

ارزیابی دسترسی زیستی و انسانی در خاک‌های سطحی معدن باما و روستای مجاور آن به روش استخراج تک مرحله‌ای

محمد ابویان جهرمی^۱، احمد جمشیدی زنجانی^{۲*}، احمد خدادادی دربان^۳، حسین شفیع زاده^۴ مقدم

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۲- * استادیار گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۳- استاد گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۴- استادیار سنجش از دور و سیستم‌های اطلاعات جغرافیایی، دانشگاه تربیت مدرس

ajamshidi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: [۹۶/۰۸/۰۹]

تاریخ پذیرش: [۹۶/۱۲/۰۵]

چکیده

اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین به تنهایی نمی‌تواند معیار مناسبی برای سنجش میزان خطر آن‌ها باشد و میزان ریسک فلزات سمی به قابلیت انحلال و دسترسی زیستی آن‌ها بستگی دارد. هدف این پژوهش تعیین میزان دسترسی زیستی و انسانی فلزات سنگین و ارزیابی میزان خطر و ریسک ناشی از این فلزات در محدوده‌های معدن و روستای مجاور معدن سرب و روی باما است. در این راستا پس از نمونه‌برداری از خاک‌های سطحی در ۶۵ ایستگاه از محدوده‌های معدن سرب و روی باما و روستای مجاور به آن و تعیین غلظت کل فلزات سنگین، آزمایش‌های استخراج تک-مرحله‌ای به کمک استخراج‌کننده‌های EDTA و گلیسین برای تعیین میزان دسترسی زیستی و انسانی فلزات سنگین اعمال شد. برای ارزیابی میزان خطر فلزات و بر اساس غلظت استخراج‌کننده‌ها از شاخص BRAI استفاده شد. بیشترین درصد دسترسی زیستی و انسانی از غلظت کل در محدوده مورد بررسی، مربوط به فلز کادمیوم بود و کمترین مقدار آن به سرب اختصاص داشت. همچنین درصد دسترسی زیستی در محدوده روستا بیشتر از محدوده معدنی بدست آمد. به علاوه مشخص شد که گلیسین مقادیر بیشتری از فلزات را در مقایسه با EDTA استخراج می‌کند. میانگین اعداد بدست آمده برای شاخص BRAI با استخراج‌کننده‌های EDTA و گلیسین در محدوده معدنی به ترتیب ۴۷/۳ و ۴۲/۴ و در محدوده روستای مجاور به ترتیب ۷۹/۴ و ۶۶/۵ بدست آمد. این اعداد ریسک و خطر بالا را برای انسان و گیاه در هر دو محدوده معدنی و روستا را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، دسترسی زیستی، دسترسی انسانی، استخراج تک مرحله‌ای، معدن سرب و روی باما

۱- مقدمه

توجه قرار گرفته‌اند [1, 2]. معدنکاری و فرآوری کاسنگ‌ها

معمولاً با تولید حجم زیادی از باطله‌ها همراه است که این مواد دارای غلظت بالایی از انواع فلزات سنگین هستند [2, 3]. مواد باطله تولیدشده ناشی از فرآوری کاسنگ به علت ریزدانه بودن

فلزات سنگین از مهمترین آلاینده‌های خاک محسوب می‌شوند که به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل تجزیه ناپذیری، سمی بودن، اثرات تجمعی و سرطان‌زایی بیشتر توسط پژوهشگران مورد

سنگین را در خاک اطراف یک سایت معدنی مورد مطالعه قرار دادند. غلظت دسترسی زیستی فلزات به روش استخراج تک‌مرحله‌ای و با استفاده از استخراج‌کننده‌های EDTA، DTPA و HCl تعیین شد. بر اساس نتایج میزان دسترسی زیستی عناصر در خاک از بیشترین به کمترین به ترتیب کادمیوم، روی، مس و سرب بودند [12]. پگیو⁴ و همکاران (۲۰۰۹) دسترسی زیستی انسانی فلزات سرب، روی، مس و نیکل را در خاک‌های سطحی منطقه گراگیاسکو⁵ ایتالیا مطالعه کردند. در پژوهش گفته شده برای شبیه‌سازی و تخمین جذب آلاینده‌ها توسط دستگاه گوارشی انسان از استخراج‌کننده گلايسين استفاده شد. مشخص شد از میان فلزهای مورد بررسی، دسترسی فلز مس برای انسان از همه بیشتر است [11]. در پژوهشی که در معدن متروکه سرب و روی کابازا راجا⁶ در اسپانیا انجام شد، میزان دسترسی زیستی فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده از بالا بودن میزان دسترسی زیستی فلز کادمیوم حکایت داشت [13]. در پژوهشی در چین دسترسی زیستی هفت فلز سنگین سرب، کادمیوم، روی، مس، کروم، نیکل و آرسنیک در رسوبات یک تالاب در جزیره هاینان⁷ بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده فلز مس از تمام فلزات دسترسی بیشتری داشت و هرچه غلظت کل فلزات افزایش می‌یافت، دسترسی زیستی آن‌ها نیز افزایش پیدا می‌کرد [14].

در ایران نیز آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین در معدن متروکه سرب و روی آی قلعه سی در محدوده شهرستان تکاب انجام شد که نتایج حاکی از بالا بودن غلظت کل فلزات Zn, Pb و As در دپوی باطله بود و بر اساس جدول ضریب همبستگی فلزات Zn, Pb, Cu و Ag همبستگی بالایی داشتند [15]. میزان آلودگی خاک‌ها به فلزات سنگین در رسوبات منتهی به سد باطله سرچشمه با اعمال شاخص‌های زیست‌محیطی مورد مطالعه قرار گرفت و بیشترین مقدار آلودگی برای فلز Zn بدست آمد [16]. آثار زیست محیطی معدن سرب و روی

