



ارزیابی خطرپذیری آلودگی عناصر سنگین در خاک‌ها و برخی محصولات کشاورزی در اطراف شهر و مناطق صنعتی زنجان

علی افشاری^{۱*} - حسین خادمی^۲ - شمس‌اله ایوبی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۵

چکیده

عناصر سنگین ترکیباتی هستند که به طور طبیعی در خاک وجود دارند یا در نتیجه فعالیت‌های انسان وارد خاک می‌شوند. مهم‌ترین مسیر در معرض قرار گرفتن عناصر سنگین مصرف روزانه مواد غذایی است. پژوهش حاضر با هدف تعیین غلظت عناصر سنگین در خاک و برخی محصولات کشاورزی اطراف مناطق شهری و صنعتی زنجان و احتمال خطرپذیری از مصرف آنها انجام گردید. تعداد ۷۵ نمونه خاک سطحی (عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متر) و ۱۰۱ نمونه از محصولات کشاورزی اطراف مناطق شهری و صنعتی برداشت گردید و تجزیه‌های آزمایشگاهی در نمونه خاک‌ها و گیاهان مختلف انجام شد. میانگین غلظت کل و قابل جذب عناصر به ترتیب برای مس ۵۲/۴ و ۲۳/۱۵ و ۲۶۴/۸ و ۴/۴۷، روی ۱۰۵/۷ و ۱۶/۸۱، نیکل ۴۷/۷ و ۱/۲۰ و کروم ۲۱/۷ میلی-گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد. همچنین غلظت عناصر سنگین در گیاهان مختلف نشان داد که سبزیجات بیشترین سهم را در جذب و اباحت فلزات نشان می‌دهند. بالاترین مقادیر Zn (شاهی)، Cu (شوید)، Pb (ریحان) و Cr (ریحان) به ترتیب با غلظت‌های ۱۵۰/۲۵، ۴۱/۲۵ و ۳/۴۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کمترین مقدار فلزات مورد بررسی در میوه سیب و بذر گندم و جو مشاهده شد. به صورت کلی میزان جذب فلزات در گیاهان مختلف بدین صورت بدست آمد (BAF): $Zn > Pb > Cu > Ni > Cr$. فاکتور تجمعی (HQ) فلزات در گیاهان به ترتیب $Zn = Cu > Pb > Cr > Ni$ حاصل شد. احتمال خطرپذیری (HQ) به بیماری‌های غیرسرطانی برای هر یک از عناصر (به جز سرب) در دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان کمتر از یک به دست آمد که نشان می‌دهد مصرف کنندگان از این محصولات در محدوده امن از نظر تأثیرات سوء بیماری‌های غیرسرطانی قرار گرفتند. همچنین مقدار احتمال خطرپذیری کل (THQ) در کودکان بیشتر از بزرگسالان بدست آمد.

واژه‌های کلیدی:

عناصر سنگین، خاک، محصولات کشاورزی، خطرپذیری زیستی، زنجان

مقدمه

عنصر روی گیاه نه تنها به خواص شیمیایی آن عنصر بلکه به غلظت آن و همچنین غلظت سایر عناصر بستگی دارد. به عنوان مثال مارتين و همکاران (۲۳) تأثیر غلظت بالای مس را بر رشد، فعالیت آنزیم‌ها، میزان مواد معدنی و ساخت کلروفیل بررسی کرده و گزارش نمودند که مقادیر زیاد مس باعث کاهش میزان ماده خشک، طول ریشه و سطح برگ می‌شود. همچنین بیش‌بود مس، غلظت Ca، K، Mg و Zn برگ‌ها را کاهش داده و در ریشه نیز همین وضعیت مشاهده شد. میزان کلروفیل و در نتیجه سبزی برگ گیاه نیز کاهش یافت. اثر سمی عناصری مثل سرب و کادمیم ناشی از رقبابت آنها با عناصر ضروری سبک‌تر در رفتار بیوشیمیایی و جذب به وسیله گیاه است، که در نتیجه جای آن‌ها را در وظایف بیوشیمیایی می‌گیرند. به عنوان مثال کادمیم می‌تواند جذب و وظایف متابولیسمی روی را تقلید کند. افزایش غلظت فلزات سنگین در محلول خاک می‌تواند باعث کاهش رشد گیاهان و تجمع در بافت‌های گیاهی گردد (۴).

یکی از جنبه‌های بسیار مهم کیفیت محصولات کشاورزی، غلظت فلزات سنگین، یون‌های سمی و اثر باقیمانده سموم می‌باشد (۹). ویژگی‌های خاک مانند pH، ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، درصد رس، مواد آلی، تهווیه، رطوبت و دما می‌توانند تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان جذب فلزات سنگین توسط گیاه داشته باشد (۱۰ و ۲۴). گیاهان مختلف و حتی گیاهان یک گونه و بخش‌های مختلف یک گیاه رفتار متفاوتی در مقابل جذب عناصر سنگین نشان می‌دهند (۱۰). در میان عناصری که برای گیاهان سمی هستند و آن‌ها که اثر سودمند دارند و یا حتی ضروری به شمار می‌آیند، تمایز روشنی وجود ندارد. اثر یک

۱، ۲ و ۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، استاد و دانشیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان
(Email: a.afshari66@yahoo.com) - نویسنده مسئول:

