غلظت عنصر سرب در فازهای باقی‌مانده در مقایسه با فاز غیر باقی‌مانده ۷۸
- شکل ۴-۱۴- مقادیر کد ارزیابی ریسک در نمونه‌های مورد مطالعه ۷۹
- شکل ۴-۱۵- مقادیر ضریب آلودگی انفرادی (ICF) برای نمونه‌های مورد مطالعه ۸۰
- شکل ۴-۱۶- مقایسه مقدار سرب زیست‌دسترس‌پذیر با مقدار کل سرب ۸۴
- شکل ۴-۱۷- درصد زیست‌دسترس‌پذیر سرب در نمونه‌های مورد مطالعه ۸۴
- شکل ۴-۱۸- توزیع پراکندگی سرب زیست‌دسترس‌پذیر ۸۵

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

آلودگی خاک با فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در سراسر جهان است. این امر عمدتاً توسط فعالیت‌های انسانی مانند معدنکاری و فرآوری سنگ معدن فلزی، احتراق سوخت‌های فسیلی، استفاده از کودها، کاربرد لجن فاضلاب و سموم دفع آفات، حمل و نقل جاده‌ای و بسیاری از فرآیندهای صنعتی ایجاد می‌شود (Stefanowicz et al., 2020). فلزات سنگین پس از رها شدن در محیط، قرن‌ها یا حتی هزاران سال در محیط پایدار می‌مانند، به مناطق دوردست پراکنده می‌شوند و در اجزای زیستی و غیرزیستی اکوسیستم‌ها تجمع می‌یابند، در نتیجه، آن‌ها می‌توانند برای مدت طولانی پس از رهاسازی و دور از منبع خود تأثیر منفی بر سلامت انسان و اکوسیستم‌ها بگذارند (Stefanowicz et al., 2020). فلزات سنگین مانند سرب، کادمیم، مس و روی سمی‌ترین عناصر محیط زیست محسوب می‌شوند و در فهرست آلاینده‌های اولویت‌دار آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) قرار دارند (Lei et al., 2010).

در بین این عناصر، سرب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چرا که این عنصر فاقد هرگونه نقش مثبت بیولوژیکی برای موجودات زنده است و با توجه به اثرات سم‌شناسی، این عنصر یک تهدید بالقوه برای سلامت انسان است. به استثنای افرادی که از طریق شغلی در معرض این عنصر می‌باشند، بخش عمده‌ای از مصرف روزانه سرب برای انسان (به ویژه در کودکان) از طریق دریافت مستقیم گرد و غبار، مواد غذایی، خاک، یا سایر مواد حامل سرب است. اثرات مضر مواجهه طولانی مدت با سرب حتی در مقادیر کم بر سلامتی انسان به خوبی شناخته شده است و برای گروه‌های خاصی از جمعیت مانند کودکان و زنان باردار جدی می‌باشد (Štupar et al., 2007). قرارگیری در معرض سرب می‌تواند به بروز مشکلاتی همچون اختلالات رفتاری، اختلال در رشد ذهنی و کاهش عملکردهای شناختی، سقط جنین و ناهنجاری‌های مادرزادی، آسیب به کلیه، آسیب به آنزیم‌های خون، کما و حتی مرگ منجر شود (Štupar et al., 2007). همچنین بر اساس رده‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان

(IARC; 2006)، ترکیبات سرب در گروه احتمالاً سرطان‌زا (گروه A2) قرار می‌گیرند (Bonberg et al., 2017). هضم خاک و گرد و غبارهای آلوده از مسیرهای اصلی دریافت عنصر بالقوه سمی سرب به شمار می‌رود. بنابراین در مناطق معدنکاری و فرآوری ماده معدنی، احتمال بروز خطرات ناشی از در معرض قرارگیری سرب بسیار بالاست و این امر، اهمیت مطالعه زیست‌دسترس‌پذیری^۱ و ارزیابی ریسک سلامتی^۲ عنصر سرب در مناطق معدنی را مورد تأکید قرار می‌دهد. به منظور ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی از دو راهکار متداول شامل آزمایش‌های *in vivo* (مطالعه مستقیم بر روی موجود زنده) و آزمایش‌های *in vitro* (شبیه‌سازی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در محیط آزمایشگاه) می‌توان استفاده کرد. آزمایش‌های *in vivo* به عنوان بهترین روش برای ارزیابی دسترس‌پذیری و ارزیابی ریسک در نظر گرفته می‌شوند اما این روش‌ها پرهزینه و وقت‌گیر هستند و نیاز به زیر ساخت و افراد متخصص دارد (Bosso & Enzweiler, 2008). همچنین بسیاری از متخصصان در این زمینه بر این باورند که انتخاب نامناسب حیوانات می‌تواند به دلیل تفاوت در رفتار، آناتومی، فیزیولوژی و اثر متفاوت داروها بین حیوانات و انسان‌ها منجر به بیان نادرست از اهمیت نتایج شود (Li et al., 2015). در مقابل، روش‌های *in vitro* سریع و نسبتاً ارزان می‌باشند و می‌توانند برای ماتریکس‌های مختلف همانند خاک، گرد و غبار و باطله‌های معدنی بکار روند (Bosso & Enzweiler, 2008). در روش‌های *in vitro* خاک و گرد غبار آلوده به عنصر مورد نظر، با استفاده از محلول‌های شبیه‌سازی شده دستگاه گوارش انسان، هضم شده و زیست‌دسترس‌پذیری عنصر مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود.

هدف از انجام این پژوهش بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عنصر بالقوه سمی سرب در خاک‌های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه با استفاده از روش‌های *in vitro* می‌باشد. معدن سرب و روی ایرانکوه در مرکز ایران با ذخیره حدود ۲۳ میلیون تن و عیار ۷/۴ درصد وزنی روی و ۲/۴ درصد وزنی سرب و همچنین با استخراج سالیانه ۳۵۸ هزار تن کانسنگ، سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران محسوب می‌شود. ماده معدنی در کارخانه فرآوری

¹ Bioaccessibility

² Health Risk Assessment

به روش فلوتاسیون تغلیظ می‌شود و باطله‌های حاصل از فرآوری، در پیرامون معدن دورریزی می‌شود. تاکنون مطالعاتی در منطقه ایرانکوه بر روی ارزیابی آلودگی خاک منطقه و بررسی تحرک و زیست‌فراهمی^۳ عناصر بالقوه سمی (با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی) انجام شده است که نشان‌دهنده آلودگی شدید خاک منطقه معدنی به عنصر سرب و تحرک بالای این عنصر می‌باشد. مطالعه فرقانی و همکاران (Forghani et al., 2015) نشان داد که غلظت سرب در خاک‌های نزدیک سد باطله و کارخانه فرآوری معدن ایرانکوه بسیار بالا است (به طور میانگین 2835 mgkg^{-1}) و احتمالاً فرسایش بادی توده‌های باطله باعث افزایش غلظت فلز سرب در خاک‌های مجاور سد شده است.

همچنین مطالعه رخ بر (۱۳۹۵) نشان دهنده غلظت بالای فلزات روی، سرب و کادمیم در نزدیکی سدهای باطله فرآوری معدن ایرانکوه و آلودگی شدید خاک منطقه به این فلزات می‌باشد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های خاک و گیاه منطقه می‌تواند خطرات زیست‌محیطی زیادی را به همراه داشته باشد و همچنین مسأله آلودگی خاک و سبزیجات کشت شده در نزدیکی سدهای باطله در منطقه ایرانکوه می‌تواند باعث افزایش خطر ورود آن‌ها به زنجیره غذایی انسان شود. در این مطالعه تحرک برخی عناصر سمی از طریق روش آنالیز استخراج تک مرحله‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.

مطالعه داوودی فر (۱۳۹۵) نشان دهنده آلودگی خاک‌های پیرامون معدن به آرسنیک، باریم، کادمیم، سرب، آنتیموان و روی می‌باشد. همچنین بر اساس نتایج حاصل از گونه‌سازی این مطالعه بخش تبادل پذیر عناصر آرسنیک، کادمیم، سرب، آهن در خاک‌های کشاورزی تحت تأثیر باطله‌های فرآوری بالاست.

³ Bioavailability

با توجه به نتایج حاصل از مطالعات پیشین افراد محلی ساکن در مجاورت معدن سرب و روی ایرانکوه از طریق استنشاق، هضم گرد و غبار و تماس با خاک‌های آلوده، در معرض خطر ابتلا به سرب هستند، به ویژه کودکان از طریق فرآیند دست به دهان در معرض خطر مسمومیت سرب هستند.

۱-۲- موقعیت جغرافیایی منطقه مورد مطالعه

ناحیه معدنی ایرانکوه در جنوب شهر اصفهان و در محدوده طول‌های جغرافیایی $33^{\circ} 51'$ تا $40^{\circ} 51'$ و عرض‌های جغرافیایی $28^{\circ} 32'$ تا $32^{\circ} 32'$ قرار دارد (Karimpour et al., 2019). خط آهن حمل ذغال سنگ از کرمان به کارخانه ذوب آهن اصفهان در فاصله کمتر از یک کیلومتری رشته کوه ایرانکوه می‌باشد. برای رسیدن به معدن ایرانکوه باید از آزاد راه ذوب آهن وارد جاده آسفalte پیربیکران شد و پس از عبور از گردنه آب نیل وارد جاده فرعی مجتمع معدنی ایرانکوه گردید.

۱-۳- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

متوسط دمای سالانه منطقه $14/5$ درجه سانتی‌گراد، میانگین بارندگی سالیانه 140 میلی‌متر و میانگین میزان تبخیر در منطقه برابر با $170/5/6$ میلی‌متر در سال است. دو جهت باد غالب عبارتند از جنوب و جنوب غرب (Forghani et al., 2015).

با توجه به شاخص دمارتن منطقه مورد مطالعه دارای اقلیم خشک است. شاخص دمارتن (I) خشکی یک منطقه را مطابق فرمول ۱-۱ محاسبه می‌کند (Mavrakis & Papavasileiou, 2013). دمارتن (De Marton, 1925) این شاخص را مطابق با جدول ۱-۱ برای طبقه‌بندی آب و هوا در شش رده، خشک تا بسیار مرطوب پیشنهاد کرده است (Nistor, 2019).

$$I = \frac{P}{(T+10)}$$

فرمول (۱-۱)

در این فرمول P ، میانگین بارش سالانه (بر حسب میلی‌متر) و T ، میانگین دمای هوا سالانه (بر حسب سانتی‌گراد) می‌باشد.

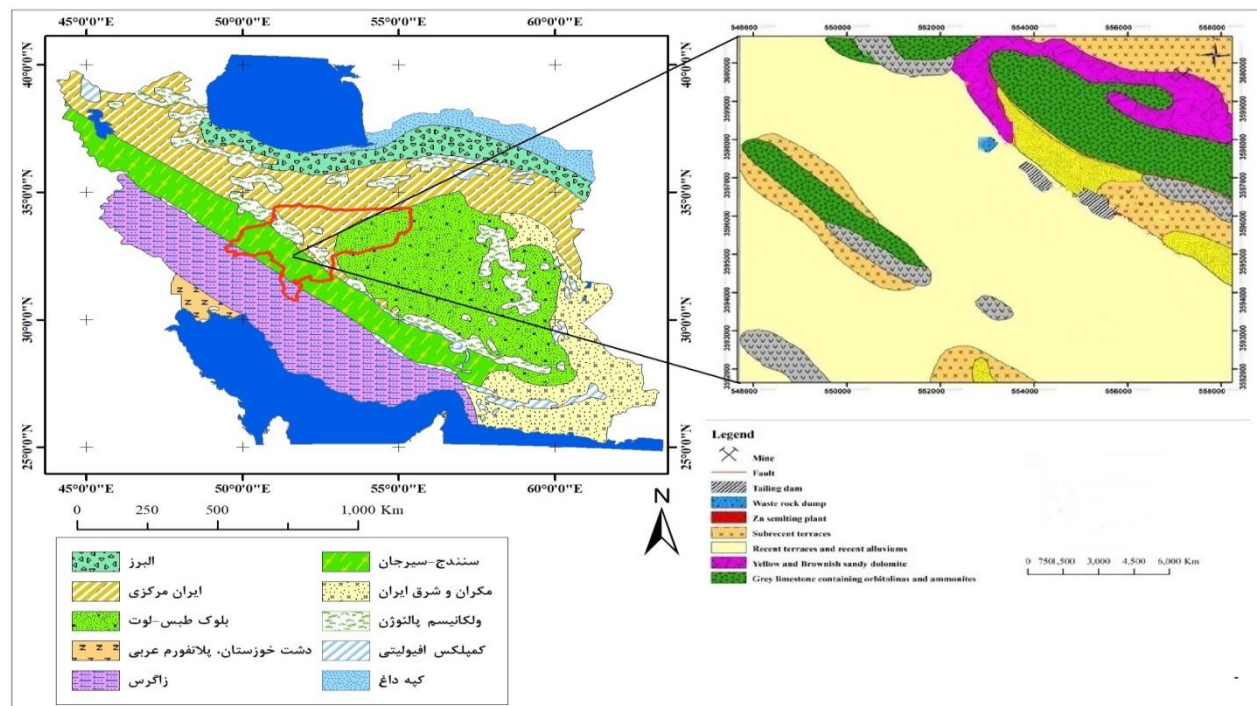
جدول ۱-۱- طبقه‌بندی اقلیمی دمارتن (Nistor, 2019)

نوع اقلیم	محدوده ضریب خشکی
به شدت مرطوب	$I > 55$
بسیار مرطوب	$55 \geq I \geq 35$
مرطوب	$35 > I \geq 28$
نیمه مرطوب	$28 > I \geq 24$
مدیترانه‌ای	$24 > I \geq 20$
نیمه خشک	$20 > I \geq 10$
خشک	$I < 10$

۱-۴- موقعیت زمین‌شناسی منطقه و تیپ کانی‌زایی احتمالی

ناحیه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی، در زون سنندج- سیرجان قرار دارد و یکی از کنسارهای سرب و روی در محور اصفهان- ملایر می‌باشد (شکل ۱-۱). زمین‌شناسی ناحیه‌ای معدنی ایرانکوه بر اساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان، شامل سنگ‌های رسوبی ژوراسیک و کرتاسه زیرین است. براساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۵۰۰۰ محدوده ایرانکوه، واحد ژوراسیک شامل شیل‌های غنی از مواد آلی کمی دگرگون شده تا اسلیت است که در شرق و شمال غربی محدوده دیده می‌شوند و بر روی سنگ‌های کربناته کرتاسه رانده شده‌اند. این واحد میزبان بخشی از کانی‌سازی سرب و روی ایرانکوه به صورت رگه‌ای و رگه‌چه است. واحدهای کربناته کرتاسه براساس بافت، کانی‌شناسی، ضخامت، رنگ، وجود فسیل و غیره به ۱۲ نوع مختلف تقسیم می‌شوند که از این

میان واحد دولستون توده‌ای تا ضخیم لایه خاکستری تا قهوه‌ای- قرمز همراه با مواد آلی و کم‌تر واحدهای دولستون قهوه‌ای تا خاکستری دانه درشت و سنگ آهک دولومیتی درشت دانه حفره‌دار، مهم‌ترین واحدهای کربناته منطقه از لحاظ میزبانی کانی‌سازی هستند. این واحدهای سنگی به دلیل دانه درشت بودن، داشتن فضاهای خالی مناسب و ترکیبات شیمیایی کانی‌شناسی خاص خود در مجاورت گسل‌های سازنده منطقه که محل عبور محلول کانه‌دار بوده، پذیرای بخش‌های اصلی و بزرگ کانی‌سازی منطقه هستند (Karimpour et al., 2019).



شکل ۱-۱- موقعیت زمین‌شناسی ناحیه‌ای معدنی ایرانکوه

۱-۵- کانی‌شناسی کانسار ایرانکوه

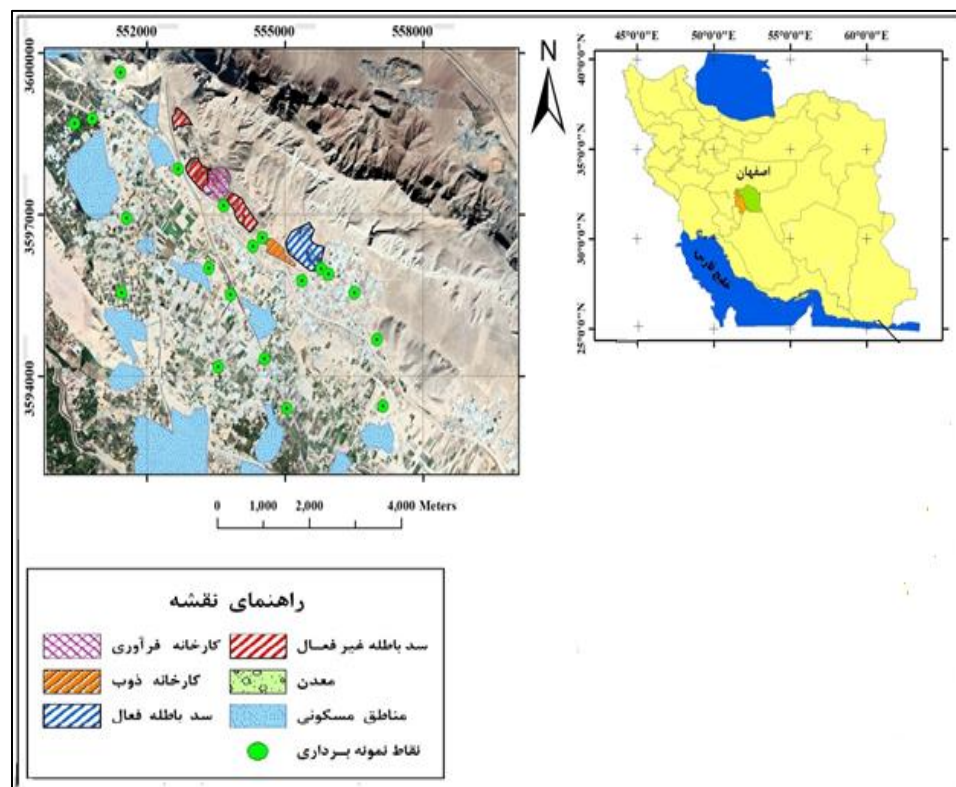
کانی‌سازی در مجموعه معادن ایرانکوه به شکل اپی‌ژنتیک و با کنترل ساختاری در گسل‌های تراستی موجود در مرز شیل‌های کمی دگرگون شده ژوراسیک و سنگ‌های دولومیتی کرتاسه و یا در گسل‌های داخل واحد کربناته

رخ داده است. سنگ میزبان کانی‌سازی هم واحد دولستون و هم واحد شیلی تا اسلیتی است؛ اما تفاوت‌هایی در شکل، ابعاد و پاراژنز کانیایی در دو سنگ میزبان دیده می‌شود. در سنگ میزبان دولستون، کانه‌زایی به دو شکل کلی جانشینی و پرکننده فضاهاى خالی (فضاهای ایجاد شده توسط گسل مانند رگه‌چه‌های زمین‌ساختی یا برش‌های گسلی و یا حفرات سنگ میزبان) تشکیل شده است، درحالی که در واحد شیل دگرگون شده فقط فضاهای ایجاد شده به وسیله گسل، توسط محلول کانه‌دار پر شده است و مقدار ذخیره در آن‌ها بسیار کم‌تر از واحد دولستون است. کانی‌شناسی ایرانکوه ساده بوده و شامل اسفالریت، گالن، پیریت و اندکی کالکوپیریت است که با کانی‌های باطله دولومیت، آنکريت، کوارتز، بیتومن و کمتر کلسیت و باریت همراهی می‌شود (Karimpour et al., 2019). کانی‌های ثانویه شامل کانی‌های ثانویه سرب و روی و اکسیدهای آهن و منگنز است. پاراژنز در بخش دولستون اغلب شامل اسفالریت غنی از آهن، گالن، بیتومن، دولومیت غنی از آهن و منیزیم، آنکريت، کلسیت، جزئی پیریت، کوارتز و باریت است، در حالی که در بخش شیلی شامل کوارتز، پیریت، کمی کالکوپیریت، اسفالریت غنی از آهن، گالن، بیتومن، دولومیت با آهن کم، باریت و کوارتز است (Karimpour et al., 2019).

۱-۶- عملیات استخراج و کانه آرایى ماده معدنى

ماده معدنى در کانسار ایرانکوه از سه گودال روباز اصلى (گوشفیل و تپه سرخ در شمال کانسار و کلاه‌دروازه در جنوب کانسار) استخراج می‌شود. باطله‌های حاصل از استخراج در مجاورت روستای آب‌نیل دورریزی شده‌اند (شکل ۱-۲). ماده معدنى استخراج شده معمولاً حاوی مقدار زیادی کانی گانگ است و نمی‌توان آن را مستقیماً در صنعت متالورژی به کار برد. به این ترتیب باید ناخالصی‌های ماده معدنى را از آن جدا کرد و ماده تغلیظ شده (کنسانتره) را به دست آورد که این فرآیند، طی مراحل کانه‌آرایى انجام می‌شود. هدف نهایی از عملیات کانه‌آرایى، جداکردن کانی‌های باطله از کانه‌ها است و بسته به مشخصات کانسنگ، عملیات جداسازى به روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. در معدن سرب و روی ایرانکوه، کانسنگ از طریق روش فلوتاسیون برای به دست آوردن

کنسانتره سرب و روی در کارخانه فرآوری تغلیظ می‌شود. مواد باقی‌مانده به عنوان باطله به سدهای باطله حاصل از فرآوری منتقل می‌شوند. استخراج و فرآوری کانسنگ سرب و روی در معدن ایرانکوه منجر به تولید مقادیر زیادی سنگ باطله و باطله حاصل از فرآوری شده است. دور ریختن باطله‌های معدنی، به ویژه باطله‌های حاصل از فرآوری، یک مسأله مهم زیست‌محیطی است که با افزایش اکتشاف فلزات و بهره‌برداری از ذخایر معدنی با عیار پایین‌تر، جدی‌تر شده است. اثرات زیست‌محیطی سدهای باطله حاصل از فرآوری به طور کلی شامل pH اسیدی، ماده آلی پایین، کمبود یا عدم رشد گیاه و مقادیر بالایی از عناصر بالقوه سمی (PTE) می‌باشد. عناصر بالقوه سمی ممکن است توسط زهاب اسیدی معدن و فرسایش بادی از سدهای باطله حاصل از فرآوری به خاک‌های مجاور منتقل شوند. بنابراین، باطله‌های حاصل از فرآوری معدن یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی خاک هستند (Forghani et al., 2015).



شکل ۱-۲- موقعیت جغرافیایی معدن ایرانکوه و مراکز جمعیتی پیرامون معدن

۷-۱- ضرورت انجام تحقیق

سدهای باطله منطقه ایرانکوه در مجاورت مناطق مسکونی واقع می‌باشند. هوازدگی و فرسایش بادی باطله‌های فرآوری در طول زمان می‌تواند باعث رها شدن عناصر بالقوه سمی به خاک مناطق مجاور گردد (Forghani et al., 2015). هضم خاک می‌تواند یک مسیر اصلی برای قرار گرفتن در معرض بسیاری از آلاینده‌های خاک باشد. خاک یا گرد و غبار آلوده می‌توانند به عنوان مثال از طریق تماس دست با دهان به ویژه هنگامی که کودکان در زمین‌های آلوده بازی می‌کنند، همراه با سبزیجات خوب تمیز نشده، محصولات زراعی رشد یافته در زمین‌های آلوده مصرف شوند، علاوه بر این ذرات هوایی را می‌توان از طریق دستگاه تنفسی استنشاق کرد. بنابراین جذب مواد آلاینده بر دستگاه گوارش نیز اثر می‌گذارد (Hack & Selenka, 1996).

تاکنون، مسأله آلودگی خاک منطقه معدنی ایرانکوه از دیدگاه زمین‌شناسی پزشکی و ارزیابی خطر سلامتی عنصر سمی و خطرناک سرب با استفاده از روش‌های *in vitro* مورد توجه قرار نگرفته است. با توجه به شدت آلودگی خاک منطقه به سرب، نزدیکی منطقه معدنی با مناطق مسکونی، و اهمیت عنصر سرب از دیدگاه زیست محیطی و سلامتی، انجام مطالعه‌ای در این زمینه به منظور ارائه راهکارهای مدیریتی ضروری می‌باشد.

۸-۱- اهداف تحقیق

اهداف این پژوهش عبارتند از :

✓ ارزیابی غلظت سرب و زیست‌دسترس‌پذیری نمونه‌های خاک با استفاده از داده‌های حاصل از آزمایش *in*

viro

✓ استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیری برای ارزیابی ریسک سلامت انسان

✓ استفاده از داده‌های استخراج ترتیبی برای ارزیابی تحرک و آلودگی و زیست فراهمی عنصر سرب در

خاک منطقه مورد مطالعه

فصل دوم

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

سرب (Pb) یک فلز سنگین است که در صنایع مختلف از جمله تولید باتری، آلیاژ، پلاستیک، مواد آرایشی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیبات سرب معدنی با وجود شواهد محدود در مورد سرطان‌زایی در انسان، به عنوان احتمالاً سرطان‌زا برای انسان‌ها (گروه 2A) طبقه‌بندی شده‌اند، اما شواهد کافی برای سرطان‌زایی این عنصر در مورد حیوانات وجود دارد (Bello et al., 2016). قرار گرفتن در معرض سرب باعث ایجاد انواع مشکلات سلامتی می‌شود. قرار گرفتن در معرض طولانی مدت سرب خطراتی را برای عملکرد طبیعی کلیه‌ها و سیستم عصبی به همراه می‌آورد، به عنوان مثال منجر به اختلال عملکرد یا بیماری فشار خون در بزرگسالان و تأخیر در رشد جسمی و مغزی کودکان از جمله کاهش هوش می‌شود (Bello et al., 2016).

کودکان نسبت به بزرگسالان به مسمومیت با سرب مستعدتر هستند و این یک نگرانی عمده بهداشت عمومی است. کودکان معمولاً به دلیل فعالیت‌های "دست به دهان و شی به دهان" در محیط مسکونی خود به دلیل وجود گرد و غبار خانه یا خاک حیاط در معرض سرب هستند (Yabe et al., 2015). علاوه بر این، عوامل بیولوژیکی و کمبودهای غذایی نقش مهمی در افزایش جذب سرب در کودکان دارند (Bello et al., 2016).

آلودگی خاک با فلزات سنگین، یک مشکل زیست محیطی در سطح جهان است و منجر به تجمع زیستی عناصر سمی در زنجیره غذایی می‌شود، عملکرد و تعادل اکوسیستم را از بین می‌برد و سبب مشکلات سلامتی برای انسان می‌شود. فعالیت‌های طبیعی و انسان‌زاد فلزات سنگین را در محیط خاک آزاد می‌کند. دفع زباله‌های جامد، استفاده از لجن، آگزوز خودرو، فاضلاب‌ها، فعالیت‌های صنعتی و معدن‌های فلزی منابع اصلی آلودگی خاک با فلزات سنگین هستند، بدون شک دانستن غلظت کل فلزات به منظور ارزیابی سطح آلودگی خاک مهم است (Lei et al., 2010). سرب حاصل از معادن و فراوری سنگ معدن به عنوان یکی از بدترین مشکلات آلودگی سمی در جهان شناخته شده است و طبق گزارش موسسه بلک اسمیت (Blacksmith, 2012) در لیست ده منبع

برتر آلاینده‌های صنعتی جهان در رتبه سوم قرار گرفته است. هضم و استنشاق فازهای جامد حاوی سرب مهم-ترین مسیر مواجهه با انسان است که منجر به عوارض جانبی سلامتی به خصوص برای کودکان می‌شود (Argyaki, 2014).

مصرف خوراکی می‌تواند یک راه اصلی برای قرارگرفتن در معرض بسیاری از آلاینده‌های خاک باشد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که کودکان به طور طبیعی روزانه تا ۱۰۰ میلی‌گرم خاک را مصرف می‌کنند. در موارد خاص ممکن است مصرف تا حدودی بالاتر باشد و به چند گرم در روز برسد. مصرف آلاینده‌ها ممکن است باعث ایجاد خطرات شدید سلامتی برای کودکان شود. برای بزرگسالان میانگین مصرف خاک تا ۵۰ میلی‌گرم در روز برآورد شده است (Hack & Selenka, 1996). به طور کلی دریافت سرب از طریق بلع خاک یک مسیر قابل توجه برای این عنصر است (Oomen et al., 2003).

سرب از فلزات بسیار قدیمی محسوب می‌شود و علت آن سهولت ذوب و شکل پذیری بسیار خوب این فلز زودگداز پس از استخراج از معدن است. رومیان قدیم از سرب برای ساخت ظروف و وسایل آشپزخانه و لوله‌های آب استفاده می‌کردند. بنابر عقاید برخی، استفاده از وسایل سربی موجب کوتاه شدن عمر رومیان در آن دوره زمانی شده بود، به طوری که متوسط عمر آن‌ها ۳۲ سال بود (رضوی زاده، ۱۳۹۲).

تأثیرات سرب بر جمعیت محلی، به ویژه کودکان، توسط چندین مطالعه اپیدمیولوژیک مقطعی مورد بررسی قرار گرفته است. سرب اولین فلز سمی است که از زمان‌های قدیم تا جدید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. به نظر می‌رسد مقادیر کمی از سرب برای سلامتی برخی از حیوانات ضروری است، اما هرگز در بیوشیمی انسان به صورت ضروری نشان داده نشده است. بقراط (۴۶۰-۳۷۷ قبل از میلاد)، پدر علم پزشکی، به همراه سایر فیلسوفان و پزشکان یونانی، ارسطو (۳۸۴-۳۲۲ قبل از میلاد)، دیسکوریدس (۹۰-۴۰ بعد از میلاد) و جالینوس از پراگمون (۲۰۰-۱۲۸ بعد از میلاد)، اثرات مسمومیت حاد و مزمن سرب را مشاهده کردند، و علائم کلاسیک انقباض شکمی، یبوست، کم خونی و رعشه را توصیف کردند. گایوس پلینیوس دوم، نویسنده کلاسیک رومی (۷۹

- ۲۳ بعد از میلاد)، اثرات سمّی سرب را توصیف کرد و ذکر کرد بخاراتی که در زمان ذوب کانسنگ سرب آزاد می‌شوند، نباید اشتنشاق شوند زیرا "آن‌ها خطرناک هستند و می‌توانند منجر به مرگ انسان و حیوانات شوند". وی همچنین در مورد خطر سرب برای زنان باردار در صورت مواجهه هشدار داد و به کسانی که در تصفیه "سرب سرخ"، کروکویت ($PbCrO_4$) مشغول کار هستند، توصیه کرد که با پوشیدن ماسک‌هایی که از اندام‌های حیوانات تهیه می‌شوند، از خود محافظت کنند. بنابراین، به نظر می‌رسد که یونانیان و رومیان باستان می‌دانستند که مسمومیت با سرب یک بیماری است که در کارگران معادن سرب و فرآوری کانسنگ مشاهده شده است. بعداً، پزشکانی مانند پاراسلسوس (۱۵۴۱-۱۴۹۳ بعد از میلاد)، اثرات سمّی سرب در محیط کار را شرح دادند (Demetriades et al., 2010).