راحت‌تر تحت فرسایش بادی یا آبی قرار می‌گیرند. از طرفی چون ذرات ریز سطح مخصوص بالاتری دارند، می‌توانند مقادیر بیشتری از فلزات سنگین را در خود نگه دارند [5, 6]. مطالعات مختلف نشان داده است که اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین نمی‌تواند به خوبی وضعیت آلودگی محدوده مطالعاتی را ارزیابی نماید. به عبارت دیگر علاوه بر سنجش غلظت کل فلزات، ارزیابی متحرک‌بودن، دسترسی زیستی و سمیت فلزات در تبیین وضعیت نمونه‌های خاک از منظر آلودگی به فلزات سنگین بسیار حائز اهمیت است [7, 8]. افزایش انحلال‌پذیری عناصر موجود در خاک، سبب افزایش احتمال حضور و آزادشدگی این عناصر می‌شود که در نتیجه آن تحرک فلزات بیشتر شده و باعث می‌شود دسترسی زیستی فلزات برای گیاهان افزایش یابد [9]. در pH اسیدی کربنات‌های فلزی و فلزات می‌توانند آزاد شوند و به شکل‌هایی که به سهولت قابل دسترس هستند، تبدیل شوند [10]. در سال‌های اخیر برای تعیین بخش دسترس‌پذیر فلزات در خاک معمولاً از روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای¹ استفاده می‌شود که در آن‌ها با استفاده از حلال‌های مختلف چون اسیدهای آلی ضعیف یا نمک‌های بافر شده تنها یک بخش هدف (جزء انحلال‌پذیر یا دسترس‌پذیر برای گیاه) مورد آنالیز قرار می‌گیرد. مقدار جذب و دسترسی فلزات سنگین از طریق گیاهان، اغلب با استفاده از آزمون استخراجی EDTA تعیین می‌شود. جذب فلزات سنگین توسط EDTA ناشی از pH اسیدی آن و تشکیل کمپلکس‌های محلول از گونه‌های فلزی است که آن‌ها را از پیوند با کربنات، هیدروکسید و بخش آلی آزاد می‌کند. گلايسين² نیز به عنوان استخراج‌کننده‌ای شناخته شده است که بخش دسترس‌پذیر فلزات را برای انسان تخمین می‌زند. در واقع این استخراج‌کننده می‌تواند بخشی از فلز را که در دستگاه گوارشی انسان قابلیت انحلال و جذب در بدن را دارد، شبیه‌سازی کند [8, 11].

مطالعات مختلفی در زمینه دسترسی زیستی و انسانی انجام شده است. ژو³ و همکاران (۲۰۱۳) میزان دسترسی زیستی فلزات

4 Poggio.

5 Grugliasco

6 Cabezo Rajao

7 Hainan

1 Single extraction

2 Glycine

3 Xu

موجود در خاک، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۴۲ درجه درون خشک کن قرار داده شدند [19].

شکل ۱. موقعیت جغرافیایی نقاط نمونه برداری در معدن باما

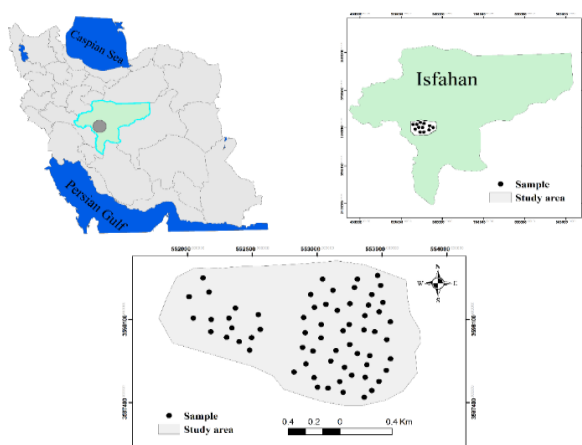


Fig. 1 Geographical location of the sampling points at Bama Mine

۳-۱- آزمایش‌های غلظت کل، میزان مواد آلی و کربنات غلظت کل نمونه‌های خشک با استفاده از تیزاب و پرکلریک اسید به روش هضم اسیدی تعیین شد و برای تعیین غلظت فلزات، از دستگاه جذب اتمی (مدل VARIANA A240) استفاده شد. میزان مواد آلی هر یک از نمونه‌ها بر اساس درصد کاهش وزن هر نمونه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و بر اساس رابطه ۱ محاسبه شد [20].

$$LOI = \frac{W_0 - W_{550}}{W_0} \quad (1)$$

در رابطه ۱، W_0 و W_{550} به ترتیب وزن اولیه نمونه و وزن آن پس از حرارت در دمای ۵۵۰ درجه هستند. میزان کربنات هر یک از نمونه‌ها نیز بر اساس روش پیشنهادی توسط هیری و همکاران (۲۰۰۱) مطابق رابطه ۲ مورد ارزیابی قرار گرفت.

$$Carbonate = 1.36 \times \frac{W_{550} - W_{950}}{W_0} \quad (2)$$

در رابطه ۲، W_0 ، W_{550} و W_{950} به ترتیب برابر وزن اولیه و وزن پس از حرارت در دمای ۵۵۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد هستند.

انگوران زنجان مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد که غلظت فلز Pb در منطقه مورد مطالعه بالا بوده است [17].

اکثر مطالعات داخلی در زمینه ارزیابی آلودگی معادن با توجه به غلظت کل عناصر بوده که در این پژوهش سعی شده علاوه بر غلظت کل عناصر، بخش دسترس پذیر فلزات نیز مورد مطالعه قرار گیرد. سنجش و مطالعه دسترسی زیستی و انسانی فلزات سنگین در خاک‌های معدن سرب و روی باما با توجه به نزدیک بودن معدن به محدوده شهری اصفهان ضروری به نظر می‌رسد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- محدوده مطالعاتی

معدن سرب و روی باما در ۲۰ کیلومتری جنوب غرب اصفهان واقع شده که در محدوده طول‌های جغرافیایی $31^{\circ} 51'$ تا $36^{\circ} 51'$ و در عرض‌های جغرافیایی $28^{\circ} 32'$ تا $37^{\circ} 32'$ قرار دارد و از کانسارهای سرب و روی در محور سیرجان-ملایر است. کانی‌های اصلی ذخیره این معدن شامل اسمیت‌زونیت ($ZnCO_3$)، سروزیت ($PbCO_3$)، اسفالریت (ZnS) و گالن (PbS) است. ذخیره این معدن حدود ۲۳ میلیون تن است و میزان استخراج سالانه معدن سرب و روی ایرانکوه حدود ۳۵۸ هزار تن که به روش استخراج روباز معدنکاری می‌شود. متوسط میزان بارندگی در این منطقه حدود ۱۴۰ میلی‌متر است [18].