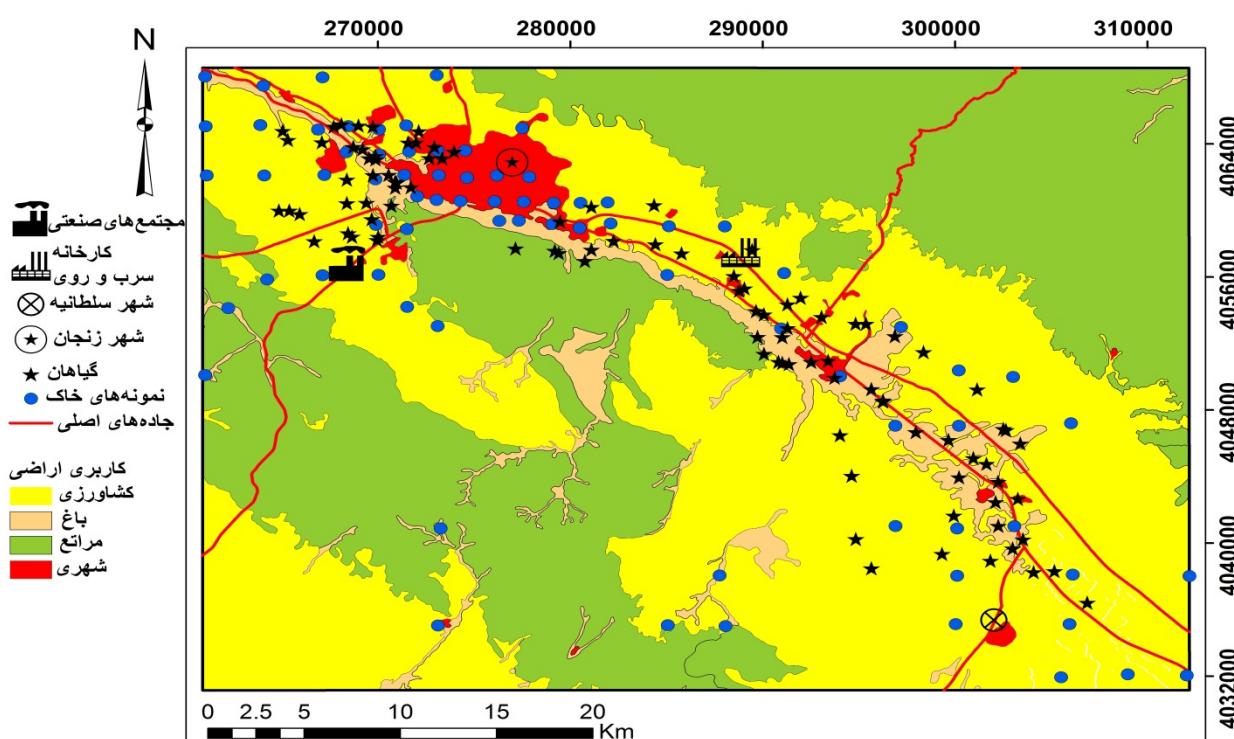
بر کیلوگرم گزارش کردند. مطالعه دیگری که خیرآبادی و همکاران (۱۹) در استان همدان برای بررسی ارزیابی خطرپذیری عناصر سنگین از مصرف گندم و سیب زمینی انجام دادند. احتمال خطرپذیری به بیماری‌های غیرسرطانی برای هر یک از عناصر (Cr, Cu و Se) در دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان کمتر از یک بدست آورده و به صورت کلی گزارش کردند که ساکنان مصرف کننده این محصولات در منطقه مورد مطالعه در محدوده امن از نظر تأثیرات سوء بیماری‌های غیرسرطانی قرار گرفته‌اند. کبتا و پندیاس (۲۰) اعتقاد دارند که مقدار بسیار کمی از فلزات سنگین موجود در خاک به وسیله اکثر گیاهان زراعی جذب می‌شوند. از آن جا که در استان صنعتی زنجان در خصوص غلظت عناصر سنگین در خاک و گیاهان خوراکی مطالعه جامعی صورت نگرفته است، این مطالعه با هدف بررسی جزء‌بندی شیمیایی و تعیین غلظت عناصر سنگین در خاک و محصولات کشاورزی و ارزیابی خطرپذیری آن‌ها بر سلامت انسان در خاک‌ها و محصولات کشاورزی اطراف مراکز صنعتی و شهری زنجان انجام گردید.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری خاک (۲۵) نمونه خاک سطحی از عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متر)، در تابستان ۱۳۹۰، به صورت تصادفی در اطراف مناطق صنعتی و شهری زنجان انجام گرفت (شکل ۱). در مرحله بعد برای تعیین غلظت عناصر سنگین در گیاهان، از محصولات کشاورزی کشت شده در اطراف مناطق شهری و صنعتی زنجان در فصل برداشت محصول نمونه‌برداری به صورت تصادفی انجام گرفت (۱۰۱) نمونه) که عبارتند از: گوجه‌فرنگی (*Lycopersicum esculentum*)، بذر گندم (*Triticum vulgare*), بذر جو (*Hordeum vulgare*), اندام هوایی یونجه (*Medicago sativa* L.), غده سیب‌زمینی (*Solanum tuberosum* L.), میوه سیب و بخش خوراکی سبزیجات از قبیل شوید (*Anethum graveolens* L.), شاهی (*Allium porrum* L.), شاهی (*Barbara verna* L.) و ریحان (*Ocimum basilicum* L.) که در شکل ۱ پراکنش نقاط نمونه‌برداری نشان داده شده است. نمونه‌های گیاهی پس از شستشو با آب مقطر، به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون تا رسیدن به وزن ثابت قرار داده شدند و هضم آن‌ها با استفاده از اسید کلریدریک ۲ مولار (۳۸) و هضم نمونه‌های خاک با استفاده از اسید نیتریک ۵ نرمال (۳۱) انجام گرفت.