۲-۲- خواص فیزیکوشیمیایی سرب

سرب یک فلز واسطه با عدد اتمی ۸۲ و جرم اتمی استاندارد ۲۰۷/۲ است که در ردیف ۶ و ستون ۴ جدول تناوبی با نماد Pb (به لاتین: Plumbum) قرار دارد. ایزوتوپ‌های پایدار سرب به ترتیب فراوانی عبارتند از: Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}

سرب با چگالی ۱۱/۳۴ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه ذوب $327^{\circ}C$ و نقطه جوش $1749^{\circ}C$ یک فلز خاکستری کدر دارای قلبلیت چکش خواری می‌باشد. هنگامی که تازه تراشیده شده سفید مایل به آبی است اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود. سرب دارای نمک‌های آلی و معدنی متعددی می‌باشد.

۲-۳- مواجهه انسان با سرب

شدیدترین مشکلات مواجهه با سرب در کارخانه‌های ذوب، ریخته‌گری، کار ساختمانی، تخریب و تعمیر رادیاتور خودرو مشاهده شده است (Landrigan, 1989). سه منبع متداول سرب در خانه عبارتند از: رنگ، سفال و آب آشامیدنی (Ellenhorn et al., 1997).

در جدول ۱-۲ مشاغل، محیط، سرگرمی‌ها و فعالیت‌های مرتبط با مواجهه سرب و مواد مصرفی که به عنوان منبع قرار گرفتن در معرض سرب می‌باشد، ذکر شده است (Ellenhorn et al., 1997).

جدول ۱-۲- منابع قرارگیری در معرض سرب (Ellenhorn et al., 1997)

استفاده از مواد	سرگرمی‌ها و فعالیت‌های مرتبط	محیطی	شغلی
داروهای محلی	ساخت سفال لعاب‌دار	خاک / گرد و غبار رنگی حاوی سرب در نزدیکی صنایع سرب، جاده‌ها، خانه‌های رنگ آمیزی شده با رنگ حاوی سرب	لوله‌کش، لوله نصب کن
لوازم آرایش	تیراندازی به هدف در محل تیراندازی	شیرابه لوله کشی	معدنکاران سرب
مشروبات الکلی	لحیم کاری سرب (به عنوان مثال، الکترونیک)	ظروف سرامیکی	تعمیرگاه خودرو
استنشاق بنزین	نقاشی آماده سازی گلوله سربی، قلاب ماهی‌گیری	بنزین سربی	تولید کنندگان شیشه کشتی‌سازان
	ساخت شیشه‌های رنگی تعمیر ماشین یا قایق	چاپگرها	تولید کنندگان پلاستیک

بازسازی منزل	کارخانه‌های ذوب سرب و
	تصفیه خانه‌ها
	پلیس
	جوشکارها یا برش کارهای
	فولاد
	کارگران ساختمانی
	تولید کنندگان محصولات
	لاستیکی
	متصدیان پمپ بنزین
	تولید کنندگان باتری
	کارگران ساخت و ساز پل

۲-۴- راه‌های ورود سرب به بدن

به طور عمده سه مسیر مواجهه برای افراد وجود دارد: هضم، تماس پوستی و استنشاق. مسیر اصلی قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین برای کودکان و بزرگسالان، هضم می‌باشد (Du et al., 2013). انسان‌ها در محیط‌های مختلف در معرض سرب قرار دارند. سهم نسبی هر محیط در جذب سرب کل با افزایش سن تغییر می‌کند و می‌تواند از نظر اندازه بر اساس محل خاص متفاوت باشد. نوزادانی که با علائم مسمومیت سرب متولد می‌شوند در درجه اول مواجهه مادر و وضعیت متابولیسم در دوران بارداری را منعکس می‌کنند. علت اصلی مواجهه با سرب برای نوزادان و کودکان هضم غذا و نوشیدنی‌ها و همچنین هضم منابع غیر غذایی به دلیل رفتار نرمال دست به

دهان زودرس و خاک خوری (پایکا^۴) می‌باشد. اغلب بزرگسالان اصولاً از طریق رژیم غذایی (غذا و آب) در معرض سرب قرار می‌گیرند. همچنین مواجهه شغلی ممکن است منجر به سهم قابل توجهی از مواجهه توسط مسیر استنشاق، تماس پوستی یا هضم شود (DeRosa et al., 1991). جمعیت عمومی در نسبت‌های تقریباً مساوی در مواجهه سرب از طریق هوا و مواد غذایی قرار دارند (Jarup, 2003). همچنین سرب ممکن است توسط تزریق مستقیم وریدی (i.v)، استنشاق، هضم یا حرکت از بخش‌های عمیق‌تر به بخش مرکزی (خون یا پلاسما) اضافه شود (DeRosa et al., 1991). انتشار سرب از معادن سرب و کارخانه‌های ذوب می‌تواند باعث آلودگی هوای محیط شود. سرب موجود در هوا می‌تواند در خاک و آب ته نشین شود و بدین صورت از طریق زنجیره غذایی به انسان برسد. تا ۵۰ درصد سرب غیرآلی استنشاق شده ممکن است در ریه‌ها جذب شود. بزرگسالان ۱۰ تا ۱۵ درصد از سرب در مواد غذایی را مصرف می‌کنند در حالی که کودکان ممکن است از طریق دستگاه گوارش تا ۵۰ درصد از سرب را جذب کنند (Jarup, 2003).

۲-۵- منابع انتشار سرب

۲-۵-۱- آب آشامیدنی

سرب موجود در آب آشامیدنی احتمالاً بیش‌تر از سرب موجود در غذا جذب می‌شود. بزرگسالان ۳۵ تا ۵۰ درصد از سرب را جذب می‌کنند و میزان جذب کودکان ممکن است بیش‌تر از ۵۰ درصد باشد. غلظت سرب به طور معمول در آب‌های زیرزمینی و سطحی کم است، اما ممکن است با ورود آب به سیستم توزیع آب، افزایش یابد (Ellenhorn et al., 1997). معمولاً در آب آشامیدنی مقدار کمی سرب مشاهده می‌شود. مقدار مجاز سرب در آب ۰/۰۱ میلی‌گرم سرب در یک لیتر آب می‌باشد (WHO, 2003). این مقدار در مجاورت معادن سرب به

^۴pica

۰/۵ میلی گرم در لیتر هم می‌رسد که خطرناک است. در صورت ورود این آب به مزارع کشاورزی و جذب توسط گیاهان بسیار مضر خواهد بود. حد مجاز سرب در آب کشاورزی $5-50 \mu\text{g/l}$ است (رضوی زاده، ۱۳۹۲).

۲-۵-۲- هوا

رابطه بین غلظت هوا و غلظت سرب خون در جمعیت‌های انسانی منعکس کننده جذب مستقیم هوا از طریق استنشاق و همچنین جذب دهانی سرب جوی که در گرد و غبار، خاک، غذا و آب ته نشین می‌شود، است (DeRosa et al., 1991). تردد وسایل نقلیه معمولاً سبب ورود $5-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ سرب در هوا می‌شوند که این مقدار در هنگام ترافیک به $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ نیز می‌رسد. وجود $150 \mu\text{g/l}$ سرب در هوا می‌تواند برای برخی اشخاص مضر باشد. میزان مجاز سرب هوا در آلمان $0/2 \text{ mg}/\text{m}^3$ در هوا تعیین شده است، این مقدار در کشورهای مختلف متفاوت است (رضوی زاده، ۱۳۹۲).

۲-۵-۳- محیط صنایع سرب

در محیط صنایع سرب، ذرات حاوی سرب می‌توانند از راه‌های متفاوت جذب بدن شوند که بسیار زیان آور می‌باشد. حد مجاز سرب برای صنایع در آمریکا $0/15 - 0/05 \text{ mg}/\text{m}^3$ و در آلمان $0/1 \text{ mg}/\text{m}^3$ است (رضوی زاده، ۱۳۹۲).

۲-۶- اثرات سرب روی اعضای بدن

تحقیقات گسترده، خلاصه شده در (U.S. EPA 1986, 1990)، نشان می‌دهد که سمیت سرب خاص یک ارگان خاص یا فرآیند بیوشیمیایی نیست. بلکه، سرب تأثیرات بسیاری بر روی انواع سیستم‌های فیزیولوژیک، از جمله مغز، کلیه، سیستم خونساز، سیستم قلبی عروقی و جنین در حال رشد دارد. دلیل این که سرب برای بسیاری از سیستم‌ها بسیار سمی است این است که با جزیی از همه سلول‌ها، میتوکندری، مرکز تولید انرژی سلول تداخل می‌کند. این تداخل منجر به اثرات مختلف، از جمله جایگزینی مواد معدنی ضروری مختلف توسط سرب، کاهش

در سرعت واکنش‌های متابولیکی و تغییر در سرعت انتقال یون‌های ضروری از غشای سلول می‌شود. سرب به طور همگن در بدن انسان توزیع نمی‌شود. بلکه، در چندین بخش فیزیولوژیکی متمایز پراکنده شده است. تأثیر سرب از قسمت‌های عمیق‌تر (استخوان) بر روی غلظت سرب خون به طور کلی با مقدار سربی که در استخوان ذخیره شده است، متناسب است. در صورتی که مقدار سرب ذخیره شده زیاد باشد، تأثیر آن بر غلظت سرب خون می‌تواند قابل توجه باشد. برعکس، اگر ذخایر سرب استخوان کم باشد، سربی که اخیراً استنشاق و بلعیده شده است، عامل اصلی تعیین کننده غلظت سرب در خون می‌شود. بنابراین، در مراحل اولیه قرار گرفتن در معرض سرب، سطح سرب خون به سرعت افزایش می‌یابد و می‌توان از آن به عنوان شاخص حساس برای دریافت اخیر سرب استفاده کرد (DeRosa et al., 1991).

مطالعات تجربی و اپیدمیولوژیک نشان داده است که سطح سرب خون در محدوده $10-15 \mu\text{g/dl}$ یا احتمالاً کم‌تر، به احتمال زیاد سمیت با علائم محدود ایجاد می‌کند (DeRosa et al., 1991). مطالعات اخیر نشان می‌دهد که حداکثر غلظت مجاز سرب در انگلیس به $2 \mu\text{g/dl}$ کاهش یافته است. گیلبرت و ویس (۲۰۰۶) سطح مجاز سرب خون را از $10 \mu\text{g/dl}$ به $2 \mu\text{g/dl}$ کاهش دادند زیرا حتی در معرض قرار گرفتن بسیار پایین نیز می‌تواند باعث بروز مشکلات رفتاری عصبی در کودکان شود. مطالعه پیشین نشان داد که آسیب عصبی در کودکان در سطح پایین سرب به این معنی است که هیچ سطح "ایمن" وجود ندارد (Bello et al., 2016). نام دیگر بیماری سرب، پلومبیم و یا کولیکا پنیکونیم می‌باشد، که در اثر ازدیاد سرب در بدن به وجود می‌آید و بر بسیاری از فرآیندهای بدن تأثیر منفی می‌گذارد (رضوی‌زاده، ۱۳۹۴). سرب بر دستگاه گوارش، خون، مغز، استخوان، کلیه‌ها، سیستم عصبی، استخوان، تولید مثل و غیره تأثیر می‌گذارد و موجب بیماری‌هایی می‌شود که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۲-۶-۱- اثرات سرب بر دستگاه گوارش

هنگامی که سرب خون به حدود ۴/۸-۳/۹ میکرومول در لیتر رسیده باشد، علائم گوارشی همچون احساس ناراحتی، بی‌اشتهایی، نفخ و یبوست ظاهر می‌شود. وقتی سرب خون به حدود ۷/۲ میکرومول در لیتر برسد و مسمومیت شدیدتر شود علائم حاد به صورت قولنج سربی کلاسیک ظاهر می‌شود، که به صورت اسپاسم روده‌ای همراه با دردهای شدید شکمی، استفراغ غذایی، یبوست و تجمع گاز در روده‌ها می‌باشد. حملات پی در پی و عموماً آزار دهنده بروز می‌کند، عضلات شکم سفت شده در ناحیه ناف حالت تردی و نازکی به وجود می‌آید (مودی، ۱۳۷۸).

۲-۶-۲- اثرات سرب بر کلیه

جذب سرب همراه با غلظت سرب خون بیش از ۸۰ $\mu\text{g/dl}$ ممکن است باعث آسیب به لوله کلیوی شود (Ellenhorn et al., 1997). نِفروپاتی^۵ مزمن که ممکن است به نارسایی کلیه تبدیل شود، علائم کلاسیک مسمومیت کلیه به سرب است، که به نظر می‌رسد در اثر مواجهه طولانی مدت با دوز نسبتاً زیاد سرب حاصل شود. ظاهراً سلول‌های پوششی لوله‌های مبداء، بافتی در کلیه می‌باشند که بسیار حساس به سرب هستند. در غلظت سرب خون پایین‌تر از ۲۵ $\mu\text{g/dl}$ ، سرب باعث مهار فعال سازی متابولیکی ویتامین D می‌شود، تحولی که در این سلول‌ها رخ می‌دهد. همچنین در این سلول‌ها، با غلظت سرب خون ۴۰-۸۰ $\mu\text{g/dl}$ ، سرب باعث ایجاد اجسام متراکم درون هسته‌ای متشکل از یک مجموعه پروتئین سرب می‌شود. نقرس هایپراورمیک^۶، که ظاهراً از افزایش جذب مجدد اسید اوریک توسط سلول‌های لوله‌ای ناشی می‌شود، سومین ارتباط متابولیکی اختلالات کلیوی ناشی از سرب است. مرگ و میر بیش از حد ناشی از بیماری کلیوی در چهار مطالعه اپیدمیولوژیک در کارگران سرب مشاهده شده است. در هر یک از این تحقیقات دو یا سه برابر افزایش در مرگ و میر به دلیل

^۵ nephropathy

^۶ Hyperuraemic

نفريت مزمن مشاهده شده است. در مطالعه سلوان و همكاران (Selevan et al., 1985) ارتباط مثبتى بين مدت اشتغال در كارخانه ذوب سرب و مرگ و مير ناشى از نفريت مشاهده شد (Landrigan, 1989).

۲-۶-۳- اثرات سرب بر مغز

مغز يکى از اعضاى بدن است که نسبت به سرب بسيار حساس است. در بزرگسالان، سرب غير آلى به سد خون و مغز نفوذ نمى‌کند، در حالى که اين سد در کودکان کم‌تر توسعه يافته است. جذب بالاي دستگاه گوارش و سد خون نفوذپذير، کودکان را مستعد به در معرض قرارگيرى با سرب و آسيب‌هاى مغزى پس از آن مى‌سازد. ترکيبات سرب آلى در غشاي سلولى و بدن نفوذ مى‌کند. سرب تترامتيل و سرب تترااتيل به راحتى در پوست نفوذ مى‌کنند. اين ترکيبات همچنين ممکن است از سد خونی مغزى در بزرگسالان عبور کنند، بنابراين بزرگسالان ممکن است از انسفالوپاتى^۷ (آسيب مغزى) سرب مربوط به مسموميت حاد توسط ترکيبات آلى سرب رنج ببرند (Jarup, 2003).

۲-۶-۴- اثرات سرب بر استخوان

استخوان از مراکز مهم تجمع سرب محسوب مى‌شود. سرب در استخوان جمع مى‌شود و فقط به آرامى از اين قسمت بدن آزاد مى‌شود. نيمه عمر سرب در خون حدود ۱ ماه مى‌باشد اما در اسکلت ۲۰ تا ۳۰ سال است (Jarup, 2003). در ميان بزرگسالان، بيش از ۹۵ درصد سرب در اسکلت وجود دارد. براى کودکان، حدود ۷۰ درصد از کل سرب بدن در بافت‌هاى استخوانى است (Ellenhorn et al., 1997).

⁷ encephalopathy

۲-۶-۵- اثرات سرب بر سیستم عصبی

در سیستم عصبی محیطی، آکسون‌های حرکتی هدف اصلی سرب هستند. تغییرات پاتولوژیک ناشی از سرب در این الیاف شامل میلین‌زدایی بخشی و تخریب آکسون است. فلج عضلات باز کننده با "افتادن مچ دست" یا "افتادن مچ پا" از علائم بالینی این مسمومیت است (Landrigan, 1989).

۲-۶-۶- اثرات سرب بر فشار خون

چندین مطالعه اخیر اپیدمیولوژیک شواهدی یافته‌اند که نشان می‌دهد جذب سرب، حتی در سطح نسبتاً پایین، با افزایش قابل توجه فشار خون همراه است. مطالعات سم‌شناسی همچنین ارتباط بین افزایش جذب سرب و فشار خون بالا را به اثبات رسانده است. به نظر می‌رسد این اثرات هم از طریق تأثیرات سمی سرب بر کلیه‌ها و هم از طریق تأثیر مستقیم بر عضله صاف عروقی ایجاد می‌شود (Landrigan, 1989).

۲-۶-۷- اثرات عصبی رفتاری در کودکان

مواجهه سطح پایین با سرب ممکن است باعث اختلالات عصبی از جمله کاهش هوش، اختلالات رفتاری و یادگیری و نقص در عملکرد بینایی، ادغام ادراکی و انتزاع کلامی شود. مواجهه با سرب سطح پایین به طور مستقیم با نقایص عصبی رفتاری و شناختی مرتبط است. داده‌های حاصل از مطالعات متعدد نشان می‌دهد که به طور متوسط ۰/۲۵ ضریب هوشی برای هر $1.0 \mu\text{g/dL}$ ($0.05 \mu\text{mol/L}$) افزایش سطح سرب خون، کاهش می‌یابد. این رابطه به خوبی تا پایین $10 \mu\text{g/dL}$ ($0.48 \mu\text{mol/L}$) ادامه یافت (Ellenhorn et al., 1997).

۲-۶-۸- اثرات سرب بر تولید مثل

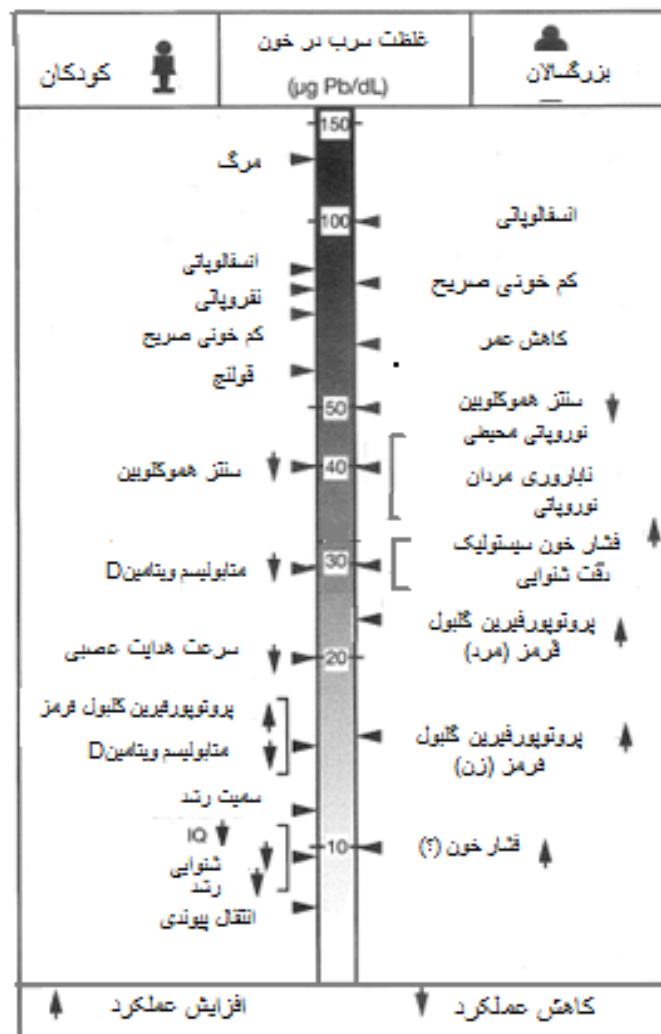
بیشتر گزارش‌های بالینی از نیمه اول قرن بیستم، اختلال در تولید مثل را در کارگران هر دو جنس با قرار گرفتن در معرض دوز بالا به سرب توصیف کرده‌اند. در این مطالعات گزارش شده است که میزان سقط جنین خود به خودی در زنان کارگر معادن سرب افزایش یافته است. در کارگران مردی که به شدت در مواجهه با سرب قرار دارند (میانگین غلظت سرب خون $74/5 \mu\text{g/dl}$) و همچنین در مردانی با میانگین جذب سرب نسبتاً

بیش‌تری (میانگین غلظت سرب خون $52/8 \mu\text{g/dl}$)، کاهش تعداد اسپرم و افزایش شیوع اسپرم غیر طبیعی از نظر مورفولوژی گزارش شده است. تأیید این یافته‌ها توسط مطالعات اخیر آمریکایی و ایتالیایی ارائه شده است، که همچنین میزان کاهش تعداد اسپرم را در غلظت‌های نسبتاً بالای سرب خون ($>60 \mu\text{g/dl}$) مشاهده شده است (Landrigan, 1989).

۷-۲- مسمومیت‌های ناشی از سرب

ثابت شده است که افزایش غلظت سرب خون با کمبود ضریب هوشی، اختلالات رفتاری، کندی رشد و اختلال شنوایی ارتباط دارد. در واقع، طبق گفته بخش بهداشت و خدمات انسانی، مسمومیت با سرب "مهم‌ترین مشکل بهداشت محیط برای کودکان خردسال" است. در دهه ۱۹۷۰ اثرات شایع در کودکان در اثر آلودگی محیطی، انسفالوپاتی (آسیب مغری) و حتی مرگ بود. شواهد اپیدمیولوژیکی قابل توجهی از اثرات مضر سرب در غلظت پایین سرب در خون (کم‌تر از $20 \mu\text{g/dl}$) وجود دارد. مسمومیت شدید با سرب ($\text{Bpb} > 55 \mu\text{g/dl}$) می‌تواند منجر به انسفالوپاتی با آسیب دائمی شود. اطلاعات قابل توجه نشان می‌دهد که مسمومیت متوسط با سرب ($25 \mu\text{g/dl}$ تا $55 \mu\text{g/dl}$) باعث اختلالات عصبی رفتاری و هوشی می‌شود (Ellenhorn et al., 1997). علائم مسمومیت حاد با سرب شامل مواردی همچون سردرد، کج خلقی، درد شکمی و علائم مختلف مربوط به سیستم عصبی است. انسفالوپاتی سرب با بی‌خوابی و بی‌قراری مشخص می‌شود و کودکان ممکن است تحت تأثیر اختلالات رفتاری، مشکلات یادگیری و تمرکز قرار بگیرند. در موارد شدید انسفالوپاتی سرب، فرد مبتلا ممکن است از روان پریشی حاد، گیجی و کاهش هوشیاری رنج ببرد. افرادی که مدت طولانی در معرض سرب قرار دارند ممکن است از زوال حافظه، زمان واکنش طولانی مدت و کاهش توانایی درک رنج ببرند. در افراد با متوسط سطح سرب خون کم‌تر از $3 \mu\text{mol/l}$ ممکن است نشانه‌هایی از علائم عصبی محیطی با کاهش سرعت هدایت عصبی و کاهش حساسیت پوستی مشاهده شود. اگر نوروپاتی (بیماری دستگاه عصبی) شدید باشد، ضایعه ممکن

است دائمی باشد. تصویر کلاسیک شامل بروز یک خط سولفید سرب آبی تیره در حاشیه لثه است. در موارد کم‌تر جدی، بارزترین نشانه مسمومیت با سرب اختلال در سنتز هموگلوبین است و قرار گرفتن طولانی مدت در معرض سرب ممکن است به کم خونی منجر شود (Jarup, 2003). تحقیقات اخیر نشان داده است که مواجهه طولانی مدت با مقادیر کم سرب در کودکان نیز ممکن است منجر به کاهش ظرفیت ذهنی شود. قرار گرفتن در معرض سرب به صورت حاد که منجر به آسیب لوله نزدیک به کلیه می‌شود نیز شناخته شده است. در کودکان، غلظت کم‌تر از $10 \mu\text{g/dl}$ تاکنون قابل قبول در نظر گرفته شده است، اما داده‌های اخیر نشان می‌دهد که ممکن است اثرات سم‌شناسی سرب در سطوح کم‌تری از آنچه پیش از این پیش بینی شده بود، وجود داشته باشد. همچنین شواهدی وجود دارد که برخی از عوامل ژنتیکی و محیطی می‌توانند اثرات مخرب سرب را در رشد عصبی افزایش دهند، در نتیجه برخی از کودکان در برابر مسمومیت عصبی آسیب پذیرتر می‌شوند (Jarup, 2003). شکل ۱-۲ سطح اثرات جانبی قابل مشاهده سرب غیر آلی بر روی کودکان و بزرگسالان را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱- اثرات قابل مشاهده سرب بر کودکان و بزرگسالان (Ellenhorn et al., 1997)

۲-۸- تعریف زیست‌دسترس‌پذیری

مفهوم زیست‌دسترس‌پذیری در متون علمی به روش‌های مختلف بیان شده است. با توجه به تفسیر عمومی در داروشناسی، زیست‌فراهمی دهانی^۸ در حال حاضر به عنوان جزئی از یک دوز دهانی که به گردش سیستمیک منتهی می‌شود، تعریف شده است (Oomen et al., 2003). اومن و همکاران (Oomen et al., 2003) در

^۸ Oral bioavailability

آزمایشگاه زیست‌دسترس‌پذیری دهانی (F) را به سه فرآیند عمده تقسیم کرده‌اند. شکل ۲-۲ این فرآیندهای اصلی را برای آلاینده‌های خاک توصیف می‌کند. پس از هضم خاک، ممکن است در هنگام هضم در دستگاه گوارش، آلاینده‌ها به طور جزئی یا کلی از خاک خارج شوند. جزئی از آلاینده‌ها که از خاک به درون شیرۀ گوارشی یعنی chyme حرکت می‌کند، به عنوان جز زیست‌دسترس‌پذیر (FB) تعریف می‌شود. این جز نشانگر حداکثر میزان آلاینده موجود برای انتقال از طریق بافت پوششی^۹ روده می‌باشد. FA نشان دهنده جزئی از آلاینده‌های زیست‌دسترس‌پذیر است که از لومن از طریق بافت پوششی روده و به درون سیاه رگ یا لنف منتقل می‌شود. آلودگی‌ها ممکن است در بافت پوششی روده یا کبد متابولیزه شوند که از آن به عنوان اثر عبور اول یاد می‌شود و ممکن است دفع شوند. (FH) جزئی از آلودگی است که از طریق کبد بدون متابولیزه شدن عبور می‌کند، توسط گردش خون سیستمیک به بدن منتقل می‌شود و ممکن است در اندام‌ها و بافت‌ها سمیت ایجاد کند. در نتیجه، زیست‌دسترس‌پذیری خوراکی آلاینده‌های منتسب به خاک حاصل سه مرحله است: زیست‌دسترس‌پذیری، انتقال از طریق بافت پوششی روده و اثر عبور اول (شکل ۲-۲ و معادله ۱-۲) (Oomen et al., 2003):

$$F = F_B \times F_A \times F_H$$

فرمول (۱-۲)

زیست‌فراهمی شیمیایی به عنوان "میزان جذب شیمیایی توسط یک اندام زنده" تعریف شده است و زیست‌فراهمی دهانی به عنوان جزئی از دوز دهانی خاک تعریف شده است که به سیستم گردش خون منتهی می‌شود. از طرف دیگر زیست‌دسترس‌پذیری دهانی به عنوان "جزئی است که در محیط دستگاه گوارش محلول است و برای جذب در دسترس است" و با توجه به خاک "جزئی از ماده‌ای است که از ماتریس خاک در دستگاه گوارش انسان آزاد شده و برای جذب در دسترس است (Broadway et al., 2010). تحقیقات نشان داده است که مفاهیم

^۹ epithelium

زیست فراهمی و زیست‌دسترس‌پذیری برای تعیین کمیت ریسک مرتبط با مواجهه آلاینده‌های زیست‌محیطی مهم هستند (Argyaki, 2014). روش‌های شیمیایی ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری دهانی عناصر بالقوه مضر برای انسان از طریق هضم خاک و گرد و غبار طی سال‌های اخیر توسعه یافته است. این روش‌ها از استخراج ساده با اسید هیدروکلریک رقیق گرفته تا شبیه‌سازی‌های بسیار پیچیده از اجزای مختلف دستگاه گوارش انسان توسعه یافته‌اند و بیش‌تر برای تعیین زیست‌دسترس‌پذیری Pb و As مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Broadway et al., 2010).

زیست فراهمی به عنوان میزان دسترسی فلزات سنگین خاک و جذب آن‌ها توسط محصولات زراعی تعریف می‌شود در حالی که زیست‌دسترس‌پذیری، جزئی را که می‌تواند در طی فرآیند هضم به مایعات گوارشی رها شود را توصیف می‌کند (Liu et al., 2017).

تعیین دقیق زیست‌دسترس‌پذیری بالقوه می‌تواند تأثیر قابل توجهی در عملکرد فعلی ارزیابی ریسک داشته باشد. مفاهیم زیست‌دسترس‌پذیری و زیست فراهمی دهانی برای اندازه‌گیری خطرات مرتبط با در معرض قرارگیری دهانی آلاینده‌های محیطی اساساً مهم هستند. زیست‌دسترس‌پذیری به جزئی از آلاینده اشاره دارد که به وسیله شیر هضم از خاک به محلول آزاد می‌شود. این نشان دهنده حداکثر میزان آلاینده‌ای است که برای جذب روده در دسترس است. به طور کلی، تنها جزئی از این آلاینده‌های زیست‌دسترس‌پذیر می‌توانند توسط بافت پوششی روده جذب شوند. آلاینده‌های معدنی متعاقباً از طریق سیاهرگ کبدی برای تحول زیستی به کبد منتقل می‌شوند. جزئی از ترکیب اصلی که به گردش سیستمیک می‌رسد به عنوان جز زیست فراهمی شناخته می‌شود. با توجه به این واقعیت که زیست‌دسترس‌پذیری یکی از عوامل اصلی محدود کننده جز زیست فراهمی است، این پارامتر برای اندازه‌گیری اهداف ارزیابی ریسک مهم است (Wragg et al., 2011).