۲-۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی

۶۵ نمونه از خاک‌های سطحی در محدوده مطالعاتی برداشت شد. ۵۰ نمونه آن در محدوده معدن سرب و روی باما و ۱۵ نمونه نیز خارج از معدن و در محدوده روستای مجاور معدن جای داشتند. نمونه‌ها به طور تصادفی انتخاب شدند و موقعیت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GPS ثبت شد. موقعیت جغرافیایی معدن و ایستگاه‌های نمونه برداری شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

در مرحله آماده‌سازی ذرات ریزدانه (کوچکتر از ۶۳ میکرون) با عبور نمونه‌ها از سرنده ۶۳ میکرون جدا شدند و مطابق روش پیشنهادی هیری^۴ و همکاران (۲۰۰۱) برای حذف رطوبت

۴-۲- آزمایش‌های استخراج تک مرحله‌ای

۴-۲-۱- استخراج با استفاده از EDTA

در روابط فوق، n بیانگر تعداد فلزات است؛ TE بیانگر اثر سمیت است که مقدار آن برای مس، سرب، روی و کادمیوم به ترتیب عبارت اند از: $1/2$ ، $1/4$ ، $2/8$ ، $6/5$ ؛ SE_i بیانگر پتانسیل نشت بخش دسترسی‌پذیر زیستی برای فلزات جذب شده؛ B_i برابر مقدار فلز جذب شده به وسیله استخراج‌کننده و TC_i برابر غلظت کل آن فلز است. برای SE_i ارزش‌گذاری‌هایی به ترتیب از یک تا ده صورت می‌گیرد که مطابق جدول (۱) است. همچنین شاخص BRAI با توجه به مقادیر بدست آمده برای آن بر اساس جدول (۲) طبقه‌بندی می‌شود. در این مطالعه محاسبه BRAI بر اساس استخراج‌کننده های EDTA و گلايسين صورت گرفت. بدین صورت که با توجه به غلظت استخراج‌کننده‌ها و غلظت کل فلزات مقادیر SE برای فلزات بر اساس رابطه ۶ تعیین شد. در مرحله بعد مقدار B_{di} بر اساس ضریب سمیت هر فلز (TE_i)، به صورت جداگانه برای هر فلز و مطابق با رابطه ۵ تعیین شد و نهایتاً شاخص BRAI بر اساس رابطه ۴ محاسبه شد.

جدول ۱. طبقه‌بندی پتانسیل نشت برای دسترسی زیستی [8]

SE's catogary	SE's value
$0 \leq SE < 10$	1
$10 \leq SE < 20$	2
$20 \leq SE < 30$	3
$30 \leq SE < 40$	4
$40 \leq SE < 50$	5
$50 \leq SE < 60$	6
$60 \leq SE < 70$	7
$70 \leq SE < 80$	8
$80 \leq SE < 90$	9
$SE > 90$	10

Table 1. Source effect (SE) categories

جدول ۲. طبقه‌بندی پیشنهادی شاخص خطر شاخص BRAI [8]

BRAI va	$BRAI \leq 1$	$1 \leq BRAI < 3$	$3 \leq BRAI < 5$	$BRAI > 5$
Category	low risk	medium risk	high risk	very high risk

Table 2. The proposed classification of BRAI

۴-۲-۶- درستی آزمای‌اندازه‌گیری‌ها

تمامی آزمایش‌های صورت گرفته تکرار شد. به علاوه برای تحلیل خطاهای احتمالی از یک نمونه بلانک (خالی) و یک نمونه رسوب استاندارد هضم‌شده (MESS-3) مطابق جدول ۴ استفاده شد.

در این روش از محلول $0/05$ مولار EDTA و نسبت رسوب به محلول معادل $1:10$ استفاده شد. زمان مورد نیاز برای شیکر یک ساعت در نظر گرفته شد. همچنین از سانتیفریوژ به مدت ۲۰ دقیقه با شدت دور ۳۰ دور بر دقیقه استفاده شد. نتایج بدست آمده از این آزمایش می‌تواند مقدار فلز سنگین جذب شده به وسیله ریشه گیاه را شبیه‌سازی کند [21, 22, 23, 24, 25].

۴-۲-۲- استخراج با استفاده از گلايسين

از محلول $0/4$ مولار گلايسين برای شبیه‌سازی محلول هضم معده استفاده شده است که دسترسی زیستی فلزات سنگین برای انسان را شبیه‌سازی می‌کند. بر این اساس از محلول گلايسين و نسبت رسوب به محلول معادل $1:100$ استفاده شده است. pH محلول با استفاده از اسیدکلریدریک در $1/5$ تنظیم شد و نمونه‌ها به مدت یک ساعت روی شیکر قرار گرفتند. پس از آن، سانتیفریوژ نمونه‌ها با شدت ۳۰ دور بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد [26].

۴-۲-۵- ارزیابی خطر آزادسازی فلزات به کمک شاخص BRAI

روش‌های استخراج‌کننده‌های تک‌مرحله‌ای فقط میزان بخش دسترسی‌پذیر خاک را می‌توانند تخمین بزنند ولی نمی‌توانند میزان خطر و ریسکی که برای گیاه و انسان را دارند، به صورت کمی تعیین کنند. جمشیدی و همکاران (۲۰۱۵) شاخص $BRAI^A$ را برای ارزیابی میزان خطر فلزات سنگین توسعه دادند. برای محاسبه این شاخص از روابط زیر استفاده می‌شود.

$$BRAI = \frac{\sum_{i=1}^n B_{di}}{\sum_{i=1}^n TE_i} \quad (4)$$

$$B_{di} = SE_i \times TE_i \quad (5)$$

$$SE_i = \frac{B_i}{TC_i} \times 100 \quad (6)$$

جدول ۳. نتایج درستی آزمایی بر اساس آنالیز رسوب استاندارد

Metals	Published metals contents*	Measured metal contents
Cu	33.9 ±1.6	32.4
Zn	159 ±8	161
Cd	0.24± 0.01	0.22
Pb	21.1 ±0.7	21.6
Fe	43400 ±110	43435
Mn	324 ±12	333

Table 3. Published and measured metal contents for MESS-3

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج غلظت کل فلزات، میزان مواد آلی و کربنات

در این پژوهش سعی شد ابتدا با تعیین مقدار غلظت کل آلاینده‌های فلزی و نیز در مرحله بعد میزان دسترسی زیستی و انسانی آن‌ها شناخت دقیق‌تری از آلودگی خاک‌های سطحی به فلزات سنگین بدست آید. جدول (۴) نتایج مربوط به آنالیز غلظت‌های فلزات سنگین و میزان مواد آلی و کربنات در ۵۰ ایستگاه محدوده معدنی و ۱۵ ایستگاه محدوده روستا را نشان می‌دهد. غلظت فلز مس در محدوده‌های مورد بررسی نسبتاً کم بدست آمده و احتمال این که خاک به این فلز آلوده باشد کمتر است. علت کم بودن غلظت فلز مس احتمالاً می‌تواند این باشد که در ژنز کانسنگ‌های اصلی موجود در منطقه، فلز مس حضور ندارد. مقدار فلزات کادمیوم، سرب و روی در محدوده معدنی بسیار بیشتر از مقادیر آنها در پوسته زمین و میانگین جهانی