غلظت زیاد فلزات در غذای انسان سمی بوده و ایجاد بیماری‌های حاد و مزمن می‌نماید. بیماری‌های مزمن پوستی، گوارشی و نیز تنفسی از مسمومیت انسان با فلزات سنگین گزارش شده است (۳۷). فلزات سنگین در گیاهانی که در خاک‌های آلوده رشد می‌کرده‌اند تجمع می‌کنند به این ترتیب وارد زنجیره غذایی انسان و حیوان می‌شوند. برای جامعه انسانی مصرف غذا در مقایسه با استنشاق و تماس پوستی، یکی از مهمترین راه‌های اصلی قرار گرفتن در معرض آلودگی فلزات سنگین می‌باشد (۲۷). خطر حاصل از جذب فلزات سنگین توسط گیاه و بلع آن به وسیله انسان با پتانسیل خطرپذیری زیستی (THQ) ارزیابی می‌شود. دامنه امن برای THQ مقادیر کمتر از یک می‌باشد، هر چه این مقدار به یک نزدیکتر بشود و یا بیش تر از واحد بشود، نشان‌دهنده خطر فزاینده آن فلز سنگین برای سلامتی انسان است (۲۷). قشلاقی و همکاران (۲۸) میزان خطرپذیری زیستی را از مصرف محصولات کشاورزی مناطق اطراف شیراز که با فاضلاب شهری آبیاری شده بودند را مورد ارزیابی قرار دادند. ایشان غلظت بالای فلزات سنگین را در خاک و برشی گیاهان را به آبیاری با فاضلاب شهری نسبت دادند و مقدار پتانسیل خطرپذیری برای کادمیم از مصرف محصولات کشاورزی در این منطقه را بزرگتر از یک بدست آورده‌اند. یکی هرچگانی و بنی طالبی (۱) در مطالعه اثر آبیاری با پساب شهری بر انباشت برشی فلزات سنگین در خاک و دانه‌های گندم و ذرت و خطرات بهداشتی آنها در منطقه طاقانک شهرکرد، غلظت Cr, Cd و Pb را در دانه‌های گندم و ذرت فراتر از حد مجاز گزارش کردند. در مطالعه ایشان، شاخص خطر سرب برای کودکان و بزرگسالان در گندم و ذرت و شاخص خطر کادمیم برای کودکان در ذرت بزرگتر از یک به دست آمد که به مفهوم خطر جدی مصرف گندم و ذرت تولید شده در این ناحیه می‌باشد.

مطالعه چاری و همکاران (۶) در ارتباط با احتمال خطرپذیری عناصر سنگین در سبزیجات رشد یافته در زمین-های آبیاری شده با فاضلاب نشان دادند که احتمال خطرپذیری برای عناصر روی، کروم و سرب از مصرف سبزیجات بالاست و در بین سبزیجات، سبزی‌های برگی دارای عناصر سنگین بالایی می‌باشند. مطالعه نظامی و همکاران (۲۶) درباره میزان عناصر Zn, Pb, Cd, Cr, As و Dr سبزیجات پرورش یافته در حومه شهر شاهroud سمنان نشان داد که میانگین غلظت Cr, Pb و Cd بالاتر از استاندارد ارائه شده توسط WHO و FAO برای گیاهان می‌باشد. پساب‌های شهری و صنعتی علت اصلی آلودگی سبزیجات پرورشی در منطقه به فلزات سنگین است. تراپیان و مهجوری (۳۳) در تحقیقی چهار ساله بر روی گیاهان اراضی جنوب تهران که توسط پساب‌های انتقالی آبیاری می‌شدند، بالاترین مقدار روی را در ریحان ۴۳، مس را در ریحان و یونجه ۲۰، کروم را در شاهی ۸۶ و نیکل را در شوید و جعفری ۳ میلی‌گرم



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی منطقه مطالعاتی و پراکنش مکانی نقاط نمونه‌برداری (خاک سطحی و محصولات کشاورزی)

Figure 1- Geographical position of study area and sampling point distribution (surface soil and crops)

سرطانی از فرمول ارائه شده توسط سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA) استفاده شد، به این ترتیب که ابتدا میزان جذب آلاینده از طریق ماده غذایی به ازای هر کیلوگرم از وزن بدن در روز با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد (۳۴ و ۳۵).

$$\text{Intake} = \text{CF} \times \text{IR} \times \text{FI} \times \text{ED} \times \text{EF} / \text{BW} \times \text{AT}$$