در مطالعه لاتاویک و همکاران (Latawiec et al., 2010)، بحث در مورد استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر برای مدیریت زمین‌های آلوده انجام شد. نویسندگان نشان دادند که داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر ابزاری موثر

برای تصمیم‌گیری را ارائه می‌دهند و در نظر گرفتن مقادیر زیست‌دسترس‌پذیر، می‌تواند ارزیابی ریسک را اصلاح کند، به تصمیم‌گیری کمک کند و مدیریت پایدار زمین را تسهیل کند. ملاحظات زیست‌دسترس‌پذیر می‌تواند به تصمیم‌گیرندگان در شرایطی که اثر بخشی روش‌های ارزیابی آلودگی محدود است، کمک کند (Pelfrène et al., 2012). زیست‌دسترس‌پذیری معمولاً با روش‌های هضم in vitro ارزیابی می‌شود.



شکل ۲-۲- فرآیندهای اصلی زیست‌دسترس‌پذیری دهانی برای آلاینده‌های خاک (Oomen et al., 2003)

۲-۹- استخراج ترتیبی

به طور گسترده پذیرفته شده است که جدا از غلظت کل، آن جنبه‌های شیمیایی و فیزیکی گونه‌زایی سرب است که واکنش‌پذیری آن از جمله حلالیت و رفتار جذب آن را تعریف و کنترل می‌کند. بنابراین، توصیف دقیق ژئوشیمیایی و کانی‌شناسی مواد جامد می‌تواند اطلاعات ارزشمندی را در مورد تحرک این عنصر بالقوه مضر فراهم کند و مسیرهای مواجهه را محدود کند (Argyragi, 2014). استخراج ترتیبی اگرچه وقت گیر است، اما

اطلاعات دقیقی در مورد منشأ، نحوه وقوع، قابلیت‌های بیولوژیکی و فیزیکی_شیمیایی، تحرک و انتقال فلزات جزئی را فراهم می‌کند. اساس روش استخراج ترتیبی این است که هر ماده شیمیایی، به ترتیب یک جز را حل می‌کند، به طوری که توزیع عنصری حاصله می‌تواند برای استنباط اطلاعات در مورد تحرک و زیست فراهمی عنصر یا خطرات بالقوه ناشی از محیط زیست استفاده شود (Passos et al., 2010).

استخراج ترتیبی می‌تواند اطلاعاتی در مورد شناسایی محل‌های اصلی اتصال، مقاومت اتصال فلز به ذرات و فاز مرتبط به عناصر جزئی در رسوبات فراهم کند. این روش می‌تواند به درک فرایندهای ژئوشیمیایی حاکم بر تحرک فلزات سنگین و خطرات احتمالی ناشی از آن کمک کند. از میان روش‌های استخراج ترتیبی پیشنهاد شده برای بررسی توزیع فلزات سنگین در خاک و رسوبات، طرح‌های استخراج پنج مرحله‌ای و شش مرحله‌ای ارائه شده توسط تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) و کرستن و فورسترن (Kersten & Förstner, 1986) بیش‌ترین کاربرد را داشتند (Yuan et al., 2004). در این مطالعه از روش پنج مرحله‌ای تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) برای بررسی تحرک و زیست فراهمی عنصر سرب در معدن سرب و روی ایرانکوه استفاده شده است.

۲-۱۰- مروری بر مطالعات پیشین

اومن و همکاران (Oomen et al., 2003) یک مدل هضم انسانی *in vitro* را توصیف کرده‌اند که از نظر فیزیولوژیکی پایه گذاری شده است و می‌تواند به عنوان ابزاری برای ارزیابی زیست‌دسترسی‌پذیری مورد استفاده قرار گیرد. در این مطالعه زیست‌دسترسی‌پذیری سرب در خاک آلوده به پوسته‌های سفال لعابدار توسط مدل هضم *in vitro* تعیین شده و با زیست‌دسترسی‌پذیری سرب در خاکی که فاقد آلودگی به پوسته‌های سفال لعابدار است، مقایسه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که غلظت سرب در نمونه‌های این مطالعه در گستره

۰/۲۲ تا ۲/۴ میلی گرم بر گرم وزن خشک خاک می باشد و همچنین در خاک آلوده به پوسته سفال، زیست دسترس پذیری سرب به طور قابل توجهی کم تر است.

باسو و اینزوایلر (Bosso & Enzweiler, 2008) مقدار سرب زیست دسترس پذیر در نمونه خاک های آلوده و باطله های جمع آوری شده در اطراف یک کارخانه ذوب متروکه در یک منطقه روستایی در جنوب شرقی برزیل را تعیین کرده اند. در این مطالعه برای اندازه گیری میزان سرب محلول در چنین شرایطی از آزمایش های *in vitro* که محیط گوارشی انسان (GI) را شبیه سازی می کند، استفاده شده است. زیست دسترس پذیری سرب در نمونه های خاک و باطله های جامد به ترتیب از ۰/۰۳ تا ۴/۱ درصد و ۱/۲ تا ۱۵ درصد بوده است. به طور متوسط، ۷۰ درصد محتوای سرب در سه محلول مختلف معده شبیه سازی شده (pH= ۱/۷ و ۱/۵) محلول بود. برای همان نمونه ها، هنگامی که برای شرایط تقریبی موجود در روده کوچک، pH به ۷ افزایش یافت حلالیت سرب از ۲ تا ۲۲ درصد کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که اگر خاک و گرد و غبار منطقه بلعیده شود، بیش تر سرب در معده حل می شود و بخشی از آن در اثنای عشر حل می شود، یعنی به طور بالقوه برای جذب موجود است.

فارمر و همکاران (Farmer et al., 2011) زیست دسترس پذیری سرب را در خاک های آلوده به سرب منطقه گلاسکو توسط روش UBM (روش زیست دسترس پذیری یکپارچه گروه تحقیقاتی اروپا (BARGE)) تعیین کردند. بر اساس نتایج به دست آمده در این مطالعه برای ۲۷ نمونه خاک در غلظت کل سرب ۱۲۶ تا ۲۱۶۰ میلی گرم بر کیلوگرم (متوسط ۵۳۹ میلی گرم بر کیلوگرم)، زیست دسترس پذیری که توسط شبیه سازی شیره معده (pH= ۱/۵) تعیین می شود، ۴۶ تا ۱۵۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم، معادل ۲۳ تا ۷۷ درصد (میانگین ۵۲ درصد) بوده است. زیست دسترس پذیری سرب در شیره "معده + روده" شبیه سازی شده (pH = ۳/۶) ۶ تا ۶۲۳ میلی گرم بر کیلوگرم و درصد زیست دسترس پذیری آن ۲ تا ۴۲ درصد (میانگین ۲۲ درصد) بود.

پلفرن و همکاران (Pelfrène et al., 2011) میزان تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری کادمیم، سرب و روی خاک‌های کشاورزی آلوده به فلزات سنگین در منطقه‌ای در شمال فرانسه که در گذشته به شدت تحت تأثیر انتشارات جوی دو کارخانه ذوب بوده‌اند، را مورد بررسی قرار داده‌اند. تعیین زیست‌دسترس‌پذیری کادمیم، سرب و روی (روش BARGE یکپارچه، آزمایش *in vitro*) برای ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری مطلوب عناصر جزئی انجام شد. نتایج تفاوت برجسته در زیست‌دسترس‌پذیری بین کادمیم، سرب و روی (کادمیم < سرب < روی) را نشان داد. میانگین مقادیر جزیهای زیست‌دسترس‌پذیر کادمیم، سرب و روی در مرحله معده به ترتیب ۸۲، ۵۵ و ۳۳ درصد از غلظت‌های کل کاذب بود، در حالی که در مرحله دستگاه گوارش، جزیهای زیست‌دسترس‌پذیر فلزات به ترتیب به ۴۵، ۲۰ و ۱۰ درصد کاهش یافت. استخراج ترتیبی به عنوان نشانه‌ای از زیست‌فراهمی عناصر جزئی در این خاک‌ها انجام شد. در این مطالعه سرب بیشتر در فاز متصل به اکسیدها وجود داشت.

یانگ و کتل (Yang & Cattle, 2015) مطالعه‌ای برای بررسی زیست‌دسترس‌پذیری سرب در خاک شهری و ارزیابی خطر سلامتی برای کودکان در شهر بروکن هیل، استرالیا، که در اطراف یکی از بزرگ‌ترین معادن سرب، روی - نقره ایجاد شده است، انجام داده‌اند. پنجاه و سه نمونه لایه بالایی خاک (۰ تا ۱ متر) و ۵۰ نمونه لایه زیرین خاک (۰/۳ تا ۰/۵ متر) از مسیرهای خاکی، نوارهای ساحلی، پارک‌ها یا زمین‌های خالی در سراسر منطقه شهری جمع‌آوری شدند. نمونه‌های خاک برای تعیین غلظت کل سرب، زیست‌دسترس‌پذیری و فازهای غیرآلی سرب، همراه با ویژگی‌های مهم فیزیکی و شیمیایی خاک که برای تأثیرپذیری زیست‌دسترس‌پذیری سرب شناخته شده‌اند، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. زیست‌دسترس‌پذیری سرب از ۲۴ تا ۸۹ درصد در سطح خاک و از ۱۶ تا ۱۰۰ درصد در زیر خاک بوده و با افزایش فاصله از ماده معدنی یک الگوی به طور کلی در حال کاهش را نشان می‌دهد. زیست‌دسترس‌پذیری سرب به شدت با غلظت کل سرب در سطح خاک و زیرخاک ارتباط مثبت داشت. وجود فازهای غیرآلی مختلف سرب نیز به نظر می‌رسد باعث تغییر در زیست‌دسترس‌پذیری سرب خاک شده است، در نمونه‌های غنی از گالن (PbS) زیست‌دسترس‌پذیری سرب کم‌تر می‌باشد.

آرگیراکی (Argyrazi, 2014) روابط بین دو محیط مواجهه، شامل خاک باغچه و گرد و غبار خانگی، را با جذب سرب در روستای استراتونی در شمال یونان که یک منطقه صنعتی استخراج و فرآوری سنگ سولفید است مورد مطالعه قرار داد. داده‌های سرب برای دو محیط از نظر محتوای کل و زیست‌دسترس‌پذیر، تغییرات ژئوشیمیایی و ترکیب کانی‌شناسی ارزیابی شد. مشخص شد که سرب کل در نمونه‌های گرد و غبار خانگی به طور متوسط دو برابر خاک باغچه است. غلظت کل سرب در نمونه‌های خاک حداکثر ۲۰۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در نمونه‌های گرد و غبار خانگی به حداکثر ۷۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم رسید. اکسیدهای آهن و منگنز غنی شده با سرب در نمونه‌های خاک غالب بودند در حالی که دانه‌های ریز گالن (قطر کمتر از ۱۰ تا ۲۰) فاز اصلی حاوی سرب در نمونه‌های گرد و غبار بودند. برای پیش‌بینی خطر افزایش سطح سرب خون در کودکان استراتونی، از مدل بیوکینتیک جذب مواجهه یکپارچه استفاده شد. پیش‌بینی مدل نشان داد که به طور میانگین سرب خون ۶۱ درصد از کودکان، بیش از ۱۰ $\mu\text{g}/\text{dl}$ است. نتایج بر اهمیت گرد و غبار خانگی در ارزیابی ریسک تأکید کرده و تأثیر شرایط فضای بیرونی و درونی را بر سرنوشت سرب در محیط خاص استراتونی برجسته می‌کند.

فصل سوم

روش تحقیق

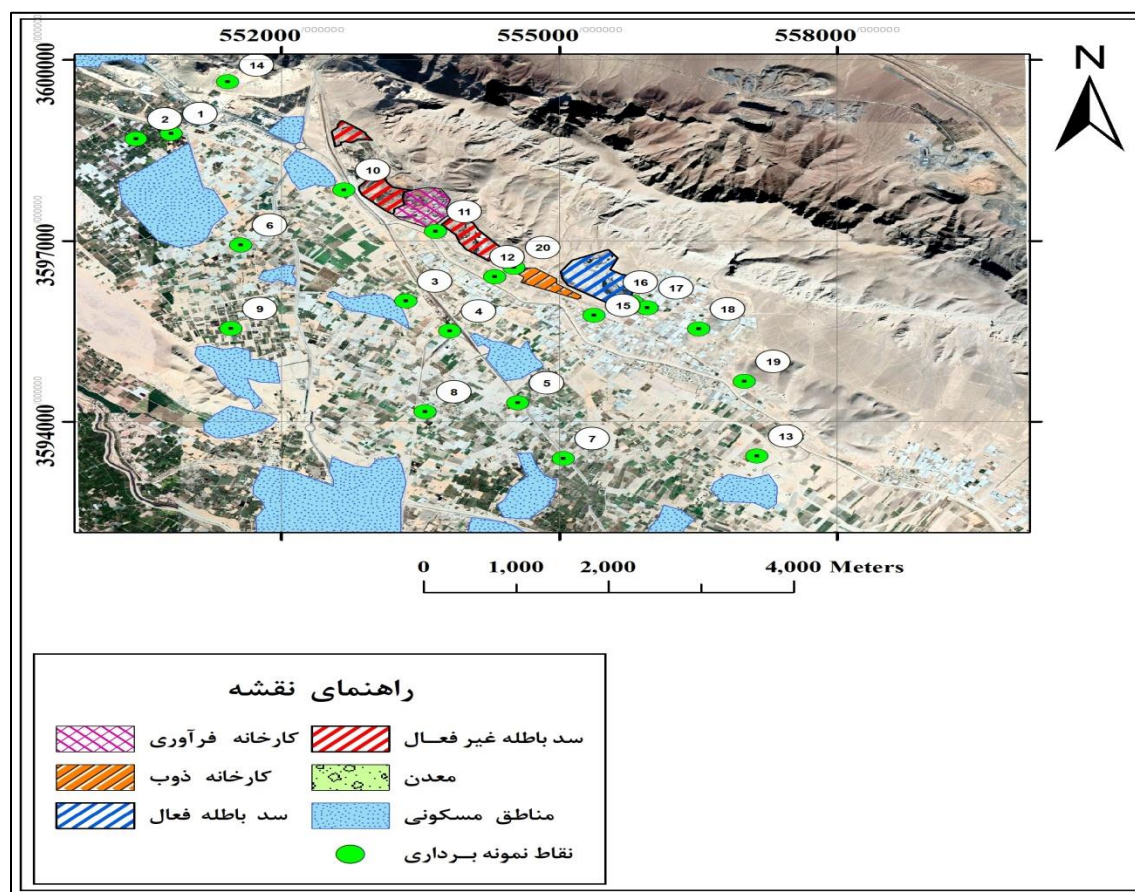
۳-۱- مقدمه

در این پژوهش به منظور بررسی ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری عنصر بالقوه سمی سرب با استفاده از روش‌های *in vitro* از خاک‌های اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه و زمین‌های کشاورزی مجاور آن نمونه‌برداری شد و نمونه‌ها مورد آزمایش قرار گرفتند. در این فصل به نحوه‌ی نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها، اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها (همانند pH، درصد کربنات، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی)، بررسی تحرک عنصر سرب با استفاده از آنالیز استخراج ترتیبی، تهیه محلول‌های شبیه‌سازی شده برای بررسی زیست-دسترس‌پذیری سرب پرداخته شده است. به نحوه محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی و شاخص‌های ارزیابی ریسک سلامت نیز اشاره شده است.

۳-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

در شکل ۳-۱ موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشان داده شده است. در تعیین محل‌های نمونه‌برداری به موقعیت سدهای باطله فرآوری، توده‌های سنگ باطله، نزدیکی به مناطق مسکونی، کارخانه ذوب و فرآوری ماده معدنی توجه شده است. ۲۰ نمونه برداشت شده به کیسه پلی‌اتیلن منتقل و شماره گذاری شده‌اند و همچنین موقعیت هر ایستگاه توسط دستگاه GPS ثبت شد.

نمونه‌های برداشت شده در دمای آزمایشگاه خشک و پس از خارج کردن قطعه سنگ‌ها و باقی‌مانده گیاهان و فضولات، از الک ۶۰ مش (۲۵۰ میکرومتر) عبور داده شدند، زیرا هضم خاک در این اندازه ممکن است به دلایل عمده (رفتار خاک خوری یا پایکا (میل شدید به خوردن گل و غیره)) یا مصرف غیرعمدی از طریق تماس دست به دهان، هضم گرد و غبار و به دلیل چسبیدن ذرات خاک به دست‌ها و غیره رخ دهد (Lorenzi et al., 2012).



شکل ۳-۱- موقعیت جغرافیایی نمونه خاک‌های مورد مطالعه

۳-۳- اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

ویژگی‌های خاک شامل pH، درصد کربنات، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی در آزمایشگاه آب‌شناسی و زیست‌محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شدند. در ادامه به نحوه اندازه‌گیری این پارامترها اشاره می‌شود.

۳-۳-۱- اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک

pH نمونه‌های خاک بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA Test Method, 1998, Method 9045) اندازه‌گیری شد. به این صورت که ابتدا ۲۰ گرم از هر نمونه خاک که از الک ۱۰ مش

عبور داده شده با ترازوی دقیق دیجیتال وزن شد و درون بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری قرار داده شد. سپس ۲۰ سی‌سی آب مقطر به نمونه اضافه شد. مخلوط به مدت ۵ دقیقه روی شیکر قرار گرفت، سپس به مدت یک ساعت به حالت سکون قرار داده شد و پس از ته نشین شدن مواد معلق و شفاف شدن محلول، pH آن توسط pH متر مدل Automatic Temperature Compensation 8601 اندازه‌گیری شد.

۳-۳-۲- اندازه‌گیری درصد کربنات کلسیم

درصد کربنات نمونه‌ها توسط محلول‌های اسیدی و با روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد. در این روش ۱ گرم از نمونه خشک شده که اندازه ذرات آن در حدود ۰/۱۵ میلی‌متر است در یک ارلن ۲۵۰ سی‌سی ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت یک شب در محیط آزمایشگاه باقی ماندند. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و چند قطره معرف فنل فتالین به هر نمونه اضافه شد و با محلول هیدروکسید سدیم ۱ نرمال تیتراژ گردید تا رنگ صورتی پدیدار شود (شکل ۳-۲). با ثبت حجم هیدروکسید سدیم مصرفی درصد کربنات با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{CaCO}_3 \% = [(10 \times N_{\text{HCl}}) - (R \times N_{\text{NaOH}})] \times 0.05 \times \frac{100}{wt} \quad \text{فرمول (۳-۱)}$$

که در این رابطه، N_{HCl} نرمالیت هیدروکلریک اسید، N_{NaOH} نرمالیت هیدروکسید سدیم، R حجم هیدروکسید سدیم مصرف شده (بر حسب میلی‌لیتر) و Wt وزن خشک خاک مصرف شده (بر حسب گرم) می‌باشد.

۳-۳-۳- اندازه‌گیری ماده آلی خاک

تعیین درصد ماده آلی از طریق تعیین مقدار کربن آلی در نمونه‌ها با استفاده از روش تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات انجام گرفت. در این روش یک گرم خاک خشک عبور کرده از الک ۰/۱۵ میلی‌متری، با ترازوی دیجیتال وزن شد و به ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و با استفاده از پیت به آن ۱۰ میلی‌لیتر محلول دی‌کرومات پتاسیم ۱ نرمال و سپس ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفویک غلیظ اضافه شد و ارلن تکان داده شد تا مواد

با هم مخلوط شوند. سپس نمونه‌ها برای مدت ۳۰ دقیقه به حالت سکون رها شدند. پس از آن ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به محلول اضافه شد و ۱۰ میلی‌لیتر اسید ارتوفسفريك غلیظ اضافه گردید و اجازه داده شد تا مخلوط سرد شود. در مرحله آخر ۱۵ قطره معرف دی فنیل آمین به ترکیب اضافه شد. برای به دست آوردن ماده آلی نمونه، ترکیب حاصل با محلول فروآمونیم سولفات ۰/۵ مولار تیترا شد تا هنگامی که نمونه به رنگ سبز تغییر رنگ دهد (شکل ۳-۳). همه مراحل انجام شده برای نمونه تهی نیز تکرار شد. در نهایت توسط رابطه زیر درصد ماده آلی محاسبه گردید:

$$\% \text{ OM: } \frac{N \times (V_1 \times V_2) \times 10 \times 0.003 \times 100}{V_1 \times W} \quad \text{فرمول (۳-۲)}$$

در این رابطه V_1 حجم محلول فروآمونیم سولفات مصرفی برای تیترا نمونه تهی (برحسب میلی‌لیتر)، V_2 حجم محلول فروآمونیم سولفات مصرفی برای تیترا نمونه خاک و W وزن خشک خاک و N نرمالیتته فروآمونیم سولفات می‌باشد.

۳-۳-۴ - اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به وسیله محاسبه جذب و رهاسازی یون‌های آمونیم (NH_4^+) در محلول آمونیم استات یک مولار در $\text{pH} = 7$ تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی به عنوان معیاری برای سنجش ظرفیت کل خاک برای نگه داشتن کاتیون‌های تبادل‌پذیر در نظر گرفته می‌شود (Krull et al., 2004; Du et al., 2008). ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA, 1995) تعیین شد. در این روش ۵ گرم نمونه خاک در لوله سانترفیوژ ریخته شد و ۳۳ میلی‌لیتر محلول استات سدیم ۱ نرمال با $\text{pH} = 8/2$ به آن اضافه گردید. نمونه ۵ دقیقه روی شیکر قرار گرفت و سپس به مدت ۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانترفیوژ شد؛ این مرحله سه بار تکرار و هر بار محلول دور ریخته شد. در مرحله بعد نمونه با اتانول ۹۵ درصد شسته شد. این مرحله نیز سه بار تکرار گردید. سپس ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیم ۱ نرمال با $\text{pH} = 7$ به

لوله اضافه شد و مجدداً ۵ دقیقه روی همزن قرار گرفت و ۵ دقیقه نیز سانتریفیوژ انجام شد. این عمل سه بار تکرار گردید و هر بار محلول در یک بالن ژوژه ریخته شد تا به حجم نهایی ۹۹ میلی‌لیتر برسد. این محلول با استات آمونیم به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شده و در صورت لزوم، محلول به دست آمده فیلتر شد. سپس غلظت سدیم نمونه‌ها توسط دستگاه نورسنج شعله‌ای (فتومتری) آزمایشگاه آب‌شناسی و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد (شکل ۳-۴). ظرفیت تبادل کاتیونی در ۱۰۰ گرم خاک با استفاده از رابطه ۳-۳ محاسبه شد.

$$\text{CEC (meq/100g)} = \frac{\frac{\text{غلظت سدیم بر حسب } \frac{\text{meq}}{\text{L}}}{\text{وزن خاک خشک شده بر حسب } g}}{\times \frac{1}{1000}} \times 100 \times \text{حجم محلول سدیم اندازه‌گیری شده} \quad \text{فرمول (۳-۳)}$$



شکل ۳-۲- اندازه‌گیری مقدار درصد کربنات در آزمایشگاه



شکل ۳-۳- اندازه‌گیری ماده آلی در آزمایشگاه



شکل ۳-۴- دستگاه نورسنج شعله‌ای مورد استفاده برای اندازه‌گیری غلظت سدیم

۳-۴- اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک

برای تعیین غلظت کل نمونه‌های مورد مطالعه از روش هضم چهار اسید ($\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$) استفاده شد. پس از هضم نمونه‌ها، غلظت کل عنصر توسط دستگاه ICP-MS مدل Perkin Elmer Elad Dcr-e شرکت زرآما تهران تعیین شد.

۳-۵- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های غلظت کل

۳-۵-۱- ضریب غنی‌شدگی

به منظور ارزیابی کمی آلودگی خاک منطقه به سرب، از ضریب غنی‌شدگی استفاده شد:

$$EF = \frac{\left(\frac{M_{sample}}{N_{sample}}\right)}{\left(\frac{M_{background}}{N_{background}}\right)} \quad \text{فرمول (۳-۴)}$$

که در آن M_{sample} غلظت عنصر سرب در نمونه، N_{sample} غلظت عنصر بهنجار کننده در نمونه، $M_{background}$ غلظت عنصر سرب در ماده زمینه (پوسته میانگین، ۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و $N_{background}$ غلظت عنصر بهنجار کننده (آلومینیم) در ماده زمینه (پوسته میانگین، ۸۱۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است (Abraham & Parker, 2008). فلز مرجع در تعیین ضریب غنی‌شدگی، فلزی است که از پوسته یا منابع زمین‌زاد منشأ گرفته باشد. در محیط‌های طبیعی مانند خاک، معمولاً فرض بر این است که عناصر آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم و زیرکنیم دارای این خصوصیات می‌باشند و عمدتاً از پوسته یا منابع زمین‌زاد منشأ گرفته‌اند، بنابراین، معمولاً به عنوان عناصر مرجع (بهنجارکننده) در تعیین ضریب غنی‌شدگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در جدول ۳-۱ رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000) برای توصیف شدت غنی‌شدگی ارائه شده است.

جدول ۳-۱- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Sutherland, 2000)

شدت غنی‌شدگی	EF
بدون غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی اندک	$EF \leq 2$
غنی‌شدگی متوسط	$2 < EF \leq 5$
غنی‌شدگی قابل توجه	$5 < EF \leq 20$
غنی‌شدگی بسیار زیاد	$20 < EF \leq 40$
غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا	$EF > 40$

۳-۵-۲- ضریب زمین‌انباشت

برای مقایسه غلظت فلز سرب موجود در نمونه‌های مورد نظر با مقادیر زمینه، از شاخص زمین‌انباشت (I_{geo}) که توسط مولر (Muller, 1969) معرفی شده است، استفاده شد. این شاخص به صورت زیر تعریف می‌شود (Stoffers et al., 1986):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n} \quad \text{فرمول (۳-۵)}$$

که در آن C_n غلظت فلز در نمونه خاک مورد مطالعه، B_n غلظت زمینه یا مرجع فلز (ترکیب شیل میانگین، ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و ضریب ۱/۵ برای به حداقل رساندن اثر تغییرات احتمالی مقادیر زمینه که ممکن است به تغییرات سنگ‌شناسی در رسوبات نسبت داده شود، می‌باشد. هفت رده I_{geo} بر اساس مقدار عددی شاخص ایجاد شده که در جدول ۳-۲ به آن اشاره شده است (Stoffers et al., 1986).

جدول ۳-۲- شدت آلودگی در نمونه‌های خاک بر اساس شاخص زمین انباشت

مقدار I_{geo}	رده I_{geo}	درجه آلودگی
$I_{geo} > 5$	۶	بی‌نهایت آلوده
$4 < I_{geo} \leq 5$	۵	آلودگی شدید تا بی‌نهایت آلوده
$3 < I_{geo} \leq 4$	۴	آلودگی شدید
$2 < I_{geo} \leq 3$	۳	آلودگی متوسط تا شدید
$1 < I_{geo} \leq 2$	۲	آلودگی متوسط
$0 < I_{geo} \leq 1$	۱	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
$I_{geo} \leq 0$	۰	بدون آلودگی

۳-۵-۳- شاخص تک عاملی

شاخص دیگری که برای ارزیابی خاک‌های مورد مطالعه نسبت به سرب محاسبه می‌شود، شاخص تک عاملی می‌باشد. شاخص تک عاملی با استفاده از فرمول ۳-۶ همانطور که توسط لی و همکاران (Li et al., 2011) توصیف شده است، محاسبه شد.

$$P_i = \frac{C_i}{C_0} \quad \text{فرمول (۳-۶)}$$

که در آن C_i غلظت عنصر سرب در نمونه خاک و C_0 غلظت عنصر سرب در خاک جهانی میانگین (۲۷ میلی گرم بر کیلوگرم، است (Kabata-Pendias & Szteke, 2015). پنج رده برای شاخص تک عاملی (P_i) وجود دارد که در جدول ۳-۴ توصیف شده است (Li et al., 2011).

جدول ۳-۳- میزان آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص تک عاملی (Yang et al., 2011)

شاخص تک عاملی (P_i)	میزان آلودگی
$P_i < 1$	بدون آلودگی
$1 \leq P_i < 2$	آلودگی خفیف
$2 \leq P_i < 3$	آلودگی متوسط
$3 \leq P_i < 5$	آلودگی شدید
$P_i \geq 5$	بی نهایت آلوده

۳-۶- آنالیز استخراج ترتیبی نمونه‌ها

اندازه‌گیری غلظت کل عنصر، اطلاعات کافی برای برآورد مقدار تحرک یک عنصر در محیط را فراهم نمی‌کند. اهمیت بیوشیمیایی و سم‌شناسی زیستی یک عنصر با فرم شیمیایی خاص آن و عوامل محیطی حاکم بر آن (به عنوان مثال pH، ماده آلی، کانی‌شناسی) مرتبط است. از روش‌های استخراج ترتیبی برای تعیین تحرک عناصر بالقوه سمی استفاده می‌شود. بررسی گونه‌زایی یا فرم شیمیایی فلزات بخش مهمی از پژوهش‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود (Demetriades et al., 2010). استخراج ترتیبی بهترین روش موجود برای ارائه اطلاعات در مورد نحوه حضور، تحرک، انتقال و منبع عناصر بالقوه سمی می‌باشد (Forghani et al., 2015).

در این مطالعه برای بررسی میزان سمناکی، تحرک و خطر بالقوه عنصر سرب، در شش نمونه انتخابی (نمونه‌های ۱، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۸) با استفاده از روش تسیر (Tessier et al., 1979) آنالیز استخراج ترتیبی انجام شد. در این روش پنج جز قابل مطالعه و بررسی است که در ادامه به شرح آن پرداخته شده است.

فاز ۱- جز تبادل پذیر: در این مرحله به یک گرم نمونه خاک ۸ میلی‌لیتر کلرید منیزیم ۱ مولار (8 ml 1M $MgCl_2$) با $pH=7$ اضافه شد و نمونه‌ها به مدت یک ساعت روی شیکر قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانترفیوژ شدند و فاز محلول و جامد از هم جدا شدند و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. در نهایت برای شست‌وشوی نمونه‌ها ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها اضافه و ۱۰ دقیقه سانترفیوژ انجام گردید و سپس محلول دور ریخته شد.