رسوبات است که نشان می‌دهد لازم است روی این فلزات شاخص‌های زیست محیطی برای بررسی دقیق‌تر اعمال شود. علت اعداد بالای بدست آمده برای غلظت‌های سرب، روی می‌تواند به علت درگیری ذرات خاک باطله با کانی‌های حاوی سرب و روی باشد. بر اساس جدول (۳) نتایج غلظت‌های فلزات سنگین در محدوده روستای مجاور بیانگر این است که مقادیر میانگین فلزات سرب، روی و کادمیوم به مراتب کمتر از مقادیر آن‌ها در محدوده اطراف کارخانه فرآوری است. علت این موضوع آن است در محدوده معدنی غلظت مواد آلاینده زیاد است که با دور شدن از محدوده معدن و افزایش فاصله، غلظت این آلاینده‌ها کاهش پیدا می‌کند [27]. همچنین در جدول (۴) نتایج میزان مواد آلی و کربنات که با روش‌های احتراق خشک بدست آمدند، ارائه شده است. ماده آلی خاک از جمله عواملی است که باعث جذب فلزات سنگین و در نتیجه بالا رفتن غلظت آن‌ها در خاک می‌شود [28]. همان‌گونه که مشخص است میزان مواد آلی در محدوده معدن که غلظت بالاتری از فلزات سنگین را دارد، بیشتر است و پتانسل حمل مقدار بیشتری از فلزات سنگین را در خود دارد. میزان کربنات نیز در محدوده معدنی بیشتر از روستای مجاور به آن است. میزان کربنات بالاتر در خاک به علت جذب بیشتر فلزات سنگین در خاک بر دسترسی زیستی و تحرک‌پذیری آن‌ها تأثیرگذار است [29].

جدول ۴. نتایج غلظت کل، LOI و کربنات در محدوده‌های معدن باما و روستای مجاور آن

Study area	Parameters	mean	min	max	St. Dev	Mean world sediments	Earth's crust
Mining area	Cu(ppm)	38.4	22.3	61.1	7.1	33	55
	Zn(ppm)	1035	119	2950	557.8	95	75
	Pb(ppm)	281	69	567	115.3	19	14
	Cd(ppm)	2.53	0.8	6.55	1.12	0.17	0.2
	Mn(ppm)	1212	630	1750	254.6	770	950
	Fe(ppm)	40832	21000	63400	8027.5	41000	41000
	LOI	0.038	0.022	0.067	0.013		
	Carbonates	0.059	0.032	0.09	0.014		
Residential area	Cu(ppm)	39.79	25.9	49.1	6.4	33	50
	Zn(ppm)	130	91	177	20.2	95	75
	Pb(ppm)	59.5	47	79	80	19	14
	Cd(ppm)	0.48	0.21	10.5	0.26	0.17	0.2
	Mn(ppm)	1179	622	1465	225	770	950
	Fe(ppm)	39497	25400	60480	7816.6	41000	41000
	LOI (%)	3.1	1.7	5.6	1.2		
	Carbonates (%)	5	3.7	7.7	1.1		

Table 3. Metals, L.O.I, and carbonate contents at Bama Mine and its residential areas

است. به طور کلی با توجه به غلظت‌های بدست آمده برای فلزات سرب، روی و کادمیوم در معدن باما، اعمال شاخص‌های زیست محیطی برای بررسی دقیق‌تر میزان آلودگی ضروری به نظر می‌رسد.

۳-۴- تعیین غلظت‌های بخش دسترس پذیر فلزات

شبیه‌سازی بخش زیست دسترس‌پذیر فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس به کمک استخراج کننده‌های EDTA و گلايسين انجام شد که آمار توصیفی آن‌ها برای محدوده معدنی و روستای مجاور در جدول‌های (۶ و ۷) بیان شده است. میزان استخراج توسط استخراج‌کننده گلايسين بیشتر است که حاکی از بیشتر بودن دسترسی فلزات برای جذب، توسط دستگاه گوارشی است. علت این امر، پایین‌تر بودن pH در روش استخراجی به کمک گلايسين است که می‌تواند مقدار بیشتری از فلز را به فاز محلول بیاورد و این اسیدیته بالاتر باعث می‌شود که روش استخراج با گلايسين میزان جذب بیشتری را تخمین بزند [8]. در محدوده معدنی غلظت‌های بالایی از فلزات سرب، روی و کادمیوم بدست آمد. مقادیر بدست آمده پتانسیل بروز خطر ناشی از این فلزات سمی و نیز دسترسی زیاد آنها برای گیاه و انسان را در محدوده معدنی هشدار می‌دهد. میانگین غلظت فلز سمی کادمیوم در محدوده معدنی توسط استخراج کننده گلايسين بالاتر از یک بدست آمده که می‌تواند خطرات جبران ناپذیری را بر سلامت انسان بر جای بگذارد. میزان استخراج فلز مس توسط EDTA و گلايسين مقدار قابل توجهی نبوده و به نظر نمی‌رسد که این فلز خطر چندانی برای گیاه و انسان در محدوده مطالعاتی داشته باشد. با توجه به اینکه غلظت کل فلزات سرب، روی و کادمیوم در محدوده روستا کاهش پیدا کرده، غلظت بخش دسترس پذیر آنها به روش استخراج تک مرحله‌ای نیز کاهش می‌یابد. با این وجود مقادیر دسترس پذیر فلزات، امکان خطرآفرینی برای گیاهان و انسان را نشان می‌دهد.

۳-۲- مقایسه پژوهش حاضر با برخی از بررسی‌های انجام شده در سطح کشور

در جدول (۵) مقادیر میانگین فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس معدن باما با برخی از پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه آلودگی معادن به فلزات سنگین مقایسه شده است. در معدن متروکه آی قلعه سی تکاب غلظت فلزات سرب، روی و مس بیشتر از این مطالعه بدست آمده ولی غلظت فلز کادمیوم در این مطالعه بیشتر است. در معدن مس میدوک میانگین غلظت‌های مس و سرب بیشتر بوده ولی میانگین فلز روی آن از پژوهش حاضر کمتر است. در معدن مس سرچشمه غلظت فلزات سرب و روی آن کمتر از مقادیر معدن باما است.