Intake: مقدار جذب روزانه آلاینده ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$)؛ CF: غلظت آلاینده در غذا ($\mu\text{g kg}^{-1}$)؛ IR: میزان مصرف غذا در هر وعده (g day^{-1})، که در این پژوهش میزان مصرف روزانه سیبزیمینی را برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۴۵ و ۱۳۶ گرم و مصرف روزانه گندم را به ترتیب ۱۰۰ و ۳۰۰ گرم برای کودکان و بزرگسالان در نظر گرفته شده است؛ FI: مقدار آلاینده که از طریق غذا جذب بدن می‌شود. این ضریب بین 0.25 تا 0.4 متغیر می‌باشد که در این مطالعه از ضریب 0.4 استفاده شده است. معمولاً برای محاسبه خطرپذیری از ضریب 0.4 که بدترین حالت را نشان می‌دهد استفاده می‌شود، EF: دفعات مصرف در سال را نشان می‌دهد (years^{-1})؛ ED: تعداد سال‌هایی را که از این ماده خوارکی استفاده می‌شود را نشان می‌دهد. برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۳۰ سال در نظر گرفته شده است (BW: وزن بدن (Kg) که برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب $16/5$ و 65 کیلوگرم در نظر گرفته

غلظت عناصر Cr, Cu, Ni, Zn, Pb و گیاه توسط دستگاه جذب اتمی مدل Perkin-Elmer: AA 200 تعیین شد. هدایت الکتریکی و pH در عصارات ۱:۲ خاک به آب، درصد رس، سیلت و شن (پیپت)، مواد آلی (والکی-بلاک)، آهک (تیتراسیون اسید و باز)، ظرفیت تبادل کاتیونی (عصاره‌گیری با استاتس سدیم ۱ نرمال) در نمونه‌های خاک اندازه-گیری شد (۵). برای استخراج فلزات با DTPA از روش لیندزی و نورول (۲۱) و برای عصاره‌گیری متواالی از روش تسیر و همکاران (۳۲) استفاده شد. محاسبات کلیه پارامترهای آماری با کمک نرمافزار SPSS 16.0 و مقایسه میانگین پارامترها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت پذیرفت.

فاکتور تجمعی (BAF)^۱ در گیاهان

فاکتور تجمعی بر اساس فرمول زیر محاسبه می‌شود: $BAF = C_1/C_2$ ، که در آن C_1 و C_2 به ترتیب متوسط غلظت کل فلز در گیاه و خاک می‌باشد (۳۱).

محاسبه احتمال خطرپذیری به بیماری‌های غیر سرطانی برای محاسبه احتمال خطرپذیری افراد به بیماری‌های غیر

1-Bioaccumulation factor for plant

می باشد. با توجه به جدول ۱، مشاهده می گردد که ضریب تغییرات درصد رس، ماده آلی و هدایت الکتریکی خاک نسبتاً بالاست. ضریب تغییرات بالا و چوگانی مثبت بالا در بررسی خصوصیات مربوط به خاک، می تواند نشان دهنده وجود تغییرات ناشی از دخالت انسان در آن منطقه باشد (۲۰). مدیریت متفاوت اراضی در منطقه از قبیل استفاده از فاضلاب شهری، لجن فاضلاب و انواع کودها و کشت محصولات کشاورزی متفاوت، می تواند از عوامل تأثیرگذار بر تغییرات شدید در مقدار EC و ماده آلی خاک ها باشد.

جدول ۲ غلظت کل و قابل جذب عناصر سنگین را در خاک‌های منطقه مطالعاتی نشان می‌دهد. دامنه تغییرات مس کل بین ۱۱/۵ تا ۳۵۲/۵ و میانگین ۳۵۲/۴، روی بین ۹۶/۳ تا ۱۳۵۳/۸ و میانگین ۳۵۲/۵ و سرب بین ۴۰/۰ تا ۴۷۰/۰ و میانگین ۱۰۵/۷، نیکل بین ۲۶۴/۸ تا ۱۲/۸ و میانگین ۷۷/۰ تا ۴۶/۷ و کروم بین ۱۰/۰ تا ۴۹/۵ و میانگین ۱۲/۸ و میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. غلظت عناصر عصاره‌گیری شده با DTPA برابر مس بین ۱/۵۰ تا ۲۱/۲۳ و میانگین ۴/۴۷، روی بین ۵۷/۰ تا ۷۶/۵۰ و میانگین ۲۳/۱۵، سرب بین ۲/۴۳ تا ۶۳/۳۸ و میانگین ۱۶/۸۱ و نیکل بین ۰/۲۸ تا ۲/۳۲ و میانگین ۱/۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد (جدول ۲). مطالعات متعددی در مورد دامنه فلزات قابل جذب در خاک‌های مختلف انجام گرفته است. لینزدی و نورول (۲۱) غلظت بحرانی روی قابل جذب گیاه (DTPA) در خاک را ۰/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشخص کردند. همچنین کرمی و همکاران (۱۸) روی قابل جذب را در مزارع سه استان فارس، قم و اصفهان زیر کشت گندم بین ۰/۳ تا ۲۰/۵ و میانگین ۲/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. هودجی و جلالیان (۱۲ و ۱۳) میانگین غلظت نیکل، روی و سرب قابل جذب در عمق ۰ تا ۵ سانتی‌متری را در اطراف فولاند مبارکه به ترتیب ۱/۲ و ۲/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند.

شده است، AT: از حاصل ضرب ED در تعداد روزهای سال بدست می آید (days).

در مرحله بعد احتمال خطرپذیری (HQ) به بیماری های غیرسرطانی با استفاده از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$HQ = \frac{\text{Intake}}{\text{RfD}}$$

$$HQ = \text{Intake}/\text{RfD}$$

RfD : حداقل HQ: احتمال خطرپذیری به بیماری‌های غیرسرطانی،
غلاظتی از عنصر است که برای موجود مشکلی ایجاد نمی‌کند. مقدار آن برای سرب، روی، کروم، مس و نیکل به ترتیب ۴، ۳۰۰، ۱۵۰۰، ۴۰ و ۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم در روز می‌باشد (۳۵). اگر مقدار HQ کمتر از یک به دست آمد مصرف کننده از اثرات سوء بیماری‌های غیرسرطانی در محدوده امن قرار دارند، اگر بیشتر از یک شود احتمال تأثیرات بیماری غیرسرطانی با افزایش مقدار HQ افزایش می‌یابد (۳۵).