فاز ۲- جز متصل به کربنات: در این مرحله به نمونه خاک باقی‌مانده از مرحله اول ۸ میلی‌لیتر سدیم استات یک مولار (8 ml 1M NaOAc) با $pH=5$ که توسط استیک اسید تنظیم شده است، اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت روی شیکر قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانترفیوژ شده و فاز جامد و مایع از هم جدا شده و فاز مایع از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. در نهایت برای شست‌وشوی نمونه‌ها ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها اضافه و ۱۰ دقیقه سانترفیوژ انجام شده و محلول دور ریخته شد.

فاز ۳- جز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز: در این مرحله به خاک باقی‌مانده از مرحله قبل، ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسیل آمونیم کلراید ۰/۰۴ مولار (20 ml $NH_2OH.HCl$, 0.04 M in 25% w/v HOAc) با $pH \sim 2$ اضافه شده سپس نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۶ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند و گاهی نمونه‌ها توسط همزن مخلوط شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانترفیوژ شدند و فاز محلول و جامد از هم جدا شدند و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. در نهایت برای

شست‌وشوی نمونه‌ها ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها اضافه و ۱۰ دقیقه سانترفیوژ انجام شده و محلول دور ریخته شد.

فاز ۴- جز متصل به ماده آلی: در این مرحله به خاک باقی‌مانده از مرحله سوم ابتدا ۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۰۲ مولار (3ml 0.02 M HNO₃) و ۵ میلی‌لیتر پراکساید هیدروژن ۳۰ درصد (5ml of 30% m/v H₂O₂) با pH~۲ که به وسیله HNO₃ تنظیم شده است اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شدند. پس از این مدت دوباره ۳ میلی‌لیتر از پراکساید هیدروژن ۳۰ درصد (3 ml of 30% m/v H₂O₂) با pH~۲ که به وسیله HNO₃ تنظیم شده است اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفتند. بعد از سرد شدن، به هر نمونه ۵ میلی‌لیتر آمونیم استات ۳/۲ مولار که با HNO₃ ۲۰ درصد به حجم رسانده شده اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۲۵۰۰ سانترفیوژ شدند و فاز محلول و جامد از هم جدا شدند و فاز محلول از کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد و برای شست‌وشوی نمونه‌ها ۸ میلی‌لیتر آب مقطر به نمونه‌ها اضافه و ۱۰ دقیقه سانترفیوژ انجام شده و محلول دور ریخته شد.

فاز ۵-جز باقی مانده: در این مرحله به خاک باقی‌مانده از مرحله قبل ۱۰ میلی‌لیتر HF و ۲ میلی‌لیتر HClO₄ (10ml HF+ 2ml HClO₄) اضافه شد و نمونه‌ها روی حمام شن قرار گرفتند و تا نزدیک خشک شدن تبخیر شدند. سپس دوباره به نمونه‌ها ۱۰ میلی‌لیتر HF و ۱ میلی‌لیتر HClO₄ (10ml HF+1ml HClO₄) اضافه شد و نمونه‌ها روی حمام شن قرار گرفتند و تا نزدیک خشک شدن، تبخیر شدند و در نهایت به نمونه تنها یک میلی‌لیتر HClO₄ اضافه شد (1 ml HClO₄) و نمونه‌ها روی حمام شن تا ظاهر شدن بخارات سفید تبخیر شدند. باقی‌مانده در هیدروکلریک اسید ۱۲ نرمال (HCl 12N) حل شد و تا ۲۵ میلی‌لیتر رقیق شد.

غلظت عنصر سرب در محلول‌های استخراج شده در هر مرحله، توسط دستگاه جذب اتمی (AA series spectrometer) آزمایشگاه تجزیه مواد معدنی در دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد.

برای اطمینان از صحت و دقت نتایج استخراج ترتیبی در نمونه‌های خاک درصد بازیابی (Recovery Percent, R%) محاسبه شد (Li et al., 1995).

$$\text{Recovery \%} = \frac{C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4} + C_{F5}}{C_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{فرمول (۷-۳)}$$

درصد بازیابی برای نمونه‌های مورد مطالعه از ۹۲/۴۶ تا ۱۱۲ متغیر می‌باشد که نشان دهنده بازیابی رضایت بخش و همچنین قابل اعتماد و تکرار پذیر بودن روش است (Yuan et al., 2004).

۷-۳- شاخص‌های ژئوشیمیایی با استفاده از داده‌های استخراج ترتیبی

۷-۳-۱- کد ارزیابی ریسک

کد ارزیابی ریسک (RAC)، به عنوان درصد جز تبادل پذیر (F_1) و کربنات‌ها (F_2) تعریف شده است و از طریق معادله زیر به دست می‌آید (Passos et al., 2010):

$$\text{RAC} = \Sigma F_1 + F_2 \quad \text{فرمول (۸-۳)}$$

۷-۳-۲- ضریب آلودگی انفرادی

ضریب آلودگی انفرادی (ICF) ریسک آلودگی توسط یک آلاینده را منعکس می‌کند. ضریب آلودگی انفرادی (ICF) برای سایت‌های مختلف نمونه‌برداری مطابق با فرمول ۳-۹ از تقسیم مجموع چهار استخراج اول یعنی

فازهای تبادل پذیر، متصل به کربنات، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز و متصل به ماده آلی، بر جز باقی مانده برای هر سایت محاسبه می شود (Ikem et al., 2003).

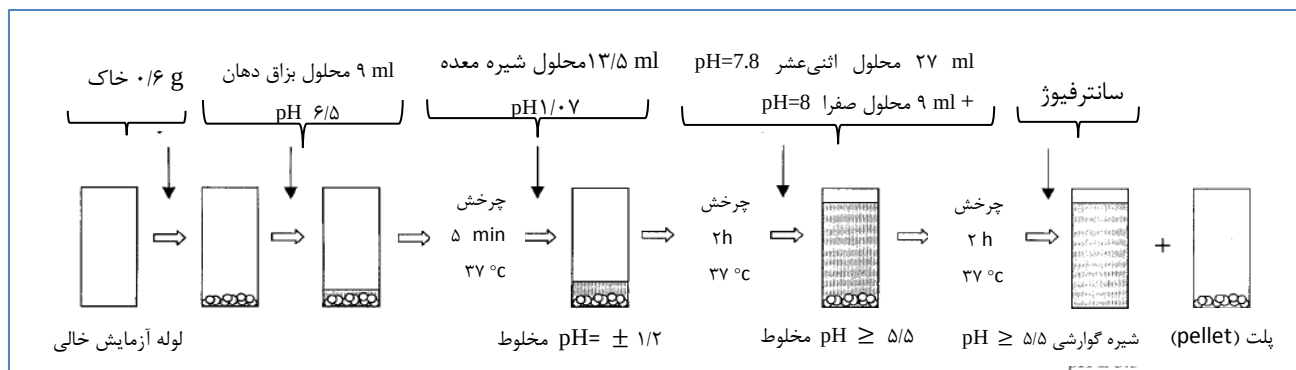
$$\text{ICF} = \frac{F_1 + F_2 + F_3 + F_4}{F_5} \quad \text{فرمول (۳-۹)}$$

۳-۸- ارزیابی زیست دسترس پذیری عنصر سرب با استفاده از مدل هضم *in vitro*

هضم خاک توسط انسان به عنوان یک خطر بالقوه برای سلامتی در نظر گرفته می شود، به ویژه اگر آن خاک با طیفی از عناصر بالقوه سمی (PTE) یا آلاینده های آلی مزمن آلوده باشد. مدل های *in vitro* یک گزینه جایگزین، برای روش *in vivo* می باشند که مایعات دستگاه گوارش را شبیه سازی می کنند. از این روش های غربالگری می توان برای اندازه گیری زیست دسترس پذیری جز آلوده در بدن انسان استفاده کرد (Wragg et al., 2011). در این مطالعه از مدل هضم *in vitro* براساس روش زیست دسترس پذیری یکپارچه (Unified) (UBM) (Bioaccessibility Method) استفاده شده است. این روش توسط گروه تحقیقاتی زیست دسترس پذیری (Bioaccessibility) اروپا (BARGE) با هدف تولید روشی معتبر و استاندارد برای هماهنگی تکنیک های مختلف زیست دسترس پذیری (Bioaccessibility) و کاربرد آنها در ارزیابی ریسک سلامت انسان برای خاک های آلوده توسعه یافته است و عمدتاً مبتنی بر اصلاح روش استفاده شده توسط موسسه ملی بهداشت عمومی و محیط زیست هلند (Oomen et al., 2002; Oomen et al., 2003) (RIVM)، سازمان بهداشت جهانی، FAO و IPCS است (IPCS, 1995; FAO/WHO, 1993). آژانس محیط زیست انگلیس در بیانیه ای آنلاین (۲۰۱۰) اظهار داشت که آزمایش های زیست دسترس پذیری دهانی باید با احتیاط مورد استفاده قرار گیرد، اما در صورتی

که روش استخراج زیست‌دسترس‌پذیری *in vitro* دقیق باشد و روش‌های کنترل کیفیت دقیق دنبال شود، داده‌ها می‌توانند به عنوان بخشی از مجموعه داده‌های مورد نیاز برای اطلاع یافتن درباره ارزیابی ریسک سایت خاص مفید باشند (Lorenzi et al., 2012).

در این روش، ابتدا ۹ میلی‌لیتر محلول بزاق دهان شبیه‌سازی شده با $\text{pH}=6/5$ به $0/6$ گرم خاک درون لوله سانترفیوژ اضافه شد. این مخلوط برای مدت ۵ دقیقه روی شیکر قرار گرفت و سپس $13/5$ میلی‌لیتر محلول شیر معده شبیه‌سازی شده با $\text{pH}=1/07$ به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت روی شیکر قرار گرفت. در مرحله بعد ۲۷ میلی‌لیتر محلول اثنی‌عشر شبیه‌سازی شده با $\text{pH}=7/8$ و ۹ میلی‌لیتر محلول صفرا شبیه‌سازی شده با $\text{pH}=8$ به طور همزمان به مخلوط اضافه شد و مخلوط برای ۲ ساعت دیگر روی شیکر قرار گرفت. در نهایت مخلوط در دستگاه سانترفیوژ (به مدت ۵ دقیقه با دور ۳۰۰۰) قرار داده شد و فاز محلول و جامد از هم جدا شدند. طرح شماتیک از مدل هضم *in vitro* در شکل ۳-۵ ارائه شده است (Oomen et al., 2003). غلظت عنصر سرب در محلول‌های استخراج شده توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه دانشگاه صنعتی اصفهان تعیین شد.



شکل ۳-۵- طرح شماتیک مدل هضم *in vitro* (Oomen et al., 2003)

۳-۸-۱- شبیه‌سازی مایعات

چهار مایع شبیه‌سازی شده (بزاق دهان، معده، اثنی‌عشر و صفرا) یک روز قبل از انجام استخراج به صورت جداگانه تهیه شدند، هر مایع از ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول آلی و ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول غیرآلی به همراه برخی مواد شیمیایی جامد اضافه شده، تهیه و در جدول ۳-۴ اجزای تشکیل دهنده مایعات شبیه‌سازی شده در روش هضم *in vitro* ارائه شده است (Broadway et al., 2010).

۳-۸-۱-۱- شبیه‌سازی بزاق دهان

ابتدا ۱۴۵ میلی‌گرم آمیلاز (Amylase)، ۵۰ میلی‌گرم موسین (Mucin) و ۱۵ میلی‌گرم اوریک اسید (Uric acid) درون یک بالن ژوژه یک لیتری ریخته شد. سپس برای تهیه ترکیب آلی بزاق دهان ۲۰۰ میلی‌گرم اوره (Urea) به یک بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری اضافه شده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. در یک بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری دیگر، ۸۹۶ میلی‌گرم پتاسیم کلرید (KCl)، ۸۸۶ میلی‌گرم مونوسدیم فسفات (NaH_2PO_4) و ۲۰۰ میلی‌گرم تیوسیانات پتاسیم (KSCN) و ۵۷۰ میلی‌گرم سدیم فسفات (Na_2SO_4)، ۲۹۸ میلی‌گرم سدیم کلرید (NaCl) اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب غیرآلی بزاق دهان ساخته شود. سپس به طور هم زمان ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد غیر آلی و ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد آلی در بالن ژوژه یک لیتری ریخته شد و محلول حاصل کاملاً تکان داده شد. pH محلول باید در محدوده $6/5 \pm 0/2$ باشد.

جدول ۳-۴- اجزای تشکیل دهنده مایعات شبیه‌سازی شده در روش هضم *in vitro* (Broadway et al., 2010)

مواد شیمیایی	یزاق دهان (m g)	معدده (m g)	اثنی عشر (m g)	صفرا (m g)
<i>Organic/500 mL</i>				
Urea	200	85	100	250
Glucose		650		
Glucuronic acid		20		
Glucosamine hydrochloride		330		
<i>Inorganic/500 mL</i>				
KCl	896	824	564	376
NaH ₂ PO ₄	888	266		
KSCN	200			
Na ₂ SO ₄	570			
NaCl	298	2752	7012	5259
NaOH	1.8 mL*			
NH ₄ Cl		306		
HCl		8.3 mL [†]	0.18 mL [†]	0.18 mL [†]
CaCl ₂		400		
NaHCO ₃			5607	5785
KH ₂ PO ₄			80	
MgCl ₂			50	
<i>Additional/1000 mL</i>				
Amylase	145			
Mucin	50	3000		
Uric acid	15			
Bovine serum albumin		1000	1000	1800
Pepsin		1000		
CaCl ₂			200	222
Pancreatin			3000	
Lipase			500	
Bile				6000

* 1 M [†]11.6 M.

مقادیر pH بررسی شده و در صورت لزوم، با هیدروکلریک اسید غلیظ (HCl) و سدیم هیدروکساید یک مولار (1 M NaOH) تنظیم گردید.

۳-۸-۱-۲- شبیه سازی شیر معده

مایع شبیه سازی شده معده با اضافه کردن ۳۰۰۰ میلی گرم میوسن (Mucin)، ۱۰۰۰ میلی گرم بومین سرم آلبومین (Bovine serum albumin)، ۱۰۰۰ میلی گرم پپسین (pepsin) به یک بالن ژوژه یک لیتری تهیه شد. سپس به یک بالن ژوژه ۵۰۰ میلی لیتری ۸۵ میلی گرم اوره (Urea)، ۶۵۰ میلی گرم گلوکز (Glucose)، ۲۰ میلی گرم گلوکرونیک اسید (Glucuronic acid) و ۳۳۰ میلی گرم گلوکوز آمین هیدروکلراید (Glucosamine hydrochloride) مخلوط و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب آلی شیر معده تهیه شود. در یک بالن

ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری دیگر ۸۲۴ میلی‌گرم پتاسیم کلرید (KCl)، ۲۶۵ میلی‌گرم مونوسدیم فسفات (NaH_2PO_4)، ۲۷۵۲ میلی‌گرم سدیم کلرید (NaCl)، ۳۰۶ میلی‌گرم آمونیم کلراید (NH_4Cl)، ۸/۳ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (HCl)، ۴۰۰ میلی‌گرم کلرید کلسیم (CaCl_2) اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب غیر آلی شیره معده حاصل شود. سپس به طور هم زمان ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد غیر آلی و ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد آلی در بالن ژوژه یک لیتری ریخته شد و کل محتوای بالن کاملاً تکان داده شد. pH محلول باید در محدوده 0.7 ± 1.0 باشد.

۳-۱-۸-۳- شبیه‌سازی شیره اثنی‌عشر

مایع اثنی‌عشر شبیه‌سازی شده با اضافه کردن ۱۰۰۰ میلی‌گرم بومین سرم آلبومین (Bovine serum albumin)، ۲۰۰ میلی‌گرم کلرید کلسیم (CaCl_2)، ۳۰۰۰ میلی‌گرم پانکراتین (Pancreatin)، ۵۰۰ میلی‌گرم لیپاز (Lipase) در یک بالن ژوژه یک لیتری تهیه شد. سپس به یک بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری، ۱۰۰ میلی‌گرم اوره (Urea) اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب آلی اثنی‌عشر به دست آید. به بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری دیگر ۵۶۴ میلی‌گرم پتاسیم کلرید (KCl)، ۷۰۱۲ میلی‌گرم سدیم کلرید (NaCl)، ۰/۱۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (HCl)، ۵۶۰۷ میلی‌گرم بی‌کربنات سدیم (NaHCO_3)، ۸۰ میلی‌گرم مونوپتاسیم فسفات (KH_2PO_4) و ۵۰ میلی‌گرم کلرید منیزیم (MgCl_2) اضافه شد تا ترکیب غیر آلی اثنی‌عشر حاصل شود. سپس به طور هم زمان ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد غیر آلی و ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد آلی در بالن ژوژه یک لیتری ریخته شد و کل محتوای بالن کاملاً تکان داده شد. pH محلول باید در محدوده 0.2 ± 0.7 باشد.

۳-۱-۸-۴- شبیه‌سازی صفرا

مایع شبیه‌سازی صفرا با اضافه کردن ۱۸۰۰ میلی‌گرم بومین سرم آلبومین (Bovine serum albumin)، ۲۲۲ میلی‌گرم کلرید کلسیم (CaCl_2)، ۶۰۰۰ میلی‌گرم بایل (Bile) درون یک بالن ژوژه یک لیتری تهیه شد. سپس

به یک بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری ۲۵۰ میلی‌گرم اوره (Urea) اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب آلی صفرا تهیه شود. در بالن ژوژه ۵۰۰ میلی‌لیتری دیگر ۳۷۶ میلی‌گرم پتاسیم کلرید (KCl)، ۵۲۵۹ میلی‌گرم سدیم کلرید (NaCl)، ۰/۱۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید (HCl) و ۵۷۸۵ میلی‌گرم کلرید کلسیم (CaCl₂) اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا ترکیب غیر آلی صفرا به دست آید. سپس به طور هم زمان ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد غیر آلی و ۵۰۰ میلی‌لیتر از مواد آلی در بالن ژوژه یک لیتری ریخته شد و کل محتوای بالن کاملاً تکان داده شد. pH محلول باید در محدوده ۸/۲±۰/۲ باشد.

۳-۹- محاسبه زیست‌دسترسی پذیری

درصد زیست‌دسترسی‌پذیری از طریق زیر محاسبه شد:

$$\text{Bioaccessibility (\%)} : \frac{\text{contaminant determined in chyme, i.e., mobilized from soil (mg/kg)}}{\text{contaminant present in soil before digestion (mg/kg)}} \times 100 \quad \text{فرمول (۳-۱۰)}$$

۳-۱۰- ارزیابی ریسک سلامتی

با توجه به شهرنشینی مداوم و صنعتی شدن در بسیاری از کشورهای جهان، فلزات سنگین به طور مداوم وارد محیط زیست می‌شوند و تهدید بزرگی برای سلامتی انسان محسوب می‌شوند (Du et al., 2013). با استفاده از مدل ارزیابی ریسک سلامت انسان ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1989) می‌توان میزان دریافت روزانه (ADD) فلزات از خاک و گرد و غبار آلوده، از مسیرهای مختلف هضم، استنشاق و تماس پوستی، ریسک سرطان‌زایی (CR) و ریسک غیر سرطان‌زایی (NCR) را برای کودکان و بزرگسالان تعیین کرد. ریسک سرطان‌زایی (CR) و ضریب خطر (HQ) به ترتیب با استفاده از مقدار فاکتور شیب سرطان (SF) و دوز مرجع (RfD) از EPA ایالات متحده تعیین می‌شوند (Han et al., 2020). در مدل ارزیابی ریسک سلامتی در معرض قرارگیری، می‌تواند از طریق سه مسیر اصلی رخ دهد: (الف) هضم دهانی مستقیم

ذرات از طریق بلع، (ب) استنشاق ذرات معلق و (ج) جذب پوستی عناصر جزئی موجود در ذرات چسبیده به پوست در معرض مواجهه (Han et al., 2020).

۳-۱۰-۱- ارزیابی خطر سلامتی غیرسرطانی

یکی از روش‌های ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمی، استفاده از راهکار ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1989) است. در این روش، ابتدا مقدار متوسط دوز روزانه (ADD) (mg.kg-1.day-1) از طریق مسیرهای هضم (ADD_{ing})، تنفس (ADD_{inh}) و تماس پوستی (ADD_{dermal})، از طریق روابط زیر محاسبه می‌شود (Sawut et al, 2018; Han et al., 2020).

$$ADD_{ing} = \frac{C \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{فرمول (۱۱-۳)}$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad \text{فرمول (۱۲-۳)}$$

$$ADD_{derm} = \frac{C \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{فرمول (۱۳-۳)}$$

در این فرمول ADD_{ing} میزان مواجهه روزانه فلزات از طریق هضم (mg/kg/day)، ADD_{inh} میزان مواجهه روزانه فلزات از طریق استنشاق (mg/kg/day) و ADD_{derm} میزان مواجهه روزانه فلزات از طریق تماس پوستی (mg/kg/day) است. C غلظت آلاینده در نمونه خاک (mg/kg)، R_{ing} میزان هضم خاک (mg/kg) (برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰۰)، CF ضریب تبدیل (mg/kg) (برای کودکان و بزرگسالان هر دو 10^{-6})، EF فرکانس مواجهه (days/year) (برای کودکان و بزرگسال هر دو ۳۵۰)، ED مدت زمان مواجهه (years) برای کودکان و بزرگسالان (به ترتیب ۶ و ۲۴)، BW متوسط وزن بدن (Kg) (برای کودکان ۱۵ و برای بزرگسالان ۵۵/۹)، AT میانگین زمان (days) (برای کودکان و بزرگسالان هر دو $ED \times ۳۶۵$)، R_{inh} میزان استنشاق (m^3 / day) (برای کودکان ۵ و برای بزرگسالان ۲۰)، PEF ضریب انتشار ذرات (m^3 / kg) (برای کودکان و بزرگسالان

هر دو $10^9 \times 1/32$ ، SA سطحی از پوست که با گرد و غبار در تماس است (cm^2) (برای کودکان ۱۸۰۰، و برای بزرگسالان ۵۰۰۰)، SL ضریب چسبندگی پوست برای گرد و غبار (mg / cm^2) (برای کودکان و بزرگسالان هر دو یک) و ABS ضریب جذب پوست (مخصوص مواد شیمیایی) (برای کودکان و بزرگسال هر دو ۰/۰۰۱) می‌باشد (Parveen et al., 2018).

پس از محاسبه ADD برای سه مسیر مواجهه، می‌توان با تقسیم دوز روزانه به یک دوز مرجع خاص (RfD)، ضریب خطر (HQ) را بر اساس ریسک سمی غیر سرطان‌زا محاسبه کرد (Parveen et al., 2018). ضریب خطر (HQ) از تقسیم دوز دریافتی روزانه (ADD) بر RfD به دست می‌آید. اگر مقدار دوز متوسط روزانه (ADD) کم‌تر از RfD باشد، بیانگر آن است که هیچ گونه عارضه جانبی سلامتی برای عنصر خاص از مسیر مشخص وجود نخواهد داشت. اگر مقدار ADD از RfD بیش‌تر باشد، احتمالاً مسیر مواجهه خاص یک عنصر باعث اثرات منفی بر سلامت انسان خواهد شد (Du et al., 2013). ریسک غیر سرطان‌زایی عناصر از طریق رابطه زیر محاسبه می‌گردد (Sawut et al., 2018):

$$HQ = \frac{ADD}{RFD} \quad \text{فرمول (۳-۱۴)}$$

که در آن، RfD حداکثر دوز قابل قبول در معرض قرارگیری روزانه است. مقادیر این پارامتر برای عنصر سرب و مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری، در جدول ۳-۵ ارائه شده است. $HQ \leq 1$ نشانگر عدم بروز اثرات سلامتی غیرسرطانی و $HQ > 1$ نشانگر بروز اثرات غیرسرطانی است (Saritha, 2011). مجموع مقادیر HQ نیز شاخص مناسبی برای ارزیابی ریسک سلامتی است:

$$HI = \sum_{i=1}^4 HQ_i \quad \text{فرمول (۳-۱۵)}$$

مقدار $HI \leq 1$ نشانگر عدم اثر منفی بر سلامتی افراد و $HI > 1$ نشانگر اثرات نامطلوب سلامتی است (Du et al., 2013).

جدول ۳-۵- مقادیر RfD عنصر سرب برای مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری (Sawut et al., 2018)

مسیر	RfD
هضم	3.50×10^{-3}
تماس پوستی	5.25×10^{-4}
استنشاق	3.52×10^{-3}

در این مطالعه، متوسط دوز دریافتی روزانه برای مسیر هضم، با استفاده از داده‌های غلظت کل و غلظت زیست‌دسترس‌پذیر محاسبه گردید.

۳-۱۰-۲- ارزیابی خطر سلامتی سرطان‌زایی

ریسک بروز سرطان برای هر فرد را می‌توان با معادله خطی زیر ارزیابی نمود (Fakhri et al., 2018).

$$CR_i = \sum_{j=1}^3 ADD_{ij} \times SF_{ij} \quad \text{فرمول (۳-۱۶)}$$

که در آن CR ریسک سرطان‌زایی و SF فاکتور شیب سرطان‌زایی ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$) است. فاکتور شیب با مصرف روزانه آلاینده فلزی در ارتباط است و بنابراین، با احتمال بروز سرطان در هر فرد، رابطه مستقیم دارد (Park, 2018). مقادیر SF مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری برای عنصر سرب 0.0085 می‌باشد (Fakhri et al., 2018). مقادیر CR بین 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} نشانگر احتمال بروز سرطان است (Young et al., 2014). مقادیر $CR < 10^{-6}$ نشان دهنده عدم وجود خطر سرطان‌زایی و $CR > 10^{-4}$ نشان دهنده خطر بالا می‌باشد (Han et al., 2020).

فصل ۴

نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

هدف از این مطالعه بررسی زیست‌دسترس‌پذیری عنصر بالقوه سمّی سرب در خاک‌های آلوده اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه با استفاده از روش‌های *in vitro* می‌باشد. بدین منظور ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی (شامل pH، ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی) اندازه‌گیری شد. غلظت کل عنصر سرب و تحرک آن به ترتیب با استفاده از روش هضم کل و روش استخراج ترتیبی تعیین شد. زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب با استفاده از روش *in vitro* اندازه‌گیری شد و نتایج حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این فصل نتایج حاصل ارائه شده است.

۴-۲- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک

۴-۲-۱- pH

در جدول ۴-۱ مقادیر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی اندازه‌گیری شده ارائه شده است. pH بر تحرک، گونه‌سازی و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر در خاک، موثر است. تحرک فلزات سنگین با کاهش pH خاک افزایش و با افزایش pH، کاهش می‌یابد (Zeng et al., 2011). رفتار عناصر موجود در خاک و زیست‌فراهمی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Liang et al., 2017). به طور کلی، زیست‌فراهمی آلاینده‌های فلزی برای گیاهان، با افزایش pH به طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد (Teng et al., 2015; Bravo et al., 2017). با توجه به جدول ۴-۱ pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۶/۷ تا ۸/۲ (متوسط ۷/۵) متغیر است که با توجه به زمین‌شناسی منطقه، اقلیم خشک و اصلاح خاک‌های کشاورزی با آهک، pH قلیایی قابل انتظار است.

در نمونه‌های مورد مطالعه بیش‌ترین و کم‌ترین pH به ترتیب مربوط به نمونه ۱۴ در نزدیکی روستای افجد و نمونه ۲۰ در مجاورت سدهای باطله فراوری می‌باشد. همچنین درصد کربنات در نمونه ۲۰ کم و در نمونه ۱۴

بیشترین مقدار است، که این مشاهده نیز می‌تواند تغییرات pH را توجیه نماید. این مقدار در مقایسه با مقادیر مشاهده شده در خاک‌های کشاورزی و معدنی در مناطق دیگر همچون مطالعه آنجو و بانرجی (Anju & Banerjee, 2010) (با میانگین ۸ و گستره ۷/۷ تا ۸/۳) و مطالعه استفانویچ و همکاران (Stefanowicz et al., 2020) (با میانگین ۸/۱ گستره ۷/۱ تا ۸/۷) همخوانی دارد.

جدول ۴-۱- مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک معدن سرب و روی ایرانکوه

شماره نمونه	pH	ماده آلی (%)	کربنات (%)	کاتیونی (meq/100g)	ظرفیت تبادل
۱	۷/۷	۲/۴	۱۵/۵	۱۵/۳	
۲	۷/۴	۳/۹	۲۷/۵	۱۵/۸	
۳	۷/۳	۲/۸	۳۴/۵	۱۳/۵	
۴	۷/۷	۱/۷	۲۳/۵	۱۳/۸	
۵	۷/۶	۳/۷	۳۰/۰	۱۸/۰	
۶	۷/۷	۱/۲	۱۲/۰	۱۴/۲	
۷	۷/۷	۱/۷	۱۰/۰	۱۷/۷	
۸	۷/۶	۲/۴	۱۹/۵	۱۵/۷	
۹	۷/۹	۱/۳	۲۵/۵	۱۶/۵	
۱۰	۸/۰	۱/۰	۳۴/۵	۱۲/۵	
۱۱	۷/۸	۱/۱	۳۷/۰	۱۳/۵	
۱۲	۷/۳	۱/۹	۴۶/۰	۱۳/۴	
۱۳	۷/۹	۲/۱	۳۸/۰	۱۴/۶	
۱۴	۸/۲	۰/۳	۴۸/۵	۱۳/۴	
۱۵	۷/۳	۳/۷	۱۸/۰	۱۶/۰	

ادامه جدول ۱-۴

۱۶	۷/۵	۰/۲	۶/۰	۱۱/۲
۱۷	۷/۲	۳/۶	۳۱/۰	۱۷/۴
۱۸	۷/۲	۴/۸	۲۲/۵	۱۷/۷
۱۹	۷/۸	۰/۶	۱۹/۵	۱۵/۶
۲۰	۶/۷	۰/۴	۹/۵	۱۷/۲
حداقل	۶/۷	۰/۲	۶	۱۱/۲
حداکثر	۸/۲	۴/۸	۴۸/۵	۱۸
میانگین	۷/۵	۲	۲۴/۴	۱۵/۱

۴-۲-۲- مقدار ماده آلی

مقدار ماده آلی خاک نیز یکی از مهم‌ترین خصوصیات خاک است که بر تحرک و گونه‌سازی فلزات سنگین تأثیر می‌گذارد (Zeng et al., 2011). ماده آلی خاک در نگه‌داشت قوی برخی عناصر مانند سرب، کادمیم و مس اهمیت زیادی دارد (Stefanowicz et al., 2020; Zhou et al., 2020). با توجه به جدول ۱-۴ مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۰/۲ تا ۴/۸ درصد (میانگین ۲ درصد) متغیر می‌باشد. این مقدار در مقایسه با مقادیر مشاهده شده در خاک‌های کشاورزی و معدنی در مناطق دیگر همچون مطالعه دودکا و همکاران (Dudka et al., 1995) (با میانگین ۲/۳ درصد و گستره ۰/۵۹ تا ۹/۷۳ درصد) و مطالعه یونگ و تورنتون (Jung & Thornton, 1996) (با گستره ۱ تا ۵ درصد) و همچنین مطالعه سونگور و همکاران (Sungur et al., 2015) (با مقدار ۱/۲۴ تا ۴/۱۲ درصد) همخوانی دارد. کم‌ترین مقدار ماده آلی مربوط به نمونه ۱۶ می‌باشد، این نمونه در منطقه معدنی

واقع شده است و بیشترین مقدار ماده آلی نیز مربوط به نمونه ۱۸ می‌باشد که این نمونه از زمین‌های کشاورزی برداشت شده است.