جدول ۵. مقایسه غلظت‌های فلزات معدن باما با برخی از مطالعات صورت

گرفته در ایران

Metals	Cu	Zn	Pb	Cd
Mining area				
Bama (present study)	38.4	1035	281	2.53
Ayqalehsi, ^a	1005	9392	9187	0.2
Meydouk ^b	190	510	340	---
Sarcheshmeh ^c	---	252	127	---
Ahangaran ^d	404	81	7192	18.5

^a. Dahrzma et al. (2015), ^b. Zeinalinejad, and Farzamisepehr (2015), ^c. Shayestehfar and Rezaee (2013), ^d. Vahabzadeh et al. (2005)

Table 5. Comparison of Bama metal concentrations with Some Studies in Iran

در معدن سرب و روی آهنگران فلزات مس، سرب و کادمیوم مقادیری بالاتر از پژوهش حاضر داشته ولی مقدار روی آن کمتر

جدول ۶. نتایج حاصل از استخراج کننده‌های تک‌مرحله‌ای به کمک EDTA و گلیسین در محدوده معدنی باما (mg/kg)

Single extraction	Metal	Mean	Max	Min	St..Dev	median
EDTA	Cu	12	17.6	6.9	2.4	12.2
	Zn	186.2	548	22	101.2	176
	Pb	28.6	58	8	11.3	28
	Cd	0.9	2.2	0.1	0.4	0.9
Glycine	Cu	13.9	20.4	8.2	2.5	14
	Zn	247.7	749	32	138.8	233
	Pb	43.4	85	12	16.7	41
	Cd	1.1	3	0.3	0.5	1.2

Table 6. Results of metal extraction using EDTA/glycine in mining area (mg/kg)

جدول ۷. نتایج حاصل از استخراج کننده‌های تک‌مرحله‌ای به کمک EDTA و گلیسین در محدوده روستا به معدن باما (mg/kg)

Single extraction	Metal	Mean	Max	Min	St..Dev	median
EDTA	Cu	15.5	17.9	10.8	2	16
	Zn	31	39	24	4.4	32
	Pb	8.7	12.5	5.4	1.9	8.6
	Cd	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2
Glycine	Cu	18.2	22.8	14.7	2.2	18.1
	Zn	38.4	47.1	30.1	5.15	37.5
	Pb	11.8	15.3	8.4	1.9	11
	Cd	0.25	0.52	0.1	0.1	0.2

Table 7. Results of metal extraction using EDTA/glycine in village area (mg/kg)

۳-۵- درصد غلظت دسترس پذیر فلزات

در شکل‌های (۳ و ۴) مقادیر کمیته، میانگین و بیشینه درصد غلظت دسترس پذیر از غلظت کل فلزات سرب، روی، کادمیوم و مس به ترتیب توسط استخراج کننده EDTA و گلیسین در ۵۰ ایستگاه محدوده معدنی و ۱۵ ایستگاه روستای مجاور ارائه شده است. در واقع این اعداد کسری از غلظت کل فلزات که قابلیت تحرک پذیری و دسترس پذیری را دارند، نشان می‌دهد. بر این اساس بیشترین درصد دسترس پذیری مربوط به فلز کادمیوم بود و پس از آن فلزهای مس و روی. همچنین کمترین مقدار دسترس پذیری به فلز سرب اختصاص داشت. از نظر خواص زیست شیمیایی، سرب فلزی است که تقریباً در تمام شرایط فیزیوشیمیایی خاک دارای کمترین دسترس پذیری و تحرک پذیری است [32] که در این پژوهش نیز چنین نتیجه‌ای حاصل

شده است. همچنین دسترس پذیری زیستی بالای کادمیوم به علت قابلیت انحلال بالا توجیه پذیر است. اگرچه مقدار pH و میزان مواد آلی بر دسترس پذیری این عنصر تاثیر بسزایی دارد [33]. نتایج بیانگر این است که نمونه‌های محدوده روستا نسبت به محدوده معدنی درصد دسترس پذیری زیستی بالاتری دارند. این امر بدین علت است که به طور کلی خاک‌های محدوده‌های معدنی شرایط نامساعدی را برای رشد گیاه ایجاد می‌کنند. دلایل آن می‌تواند ناهمگونی زیاد در خاک‌ها، پایین بودن دسترس پذیری جذب مواد مغذی و ظرفیت تبادل کاتیونی پایین اشاره کرد [34]. به همین دلیل در روستای مجاور معدن درصد بیشتری برای دسترس پذیری زیستی و انسانی فلزات سنگین بدست آمده است.

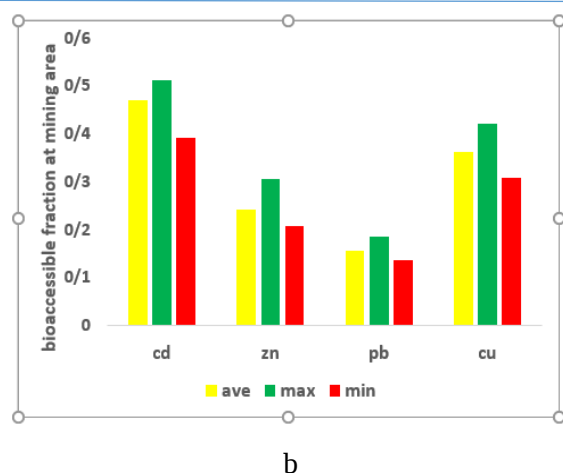


Fig. 4. Results of bioaccessible percent of surface soil in mining area(a) and residential area(b) using glycine extractant

۳-۶- سنجش خطر دسترسی زیستی فلزات

در این پژوهش بر اساس غلظت استخراج کننده‌های EDTA و گلایسین از شاخص BRAI برای ارزیابی میزان خطر فلزات سنگین استفاده شده است. میانگین شاخص BRAI برای استخراج کننده EDTA در محدوده معدنی و روستای مجاور به ترتیب $4/79$ و $3/47$ بدست آمد که هر دو در محدوده خطر زیاد قرار دارند. این امر بیانگر ریسک و دسترسی زیستی بالای فلزات سنگین برای گیاهان است. همچنین میانگین این شاخص برای گلایسین در محدوده‌های معدنی و روستای مجاور به ترتیب $4/32$ و $5/46$ بدست آمد که به ترتیب در محدوده‌های خطر زیاد و خیلی زیاد قرار داشتند. به عبارتی دسترسی زیستی و انسانی فلزات در هر دو محدوده‌های معدنی و روستای مجاور زیاد است و ریسک بالای محدوده مورد بررسی را نشان می‌دهد. در شکل (۵) پهنه‌بندی کیفی توزیع شاخص BRAI در کل محدوده نمونه‌برداری شده ارائه شده است. این پهنه‌بندی که با استفاده از نرم‌افزار ArcGIS و به روش کریجینگ معمولی تهیه شده، نشان می‌دهد که با توجه به اعداد بدست آمده برای شاخص BRAI در بیشتر نواحی مورد بررسی میزان خطر بالا بوده و نشانگر دسترسی زیستی و انسانی بسیار زیاد فلزات سنگین در نواحی نمونه‌برداری شده است. علت بالا بودن میزان خطر در روستای مجاور معدن با وجود پایین‌تر بودن غلظت کل عناصر، بالاتر بودن درصد غلظت دسترسی‌پذیر از غلظت کل فلزات بوده است. این امر می‌تواند نشانگر اهمیت کسر انحلال‌پذیر از غلظت فلزات سمی باشد که تعیین‌کننده میزان خطر برای گیاهان و انسان است.