در این مطالعه، از بین محصولات کشاورزی مختلف نمونه برداری شده، میزان خطرپذیری از مصرف گندم و سیب زمینی برای دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان (بدون تعیین جنسیت) مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج و پژوهش

خصوصیات فیزیکو شیمیایی خاک و غلظت کل و قابل جذب
عناظر سندگین در نمونه خاک های منطقه مطالعاتی

جدول ۱ برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد. دامنه تغییرات کربنات کلسیم بین $۱۰/۵$ تا $۲۸/۱$ و میانگین $۲۰/۲$ درصد می‌باشد. هدایت الکتریکی خاک بین $۰/۱۶$ تا $۴/۲۴$ دسی زیمنس بر متر و pH در حدود $۷/۳۰$ قرار گرفته است. CEC بین $۸/۸$ تا $۲۵/۱$ (cmol $(+)$ kg $^{-1}$) و درصد ماده آلی بین $۰/۹۲$ تا $۸/۰$ و میانگین $۲/۴۵$ درصد مشاهده شد. همچنین غلظت رس $۱۸/۹$ درصد، سیلت $۴۰/۹$ درصد و شن $۴۰/۲$ درصد

جدول ۱- برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در منطقه مطالعاتی (N=۲۵)

جدول ۲- غلظت کل و قابل جذب عناصر سنگین (میلی گرم بر کیلوگرم) مورد بررسی در این مطالعه (N=۷۵)
Table 2- Total Concentrations and DTPA-extractable heavy metals (mg/kg) tested in this study (N=75)

نیکل Ni	سرب Pb	روی Zn	مس Cu	کروم Cr	نیکل Ni	سرب Pb	روی Zn	مس Cu	
0.28	2.43	0.57	1.50	10.	12.8	40.0	96.3	11.5	حداقل Min
2.32	63.38	76.50	21.23	49.5	77.0	470.0	13.53.8	352.5	حداکثر Max
1.20	16.81	23.15	4.47	21.7	46.7	105.7	264.8	52.4	م. حسابی Mean
1.11	10.39	11.00	3.29	20.6	44.8	91.6	221.3	45.2	م. هندسی Geometric Mean
0.41	1.6	2.37	4.81	21.7	46.7	105.7	264.8	52.4	S.D
34	10	10	108	33	29	69	83	80	CV

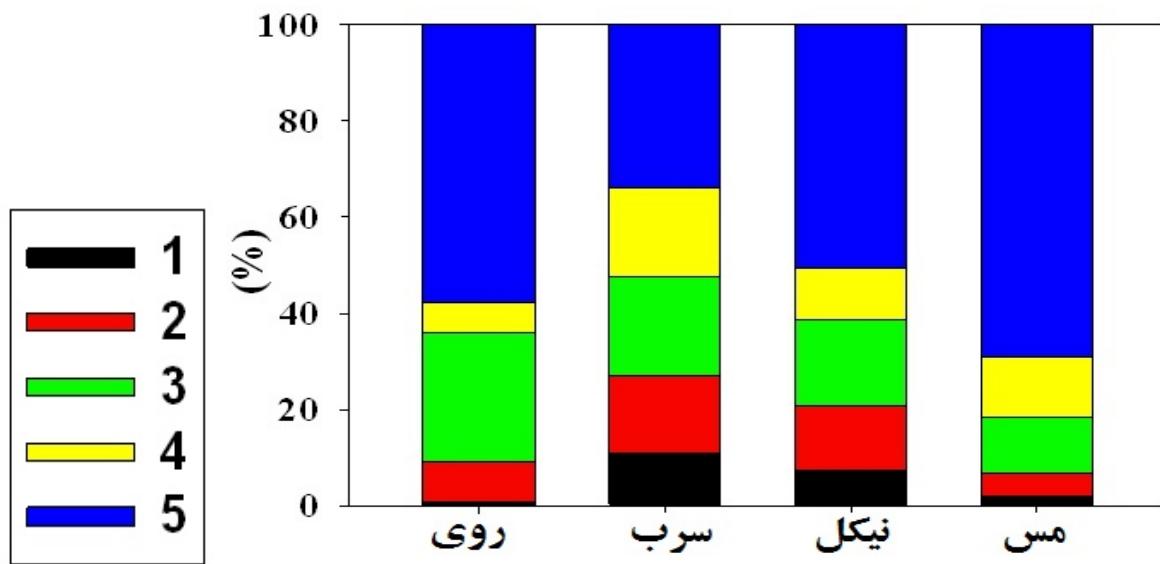
۱- غلظت فلزات قابل جذب (DTPA Extractable)، ۲- مقدار قابل جذب کروم اندازه‌گیری نشده است، S.D: انحراف معیار، CV: ضریب تغییرات (%)

زیست‌فرآهمی آنهاست (۴۱). با توجه به نتایج، بخش تبادلی و متصل به اکسیدهای آهن و منگنز در سرب و روی نسبتاً بالاست. بنابراین می‌توان گفت، فلزات سرب و روی در منطقه از حد استانداردهای طبیعی زیادتر است و به نحوی تحت تأثیر فعالیتهای انسانی قرار گرفتند. این عناصر می‌توانند به آسانی در دسترس گیاهان و ارگانیسم‌های خاک قرار بگیرند و به چرخه غذایی انسان وارد شوند.