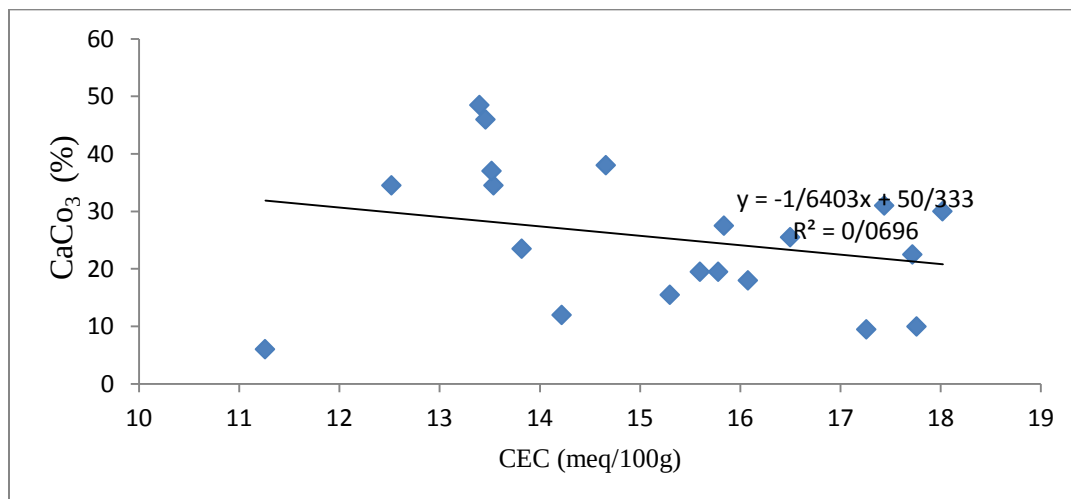
۴-۲-۳- درصد کربنات کلسیم نمونه‌های خاک

کربنات معدنی، به شکل کلسیت، دولومیت یا مخلوطی از هر دو در خاک وجود دارد. مقدار کربنات خاک با pH همبستگی مثبت دارد. با افزایش میزان کربنات کلسیم، ظرفیت خاک برای نگه‌داشت فلزات سمی از طریق جذب سطحی یا ته‌نشست افزایش می‌یابد (Forghani et al., 2015). بالا بودن میزان کربنات کلسیم در نمونه خاک می‌تواند باعث جذب فلزات و کاهش زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی شود (Sungur et al., 2015). با توجه به جدول ۴-۱ مقدار کربنات نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۶ تا ۴۸/۵ درصد (میانگین ۲۴/۴ درصد) متغیر است که با زمین‌شناسی منطقه و کاربری کشاورزی خاک‌های مورد مطالعه مطابقت دارد. بیشترین میزان درصد کربنات مربوط به نمونه ۱۴ می‌باشد که این نمونه دارای بیشترین مقدار pH نیز می‌باشد و همچنین کمترین میزان درصد کربنات مربوط به نمونه ۱۶ می‌باشد.

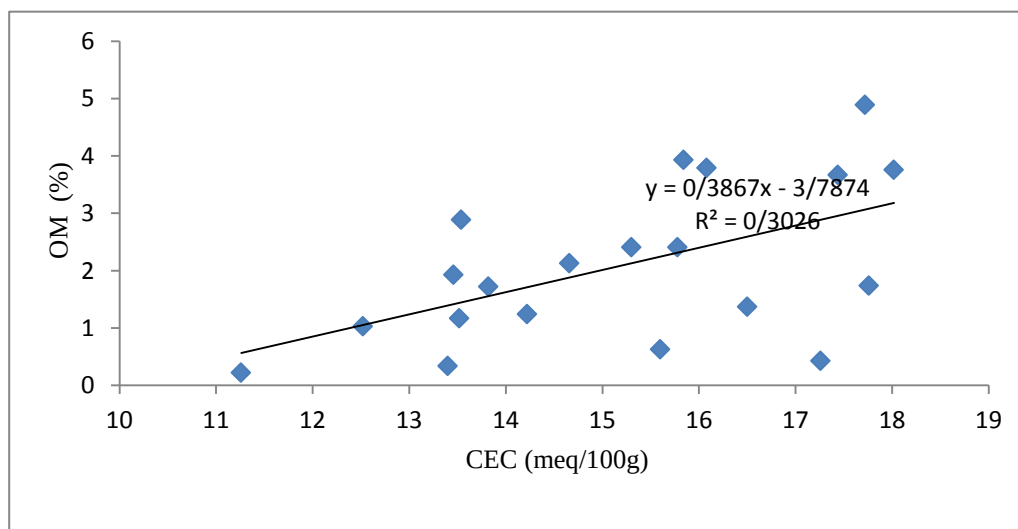
۴-۲-۴- ظرفیت تبادل کاتیونی

ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC) معیاری از مقدار کل کاتیون‌ها مانند کلسیم، منیزیم، پتاسیم و سدیم است که می‌تواند توسط کلونیدهای خاک جذب شود. به طور کلی، CEC برای کانی‌های رسی خاک با نسبت بالای $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ بالاتر است و در یک محیط اسیدی نسبت به یک محیط قلیایی مقدارش کمتر است (Wan et al., 2020). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به عنوان تابعی از pH، ماده آلی، اندازه ذرات و سایر یون‌های در حال تبادل (سدیم و پتاسیم)، نوع رس و میزان رس تغییر می‌کند (Meimaroglou & Mouzakis, 2019). CEC نمونه‌های خاک با میزان ماده آلی و درصد جز رس افزایش می‌یابد (Forghani et al., 2015). با

توجه به جدول ۴-۱ در نمونه‌های خاک مورد مطالعه مقدار CEC بین ۱۸ meq/100g تا ۱۱/۲ (با میانگین ۱۵/۱ meq/100g) متغیر است. بر اساس رده‌بندی CEC (Metson, 1957) خاک‌های مورد مطالعه در رده ظرفیت تبادل کاتیونی پایین تا متوسط قرار دارند. کم‌ترین میزان CEC مربوط به نمونه ۱۶ می‌باشد این نمونه دارای کم‌ترین مقدار ماده آلی نیز می‌باشد و بیش‌ترین میزان CEC مربوط به نمونه ۵ است، این نمونه دارای ماده آلی بالایی می‌باشد. بر اساس شکل ۴-۱، افزایش درصد کربنات کلسیم تا حدی باعث کاهش CEC نمونه‌های مورد مطالعه ($r^2 = 0/06$) می‌گردد و همچنین مطابق نمودار پراکندگی ۴-۲، CEC نمونه‌های خاک با افزایش ماده آلی ($r^2 = 0/3$) افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱- ارتباط بین ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربنات



شکل ۴-۲- ارتباط بین ظرفیت تبادل کاتیونی و ماده آلی

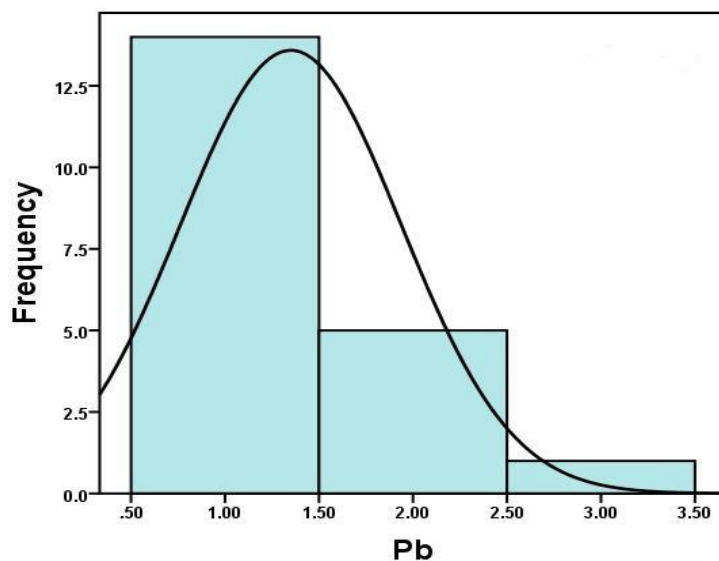
جدول ۴-۲- رده‌بندی کیفی CEC خاک (Metson, 1957)

رده CEC	CEC (meq/100g)
بسیار پایین	$6 >$
پایین	۶-۱۲
متوسط	۱۲-۲۵
بالا	۲۵-۴۰
بسیار بالا	۴۰

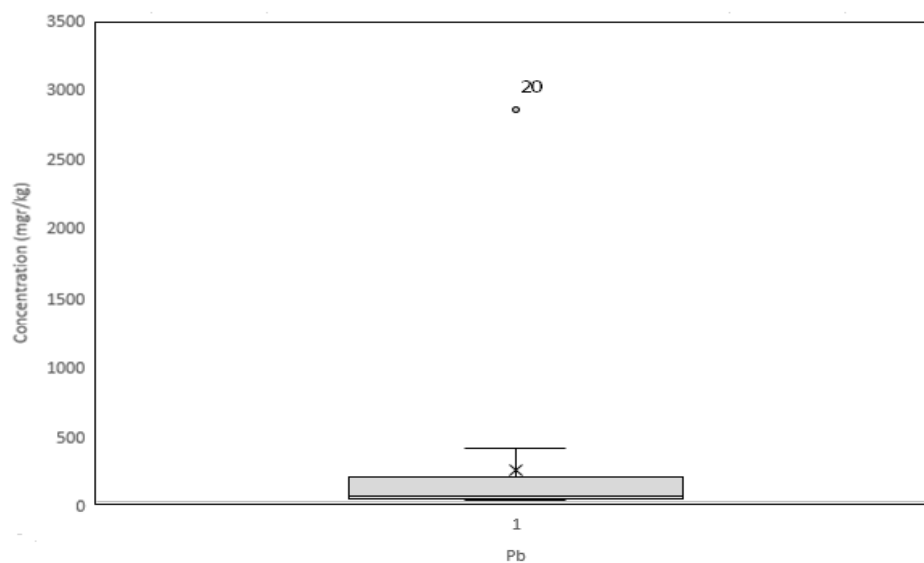
۴-۳- غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک

در جدول ۴-۳، آمار توصیفی غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک ارائه شده است. با توجه به مقادیر تیزشدگی (Kurtosis) و چولگی (Skewness) و همچنین ضریب تغییرات (که عبارتست از نسبت انحراف معیار به میانگین مقادیر)، توزیع عنصر سرب غیرنرمال بوده و بنابراین منابع انسان‌زاد (معدنکاری، فرآوری و ذوب ماده معدنی) در ورود این عنصر به خاک نقش داشته‌اند. ترسیم منحنی توزیع فراوانی عنصر سرب (شکل ۴-۳) در خاک‌های مورد مطالعه نیز مؤید توزیع غیرنرمال عنصر سرب در خاک منطقه است (لازم به ذکر است که به دلیل توزیع به شدت غیرنرمال داده‌های غلظت سرب، پیش از رسم منحنی توزیع فراوانی، داده‌ها به شکل لگاریتمی درآمدند و با توجه به شکل ۴-۳، حتی پس از لگاریتم گرفتن از داده‌ها، توزیع غیرنرمال است). شکل ۴-۴ نمودار جعبه‌ای غلظت سرب در خاک‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. به طور کلی، نزدیک بودن مقادیر میانگین و میانه در نمودار جعبه‌ای، و همچنین واقع شدن خط میانه در وسط، نشانگر توزیع نرمال داده‌ها است (McQueen, 2006; Chiprés et al., 2009). براساس شکل ۴-۴ بین میانه و میانگین نمونه‌ها، تفاوت وجود دارد و خط میانه نیز در وسط واقع نشده است که می‌تواند نشانگر توزیع غیر نرمال عنصر سرب باشد. البته باید توجه

نمود که بخش قابل توجهی از سرب نیز می‌تواند از منبع طبیعی (کانه‌زایی در منطقه) حاصل شده باشد. به طور کلی در مناطق معدنی، به دلیل بالا بودن زمینه ژئوشیمیایی، توزیع عناصر مرتبط با کانه‌زایی، غیرنرمال می‌باشد. در بخش ۴-۱-۱ به تعیین سهم منابع انسان‌زاد و طبیعی عنصر سرب پرداخته خواهد شد.



شکل ۳-۴- منحنی توزیع فراوانی عنصر سرب



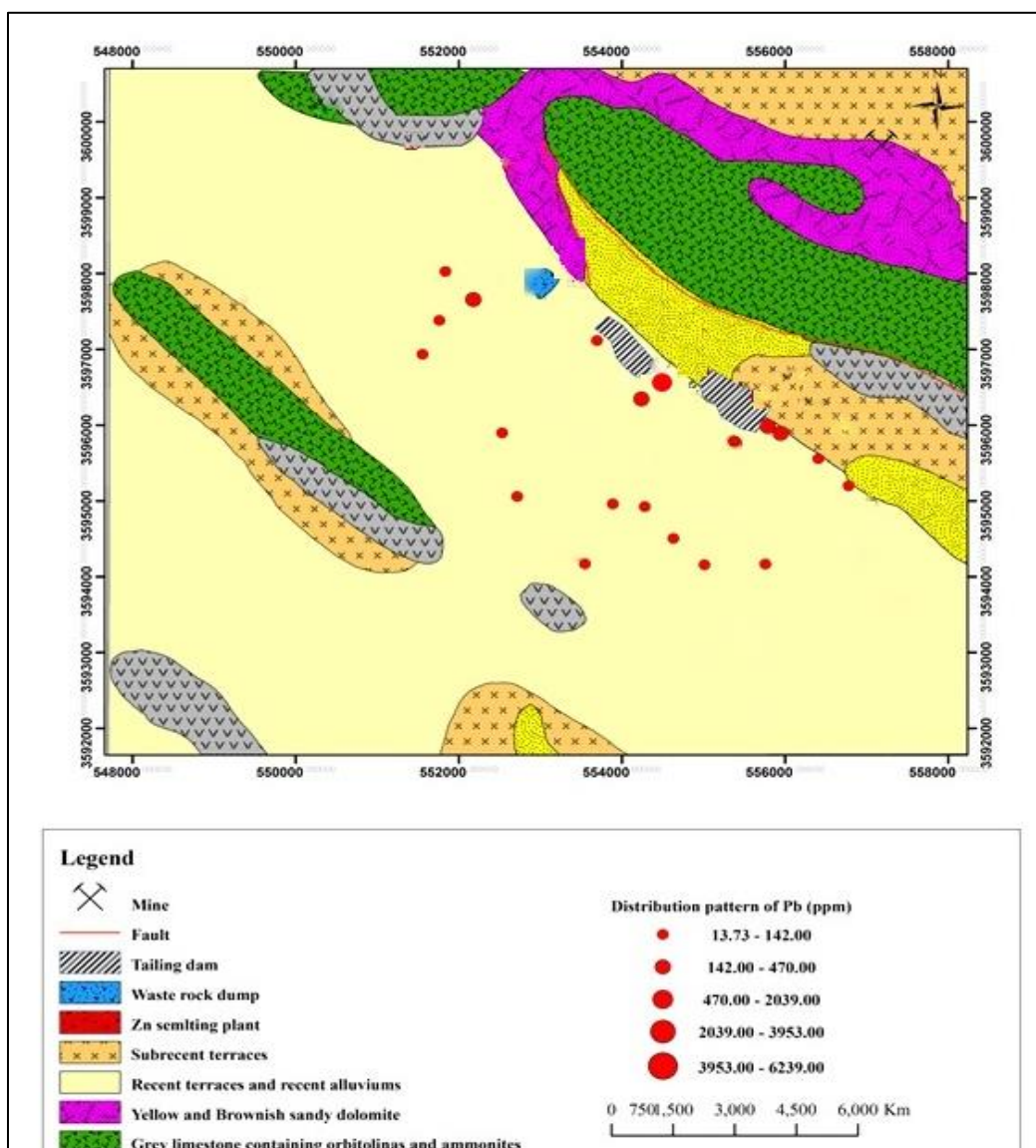
شکل ۴-۴- نمودار جعبه‌ای غلظت سرب در خاک‌های مورد مطالعه

جدول ۳-۴- آمار توصیفی غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک

پارامتر آماری	مقدار
حداقل (mg/kg)	۱۸/۴
حداکثر (mg/kg)	۲۸۶۹
میانگین	۲۳۷/۴
میانه	۴۱/۱
انحراف معیار	۶۳۰/۳
ضریب تغییرات	۲/۶
چولگی	۴/۲
تیزشدگی	۱۸/۴

با توجه به جدول ۳-۴، غلظت عنصر سرب در خاک‌های مورد مطالعه بین ۱۸/۴ و ۲۸۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم (با میانگین ۲۷۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) متغیر است.

با توجه به شکل ۴-۵، بیش‌ترین غلظت سرب در نمونه شماره ۲۰ (واقع در مجاورت سد باطله غیرفعال) و کم‌ترین غلظت این عنصر در نمونه شماره ۱۳ (این نمونه فاصله بیش‌تری با سد باطله و کارخانه ذوب و فرآوری دارد) مشاهده می‌شود. بر این اساس نمونه‌های نزدیک سد باطله‌های حاصل از فرآوری و کارخانه‌های ذوب و فرآوری حاوی غلظت بالاتری از سرب می‌باشند. بنابراین فعالیت معدنکاری تأثیر قابل توجهی بر غنی‌شدگی عنصر بالقوه سمی سرب در نمونه‌های خاک منطقه داشته است.

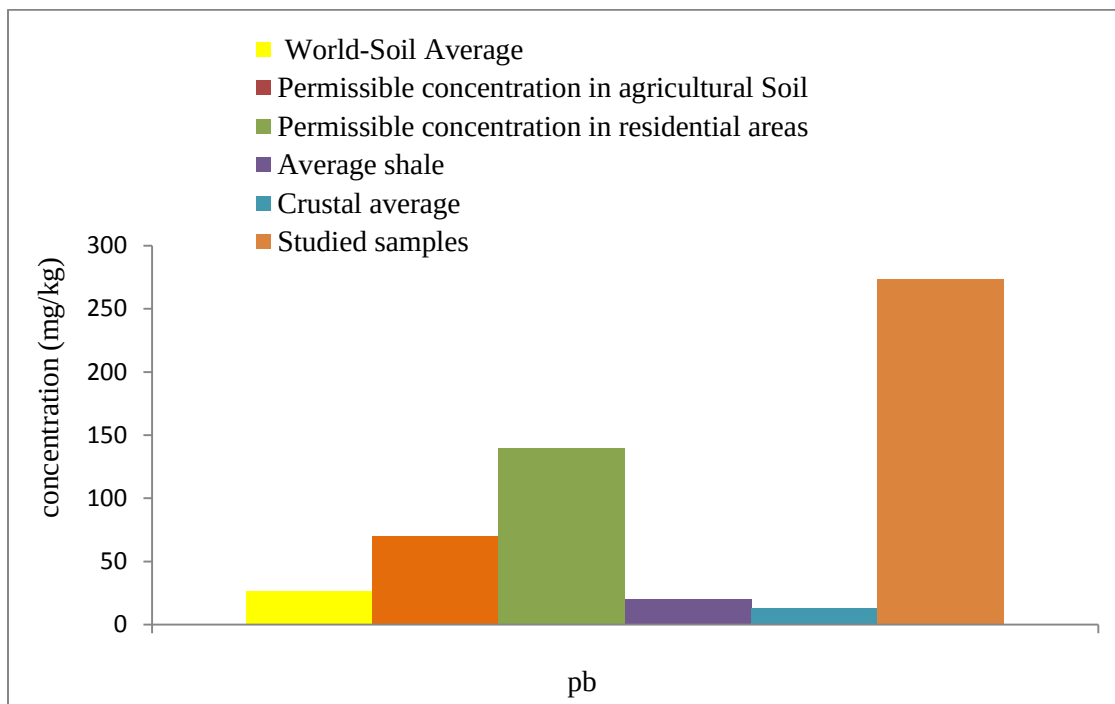


شکل ۴-۵- نقشه پراکندگی غلظت سرب در منطقه مورد مطالعه

برای ارزیابی خاک منطقه مورد مطالعه از نظر غلظت سرب، نتایج به دست آمده با میانگین خاک‌های جهانی، ترکیب شیل میانگین، پوسته میانگین و حداکثر غلظت مجاز خاک‌های کشاورزی و مسکونی مقایسه شده است. اولین قدم مهم در ارزیابی تأثیر آلودگی خاک و میزان آلودگی موثر بر یک منطقه مشخص، استفاده از مقادیر پوسته میانگین به عنوان غلظت مرجع می‌باشد. در مطالعات زیست‌محیطی یک روش رایج برای مقایسه غلظت

فلزات در خاک با زمینه، مقایسه غلظت فلزات موجود در خاک با غلظت آن‌ها در استانداردهای خاک مانند شیل میانگین یا مقادیر پوسته میانگین می‌باشد (Abraham & Parker, 2008).

میانگین غلظت عنصر سرب در خاک‌های مورد مطالعه (۲۷۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم)، ده برابر میانگین خاک‌های جهانی (۲۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Kabata-Pendias & Szteke, 2015) می‌باشد. در شکل ۴-۶ میانگین غلظت عنصر سرب با میانگین خاک جهانی، حداکثر غلظت مجاز این عنصر برای خاک‌های کشاورزی و مسکونی (CCME, 2007)، ترکیب شیل میانگین (Turekian & Wedepohl, 1961) و پوسته میانگین (Kabata-Pendias, 2000) مقایسه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که میانگین غلظت عنصر سرب در نمونه‌های برداشت شده، به ترتیب سه و دو برابر حداکثر غلظت مجاز این عنصر برای خاک‌های کشاورزی و مسکونی (به ترتیب ۷۰ و ۱۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و همچنین ۲۱ و ۱۳ برابر ترکیب پوسته میانگین و شیل میانگین (به ترتیب ۱۳ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. نتایج نشان دهنده غلظت بالای سرب در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه می‌باشد. با توجه به غلظت بالای سرب در خاک‌های متأثر از فعالیت معدنکاری در منطقه ایرانکوه، و نزدیکی مراکز مسکونی به منطقه معدنکاری، انجام اقداماتی در جهت پاکسازی خاک‌های منطقه (از طریق روش‌های مختلف شیمیایی، فیزیکی و یا بیولوژیکی) و یا کنترل ورود عناصر آلاینده از منابع آلودگی (توده‌های باطله فرآوری و سنگ‌های باطله، و همچنین باطله‌های حاصل از ذوب کانسنگ)، ضروری می‌باشد. مقدار غلظت کل عنصر در مقایسه با مقادیر مشاهده شده در خاک‌های کشاورزی و معدنی در مناطق دیگر همچون مطالعه فارمر و همکاران (Farmer et al., 2011) (با میانگین ۵۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و گستره ۱۲۶ تا ۲۱۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و مطالعه آرگیراکی (Argyaki, 2014) (با حداکثر مقدار ۲۰۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) همخوانی دارد.



شکل ۴-۶- مقایسه میانگین غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت سرب در خاک جهانی میانگین، شیل میانگین، پوسته میانگین، حداکثر غلظت مجاز سرب در خاک‌های کشاورزی و مسکونی

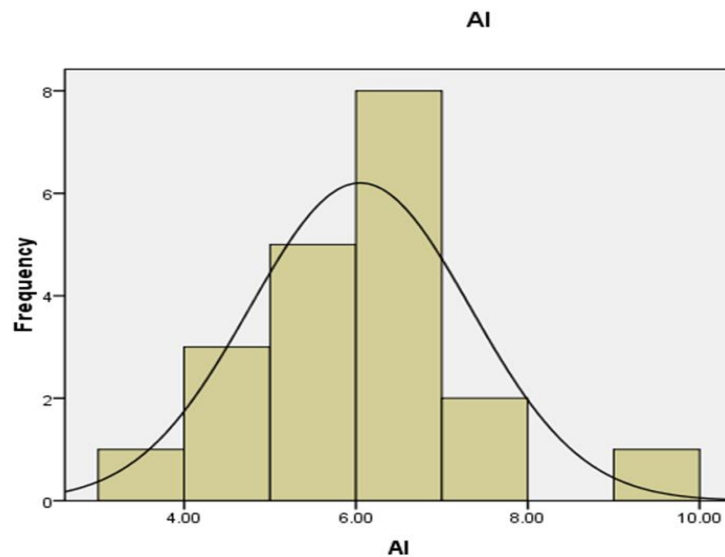
۴-۴- ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک به فلز سرب بر اساس داده‌های غلظت کل

در این بخش با توجه به برخی شاخص‌های ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب زمین‌انباشت و شاخص تک عاملی) آلودگی عنصر سرب در نمونه خاک‌های مورد مطالعه، بررسی می‌شود.

۴-۴-۱- ضریب غنی‌شدگی

ضریب غنی‌شدگی (EF) یک روش موثر برای ارزیابی شدت آلودگی خاک و تعیین سهم نسبی منابع طبیعی و انسان‌زاد از یکدیگر است (Gu et al., 2012). به طور کلی، در صورتی که ضریب غنی‌شدگی یک عنصر از ۲ کم‌تر باشد، نمونه نسبت به آن عنصر فاقد آلودگی است، در حالی که بالاتر بودن ضریب غنی‌شدگی از ۲ نشانگر آلودگی نمونه به عنصر (از منابع طبیعی یا انسان‌زاد) است (Gu et al., 2012).

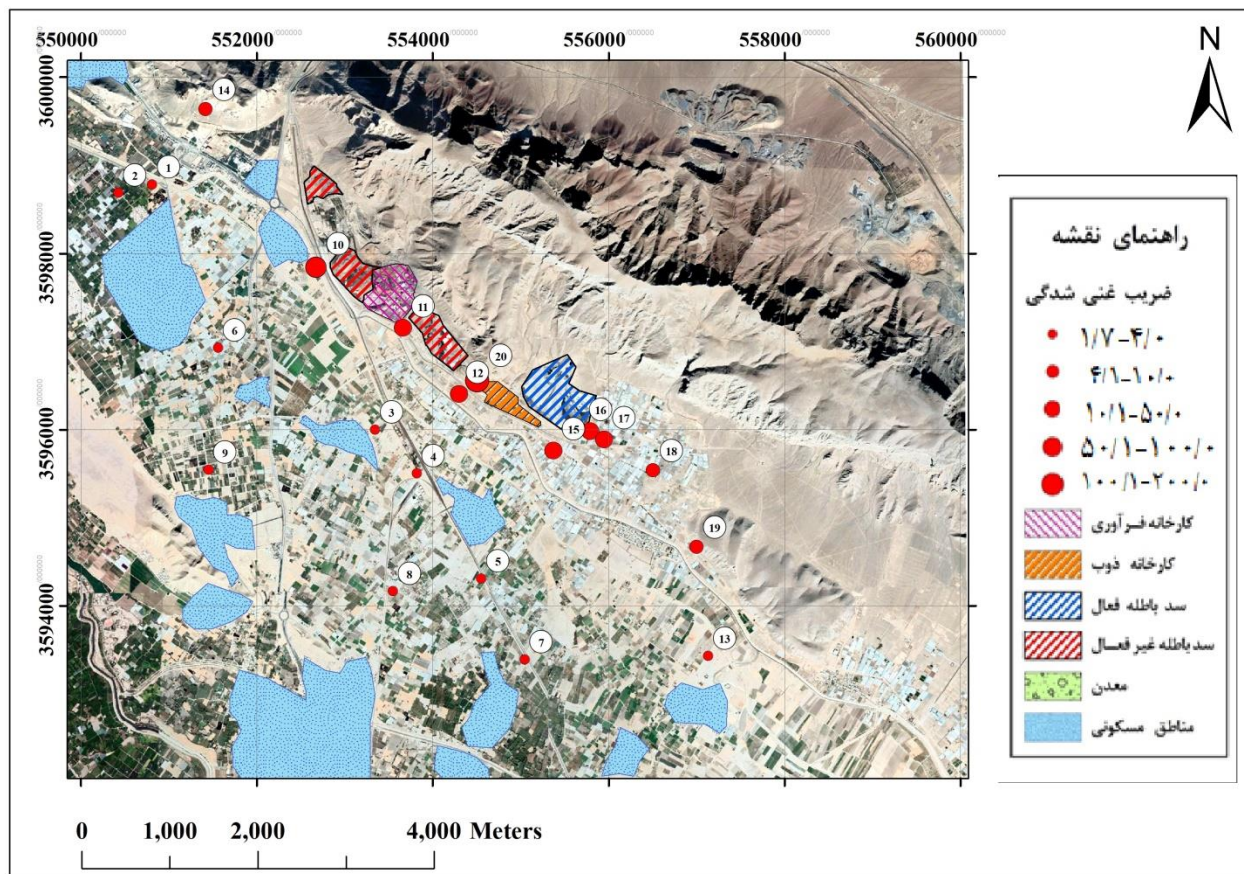
با توجه به مقادیر تیزشدگی و چولگی آلومینیم و همچنین شکل ۴-۷، توزیع این عنصر نرمال است، و بنابراین در این مطالعه به عنوان عنصر بهنجار کننده ژئوشیمیایی^{۱۰} در نظر گرفته شد.