شکل ۳. نتایج مربوط به درصد دسترسی‌پذیری زیستی از غلظت کل توسط استخراج کننده EDTA در نمونه‌های خاک سطحی (a) محدوده معدنی و (b) روستای مجاور معدن باما

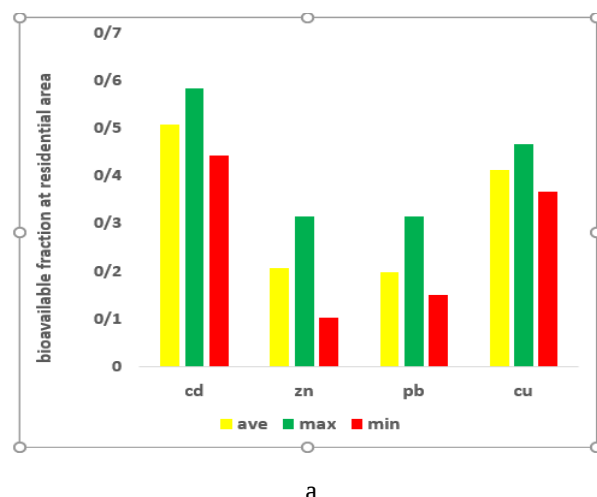
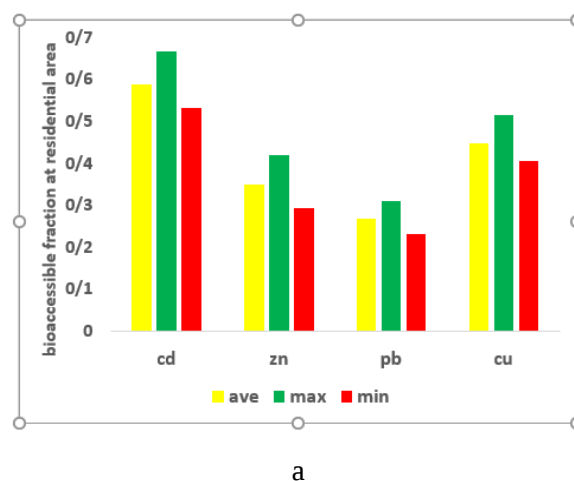


Fig. 3. Results of bioavailable percent of surface soil in mining area (a) and residential area (b) using EDTA extractant Bama Mine

شکل ۴. نتایج مربوط به درصد دسترسی‌پذیری انسانی از غلظت کل توسط استخراج کننده گلایسین در نمونه‌های خاک سطحی (a) محدوده معدنی و (b) روستای مجاور معدن باما



شکل ۵. پهنه‌بندی پتانسیل خطر بخش دسترس‌پذیر به کمک شاخص BRAI توسط استخراج‌کننده‌های EDTA و گلیسین در معدن باما

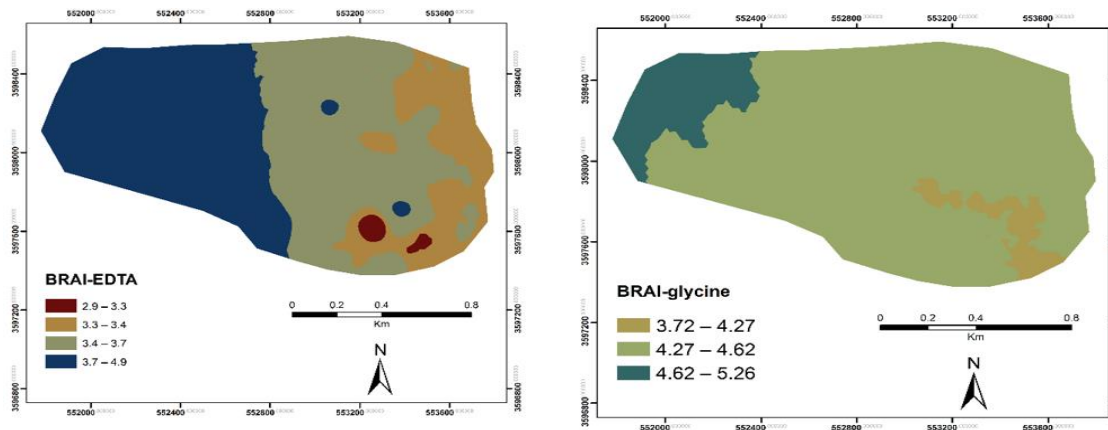


Fig. 5. Distribution mapping of BRAI index based on EDTA and glycine extractants in Bama Mine.

۳-۷- تحلیل‌های آماری

بیانگر این است که در ۱۵ ایستگاه مجاور روستا کربنات-سرب-روی-کادمیوم همبستگی قابل توجهی دارند. همبستگی کربنات با فلزات سرب، روی و کادمیوم در روستای مجاور این احتمال را تقویت می‌کند که تحرک‌پذیری و دسترسی زیستی در ایستگاه‌های روستای مجاور معدن بیشتر است. به عبارت دیگر احتمالاً در خاک‌های مجاور روستا، فلزات در پیوندهای کربناته قرار دارند که امکان آزادسازی مجدد آنها تحت تغییر شرایط را بیشتر خواهد کرد. نتایج بدست آمده در این پژوهش که دسترسی زیستی و انسانی بیشتر در محدوده روستا را نشان می‌داد، یافته‌ها و احتمالات آنالیز همبستگی را تأیید می‌کند.