غلظت عناصر سنگین در گیاهان مختلف و فاکتور جمعی آن

متوسط غلظت عناصر سنگین در محصولات کشاورزی مختلف و BAF فلزات در گیاهان در جدول ۳ نشان داده است. با توجه به جدول بالاترین غلظت روی ۰/۲۵، سرب ۰/۲۵، مس ۱۳/۲۳، نیکل ۶/۴۶ و کروم ۳/۴۷ میلی گرم بر کیلوگرم وزن خشک گیاه می‌باشد. بالاترین غلظت نیکل در ریحان (۶/۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم) مشاهده شد. میزان نیکل در گیاهان آلوده بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (۱۷) که هیچ یک از گیاهان بررسی شده در این دامنه قرار نمی‌گیرند و غلظت‌های خیلی پایین‌تری را نشان می‌دهند. حد مجاز نیکل در سبزیجات بر اساس اداره محیط زیست کشور چین ۰/۳ (۲۵) و WHO ۷/۶۶ میلی گرم بر کیلوگرم (۱۶) گزارش شده است.

شكل ۲ فرم‌های شیمیایی عناصر سنگین مورد مطالعه را در منطقه مطالعاتی نشان می‌دهد. تغییرات شیمیایی مس نشان می‌دهد که جزء باقیمانده بیشترین درصد را دارد (۶۹/۰ درصد) و به ترتیب کاهشی جزء متصل به مواد آلی (۱۲/۷ درصد)، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۱۱/۶ درصد)، جزء متصل به کربنات‌ها (۴/۷ درصد) و جزء تبادلی (۲/۰ درصد) می‌باشد. تغییرات شیمیایی نیکل به ترتیب جزء باقیمانده (۵۰/۴ درصد)، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۱۸/۰ درصد)، جزء متصل به کربنات‌ها (۱۳/۳ درصد)، جزء متصل به مواد آلی (۱۰/۸ درصد) و جزء تبادلی (۷/۴ درصد) است. تغییرات شیمیایی روی در جزء باقیمانده (۵۷/۷ درصد) و در مرتبه پایین‌تر جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۲۶/۹ درصد) قابل توجه است، در حالیکه جزء‌های دیگر سهم ناچیزی دارند و برای جزء متصل به کربنات‌ها (۸/۵ درصد)، جزء متصل به مواد آلی (۶/۲ درصد) و جزء تبادلی (۷/۰ درصد) را تشکیل می‌دهد. سهم جزء‌های مختلف در سرب تقریباً متفاوت از سایر عناصر می‌باشد و برای جزء باقیمانده (۳۴/۱ درصد)، جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (۲۰/۷ درصد)، جزء متصل به مواد آلی (۱۸/۴ درصد)، جزء متصل به کربنات‌ها (۱۶/۰ درصد) و جزء تبادلی (۱۰/۹ درصد) می‌باشد. منابع ورودی آنتروپوژنیکی و لیتوژنیکی تأثیر آشکاری بر روند جزء‌بندی عناصر دارند. مقدار آنتروپوژنیکی عناصر سنگین در تمام جزء‌های خاک توزیع می‌شوند که بیشترین آن مریبوط به غنی‌شدگی در واحدهای استخراج شدنی و اجیا شده است. ورودی‌های آنتروپوژنیکی باعث می‌شوند که برخی عناصر سنگین از حالت جزء‌بندی طبیعی خارج شوند (۲۴). برای مثال سهم بالای جزء‌های تبادلی و پیوند شده با اکسیدهای Fe و Mn فلزات سنگین، نشان‌دهنده منابع آنتروپوژنیکی و پتانسیل بالای



شکل ۲- فرم‌های شیمیایی عناصر سنگین در خاک‌های مورد مطالعه، ۱: جزء تبادلی، ۲: جزء متصل به کربنات‌ها، ۳: جزء متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، ۴: جزء متصل به مواد آلی و ۵: جزء باقیمانده.

Figure 2- Chemical forms of studied heavy metals in soil, 1: fraction of exchangeable, 2: fractions of carbonate, 3: fraction of ironand manganeseoxides, 4: fraction of organic maters and 5: fraction of residual.

شده می‌باشد. غلظت حد مجاز روی برای غلات در کشور چین ۵۰ (WHO ۶۰) و (۱۶) (۲۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. بر این اساس میانگین غلظت روی در نمونه‌های غلات پایین‌تر می‌باشد. کرمی و همکاران (۱۸) میانگین غلظت روی در گندم را در سه استان فارس، قم و اصفهان $۳۱/۶$ با حداقل $۱۱/۷$ و حداکثر $۶۴/۰$ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. لین جیا و همکاران (۱۵) غلظت روی در دانه گندم را $۲۴/۲$ میلی‌گرم بر کیلوگرم، هوانگ و همکاران (۱۴) بین ۱۲ تا ۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و شائو و همکاران (۳۹) دامنه روی در گندم نان را بین $۱۲/۵$ تا $۵۰/۸$ با میانگین $۳۸/۲$ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. هودجی و جلالیان (۱۳) میزان روی را در منطقه اطراف فولاد مبارکه برای یونجه، گوجه‌فرنگی، گندم، جو، ریحان، به ترتیب ۳۵ ، ۳۵ ، $۳۶/۷$ ، $۲۳/۳$ ، $۵۴/۴$ ، $۴۹/۳/۳$ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک گزارش کردند. سبزیجات برگی معمولاً به سرعت رشد می‌کنند و سرعت تعرق بالایی دارند. این فرآیند به جذب فلزات توسط ریشه و جایه‌جایی آنها از ریشه به بافت‌های هوایی کمک می‌کند. علاوه بر آن، این گیاهان به خاطر برگ‌های پهناورشان بیش تر مستعد آلودگی فیزیکی با گرد و غبار خاک و ریزش آب باران می‌باشند (۲۲).