شکل ۴-۷- منحنی توزیع فراوانی عنصر آلومینیم

حداکثر مقدار ضریب غنی‌شدگی ۱۷۹/۹ و حداقل آن ۱/۷ است. گستردگی وسیع داده‌های ضریب غنی‌شدگی، نشانگر وجود منبعی انسان‌زاد برای عنصر سرب در منطقه مورد مطالعه است. بر اساس رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000)، ضریب غنی‌شدگی به پنج رده ($EF < 2$, $2 < EF < 5$, $5 < EF < 20$, $20 < EF < 40$, $EF > 40$) تقسیم شده است. بر اساس رده‌بندی ساترلند و مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی، در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، عنصر سرب در رده غنی‌شدگی، اندک تا بی‌نهایت بالا قرار می‌گیرد. در شکل ۴-۸ توزیع ضریب غنی‌شدگی عنصر سرب در خاک‌های منطقه، نسبت به میانگین ترکیب پوسته (Taylor & McLennan, 1995) نشان داده شده است.

¹⁰ geochemical normalizer



شکل ۴-۸- نقشه پراکندگی ضریب غنی‌شدگی سرب در منطقه مورد مطالعه

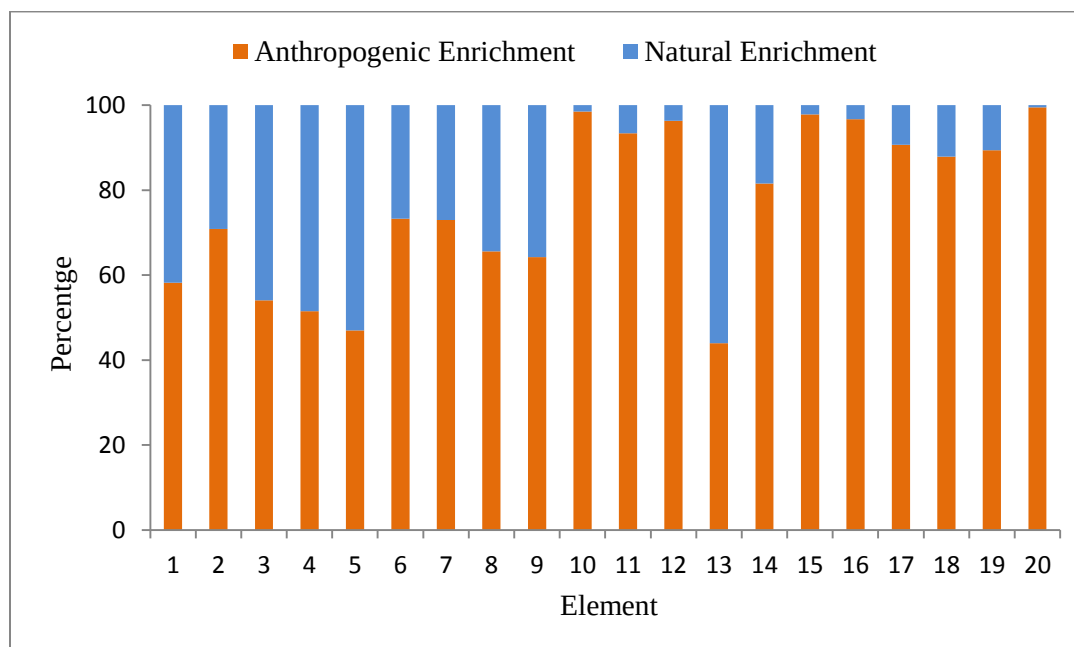
بر اساس شکل ۴-۸ افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه فرآوری سبب کاهش ضریب غنی‌شدگی عنصر سرب در نمونه‌های مورد مطالعه می‌شود و نمونه‌های نزدیک سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری ضریب غنی‌شدگی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند که این امر نشان دهنده تأثیر فعالیت‌های انسانی بر آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد.

۴-۱-۱-۴- تعیین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد

برای برآورد درصد ورودی‌های انسان‌زاد عنصر، از رابطه زیر استفاده می‌شود (Eby, 2016):

$$\% \text{ Anthro} = \frac{\{([M]_{\text{total}}) - ([Al]_{\text{sample}}) \left(\frac{[M]}{[Al]} \right)_{\text{Reference}} \}}{[M]_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{فرمول (۱-۴)}$$

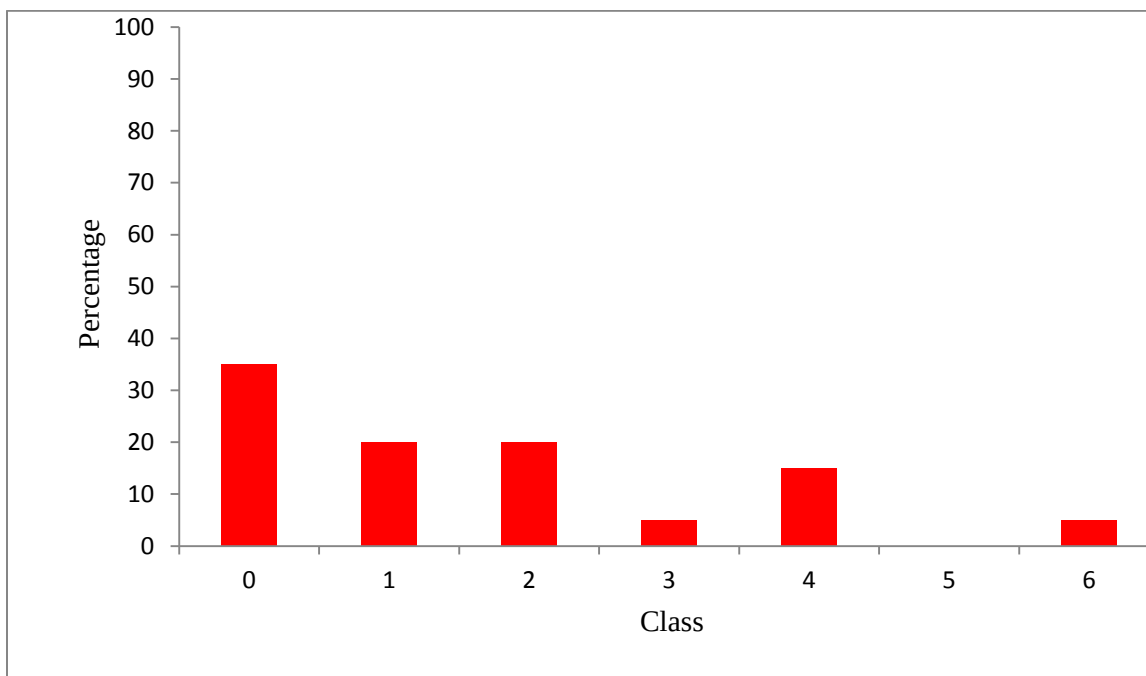
در این رابطه $[M]_{\text{total}}$ و $[M]_{\text{Reference}}$ به ترتیب غلظت کل (برحسب mg/kg) عنصر مورد نظر در نمونه خاک و ماده مرجع (پوسته زمین)، $[Al]_{\text{Sample}}$ و $[Al]_{\text{Reference}}$ نیز غلظت عنصر آلومینیم در خاک و ماده مرجع می‌باشد. درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد برای عنصر سرب بین ۴۳/۹ (در نمونه شماره ۱۳) و ۹۹/۴ (در نمونه شماره ۲۰) درصد متغیر می‌باشد (شکل ۹-۴). کم‌تر بودن درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد در ایستگاه‌های ۳، ۴، ۵ و ۱۳ نشان دهنده تأثیر بسزای زمینه محلی (غنی‌شدگی طبیعی) در غنی‌شدگی این عناصر می‌باشد، در حالی‌که درصد بالای غنی‌شدگی انسان‌زاد در ایستگاه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹ و ۲۰ نشانگر نقش فعالیت معدنکاری در ورود عناصر به خاک منطقه است. البته باید به نقش عامل کانه‌زایی در افزایش درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد در منطقه نیز توجه نمود.



شکل ۹-۴- نمودار میانگین درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد و سنگ‌زاد عنصر سرب در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی

۴-۴-۲- ضریب زمین انباشت

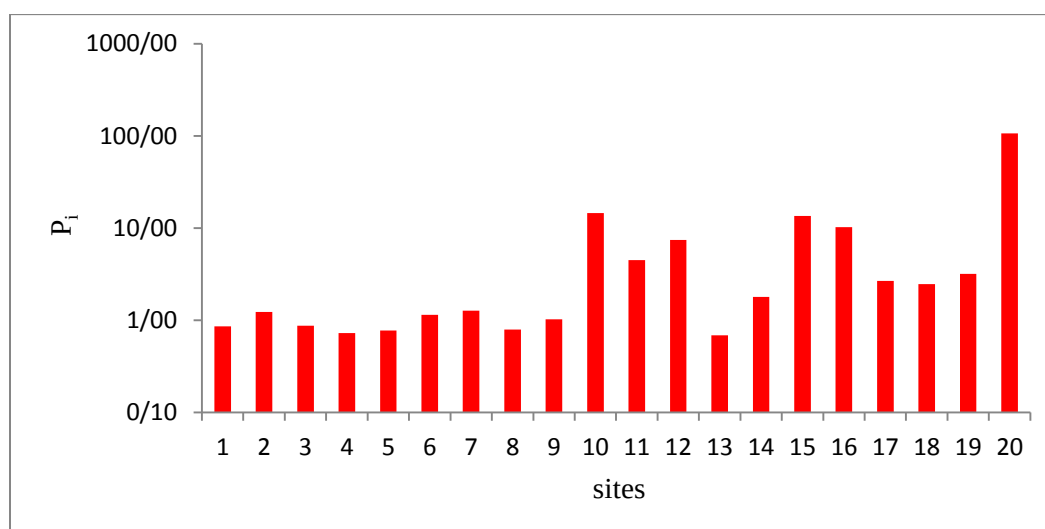
برای ارزیابی ضریب زمین انباشت از غلظت سرب در ترکیب شیل میانگین استفاده شد. در شکل ۴-۱۰، درصد نمونه‌ها در هر رده نشان داده شده است. مطابق با جدول رده‌بندی ضریب زمین انباشت (جدول ۳-۲) و شکل ۴-۱۰، حدود ۳۵ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۱، ۳، ۴، ۵، ۸، ۹، ۱۳) در رده صفر، ۲۰ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۲، ۶، ۷، ۱۴) در رده ۱ (این نمونه‌ها در فواصل دورتر از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری واقع شده‌اند)، ۲۰ درصد نمونه‌ها (شامل نمونه‌های شماره ۱۱، ۱۷، ۱۸ و ۱۹) در رده ۲، ۵ درصد نمونه‌ها (نمونه شماره ۱۲) در رده ۳، ۱۵ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۱۰، ۱۵، ۱۶) در رده ۴ و نمونه شماره ۲۰ در رده بی‌نهایت آلوده قرار می‌گیرد. این نمونه به سد باطله حاصل از فرآوری نزدیک بوده که می‌تواند دلیل غلظت بالای عنصر سرب در این نمونه باشد که نشان دهنده تأثیر فعالیت انسانی بر آلودگی منطقه می‌باشد.



شکل ۴-۱۰- درصد قرارگیری نمونه‌ها در رده‌های مختلف ضریب زمین انباشت

۴-۴-۳- شاخص تک عاملی

برای ارزیابی شاخص تک عاملی (P_i) از غلظت عنصر سرب در نمونه خاک‌های مورد مطالعه و غلظت سرب در خاک‌های جهانی میانگین استفاده شد. در شکل ۴-۱۱، مقدار شاخص تک عاملی (P_i) در هر نمونه نشان داده شده است. بر اساس شاخص تک عاملی، خاک‌های منطقه نسبت به سرب در رده بدون آلودگی تا آلودگی شدید قرار می‌گیرند. نمونه خاک‌های نزدیک سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری مقادیر شاخص تک عاملی (P_i) بالاتری را نشان می‌دهند و در این مناطق میزان آلودگی نسبت به عنصر سرب بسیار شدیدتر از خاک‌های جهانی میانگین است. مقدار شاخص تک عاملی نمونه‌های شماره ۲۰ (با مقدار ۱۰۶/۲) بسیار زیاد می‌باشد. این نمونه در نزدیکی سد باطله غیر فعال واقع شده است که می‌تواند دلیل غلظت بالای عنصر سرب در این نمونه باشد.



شکل ۴-۱۱- مقادیر شاخص تک عاملی در نمونه‌های مورد مطالعه

در نمونه‌های مورد مطالعه، ۶ نمونه (نمونه‌های شماره ۱، ۳، ۴، ۵، ۸ و ۱۳) در رده بدون آلودگی، ۵ نمونه (نمونه شماره ۲، ۶، ۷، ۹ و ۱۴) در رده آلودگی خفیف (که این نمونه‌ها در فواصل دورتر از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری واقع شده‌اند)، ۲ نمونه (نمونه‌های شماره ۱۷ و ۱۸) در رده آلودگی متوسط، ۲ نمونه (نمونه‌های شماره

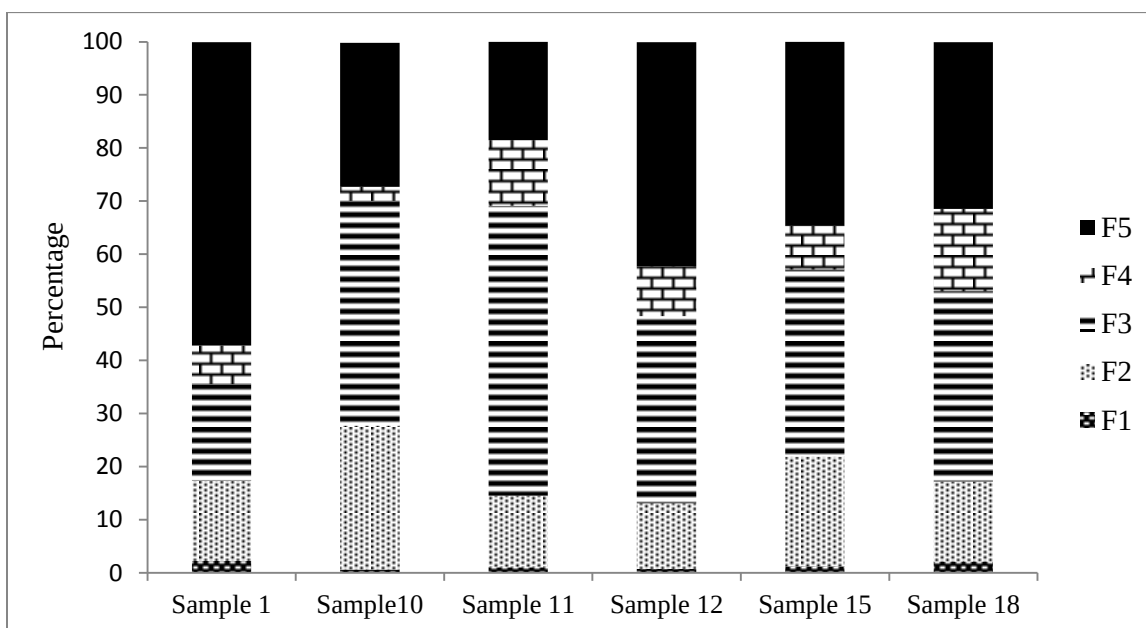
۱۱ و ۱۹) در رده آلودگی شدید و ۵ نمونه (شامل نمونه‌های ۱۰، ۱۲، ۱۵، ۱۶ و ۲۰) در رده بی‌نهایت آلوده قرار دارند.

۴-۵- نتایج حاصل از استخراج ترتیبی

برای تعیین تحرک و گونه‌سازی عنصر بالقوه سمّی سرب در نمونه‌های مورد مطالعه، روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۴-۱۲ درصد حضور سرب با فازهای تبادل پذیر (F₁)، کربنات (F₂)، اکسیدهای آهن و منگنز (F₃)، ماده آلی (F₄) و سیلیکات‌های خاک (F₅) برای هر نمونه نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز استخراج ترتیبی، میانگین درصد همراهی سرب در ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد:

$$F_3 (36/4\%) > F_5 (35/2\%) > F_2 (17/3\%) > F_4 (9/2\%) > F_1 (1/3\%)$$



شکل ۴-۱۲- توزیع سرب بین فازهای مختلف ژئوشیمیایی در خاک‌های مورد مطالعه

با توجه به میانگین درصد همراهی به دست آمده در فازهای مورد بررسی، سرب در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F_3) بیشترین فراوانی را دارد. اکسیدهای آهن و منگنز مهم‌ترین جاذب فلزات سنگین در خاک‌ها به ویژه در pH بالاتر از ۷ می‌باشند (Anju & Banerjee, 2010). عنصر سرب می‌تواند به شدت روی سطح اکسیدهای آلومینیم، آهن و منگنز و سیلیس جذب شود (Du et al., 2008). سرب جذب سطحی شده روی اکسیدهای آهن و منگنز، در شرایطی که pH به کمتر از ۵ کاهش یابد، به راحتی زیست‌دسترس‌پذیر است. به طور کلی همراهی عنصر با فازهای اکسیدی و آلی/سولفید، زیست‌فراهمی و تحرک آن را کاهش می‌دهد، اما تغییر شرایط pH و Eh محیط می‌تواند باعث تحرک عنصر شود (Demetriades et al., 2010). غلظت سرب در فاز اکسیدهای آهن و منگنز، بین ۴/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۱۸/۲ درصد) در نمونه ۱ تا ۱۵۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۴۲/۳ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است. در واقع افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری سبب کاهش حضور سرب در فاز اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه‌های مورد مطالعه شده است و نشان‌دهنده تأثیرات منابع انسانی بر آلودگی خاک‌ها می‌باشد.

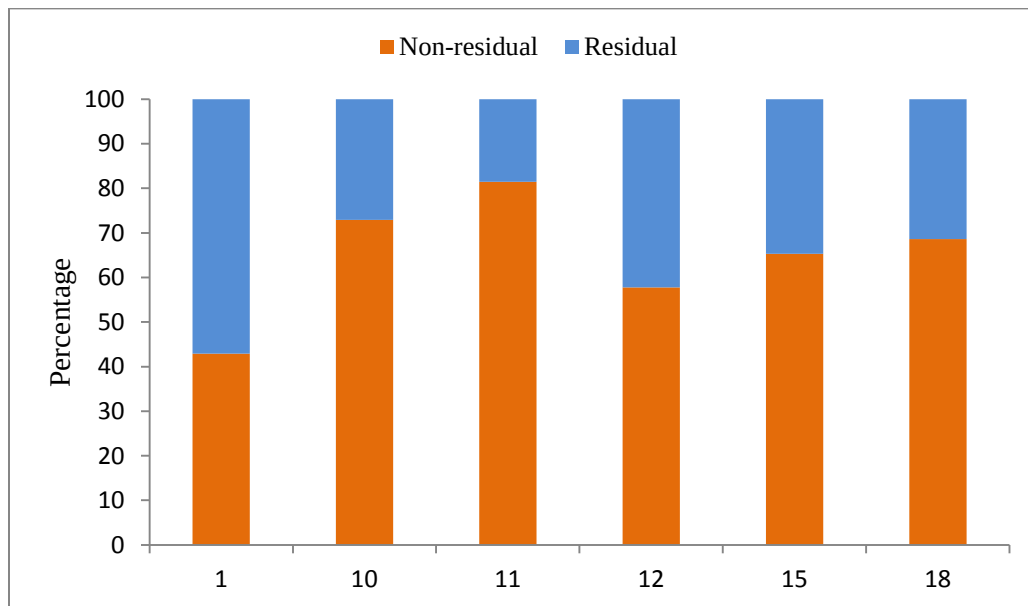
جز فراوان بعدی در این خاک‌ها فاز سیلیکات‌ها (باقی‌مانده) می‌باشد فاز سیلیکات‌ها معمولاً نمایانگر عناصر موجود در شبکه کانی‌ها می‌باشد که برای گیاهان و حیوانات غیرقابل دسترس است. همچنین جز سیلیکات‌ها می‌تواند نمایانگر حضور سرب در کانی‌های گالن (PbS) و پیرومورفیت ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) باشد (Du et al., 2008). غلظت سرب در فاز سیلیکات‌ها ۱۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۵۷/۴ درصد) در نمونه ۱ تا ۹۸/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۲۷/۱ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است که نشان‌دهنده تأثیرات منابع انسانی بر آلودگی خاک‌ها می‌باشد. فعالیت‌های انسانی پارامتر اصلی کنترل جزهای شیمیایی فلز سرب می‌باشند زیرا درصد جز باقی‌مانده عنصر سرب با افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری افزایش یافته است. همچنین در نمونه‌های مورد مطالعه، غلظت بالایی از عنصر سرب به فاز کربناته متصل است. این فرم سرب عمدتاً در کانی‌های کربناته مانند سروسیت ($PbCO_3$)، هیدروسروسیت $[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$ ، کلسیت و دولومیت

حضور دارد که ممکن است نقش مهمی در تحرک و زیست‌فراهمی این عنصر داشته باشد (Nannoni et al., 2011). CaCO_3 ممکن است به عنوان یک جاذب قوی برای سرب عمل کند و می‌تواند ترکیباتی مانند $(\text{CaCO}_3, \text{PbCO}_3)$ را تشکیل دهد (Forghani et al., 2015). به طور کلی سرب تمایل ویژه‌ای به کربنات‌های خاک دارد و می‌تواند با کانی‌های کربناتی ته نشست شود (Sundaray et al., 2011). غلظت سرب در فاز کربنات‌ها، بین ۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۱۵/۱ درصد) در نمونه ۱ تا ۹۸/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۲۷/۱ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است. در واقع افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری سبب کاهش حضور سرب در فاز کربنات‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه شده است و نشان‌دهنده تأثیرات منابع انسانی بر آلودگی خاک‌ها می‌باشد.

جز تبادل‌پذیر فازی از عنصر است که در آن فلزات برای جذب توسط گیاهان، حیوانات و انسان بیش‌ترین دسترسی را دارند (Demetriades et al., 2010). غلظت سرب در فاز تبادل‌پذیر، بین ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۲/۱ درصد) در نمونه ۱ تا ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۱/۲ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است.

سطح بالقوه زیست‌فراهمی، براساس مجموع جزهای شیمیایی ۱ (تبادل‌پذیر) و ۲ (متصل به کربنات) تعیین می‌شود (Sundaray et al., 2011). به طور کلی، اگر بخش عمده یک عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده (تبادل‌پذیر، کربناته، اکسیدی و آلی) حضور داشته باشد، احتمالاً سهم منبع انسان‌زاد بیش‌تر از سهم منبع طبیعی است، در حالی‌که اگر منشأ عنصر طبیعی باشد، عمدتاً در فاز باقی‌مانده و یا سولفیدهای مقاوم قرار می‌گیرد (Demetriades et al., 2010). با توجه به اینکه در همه نمونه‌ها به جز نمونه شماره ۱، سرب عمدتاً در فازهای غیرباقی‌مانده حضور دارد. سهم منابع انسان‌زاد در ورود این عنصر به خاک منطقه، بیش‌تر از منابع طبیعی است. شکل ۴-۱۳ غلظت عنصر سرب در فازهای غیرباقی‌مانده در مقایسه با فاز باقی‌مانده در نمونه خاک‌های منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بر اساس شکل، در همه نمونه‌ها به جز نمونه شماره ۱، مجموع غلظت جزهای غیر باقی‌مانده قابل توجه و بیش‌تر از جز باقی‌مانده می‌باشد. در نمونه شماره ۱ سرب عمدتاً در فاز باقی‌مانده حضور

دارد، این نمونه نسبت به ۵ نمونه دیگر در فاصله بیش‌تری از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری قرار دارد. در نمونه‌های شماره ۱۱ و ۱۰ نسبت حضور سرب در فاز غیرمانده بسیار بیش‌تر از فاز باقی‌مانده است این نمونه‌ها فاصله کم‌تری نسبت به سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری دارند. این نتایج نشان دهنده تأثیر سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری بر خاک‌های اطراف می‌باشد. گونه‌سازی سرب نشان‌دهنده این است که در نمونه‌های برداشت شده از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری سهم منابع انسان‌زاد بیش‌تر از منابع طبیعی است.



شکل ۴-۱۳- غلظت عنصر سرب در فازهای باقی‌مانده در مقایسه با فاز غیر باقی‌مانده

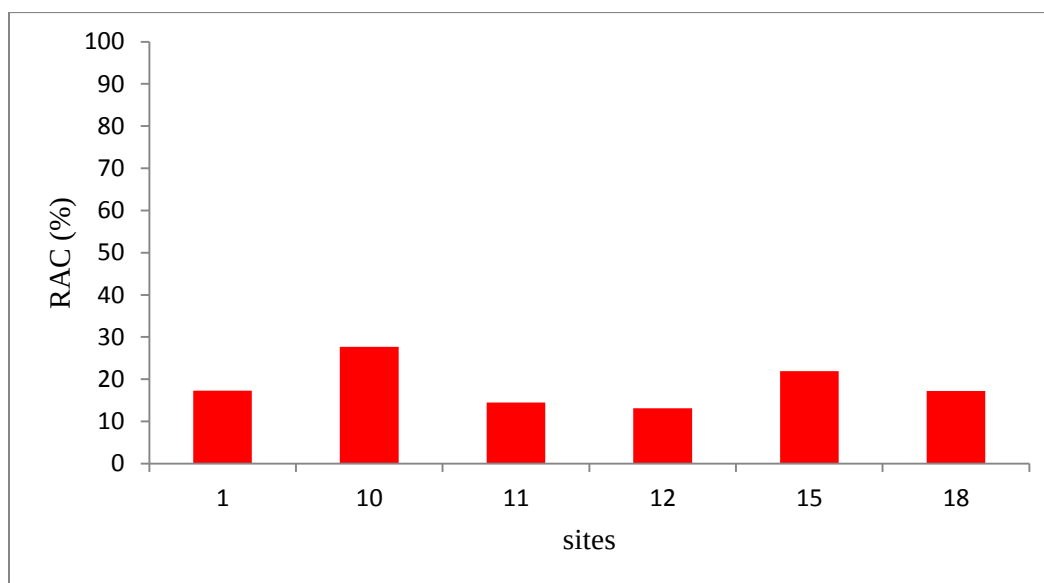
۴-۶- شاخص‌های کیفی خاک با استفاده از نتایج استخراج ترتیبی

۴-۶-۱- کد ارزیابی ریسک (RAC)

RAC با استفاده از مجموع درصد هر عنصر در جز تبادل‌پذیر و کربنات به دست می‌آید و زیست‌فراهمی فلزات در خاک یا رسوب را نشان می‌دهد. به طور کلی عناصری که عمدتاً توسط فعالیت‌های انسان‌زاد وارد محیط می‌شوند، عمدتاً در فازهای تبادل‌پذیر و متصل به کربنات حضور دارند، در این شرایط، فلزات دارای پیوند ضعیفی

بوده که می‌توانند با فاز آبی (محلول خاک) تعادل برقرار کنند، بنابراین به سرعت زیست‌دسترس‌پذیر می‌شوند (Sundaray et al., 2011).

وقتی درصد RAC کمتر از یک باشد، فلز برای محیط خطری ندارد، درصد RAC ۱-۱۰ منعکس کننده ریسک پایین، درصد ۱۱-۳۰ نشانگر ریسک متوسط، درصد ۳۱-۵۰ نشان دهنده ریسک بالا و RAC بالاتر از ۵۰ درصد بیانگر ریسک بسیار بالای عنصر و خطرناک بودن آن است، به عبارتی هرچه RAC بالاتر باشد، فلزات به راحتی قادر به ورود به زنجیره غذایی هستند (Sundaray et al., 2011). مقادیر کد ارزیابی ریسک (RAC) برای عنصر سرب در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است.



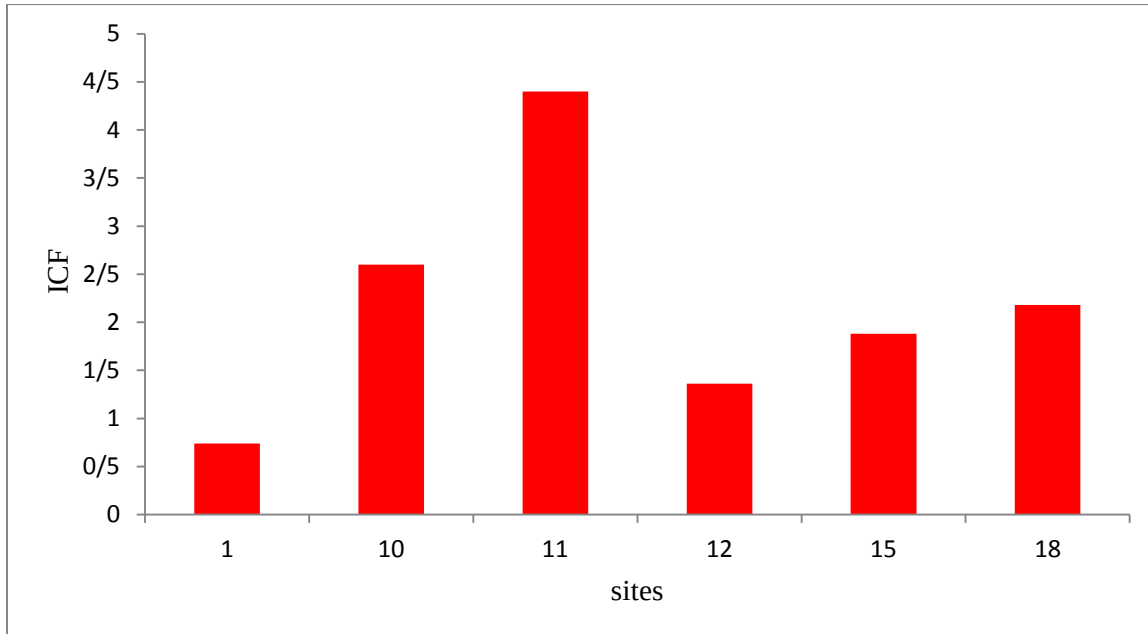
شکل ۴-۱۴- مقادیر کد ارزیابی ریسک در نمونه‌های مورد مطالعه

براساس مقادیر RAC، نمونه ۱۲ با مقدار $RAC = 13/1\%$ ، نمونه ۱۱ با مقدار $RAC = 14/5\%$ ، نمونه ۱۸ با مقدار $RAC = 17/2\%$ ، نمونه ۱ با مقدار $RAC = 17/3\%$ ، نمونه ۱۵ با مقدار $RAC = 21/9\%$ و نمونه ۱۰ با مقدار $RAC = 27/7\%$ در رده ریسک متوسط قرار می‌گیرند. مقدار RAC در نمونه شماره ۱۰ بیش‌تر از سایر نقاط

است. این نمونه نزدیک به توده سد باطله می‌باشد و همچنین بر اساس نتایج درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد (بخش ۴-۱-۱)، این نمونه دارای درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد.