آنالیز خوشه‌ای یکی از روش‌های آماری چند متغیره است که هدف آن دسته‌بندی متغیرها بر مبنای ویژگیها و شباهت آنهاست و زمانی که برخی از متغیرها یا گروه‌ها ویژگی‌های مشابهی را نشان دهند، در یک خوشه قرار می‌گیرند [35]. در شکل (۶) نتایج آنالیز خوشه‌ای برای متغیرهای اندازه‌گیری شده در محدوده‌های معدنی و روستای مجاور معدن باما ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که همبستگی بالایی بین فلزات سرب - روی - کادمیوم در محدوده معدنی وجود دارد که این فلزات را در یک خوشه قرار داده است و بیانگر این است که این فلزات به احتمال زیاد منشأ و ساختگاه مشابهی دارند. همچنین یافته‌ها

شکل ۶. نتایج آنالیز خوشه‌ای متغیرهای اندازه‌گیری شده معدن باما- شکل سمت چپ مربوط به محدوده معدنی (a) و شکل سمت راست مربوط به محدوده روستا (b)

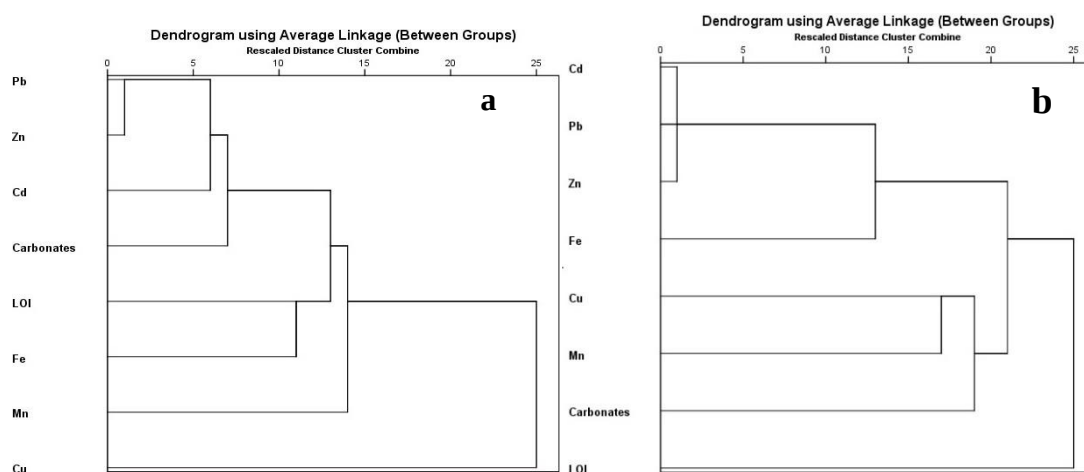


Fig. 6. Results of CA in surface soil samples in village area (a), and mining area (b)

۴- نتیجه گیری

revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques, *Chemosphere*, Vol.47 pp 1103-1111.

[5] Samara, C., and Voutsas, D. 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere*, 59: 1197-1206.

[6] Wang, X., Qin, Y., and Chen, Y. 2006 Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning. *Environ. Geol.* 50: 1061-1066.

[7] Yu, S., & Li, X. D. 2012 The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 27(5), 995-1004.

[8] Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M., & Li, L. Y. 2015. A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study. *Environmental Earth Sciences*, 73(5), 2115-2126.

[9] Lu, S., Wang, Y., Teng, Y., & Yu, X. 2015 Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan. *Environmental monitoring and assessment*, 187(10), 627.

[10] Reichman, S.M. 2002 The Responses of Plants to Metal Toxicity: A Review Forusing on Copper, Manganese & Zinc (pp. 22-26). Melbourne: Australian Minerals & Energy Environment Foundation.

[11] Poggio, L., Vrščaj, B., Schulín, R., Hepperle, E. and Marsan, F.A. 2009. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco. (Italy). *Environmental Pollution*, 157(2), pp.680-689

[12] Xu, D., Zhou, P., Zhan, J., Gao, Y., Dou, C. and Sun, Q. 2013 Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 90, pp.103-111.

[13] Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J. and Marimón, J. 2006 Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere*, 63(3), pp.484-489.

[14] Yi-nuo, J.I., Zhi-zhong, Z.H.A.O., Dan, W.U. and Xiao-nuo, F.U. 2016 Distribution and bioavailability of seven heavy metals in mangrove wetland sediments in Dongzhai Harbor, Hainan Island, China. *Yingyong Shengtai Xuebao*, 27(2).

[15] Dahrazma, B., Azarpeikan, A., Modaberi, S. and Sayareh, A. 2015. Risk assessment of heavy metals in Ayqalehsi Mine soils. *Journal of Earth Sciences*, 24, 129-138 (in Persian).

[16] Shayestehfar, M., and Rezaee, A. 2013. Pollution evaluation and heavy metal distribution in Sarcheshmeh

غلظت کل فلزات سرب، روی و کادمیوم در محدوده معدنی به ترتیب ۲۸۱، ۱۰۳۵ و ۲/۸۳ تعیین شد که اعمال شاخص غنی سازی، در طبقه غنی شدگی شدید قرار گرفتند.

بیشترین درصد دسترس پذیری از فلز کل برای فلز کادمیوم با مقدار ۵۶ درصد بدست آمد که قابلیت انحلال بالای کادمیوم است که سبب دسترسی زیستی و انسانی بالای این فلز می شود.

گلايسين مقدار بیشتری از فلزات را نسبت به EDTA استخراج می کند. دلیل آن می تواند ماهیت اسیدی روش استخراجی به کمک گلايسين باشد که می تواند مقادیر بیشتری از فلزات را به حالت محلول درآورد.

درصد غلظت دسترس پذیر از غلظت کل در محدوده روستا بیشتر از محدوده معدنی بدست آمد که علت آن می تواند تحرک پذیری بالاتر فلزات خاک های در روستا نسبت به محدوده معدنی باشد.

نتایج آنالیز آماری فلزات نیز نشان داد که در روستای مجاور کربنات با فلزات سرب، روی و کادمیوم همبستگی معنا داری و بالای ۰/۰۵ دارند که این همبستگی درصد دسترسی زیستی و انسانی بالاتر در روستای مجاور را تأیید می کند.

References

۵- منابع

[1] Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.B. 2007 Trace elements from soil to human. *Springer Science & Business Media*.

[2] Arabyarmohammadi H, Darban AK, Abdollahy M, Yong R, Ayati B, Zirakjou A, van der Zee SEATM (2017) Utilization of a novel chitosan/clay/biochar nanobiocomposite for immobilization of heavy metals in acid soil environment. *J Polym Environ* 26(5): 2107-2119. doi: 10.1007/s10924-017-1102-6.

[3] Obiora SC, Chukwu A, Toteu SF, Davies TC. 2016 Assessment of heavy metal contamination in soils around lead (Pb)-zinc (Zn) mining areas in Enyigba, southeastern Nigeria. *J Geol Soc India* 87(4):453-462. doi: 10.1007/s12594-016-0413-x.