بنابراین بر اساس استاندارد چین میانگین نیکل در تمام نمونه گیاهان بالاتر از حد آستانه کشور چین می‌باشد و بر اساس غلظت مجاز WHO میانگین غلظت نیکل در تمام محصولات پایین‌تر از حد مجاز WHO قرار دارد. غلظت نیکل در دانه گندم و جو به ترتیب $۰/۹۹$ و $۰/۹۰$ میلی‌گرم بر کیلوگرم به دست آمد. حد آستانه نیکل در غلات در کشور چین $۰/۰/۰/۴$ و $۰/۰/۰/۶$ WHO میلی‌گرم بر کیلوگرم (۱۶) تعیین شده است که با توجه به حد میانگین غلظت نیکل در گندم و جو، تمام نمونه‌ها بالاتر از حد مجاز‌های ارائه شده می‌باشد. لین جیا و همکاران (۱۵) میانگین غلظت نیکل را در گندم در استان شانگ‌دنگ چین $۰/۰/۰/۱۶$ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. هوانگ و همکاران (۱۴) دامنه غلظت نیکل در دانه گندم در کان‌شان چین بین $۰/۰/۰/۶۳$ تا $۰/۰/۰/۶۰$ میلی‌گرم بر کیلوگرم در وزن خشک گزارش کردند. بالاترین غلظت روی در گیاه شاهی ($۰/۰/۰/۲۵$) و کمترین آن در میوه سیب ($۰/۰/۰/۱۶$) به دست آمد. دامنه طبیعی روی در بافت گیاه $۰/۰/۰/۱۵$ تا $۰/۰/۰/۲۰$ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در گیاهان آلوده بین $۰/۰/۰/۱۰۰$ تا $۰/۰/۰/۴۰۰$ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (۱۷)، بنابراین غلظت روی در گیاهان یونجه ($۰/۰/۰/۱۰$)، شاهی ($۰/۰/۰/۱۵$)، شاهی ($۰/۰/۰/۱۲$)، تره ($۰/۰/۰/۱۰$) میلی‌گرم بر کیلوگرم است که در دامنه گیاهان آلوده به روی قرار می‌گیرند. حد آستانه روی در سبزیجات بر اساس استاندارد (۱۶) WHO ۶۰ و کشور چین ($۰/۰/۰/۲۰$) میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. با توجه به هر دو استاندارد، غلظت روی در تمام نمونه‌ها بالاتر از حدود ارائه

جدول ۳ - میانگین غلظت عناصر سنگین (میلی گرم بر کیلوگرم) و (فاکتور تجمعی*) در برخی محصولات کشاورزی اطراف مناطق شهری و صنعتی زنجان

Table 3- Average heavy metal concentrations (mg/kg) and (bioaccumulation factor *) in some crops in the study area.

کروم Cr	نیکل Ni	مس Cu	سرب Pb	روی Zn	تعداد نمونه N	
0.52(0.03)	0.92(0.02)	5.42(0.10)	7.08(0.07)	29.15(0.11)	20	دانه گندم Wheat grain
0.58(0.03)	0.99(0.02)	6.76(0.13)	6.10(0.06)	24.63(0.09)	8	دانه جو Barley grain
0.27(0.01)	0.75(0.02)	7.98(0.15)	5.31(0.05)	16.03(0.06)	8	سیب Apple
1.42(0.07)	1.23(0.03)	9.38(0.18)	17.54(0.17)	30.05(0.11)	12	سیب‌زمینی Potato
1.75(0.08)	4.79(0.10)	13.80(0.26)	33.99(0.32)	133.10(0.50)	12	یونجه Alfalfa
3.47(0.16)	6.46(0.14)	22.63(0.43)	33.25(0.31)	71.56(0.27)	8	ریحان Basil
1.90(0.09)	3.31(0.07)	15.25(0.29)	30.01(0.29)	150.25(0.57)	8	شاهی Gardencress
1.47(0.07)	4.86(0.10)	23.13(0.44)	23.25(0.22)	100.12(0.38)	8	تره Leek
2.30(0.11)	2.85(0.06)	16.25(0.31)	41.25(0.39)	69.11(0.26)	8	شوید Dill
1.48(0.07)	4.06(0.09)	15.87(0.30)	19.39(0.19)	73.00(0.28)	8	گوجه‌فرنگی Tomato

*- اعداد داخل پرانتز، فاکتور تجمعی را نشان می‌دهد.