۴-۶-۲- ضریب آلودگی انفرادی

ضریب آلودگی انفرادی (ICF) نشان دهنده آلودگی توسط یک عنصر (در این مطالعه عنصر سرب) می‌باشد. هرچه میزان سطح جزیهای قابل متحرک (یعنی فازهای تبادل پذیر، فلزات متصل به کربنات، گونه‌های اکسید آهن / منگنز و فلزات متصل با مواد آلی) بیش‌تر باشد، ریسک بالقوه آلودگی بیش‌تر است (Ikem et al., 2003). شکل ۴-۱۵ نشان دهنده ضریب آلودگی انفرادی برای عنصر سرب می‌باشد.



شکل ۴-۱۵- مقادیر ضریب آلودگی انفرادی (ICF) برای نمونه‌های مورد مطالعه

مقادیر ICF برای نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب زیر می‌باشد:

نمونه ۱۱ (۴/۴) < نمونه ۱۰ (۲/۶) < نمونه ۱۸ (۲/۱۸) < نمونه ۱۵ (۱/۸۸) < نمونه ۱۲ (۱/۳۶) < نمونه ۱
(۰/۷۴)

بر اساس این مقادیر نمونه ۱۱ بیش‌ترین و نمونه ۱ کم‌ترین ریسک آلودگی را نشان می‌دهد. نمونه ۱۱ نزدیک به کارخانه ذوب و فرآوری می‌باشد و نمونه ۱ از محل سد باطله و کارخانه فرآوری نسبت به سایر نمونه‌ها فاصله بیش‌تری دارد. این نتایج نشان دهنده تأثیر منابع انسانی بر آلودگی منطقه می‌باشد.

۴-۷- مدل هضم *in vitro*

جدول ۴-۴ مقادیر غلظت زیست‌دسترس‌پذیر سرب و درصد زیست‌دسترس‌پذیری تعیین شده توسط مدل هضم *in vitro* را برای ۲۰ نمونه خاک برداشت شده نشان می‌دهد. نمونه‌های شماره ۱۳، ۱۴، ۱۷، ۱۹ با مقدار ۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم کم‌ترین میزان زیست‌دسترس‌پذیری و نمونه شماره ۲۰ با مقدار ۲۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (۹/۲ درصد) بیش‌ترین میزان زیست‌دسترس‌پذیری را نشان می‌دهند. میانگین زیست‌دسترس‌پذیری سرب ۲۵/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. مقدار بالای میزان زیست‌دسترس‌پذیری سرب در نمونه شماره ۲۰ احتمالاً به دلیل نزدیک بودن این ایستگاه به سد باطله حاصل از فرآوری می‌باشد، در حالی که کم بودن میزان زیست‌دسترس‌پذیری نمونه‌های مورد مطالعه احتمالاً به دلیل فاصله از سدهای باطله حاصل از فرآوری و کارخانه ذوب و فرآوری می‌باشد که نشان دهنده تأثیر فعالیت‌های انسانی بر زیست‌دسترس‌پذیری سرب می‌باشد.

در شکل ۴-۱۶ مقدار زیست‌دسترس‌پذیر عنصر سرب در هر نمونه، در مقابل غلظت کل سرب آن نشان داده شده است. بر اساس شکل ۴-۱۶، در نمونه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶، ۲۰ غلظت زیست‌دسترس‌پذیر بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند. این نمونه‌ها نزدیک به سدهای باطله حاصل از فرآوری و کارخانه‌های ذوب و فرآوری

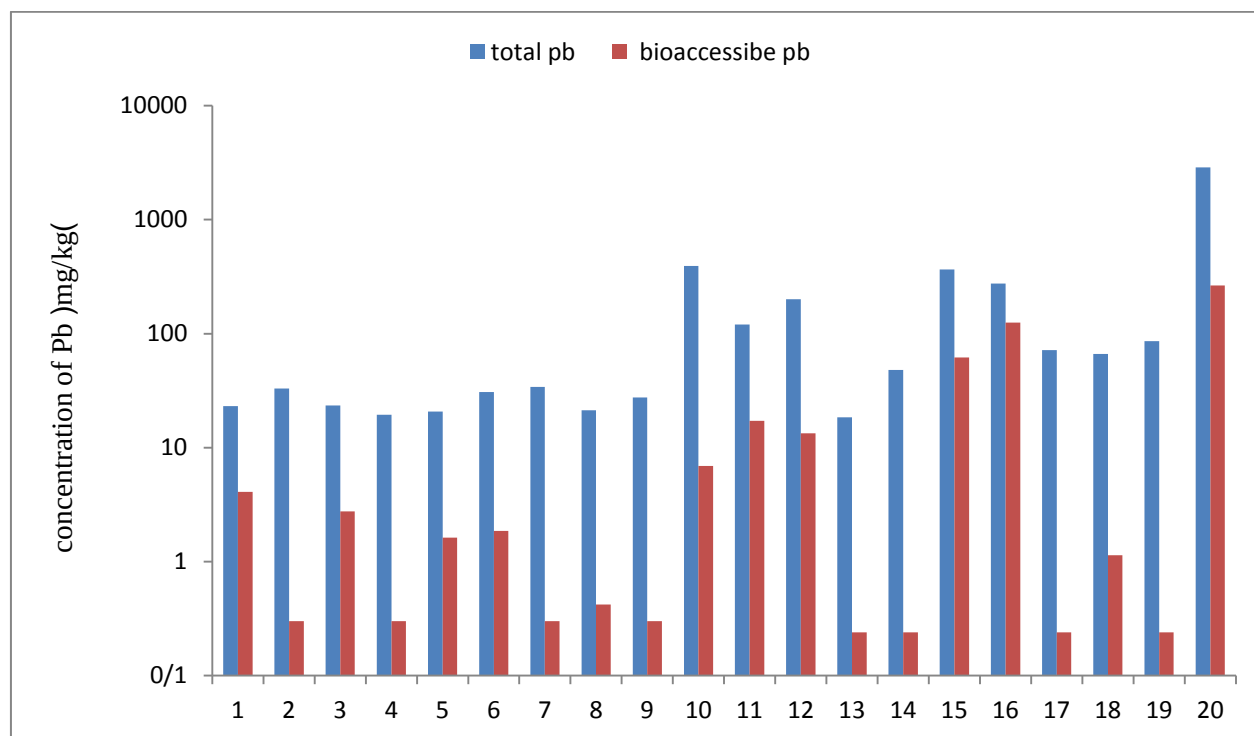
می‌باشند. نکته قابل توجه این است که حتی در نمونه‌های دورتر همانند نمونه‌های ۱، ۳، ۵ و ۶ هم بخشی از سرب به شکل زیست‌دسترس پذیر قرار دارند که نشان می‌دهد حتی در فواصل دورتر فعالیت معدنکاری بر خاک‌های منطقه تأثیر می‌گذارد.

جدول ۴-۴- زیست‌دسترس پذیری و درصد زیست‌دسترس پذیری سرب توسط مدل هضم in vitro

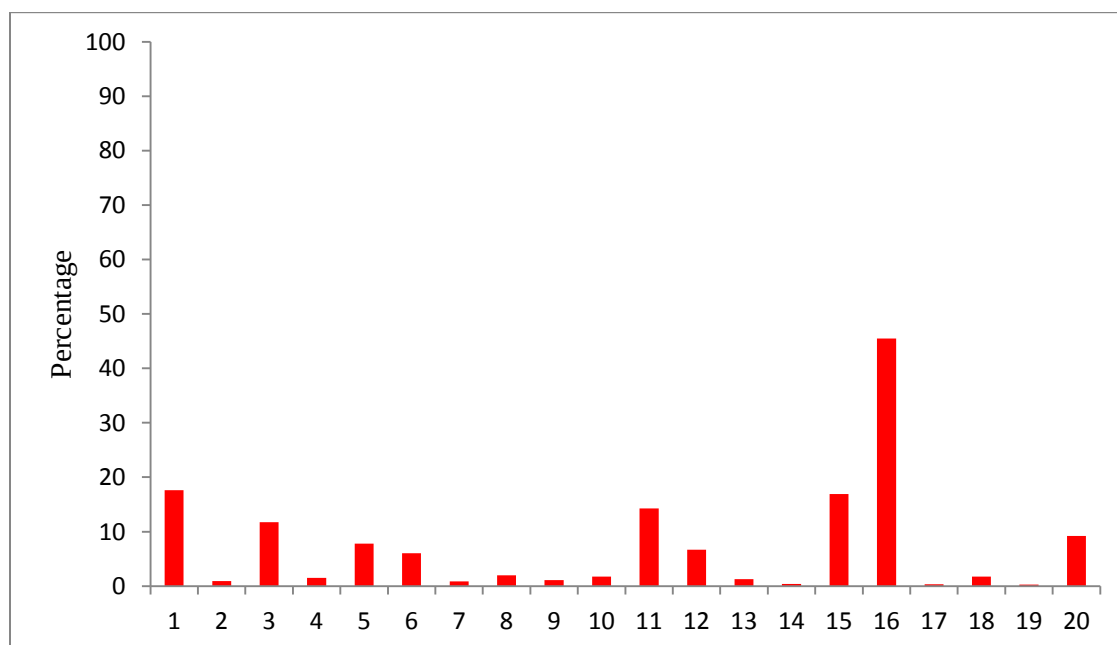
شماره نمونه	زیست‌دسترس پذیری سرب (mg/kg)	درصد زیست‌دسترس پذیری (%)
۱	۴/۰	۱۷/۶
۲	۰/۳	۰/۹
۳	۲/۷	۱۱/۷
۴	۰/۳	۱/۵
۵	۱/۶	۷/۸
۶	۱/۸	۶/۰
۷	۰/۳	۰/۸
۸	۰/۴۲	۱/۹
۹	۰/۳	۱/۰
۱۰	۶/۹	۱/۷
۱۱	۱۷/۲	۱۴/۲
۱۲	۱۳/۳	۶/۶
۱۳	۰/۲	۱/۳
۱۴	۰/۲	۰/۴
۱۵	۶۱/۹	۱۶/۹
۱۶	۱۲۵/۴	۴۵/۴
۱۷	۰/۲	۰/۳
۱۸	۱/۱	۱/۷
۱۹	۰/۲	۰/۲
۲۰	۲۶۴	۹/۲

شکل ۴-۱۷ درصد زیست‌دسترس‌پذیر سرب در نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. براساس این شکل درصد زیست‌دسترس‌پذیر سرب در گستره ۰/۲ تا ۴۵/۴ درصد متغیر می‌باشد. تفاوت در درصد زیست‌دسترس‌پذیری می‌تواند به دلیل تفاوت در مقدار درصد کربنات، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین pH نمونه‌ها باشد. شرایط خاک مانند pH و ماده آلی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر را تحت تأثیر قرار می‌دهند و بنابراین، دینامیک انتقال فلزات سنگین ممکن است بر اساس ویژگی‌های خاص یک سایت نمونه‌برداری تغییر کند (Liu et al., 2017). بر اساس شکل ۴-۱۷ نمونه ۱۶ دارای بیش‌ترین درصد زیست‌دسترس‌پذیری می‌باشد. این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارای کم‌ترین میزان ماده آلی، درصد کربنات، ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین دارای pH پایین می‌باشد. زیست‌دسترس‌پذیری نسبتاً پایین سرب در نمونه‌های مورد مطالعه، از اهمیت توجه به مسأله آلودگی سرب، در خاک‌های منطقه کم نمی‌کند. با توجه به اثرات سمّی عنصر سرب حتی اگر زیست‌دسترس‌پذیری آن از ۱ درصد هم کم‌تر باشد، خطر ناشی از اثرات منفی این عنصر به سلامت وجود دارد (Oomen et al., 2003).

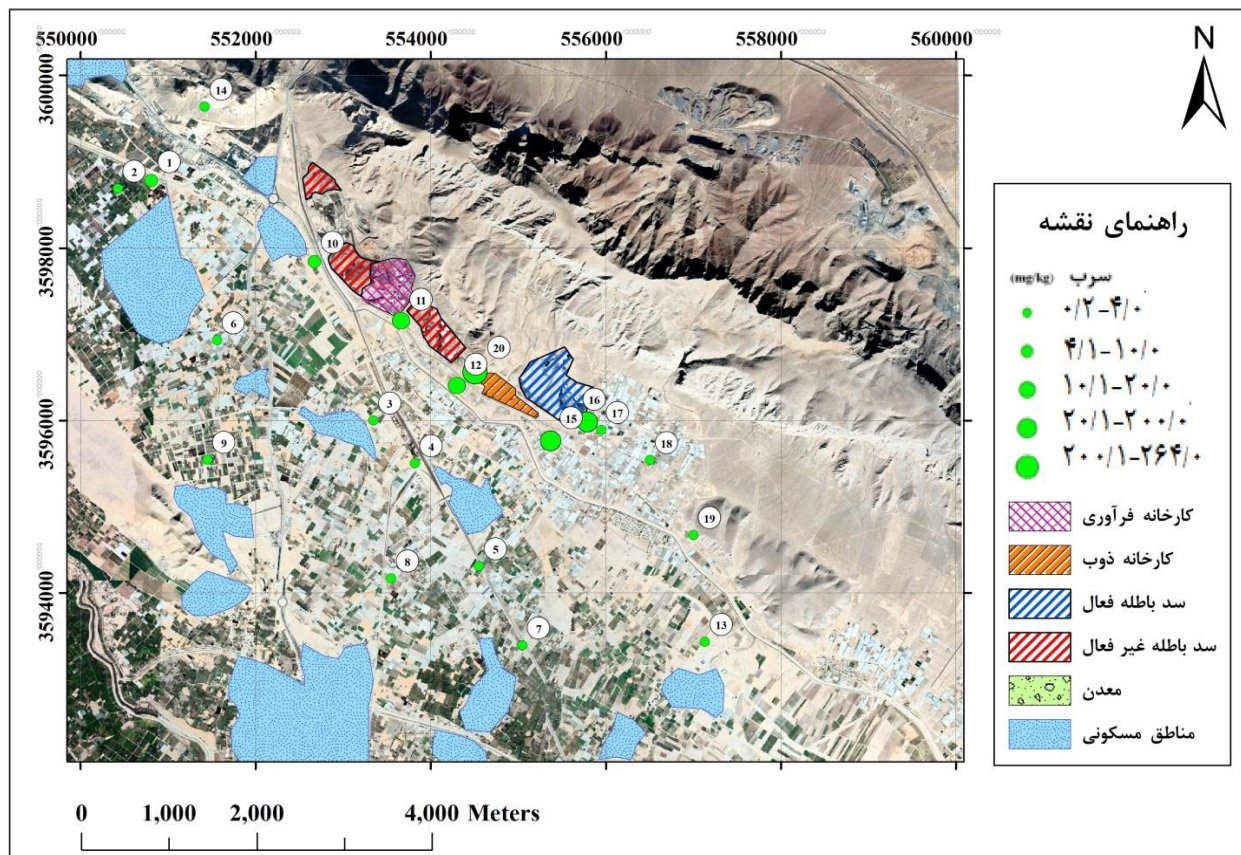
شکل ۴-۱۸ توزیع مکانی سرب زیست‌دسترس‌پذیر در خاک‌های محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل نمونه‌های نزدیک به کارخانه ذوب و فرآوری و سدهای باطله سرب زیست‌دسترس‌پذیر بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند و این شکل نیز بیانگر این است که افزایش فاصله از معدن سبب کاهش زیست‌دسترس‌پذیری سرب می‌شود و نشان دهنده تأثیر سدهای باطله و کارخانه فرآوری بر آلودگی منطقه می‌باشد.



شکل ۴-۱۶- مقایسه مقدار سرب زیست‌دسترس‌پذیر با مقدار کل سرب



شکل ۴-۱۷- درصد زیست‌دسترس‌پذیر سرب در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۴-۱۸- توزیع پراکندگی سرب زیست دسترس پذیر

۴-۸- ارزیابی ریسک سلامتی

در این مطالعه تلاش شده است که با استفاده از راهکار ارزیابی ریسک سلامت توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالت متحده (USEPA)، خطر سلامتی غیر سرطانی‌زایی، بر اساس غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر عنصر سرب از طریق سه مسیر مختلف در معرض قرار گیری برای بزرگسالان و کودکان مورد بررسی قرار گیرد. نتایج حاصل از این روش می‌تواند نشان دهنده طیف گسترده‌ای از اختلالات ناشی از سمیت مزمن سرب از جمله جهش‌زایی، سمیت عصبی رشد و سمیت تولید مثل باشد (Du et al., 2013).

۴-۸-۱- ارزیابی ریسک سلامتی غیرسرطانی

در جداول ۴-۵ و ۴-۶ مقادیر HQ و در جدول ۴-۷ مقادیر HI از طریق مسیرهای هضم، استنشاق و تماس پوستی برای دو گروه کودکان و بزرگسالان، با توجه به داده‌های غلظت کل سرب ارائه شده است. مقدار HQ برای مسیر هضم، با استفاده از داده‌های غلظت کل و همچنین غلظت زیست‌دسترس‌پذیر سرب محاسبه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، برای هر سه مسیر هضم، تماس پوستی و استنشاق، مقدار HQ برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان است که بدین معنی است که سلامتی کودکان در معرض خطر بیش‌تری قرار دارد. همچنین مقدار HQ برای مسیر هضم نسبت به مسیرهای استنشاق و تماس پوستی بیش‌تر می‌باشد. مقایسه مقدار $HQ_{ing\ total}$ و $HQ_{ing\ bioaccessible}$ نشان می‌دهد که، مقدار $HQ_{ing\ total}$ بیش‌تر از مقدار $HQ_{ing\ bioaccessible}$ می‌باشد. همچنین برای مسیر هضم، مقدار $HQ_{ing\ bioaccessible}$ برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان می‌باشد که نشان دهنده خطر سلامتی بیش‌تر برای کودکان می‌باشد. همچنین مقدار $HQ_{ing\ bioaccessible}$ در نمونه ۲۰ برای کودکان یک می‌باشد که این مقدار خیلی نزدیک به سطح ایمن می‌باشد ($HQ \leq 1$) که نشان دهنده این است که احتمال خطر غیر سرطان‌زایی در این نمونه بالا می‌باشد. مقدار $HQ_{ing\ bioaccessible}$ برای بزرگسالان و کودکان کم‌تر از یک و فاقد اثرات سلامتی غیر سرطان‌زایی از طریق این مسیر می‌باشد.

مقادیر $HQ_{ing\ total}$ در نمونه‌های ۱۰، ۱۵، ۱۶، ۲۰ برای کودکان و در نمونه ۲۰ برای بزرگسالان بیش‌تر از ۱ است که نشان دهنده خطر غیر سرطان‌زایی عنصر سرب در این نمونه‌ها می‌باشد. این نمونه‌ها در زمین‌های کشاورزی در مجاورت سد باطله‌های حاصل از فرآوری، کارخانه ذوب و فرآوری و همچنین نزدیک به روستای آبنیل واقع شده‌اند که نشان می‌دهد افراد محلی می‌توانند به دلیل مواجهه طولانی مدت با عنصر سمی سرب در معرض خطر بالقوه سلامتی باشند. HQ_{inh} و HQ_{derm} برای بزرگسالان و کودکان کم‌تر از یک و فاقد اثرات سلامتی منفی غیر سرطان‌زایی می‌باشند.

بر اساس جدول ۴-۷ مقدار HI در نمونه‌های ۱۰، ۱۵، ۱۶، ۲۰ برای کودکان و در نمونه ۲۰ برای بزرگسالان بیش‌تر از ۱ است که نشان دهنده خطر غیر سرطان‌زایی عنصر سرب در این نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴-۵- ضریب خطر (HQ) عنصر سرب برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر

HQ _{ing} (Bioaccessible)		شماره نمونه
کودکان	بزرگسالان	
۰/۰۱۴۹	۰/۰۰۱۶	۱
۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۱	۲
۰/۰۱۰۱	۰/۰۰۱۱	۳
۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۱	۴
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۶	۵
۰/۰۰۶۸	۰/۰۰۰۷	۶
۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۱	۷
۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۰۲	۸
۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۰۱	۹
۰/۰۲۵۲	۰/۰۰۲۷	۱۰
۰/۰۶۲۹	۰/۰۰۶۷	۱۱
۰/۰۴۸۹	۰/۰۰۵۲	۱۲
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۱	۱۳
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۱	۱۴
۰/۲۲۶۴	۰/۰۲۴۳	۱۵
۰/۴۵۸۱	۰/۰۴۹۱	۱۶
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۱	۱۷
۰/۰۰۴۲	۰/۰۰۰۴	۱۸
۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۱	۱۹
۱/۰۰۰	۰/۱۰۳۳	۲۰

جدول ۴-۶- ضریب خطر (HQ) عنصر سرب برای مسیرهای مواجهه با استفاده از داده‌های غلظت کل

بزرگسالان			کودکان			شماره نمونه
HQ _{ing}	HQ _{inh}	HQ _{dermal}	HQ _{ing}	HQ _{inh}	HQ _{dermal}	
۰/۰۰۹۱	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۲	۱
۰/۰۱۲۹	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۳	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۲	۲
۰/۰۰۹۲	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۲	۳
۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۱	۴
۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۱	۵
۰/۰۱۲۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۳	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۲	۶
۰/۰۱۳۳	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۴	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۲	۷
۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۱	۸
۰/۰۱۰۸	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۳	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۲	۹
۰/۱۵۳۴	۰/۰۰۰۰۲۳	۰/۰۰۴۱	۱/۴	۰/۰۰۰۰۴۰	۰/۰۲۷	۱۰
۰/۰۴۷۲	۰/۰۰۰۰۰۷	۰/۰۰۱۳	۰/۴	۰/۰۰۰۰۱۲	۰/۰۰۸	۱۱
۰/۰۷۸۵	۰/۰۰۰۰۱۲	۰/۰۰۲۱	۰/۷	۰/۰۰۰۰۲۰	۰/۰۱۴	۱۲
۰/۰۰۷۲	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۱	۱۳
۰/۰۱۸۹	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۵	۰/۲	۰/۰۰۰۰۰۵	۰/۰۰۳	۱۴
۰/۱۴۳۲	۰/۰۰۰۰۲۱	۰/۰۰۳۸	۱/۳	۰/۰۰۰۰۳۷	۰/۰۲۵	۱۵
۰/۱۰۷۹	۰/۰۰۰۰۱۶	۰/۰۰۲۹	۱/۰	۰/۰۰۰۰۲۸	۰/۰۱۹	۱۶
۰/۰۲۸۱	۰/۰۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۷	۰/۳	۰/۰۰۰۰۰۷	۰/۰۰۵	۱۷
۰/۰۲۵۹	۰/۰۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۷	۰/۲	۰/۰۰۰۰۰۷	۰/۰۰۵	۱۸
۰/۰۳۳۶	۰/۰۰۰۰۰۵	۰/۰۰۰۹	۰/۳	۰/۰۰۰۰۰۹	۰/۰۰۶	۱۹
۱/۱۲۲۹	۰/۰۰۰۱۶۵	۰/۰۲۹۹	۱۰/۵	۰/۰۰۰۲۹۳	۰/۱۹۶	۲۰

جدول ۴-۷- مقادیر HI عنصر سرب برای مسیرهای مواجهه

شماره نمونه	HI	
	بزرگسالان	کودکان
۱	۰/۰۰۹	۰/۰۸۶
۲	۰/۰۱۳	۰/۱۲۲
۳	۰/۰۰۹	۰/۰۸۷
۴	۰/۰۰۷	۰/۰۷۲
۵	۰/۰۰۸	۰/۰۷۷
۶	۰/۰۱۲	۰/۱۱۴
۷	۰/۰۱۳	۰/۱۲۶
۸	۰/۰۰۸	۰/۰۷۹
۹	۰/۰۱۱	۰/۱۰۲
۱۰	۰/۱۵۷	۱/۴۵۸
۱۱	۰/۰۴۸	۰/۴۴۸
۱۲	۰/۰۸۰	۰/۷۴۶
۱۳	۰/۰۰۷	۰/۰۶۸
۱۴	۰/۰۱۹	۰/۱۷۹
۱۵	۰/۱۴۷	۱/۳۶۱
۱۶	۰/۱۱۰	۱/۰۲۵
۱۷	۰/۰۲۸	۰/۲۶۷
۱۸	۰/۰۲۶	۰/۲۴۶
۱۹	۰/۰۳۴	۰/۳۱۹
۲۰	۰/۱۵۲	۱۰/۶۷۶

۴-۸-۲- ارزیابی ریسک سرطانزایی

مرکز جهانی تحقیقات سرطان^{۱۱} در سال ۱۹۸۷ بر اساس داده‌های کافی حیوانات و داده‌های ناکافی انسانی، سرب را به عنوان "ماده احتمالاً سرطان‌زای انسانی" طبقه‌بندی کرده است. بر اساس معادله ۳-۱۶، شاخص‌های خطر سرطان‌زایی (CR) نمونه‌های مورد مطالعه توسط مسیرهای احتمالی قرار گرفتن در معرض سرب (شامل

¹¹ IARC

بلع، استنشاق و تماس پوستی) برای بزرگسالان و کودکان محاسبه شد. خطر سرطان‌زایی برای مسیر هضم، هم با استفاده از داده‌های غلظت کل و هم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر محاسبه شده است. در جدول‌های ۴-۸، ۴-۹ و ۴-۱۰ مقادیر CR سرب در نمونه‌های مورد مطالعه برای کودکان و بزرگسالان نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده ریسک سرطان‌زایی (CR) ناشی از تماس پوستی و استنشاق سرب کمتر از 1×10^{-6} می‌باشد که نشان دهنده این است که هیچ خطر سرطانی از طریق این مسیرها وجود ندارد، اما ریسک سرطان‌زایی (CR) برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر برای نمونه‌های ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶ و ۲۰ برای کودکان و نمونه‌های ۱۶ و ۲۰ برای بزرگسالان بین 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} است که نشانگر احتمال بروز سرطان در این نمونه‌ها می‌باشد و همچنین ریسک سرطان‌زایی (CR) برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های غلظت کل برای کودکان برای تمام نمونه‌ها بین 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} و برای نمونه ۲۰ از 1×10^{-4} بیشتر است و برای بزرگسالان در نمونه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶، ۱۹ و ۲۰ بین 1×10^{-4} تا 1×10^{-6} که نشانگر احتمال بروز سرطان در این نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به برداشت نمونه‌ها از مناطقی در مجاورت زمین‌های کشاورزی و مناطق مسکونی نشان دهنده خطر قابل توجه سرطانی برای افراد در منطقه مورد مطالعه می‌باشد و افراد محلی می‌توانند به دلیل مواجهه طولانی مدت با عنصر سمی سرب در معرض خطر بالقوه سلامتی باشند.