[4] Ye, Z.H., Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., Wong, M.H. 2002 Evaluation of major constraints to

- [27] Becerra-Castro, C., Kidd, P. S., Prieto-Fernández, Á., Weyens, N., Acea, M. J., & Vangronsveld, J. (2011). Endophytic and rhizoplane bacteria associated with *Cytisus striatus* growing on hexachlorocyclohexane-contaminated soil: isolation and characterisation. *Plant and soil*, 340(1-2), 413-433.
- [28] Narwal, R.P. and Singh, B.R., 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 103(1), pp.405-421.
- [29] Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S. and 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), pp.1-15.
- [30] Zeinalinejad, M, Farzamisepehr, M. 2015. Heavy metal distribution in soil and plants of Meydoun Mine. *Vegetative environmental physiology*, 10(38), 24-38 (in Persian).
- [31] Vahabzadeh. Gh., Barati, M., Eshghi, B., and Mirghafari, N. 2005. Environmental effects of zinc-lead Ahangaran Mine. *Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources of Khazar*, 3, 52-63 (in Persian).
- [32] Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Llorens, J.F. and Sardi, F. 2001 Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health*, 23(1), pp.65-78.
- [33] Kabata-Pendias, A. 2004 Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2), pp.143-149.
- [34] Monterroso, C., Rodríguez, F., Chaves, R., Diez, J., Becerra-Castro, C., Kidd, P.S. and Macías, F. 2014 Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain. *Applied Geochemistry*, 44, pp.3-11.
- [35] Fan, S. and Wang, X., 2017. Analysis and assessment of heavy metals pollution in soils around a Pb and Zn smelter in Baoji City, Northwest China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 23(5), pp.1099-1120.
- Min by using geochemical data and statistical analysis. *Journal of mine engineering*, 6(11), 25-34 (in Persian).
- [17] Ashofteh, S., A. 2016. Environmental and geochemical effects at Angouran Mine. The 10th Mine Student Conference (in Persian).
- [18] Ghaderian, S. M., Hemmat, G. R., Reeves, R. D., & Baker, A. J. M. 2007 Accumulation of lead and zinc by plants colonizing a metal mining area in Central Iran. *Journal of applied botany and food quality*, 81(2), 145-150.
- [19] Heiri, O., A. F. Lotter, and G. Lemcke. 2001 Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: Reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25 :101-110.
- [20] Hakanson, L. 1980 An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control: A Sedimentological Approach, *Water Res.*, 14(8): 975–1001.
- [21] Ivan Muñoz, Mari'a Jose' Gómez-Ramos, Ana Agu' era, Juan Francisco Garc' a-Reyes, -Alba. 2009 Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *Trends in Analytical Chemistry*.
- [22] Likuku, A.S., Mmolawa, K.B. and Gaboutloeloe, G.K., 2013. Assessment of heavy metal enrichment and degree of contamination around the copper-nickel mine in the Selebi Phikwe Region, Eastern Botswana. *Environment and Ecology Research*, 1(2), pp.32-40.
- [23] Barbieri, M., 2016. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J Geol Geophys*, 5(237), p.2.
- [24] Sakan, S.M., et al. 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, 90, 3382–3390.
- [25] Quevauviller, P., Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J. F., Ure, A., Bacon, J., & Muntau, H. 1997 Certified reference materials for the quality control of EDTA-and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(6), 611-618.
- [26] Kim, K. R., Owens, G., & Naidu, R. 2009 Heavy metal distribution, bioaccessibility, and phytoavailability in long-term contaminated soils from Lake Macquarie, Australia. *Soil Research*, 47(2), 166-176.

Assessment of bioavailability and human bioaccessibility in surface soil at Bama Zinc-Lead mine, using single extraction methods

Mohammad Abouian Jahromi¹, Ahmad Jamshidi Zanjani^{2*}, Ahmad Khodadadi Darban³, Hossein Shafeezadeh Moghadam⁴

1- Graduate Student of Mineral Processing, Department of Engineering, Tarbiat Modarres University

2- Assistant Professor, Department of Mineral Processing, Tarbiat Modarres University.

3- Professor of Mineral Processing Department, Tarbiat Modarres University

4- Assistant Professor of Remote Sensing and Geographical Information Systems, Tarbiat Modarres University

ajamshidi@modares.ac.ir

Abstract

Measuring total metal concentration of heavy metals cannot be a suitable indicator to evaluate their danger and human health risk. Their toxicity depends on their mobility and bioavailability. In the present study, sixty-five surface soil samples in the Bama zinc-lead mining and residential area were collected to assess metal bioavailability. Since the mine is near to the metropolitan area (Isfahan) and a village is located in vicinity of the mine, assessing potential adverse effects of the surface soil on human health is a crucial issue. Firstly, total concentration of metals, using acid digestion method (Pb, Zn, Cu, Mn, Fe and Cd) as well as L.O.I and carbonate contents were determined for precisely understanding on pollution condition. Enrichment factor was used to determine the accumulation or non-accumulation of metals at Bama mining area and its residential area, using Fe and Mn as references elements. Single extraction tests were conducted to reveal bioavailability and human bioaccessibility of metals, using EDTA and glycine as extractants. Moreover, Bioavailability risk assessment index (BRAI) was used to assess the risk of metal bioavailability/bioaccessibility. Based on BRAI, qualitative mapping of health risk distribution was presented, using ordinary kriging method.

High concentrations and enrichment factor of Pb, Zn and Cd were determined at mining area. Their high concentrations in mining area may be due to Bama host rocks where significant contents of mentioned metals were accumulated. The amount of L.O.I was higher in mining area, indicating the ability of its soils to carry more polluted metals. Cu created no pollution and health risk due to its low total and bioavailable contents at study area. Based on single extraction methods, the absorption percent for the toxic metals were different. The highest percent of bioavailability and human bioaccessibility was allocated to Cd and the lowest was for Pb. Further, it was found that glycine extracted more amounts of metals in comparison with EDTA, Since pH is in lower values using glycine solution, greater amount of metals can be changed into solution forms due to acidic pH of glycine. So the single extraction test exhibited higher bioaccessible fraction of metals. Bioavailable and bioaccessible percent of toxic metals was higher in residential area as mineral soils are in poor condition. Pearson correlation coefficient showed that Pb, Zn, Cd and carbonate contents were highly correlated at residential area. This is expressing that the metals probably are bonded with carbonate at residential area, which may increase the possibility of their mobility and release under changing conditions. Based on EDTA extractant, BRAI index was calculated 3.46 and 4.2 for mining and residential area, respectively. Further, on the base of glycine extractant, result of BRAI was calculated 4.2 and 4.6 for mining and residential area, respectively. The calculated BRAI represent a high risk for human beings and plants in both the mining and residential areas. Moreover, results revealed that higher degree of bioavailability/bioaccessibility for the residential area in comparison with the mining area. It could be concluded the higher potential health hazard for the residence beside the mining area.

Keywords: Heavy metals, Bioavailability, human bioaccessibility, Single extraction, Bama zinc-lead mine.