جدول ۴-۸- ارزیابی ریسک سرطان‌زایی عنصر سرب برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر

CR مسیر هضم (Bioaccessible)		شماره نمونه
کودکان	بزرگسالان	
۴/۴۳۳۹۷E-۰۷	۴/۷۵۰۶۸E-۰۸	۱
۳/۲۶۰۲۷ E-۰۸	۳/۴۹۳۱۵ E-۰۹	۲

ادامه جدول ۴-۸

۲/۹۹۹۴۵ E-۰۷	۳/۲۱۳ E- ۰۸	۳
۳/۲۶۰۲۷ E-۰۸	۳/۴۹۳۱۵ E-۰۹	۴
۱/۷۶۲۵۵ E-۰۷	۱/۸۸۶۳ E-۰۸	۵
۲/۰۲۱۳۷ E-۰۷	۲/۱۶۵۷۵E-۰۸	۶
۳/۲۶۰۲۷ E-۰۸	۳/۴۹۳۱۵ E-۰۹	۷
۴/۵۶۴۳۸ E-۰۸	۴/۸۹۰۴۱ E-۰۹	۸
۳/۲۶۰۲۷ E-۰۸	۳/۴۹۳۱۵ E-۰۹	۹
۷/۴۹۸۶۳ E-۰۷	۸/۰۳۴۲۵ E-۰۸	۱۰
۱/۸۷۱۷E-۰۶	۲/۰۰۵۰۷ E-۰۷	۱۱
۱/۴۵۴۰۸E-۰۶	۱/۵۵۷۵۹ E-۰۷	۱۲
۲/۶۰۸۲۲ E-۰۸	۲/۷۹۴۵۲ E-۰۹	۱۳
۲/۶۰۸۲۲ E-۰۸	۲/۷۹۴۵۲ E-۰۹	۱۴
۶/۷۳۵۷۳ E-۰۶	۷/۲۱۶۸۵E-۰۷	۱۵
۱/۳۶۲۷۹ E-۰۵	۱/۴۶۰۱۴E-۰۶	۱۶
۲/۶۰۸۲۲ E-۰۸	۲/۷۹۴۵۲ E-۰۹	۱۷
۱/۲۳۸۹ E-۰۷	۱/۳۲۷۴ E-۰۸	۱۸
۲/۶۰۸۲۲ E-۰۸	۲/۷۹۴۵۲ E-۰۹	۱۹
۲/۸۹۹۰۴ E-۰۵	۳/۰۷۳۹۷E-۰۶	۲۰

جدول ۴-۹- ارزیابی ریسک سرطان زایی عنصر سرب برای کودکان با استفاده از داده های غلظت کل

CR کودکان			شماره نمونه
هضم	استنشاق	تماس پوستی	
۲/۵۱۴۷۴E-۰۶	۷/۰۲۶۴۷E-۱۱	۷/۰۴۱۲۷E-۰۹	۱
۳/۵۸۵۱۴E-۰۶	۱/۰۰۱۷۳E-۱۱	۱/۰۰۳۸۴E-۰۸	۲
۲/۵۴۲۶۵E-۰۶	۷/۱۳۶۹E-۱۱	۷/۱۵۱۹۳E-۰۹	۳
۲/۱۱۵۳۴E-۰۶	۵/۹۱۰۵۲E-۱۱	۵/۹۲۲۹۶E-۰۹	۴
۲/۲۵۷۰۳E-۰۶	۶/۳۰۶۴۲E-۱۱	۶/۳۱۹۶۹E-۰۹	۵
۳/۳۴۶۰۲E-۰۶	۹/۳۴۹۱۶E-۱۱	۹/۳۶۸۸۴E-۰۹	۶
۳/۷۰۴۵۲E-۰۶	۱/۰۳۵۰۹E-۱۰	۱/۰۳۷۲۷E-۰۸	۷
۲/۳۱۶۳۴E-۰۶	۶/۴۷۲۱۳E-۱۱	۶/۴۸۵۷۵E-۰۹	۸
۲/۹۹۱۸۸E-۰۶	۸/۳۵۹۶۵E-۱۱	۸/۳۷۷۲۵E-۰۹	۹

ادامه جدول ۹-۴

۴/۲۶۰۲۲ E-۰۵	۱/۱۹۰۳۶E-۰۹	۱/۱۹۲۸۶E-۰۷	۱۰
۱/۳۰۹۴۹ E-۰۵	۳/۶۵۸۸۷E-۱۰	۳/۶۶۶۵۸E-۰۸	۱۱
۲/۱۷۸۷۵E-۰۵	۶/۰۸۷۶۸E-۱۰	۶/۱۰۰۴۹E-۰۸	۱۲
۲/۰۰۲۶۹E-۰۶	۵/۵۹۵۷۶E-۱۱	۵/۶۰۷۵۴E-۰۹	۱۳
۵/۲۳۵۰۵E-۰۶	۱/۴۶۲۷۳E-۱۰	۱/۴۶۵۸۱E-۰۸	۱۴
۳/۹۷۶۲۹E-۰۵	۱/۱۱۱۰۲E-۰۹	۱/۱۱۳۳۶E-۰۷	۱۵
۲/۹۹۵۳۹E-۰۵	۸/۳۶۹۴۷E-۱۰	۸/۳۸۷۰۹E-۰۸	۱۶
۷/۸۰۵۰۹E-۰۶	۲/۱۸۰۸۴E-۱۰	۲/۱۸۵۴۳E-۰۸	۱۷
۷/۱۹۸۹۳E-۰۶	۲/۰۱۱۴۷E-۱۰	۲/۰۱۵۷E-۰۸	۱۸
۹/۳۳۶۸۵E-۰۶	۲/۶۰۸۸۲E-۱۰	۲/۶۱۴۳۲E-۰۸	۱۹
۰/۰۰۰۳	۸/۷۱۱۸E-۰۹	۸/۷۳۰۱۴E-۰۷	۲۰

جدول ۱۰-۴- ارزیابی ریسک سرطان زایی عنصر سرب برای بزرگسالان با استفاده از داده های غلظت کل

CR بزرگسالان			شماره نمونه
هضم	استنشاق	تماس پوستی	
۲/۶۹۴۳۶E-۰۷	۳/۹۶۲۳E-۱۱	۱/۰۷۵۰۵E-۰۹	۱
۳/۸۴۱۲۲E-۰۷	۵/۶۴۸۹E-۱۱	۱/۵۳۲۶۵E-۰۹	۲
۲/۷۳۶۷۱E-۰۷	۴/۰۲۴۶E-۱۱	۱/۰۹۱۹۵E-۰۹	۳
۲/۲۶۶۴۴E-۰۷	۳/۳۳۳E-۱۱	۹/۰۴۳۰۹E-۱۰	۴
۲/۴۱۸۲۵E-۰۷	۳/۵۵۶۳E-۱۱	۹/۶۴۸۸۲E-۱۰	۵
۳/۵۸۵۰۲E-۰۷	۵/۲۷۲۱E-۱۱	۱/۴۳۰۴۲E-۰۹	۶
۳/۹۶۹۱۳E-۰۷	۵/۸۳۷E-۱۱	۱/۵۸۳۶۸E-۰۹	۷
۲/۴۸۱۷۹E-۰۷	۳/۶۴۹۷E-۱۱	۹/۹۰۲۳۶E-۱۰	۸
۳/۲۰۵۵۸E-۰۷	۴/۷۱۴۱E-۱۱	۱/۲۷۹۰۳E-۰۹	۹
۴/۵۶۴۵۲ E-۰۶	۶/۷۱۲۵E-۱۰	۱/۸۲۱۲۴ E-۰۸	۱۰
۱/۴۰۳۰۳ E-۰۶	۲/۰۶۳۳E-۱۰	۵/۵۹۸۰۷E-۰۹	۱۱

ادامہ جدول ۱۰-۴

۲/۳۳۴۳۷ E-۰۶	۳/۴۳۲۹E-۱۰	۹/۳۱۴۱۰E-۰۹	۱۲
۲/۱۴۵۷۴ E-۰۷	۳/۱۵۵۵E-۱۱	۸/۵۶۱۵۱E-۱۰	۱۳
۵/۶۰۸۹۸E-۰۷	۲/۲۴۸۵E-۱۱	۲/۲۳۷۹۸E-۰۹	۱۴
۴/۲۶۰۳۱ E-۰۶	۶/۲۶۵۲E-۱۰	۱/۶۹۹۸۶E-۰۸	۱۵
۳/۲۰۹۳۵ E-۰۶	۴/۷۱۹۶E-۱۰	۱/۲۸۰۵۳E-۰۸	۱۶
۸/۳۶۲۶ E-۰۷	۱/۲۲۹۸E-۱۰	۳/۳۳۶۶۸E-۰۹	۱۷
۷/۷۱۳۱۴E-۰۷	۱/۱۳۴۳E-۱۰	۳/۰۷۷۵۴E-۰۹	۱۸
۱/۰۰۰۳۸ E-۰۶	۱/۴۷۱۱E-۱۰	۳/۹۹۱۵E-۰۹	۱۹
۳/۳۴۰۶۲E-۰۵	۴/۹۱۲۷E-۰۹	۱/۳۳۲۹۱E-۰۷	۲۰

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- نتایج

بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های مورد مطالعه نشان داد که pH نمونه‌های خاک در محدوده ۶/۷ تا ۸/۲ (متوسط ۷/۵) متغیر می‌باشد، که نشان دهنده pH خنثی تا قلیایی منطقه مورد مطالعه می‌باشد. با توجه به بالا بودن درصد کربنات و زمین‌شناسی منطقه، اقلیم خشک و اصلاح خاک‌های کشاورزی با آهک، pH قلیایی قابل انتظار است. مقدار میانگین ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه ۲ درصد (بین مقادیر ۰/۲ تا ۴/۸ درصد) می‌باشد. بیش‌ترین مقدار ماده آلی مقدار ۴/۸ درصد می‌باشد که احتمالاً به دلیل استفاده از کودهای حیوانی در این منطقه می‌باشد. میانگین مقدار درصد کربنات در نمونه‌های مورد مطالعه ۲۴/۴ درصد (با گستره ۶ تا ۴۸/۵ درصد) می‌باشد که با pH قلیایی تا خنثی نمونه‌ها و همچنین زمین‌شناسی منطقه همخوانی دارد. همچنین در نمونه‌های خاک مورد مطالعه مقدار میانگین CEC (با گستره ۱۱/۲ تا ۱۸ meq/100g) ۱۵/۱ meq/100g می‌باشد؛ مطابق با جدول رده‌بندی CEC، نمونه خاک‌های مورد مطالعه در رده ظرفیت تبادل کاتیونی پایین تا متوسط قرار دارند. نتایج مقایسه میانگین غلظت کل عنصر سرب با میانگین خاک‌های جهانی، حداکثر غلظت مجاز این عنصر برای خاک‌های کشاورزی و مسکونی و همچنین شیل میانگین و پوسته میانگین نشان دهنده این است غلظت عنصر سرب در منطقه مورد مطالعه بیش‌تر از استانداردهای تعیین شده می‌باشد. با توجه به توزیع غیرنرمال عنصر سرب می‌توان نتیجه گرفت که سرب از منابع انسان‌زاد (معدنکاری، فرآوری و ذوب ماده معدنی) وارد محیط خاک شده است. بر اساس مقادیر ضریب غنی‌شدگی بر مبنای ترکیب پوسته میانگین، میانگین ضریب غنی‌شدگی عنصر سرب در نمونه‌های مورد مطالعه ۲۰/۵ می‌باشد. گستردگی وسیع داده‌های ضریب غنی‌شدگی و درصدهای به دست آمده از درصد غنی‌شدگی انسان‌زاد، نشانگر وجود منبعی انسان‌زاد برای عنصر سرب در منطقه مورد مطالعه است. بر اساس رده‌بندی ساترلند و مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی، در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، عنصر سرب در رده غنی‌شدگی اندک تا بی‌نهایت بالا قرار می‌گیرد. شاخص زمین انباشت برای نمونه‌هایی با فاصله بیش‌تر از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری، کم‌تر از صفر بوده که نشان

دهنده عدم آلودگی این نمونه‌ها نسبت به فلز سرب می‌باشد، در حالی که سایر نمونه‌ها نشان دهنده آلودگی متوسط تا شدید می‌باشند. نمونه ۲۰ در رده بی‌نهایت آلوده قرار دارد این نمونه به سد باطله غیر فعال نزدیک بوده که می‌تواند دلیل غلظت بالای عنصر سرب در این نمونه باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری باعث کاهش آلودگی می‌شود. بر اساس ارزیابی شاخص تک عاملی منطقه مورد مطالعه از رده‌های بدون آلودگی تا آلودگی شدید متغیر می‌باشد. نمونه خاک‌های نزدیک سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری مقادیر شاخص تک عاملی بیشتری را نشان می‌دهند و در این مناطق میزان آلودگی نسبت به عنصر سرب بسیار شدیدتر از غلظت در خاک‌های میانگین جهانی است. آنالیز استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که سرب عمدتاً در فاز متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F_3) حضور دارد زیرا اکسیدهای آهن و منگنز مهم‌ترین جاذب فلزات سنگین در خاک‌ها به ویژه در pH بالاتر از ۷ هستند. گونه‌سازی سرب نشان‌دهنده این است که در نمونه‌های برداشت شده از مجاورت سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری سهم منابع انسان‌زاد بیش‌تر از منابع طبیعی است. مقادیر کد ارزیابی ریسک (RAC) برای عنصر سرب رده ریسک متوسط را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از ضریب آلودگی انفرادی نمونه‌های نزدیک به کارخانه ذوب و فرآوری دارای بیش‌ترین مقدار آلودگی می‌باشند که نشان دهنده تأثیر منابع انسانی بر آلودگی منطقه است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش *in vitro* میانگین غلظت سرب در نمونه‌های مورد مطالعه ۲۵/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است و مقدار آن در نمونه‌ها بین ۰/۲ و ۲۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر می‌باشد. بیش‌ترین میزان زیست‌دسترس‌پذیری مربوط به نمونه شماره ۲۰ است. بالا بودن میزان زیست‌دسترس‌پذیر نمونه شماره ۲۰ احتمالاً به دلیل نزدیک بودن این نمونه به سد باطله حاصل از فرآوری می‌باشد. براساس نتایج حاصل از آزمایش *in vitro* زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب در مکان‌های مختلف نمونه‌برداری متفاوت است، که ناشی از تفاوت در ویژگی‌های ژئوشیمیایی خاک (pH و ماده آلی) و منبع عنصر سرب می‌باشد. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک غیر سرطان‌زایی سرب در نمونه‌های مورد مطالعه نشان دهنده این می‌باشد که برای هر سه مسیر هضم، تماس

پوستی و استنشاق، مقدار ضریب خطر (HQ) برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان است که بدین معنی است که کودکان در معرض ریسک سلامتی بیش‌تری نسبت به بزرگسالان قرار دارند. همچنین مقدار HQ برای مسیر هضم نسبت به مسیرهای استنشاق و تماس پوستی بیش‌تر می‌باشد. مقایسه مقدار HQ_{ing total} و HQ_{ing bioaccessible} نشان می‌دهد که مقدار HQ_{ing total} بیش‌تر از HQ_{ing bioaccessible} می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده، برای مسیر هضم مقدار HQ_{ing bioaccessible} برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان می‌باشد که نشان دهنده خطر سلامتی بیش‌تری برای کودکان می‌باشد. همچنین مقدار HQ_{ing bioaccessible} در نمونه ۲۰ برای کودکان خیلی نزدیک به سطح ایمن می‌باشد که نشان دهنده این است که احتمال خطر غیر سرطان‌زایی در این نمونه بالا می‌باشد. مقدار HQ_{ing bioaccessible} برای بزرگسالان و کودکان کمتر از یک و فاقد اثرات سلامتی منفی غیر سرطان‌زایی از طریق این مسیر می‌باشد. خطر غیر سرطان‌زایی نیز در نمونه‌های برداشت شده از مجاورت سدهای باطله و کارخانه ذوب بالاتر از سایر نقاط است. ارزیابی خطر سرطان‌زایی (CR) برای مسیرهای تماس پوستی و استنشاق نشانگر نبود خطر سرطانی برای این مسیرها است. محاسبه ریسک سرطان‌زایی با استفاده از داده‌های غلظت زیست‌دسترس‌پذیر نشانگر احتمال بروز سرطان برای ساکنین مجاور سدهای باطله و کارخانه ذوب می‌باشد و همچنین ریسک سرطان‌زایی (CR) برای مسیر هضم با استفاده از داده‌های غلظت کل نشان دهنده احتمال بروز سرطان برای کودکان در تمام منطقه مورد مطالعه و برای بزرگسالان در نمونه‌های نزدیک به سدهای باطله، کارخانه ذوب و توده سنگ باطله می‌باشد.

آلودگی خاک اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه، با فعالیت‌های انسانی به طرز چشمگیری افزایش یافته است و ممکن است خطرات قابل توجهی برای سلامتی انسان و محیط زیست ایجاد کند. آلاینده‌ها می‌توانند از طریق هضم، استنشاق یا تماس پوستی به راحتی به انسان منتقل شوند. هضم ذرات آلوده خاک عامل مهمی در مواجهه کودکان با سرب، به ویژه از طریق رفتار دست به دهان است. مشکلات جدی بهداشتی می‌تواند در نتیجه تجمع

بیش از حد فلز سرب در بدن انسان ایجاد شود. با توجه به خطرات سرب، و نتایج به دست آمده، انجام اقدامات پاکسازی خاک و کنترل منبع آلاینده در منطقه بسیار ضروری است.

۵-۲- پیشنهادها

به منظور تکمیل این پژوهش، موارد زیر پیشنهاد می شود :

- (۱) بررسی زیست‌دسترس‌پذیری سایر عناصر آلاینده (کادمیم، آرسنیک، نیکل، کروم، مس) در منطقه مورد مطالعه با استفاده از مدل *in vitro*
- (۲) بررسی ارتباط زیست‌دسترس‌پذیری عناصر آلاینده با کانی‌شناسی نمونه‌های خاک
- (۳) بررسی اقدامات محافظتی مورد نیاز برای کاهش آلودگی فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه
- (۴) بررسی آلودگی محصولات کشاورزی و تأثیرات آن بر سلامت انسان
- (۵) بررسی غلظت سرب در خون افراد ساکن در نزدیکی معدن سرب و روی ایرانکوه

منابع فارسی

داودی فرد م، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد: "توزیع عناصر جزئی و گونه‌های شیمیایی آن‌ها در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه، جنوب غرب اصفهان"، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

رخ بر م، (۱۳۹۵)، پایان نامه ارشد: "بررسی زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین در خاک‌های اطراف سد باطله فراوری معدن سرب و روی ایرانکوه - جنوب غرب اصفهان"، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

رضوی زاده ح، (۱۳۹۲)، "متالوژی سرب و روی"، چاپ اول، دانشگاه صنعتی شریف، موسسه انتشارات علمی، تهران.

مودی م، (۱۳۷۸)، رساله دکتری: "بررسی تغییرات هیستولوژی ناشی از سرب حاد و مزمن بر سلول‌های موئی حلزون گوش داخلی و پرده صماخ خوکچه هندی نر"، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران.

منابع لاتین

Abraham, G. M. S., & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1), 227–238.

Anju, M., & Banerjee, D. K. (2010). Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78(11), 1393–1402.

Argyrazi, A. (2014). Garden soil and house dust as exposure media for lead uptake in the mining village of Straton, Greece. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(4), 677–692.

Bello, O., Naidu, R., Rahman, M. M., Liu, Y., & Dong, Z. (2016). Lead concentration in the blood of the general population living near a lead-zinc mine site, Nigeria: Exposure pathways. *Science of the Total Environment*, 542, 908–914.

Bonberg, N., Pesch, B., Ulrich, N., Moebus, S., Eisele, L., Marr, A., Arendt, M., Jöckel, K.-H., Brüning, T., & Weiss, T. (2017). The distribution of blood concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr) and manganese (Mn) in residents of the German Ruhr area and its potential association with occupational exposure in metal industry and/or other risk factors. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220(6), 998–1005.

Bosso, S. T., & Enzweiler, J. (2008). Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(3), 219–

- Bravo, S., Amorós, J. A., Pérez-De-Los-Reyes, C., García, F. J., Moreno, M. M., Sánchez-Ormeño, M., & Higuera, P. (2017). Influence of the soil pH in the uptake and bioaccumulation of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Pb and Mn) and other elements (Ca, K, Al, Sr and Ba) in vine leaves, Castilla-La Mancha (Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 174, 79–83.
- Broadway, A., Cave, M. R., Wragg, J., Fordyce, F. M., Bewley, R. J. F., Graham, M. C., Ngwenya, B. T., & Farmer, J. G. (2010). Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 409(2), 267–277.
- Chiprés, J. A., Castro-Larragoitia, J., & Monroy, M. G. (2009). Exploratory and spatial data analysis (EDA–SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce–Matehuala, Mexico. *Applied Geochemistry*, 24(8), 1579–1589.
- de Andrade Passos, E., Alves, J. C., dos Santos, I. S., Jose do Patrocínio, H. A., Garcia, C. A. B., & Costa, A. C. S. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96(1), 50–57.
- Demetriades, A., Li, X., Ramsey, M. H., & Thornton, I. (2010). Chemical speciation and bioaccessibility of lead in surface soil and house dust, Lavrion urban area, Attiki, Hellas. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(6), 529–552.
- DeRosa, C. T., Choudhury, H., & Peirano, W. B. (1991). An integrated exposure/pharmacokinetic based approach to the assessment of complex exposures: Lead: A case study. *Toxicology and Industrial Health*, 7(4), 231–248.
- Du, P., Xue, N., Liu, L., & Li, F. (2008). Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in northeast China. *Environmental Geology*, 55(1), 205–213.
- Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Ju, X., Hao, H., & Yin, S. (2013). Health risk assessment of heavy metals in road dusts in urban parks of Beijing, China. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 299–309.
- Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A., & Witek, T. (1995). Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1–2), 237–250.
- Eby, G. N. (2016). *Principles of environmental geochemistry*. Waveland Press.
- Ellenhorn, M. J., Schonwald, S., Ordog, G., Wasserberger, J. (1997). *Diagnosis and treatment of human poisoning*. Vol. 44, 2th ed, William and Wilkins, UK.
- Fakhri, Y., Bjørklund, G., Bandpei, A. M., Chirumbolo, S., Keramati, H., Pouya, R. H., Asadi,

- A., Amanidaz, N., Sarafriz, M., & Sheikhmohammad, A. (2018). Concentrations of arsenic and lead in rice (*Oryza sativa* L.) in Iran: a systematic review and carcinogenic risk assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 267–277.
- Farmer, J. G., Broadway, A., Cave, M. R., Wragg, J., Fordyce, F. M., Graham, M. C., Ngwenya, B. T., & Bewley, R. J. F. (2011). A lead isotopic study of the human bioaccessibility of lead in urban soils from Glasgow, Scotland. *Science of the Total Environment*, 409(23), 4958–4965.
- Forghani, G., Mokhtari, A. R., Kazemi, G. A., & Davoodi fard, M. (2015). Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Geochemistry*, 75(3), 323–334.
- Gu, Y.-G., Wang, Z.-H., Lu, S.-H., Jiang, S.-J., Mu, D.-H., & Shu, Y.-H. (2012). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environmental Pollution*, 163, 248–255.
- Hack, A., & Selenka, F. (1996). Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. *Toxicology Letters*, 88(1–3), 199–210.
- Han, Q., Wang, M., Cao, J., Gui, C., Liu, Y., He, X., He, Y., & Liu, Y. (2020). Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191, 110157.
- Ikem, A., Egiebor, N. O., & Nyavor, K. (2003). Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee Lake, Southeastern USA. *Water, Air, and Soil Pollution*, 149(1), 51–75.
- Lars Jarup. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68, 167–182.
- Jung, M. C., & Thornton, I. (1996). Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 11(1–2), 53–59.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. CRC press.
- Kabata-Pendias, A., & Szteke, B. (2015). *Trace elements in abiotic and biotic environments*. Taylor & Francis.
- Karimpour, M. H., Malekzadeh Shafaroudi, A., Alaminia, Z., Esmaeili Sevieri, A., & Stern, C. R. (2019). New hypothesis on time and thermal gradient of subducted slab with emphasis on dolomitic and shale host rocks in formation of Pb-Zn deposits of Irankuh-Ahangaran belt. *Journal of Economic Geology*, 10(2), 677–706.
- Kersten, M., & Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18(4–5), 121–130.
- Krull, E. S., Skjemstad, J. O., & Baldock, J. A. (2004). *Functions of soil organic matter and the effect on soil properties*. Cooperative Research Centre for Greenhouse Accounting Canberra.

- Landrigan, P. J. (1989). Toxicity of lead at low dose. *British Journal of Industrial Medicine*, 46(9), 593.
- Latawiec, A. E., Simmons, P., & Reid, B. J. (2010). Decision-makers' perspectives on the use of bioaccessibility for risk-based regulation of contaminated land. *Environment International*, 36(4), 383–389.
- Lei, M., Zhang, Y., Khan, S., Qin, P., & Liao, B. (2010). Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 168(1), 215–222.
- Li, X., Coles, B. J., Ramsey, M. H., & Thornton, I. (1995). Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, 124(1–2), 109–123.
- Li, Y., Demisie, W., & Zhang, M. (2015). Digestion Tests to Measure Heavy Metal Bioavailability in Soils. In *CO₂ Sequestration, Biofuels and Depollution* (pp. 275–305). Springer.
- Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Sun, G., Zhu, J., Qin, H., & Wang, J. (2011). Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China. *Applied Geochemistry*, 26(2), 160–166.
- Liang, G., Zhang, B., Lin, M., Wu, S., Hou, H., Zhang, J., Qian, G., Huang, X., & Zhou, J. (2017). Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment: Influence of RAC values and ambient environmental factors. *Science of the Total Environment*, 607, 1339–1347.
- Liu, B., Ai, S., Zhang, W., Huang, D., & Zhang, Y. (2017). Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China. *Science of the Total Environment*, 609, 822–829.
- Lorenzi, D., Entwistle, J., Cave, M., Wragg, J., & Dean, J. R. (2012). The application of an in vitro gastrointestinal extraction to assess the oral bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from a former industrial site. *Analytica Chimica Acta*, 735, 54–61.
- Mavrakakis, A., & Papavasileiou, H. (2013). NDVI and E. de Martonne indices in an environmentally stressed area (Thriasio Plain–Greece). *Procedia Technology*, 8, 477–481.
- McQueen, K. G. (2006). Identifying geochemical anomalies. *CRC LEME*.
- Meimaroglou, N., & Mouzakis, C. (2019). Cation Exchange Capacity (CEC), texture, consistency and organic matter in soil assessment for earth construction: The case of earth mortars. *Construction and Building Materials*, 221, 27–39.
- Metson, A. J. (1957). Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Science*, 83(3), 245.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.

- Nannoni, F., Protano, G., & Riccobono, F. (2011). Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161(1–2), 63–73.
- Nistor, M.-M. (2019). Climate change effect on groundwater resources in South East Europe during 21st century. *Quaternary International*, 504, 171–180.
- Oomen, A G, Rompelberg, C. J. M., Bruil, M. A., Dobbe, C. J. G., Pereboom, D., & Sips, A. (2003). Development of an in vitro digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(3), 281–287.
- Oomen, Agnes G, Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wragg, J., & Rompelberg, C. J. M. (2002). Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science & Technology*, 36(15), 3326–3334.
- Park, R. M. (2018). Risk assessment for metalworking fluids and cancer outcomes. *American Journal of Industrial Medicine*, 61(3), 198–203.
- Parveen, R., Saini, R., & Taneja, A. (2018). Chemical characterization and health risk assessment of soil and airborne particulates metals and metalloids in populated semiarid region, Agra, India. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5), 2021–2035.
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Bidar, G., & Douay, F. (2011). Assessing Cd, Pb, Zn human bioaccessibility in smelter contaminated agricultural topsoils (northern France). *Environmental Geochemistry and Health* 33,477-493.
- Pelfrène, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Cuny, D., Richard, A., Denys, S., Heyman, C., Roussel, H., Bidar, G., & Douay, F. (2012). Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach. *Environmental Pollution* 160, 130-138.
- Saritha, P. (2011). *Degradation of some USEPA listed recalcitrant compounds using Advanced Oxidation Processes (AOPS)*.
- Sawut, R., Kasim, N., Maihemuti, B., Hu, L., Abliz, A., Abdujappar, A., & Kurban, M. (2018). Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China. *Science of the Total Environment*, 642, 864–878.
- Selevan, S.G., Landrigan, P.J, Stern, F.B., Jones, J.H. (1985). Mortality of lead smelter workers. *American Journal of Epidemiology* 122, 673-83.
- Stefanowicz, A. M., Kapusta, P., Zubek, S., Stanek, M., & Woch, M. W. (2020). Soil organic matter prevails over heavy metal pollution and vegetation as a factor shaping soil microbial communities at historical Zn–Pb mining sites. *Chemosphere*, 240, 124922.
- Stoffers, P., Glasby, G. P., Wilson, C. J., Davis, K. R., & Walter, P. (1986). Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 20(3), 495–512.

- Štupar, J., Dolinšek, F., & Eržen, I. (2007). Hair-Pb longitudinal profiles and blood-Pb in the population of young Slovenian males. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(1), 134–143.
- Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1837–1846.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., & Ozcan, H. (2015). Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), 1–15.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241–265.
- Teng, Y., Feng, D., Wu, J., Zuo, R., Song, L., & Wang, J. (2015). Distribution, bioavailability, and potential ecological risk of Cu, Pb, and Zn in soil in a potential groundwater source area. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(5), 1–14.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175–192.
- USEPA, (1998). Test methods for evaluating solid waste, Method 9045D. EPA, Washington, D.C.
- Wan, M., Hu, W., Qu, M., Li, W., Zhang, C., Kang, J., Hong, Y., Chen, Y., & Huang, B. (2020). Rapid estimation of soil cation exchange capacity through sensor data fusion of portable XRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 363, 114163.
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., & Tack, K. (2011). An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of the Total Environment*, 409(19), 4016–4030.
- WHO (World Health Organization), (2003). Instructions for electronic submission of data on chemical contaminants in food and the diet. *Global Environment Monitoring System – Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food)*.
- Yabe, J., Nakayama, S. M. M., Ikenaka, Y., Yohannes, Y. B., Bortey-Sam, N., Oroszlany, B., Muzandu, K., Choongo, K., Kabalo, A. N., & Ntapisha, J. (2015). Lead poisoning in children from townships in the vicinity of a lead–zinc mine in Kabwe, Zambia. *Chemosphere*, 119, 941–947.

- Yang, K., & Cattle, S. R. (2015). Bioaccessibility of lead in urban soil of Broken Hill, Australia: a study based on in vitro digestion and the IEUBK model. *Science of the Total Environment*, 538, 922–933.
- Young, M. H., Green, R. L., Conkle, J. L., McCullough, M., Devitt, D. A., Wright, L., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2014). Field- Scale Monitoring of Pharmaceutical Compounds Applied to Active Golf Courses by Recycled Water. *Journal of Environmental Quality*, 43(2), 658–670.
- Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., & Jiang, G. (2004). Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International*, 30(6), 769–783.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., & Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 159(1), 84–91.
- Zhou, Y., Sherpa, S., & McBride, M. B. (2020). Pb and Cd chemisorption by acid mineral soils with variable Mn and organic matter contents. *Geoderma*, 368, 114274.

Abstract

Irankuh mine is the third largest lead and zinc mine in Iran. The ore is concentrated by flotation in the processing plant and the produced tailings are disposed around the mine. In order to evaluate the bioaccessibility of Pb as a potentially toxic element in contaminated soils around the Irankuh Pb-Zn mine, 20 topsoil samples were collected and an in vitro method was applied. Physicochemical parameters including pH, organic matter, carbonate content, and cation exchange capacity were determined using standard methods. Total concentration of Pb was measured by ICP-OES after a strong acid digestion of soils. The bioaccessibility and speciation of Pb were measured using in vitro and sequential extraction analyses respectively. The obtained data were analyzed using health risk assessment methods (non-carcinogenic and carcinogenic risks) and geochemical indices. The average values of pH, organic matter (%), carbonate (%) and cation exchange capacity (meq/100g) were 7.5, 2, 25.4 and 15.1, respectively. The maximum total concentration of Pb (2869 mg / kg) was detected in the sample collected in the vicinity of the tailings impoundments. The results of sequential extraction analysis showed that Pb was mainly associated with Fe–Mn oxide fraction. According to the results of in vitro experiments, the bioaccessibility of Pb varied significantly (between 0.24 and 264 mg/kg, equivalent to 0.2-45.4% of total concentration) which is probably due to differences in the geochemical properties of soil (i.e. pH and organic matter content) as well as the source of the element. The assessment of non-carcinogenic risk of Pb showed that for all three pathways of digestion, dermal contact and inhalation, the Hazard Quotient (HQ) for children was higher than adults. Also, the Hazard Quotient for the digestion pathway was higher than the inhalation and dermal contact routes. The non-carcinogenic risk was also higher in samples collected in the vicinity of tailings impoundments and smelting plant. The results of carcinogenic risk assessment indicated that there was no carcinogenic risk through dermal contact and inhalation routes, however calculating the carcinogenic risk for the digestion pathway using both total and bioaccessible data indicated that there was a probable carcinogenic risk for residents living in the vicinity of tailings impoundments, waste rock piles and smelting plant. Based on the obtained results, in the study area, taking the management measures is necessary in order to remediate the polluted soils of the area. Indeed, it is necessary to control the input of pollutants through mining activity, especially via tailings which dispose off improperly around the mine.

Keywords: Irankuh, Soil, Lead, Bioaccessibility, In vitro test



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

**Health Risk Assessment of Lead in Soils around the Irankuh Pb-Zn
mine, SW Esfahan**

By: Mehrasa eskandari touri

Supervisor:

Dr. Giti Forghani

February 2021