گیاه ۰/۲ تا ۱ میلی گرم بر کیلوگرم و غلظت آن در گیاهان آلوده بین ۵ تا ۳۰ گزارش شده است (۱۷) که همانند نیکل هیچ یک از گیاهان در این دامنه قرار نمی‌گیرند و غلظت‌های خیلی پایین‌تری را نشان می‌دهند. حد آستانه کروم در سیزیجات بر اساس استاندارد کشور چین ۰/۵ و WHO، یک (۱۶) گزارش شده است که بر این اساس تقریباً تمام سیزیجات بالاتر از محدوده‌های ارائه شده قرار می‌گیرند. حدود استاندارد کروم در غلات در چین ۱ میلی گرم بر کیلوگرم (۲۵) گزارش شده است که تمام نمونه‌های غلات برداشته شده پایین‌تر از این حد می‌باشد. لین‌جیا و همکاران (۱۵) محدوده غلظت کروم را در دانه گندم در چین بین ۰/۰۸ تا ۰/۸۵ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. همچنین هوانگ و همکاران (۱۴) غلظت کروم را در دانه گندم بین ۰/۰۲ تا ۰/۷۹ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. بالاترین غلظت سرب به ترتیب در گیاهان شوید (۰/۲۵)، یونجه (۰/۹۹)، ریحان (۰/۲۵) و شاهی (۰/۰۱) بود. بدست آمد، با توجه به اینکه دامنه آلودگی سرب در گیاهان بین ۳۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم (۱۷) می‌باشد بنابراین گیاهان فوق الذکر در دامنه آلودگی قرار دارند. با توجه به موقعیت نمونه‌برداری گیاهان (اطراف مراکز صنعتی و شهری)، بزرگترین فاکتوری که در افزایش غلظت برخی

تغییرات مس در گیاهان مختلف نشان می‌دهد که بالاترین میزان آن در تره (۲۳/۱۳) و ریحان (۲۲/۶۳) و حداقل مقدار آن در دانه گندم (۵/۴۲) و جو (۶/۷۶) میلی گرم بر کیلوگرم دیده می‌شود. دامنه طبیعی مس در بافت گیاه ۴ تا ۱۵ میلی گرم بر کیلوگرم و حد سمت آن بالاتر از ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (۱۷)، که با توجه به آن ریحان و تره گیاهان آلوده به مس در منطقه مطالعاتی می‌باشند. حد آستانه مس در سیزیجات بر اساس کشور چین ۱۰ (۰/۲۵) و WHO (۰/۴۰) میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است. همچنین حد مجاز مس برای غلات در کشور چین ۱۰ (۰/۲۵) و (۰/۱۶) WHO میلی گرم بر کیلوگرم گزارش شده است که بر این اساس تمام نمونه‌های غلات برداشته شده، پایین‌تر از این حد می‌باشد. کرمی و همکاران (۰/۱۸) میانگین غلظت مس در گندم را در سه استان فارس، قم و اصفهان ۵/۵ و حداقل ۲/۴ و حداقل ۹/۳ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. لین‌جیا و همکاران (۰/۱۵) در مزارع استان شانگ‌دنگ چین غلظت مس را دانه گندم ۴/۱ میلی گرم بر کیلوگرم و هوانگ و همکاران (۰/۱۴) بین ۲/۴ تا ۶/۸ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. دامنه تغییرات کروم در گیاهان مختلف بین ۰/۰۲ تا ۰/۴۷ (سیب) (۰/۳۴) (ریحان) میلی گرم بر کیلوگرم متغیر می‌باشد و دامنه طبیعی کروم برای

همکاران (۱۱) گزارش کردند که میانگین ورود روزانه عناصر سنگین از مصرف برنج در کودکان بیشتر از بزرگسالان می‌باشد. همچنین خیرآبادی و همکاران (۱۶) مقدار خوردن روزانه کروم و نیکل از مصرف گندم و سیبازمینی به ترتیب برای کودکان $6/۳۴$ و $1/۸۸$ و برای بزرگسالان $4/۸۴$ و $1/۴۵$ میکروگرم در کیلوگرم در روز در منطقه همدان گزارش کردند که در کودکان بالاتر از بزرگسالان می‌باشد.

عناصر سنگین در گندم و سیبازمینی برای گروههای سنی کودکان و بزرگسالان مصرف کننده در جدول ۵ آورده شده است. مقدار پتانسیل خطر برای سلامتی (THQ) برای هر عنصر خاص از طریق مصرف گندم و یا سیبازمینی زیر یک است (به استثنای سرب) که این موضوع نشان می‌دهد که مصرف کنندگان از طریق مصرف گندم و یا سیبازمینی برای یک عنصر خاص، احتمال خطر آشکارا از آن عنصر خاص در تمام طول زندگی برای انسان وجود نخواهد داشت. اگر مقدار THQ بزرگتر از یک شود سمیت آن عنصر ممکن است اثرات سوء بر سلامتی انسان بگذارد سرب دارای چنین ویژگی است و مقدار THQ آن برای کودکان $6/۹۴$ و برای بزرگسالان $6/۹۴$ می‌باشد که عده‌های خیلی بزرگ و خطرناکی هستند.

مقدار THQ برای گروه سنی کودکان و بزرگسالان به وسیله مصرف گندم و سیبازمینی به صورت زیر به دست آمد ($Pb>Cu>Zn>Ni>Cr$) در گروه سنی کودکان و بزرگسالان بالاتر از THQ سیبازمینی است (به جز سرب که در سیبازمینی بالاتر می‌باشد). مقدار پایین THQ کروم شاید به دلیل RfD بالای عنصر باشد. سمیت کروم مستقیماً به درجه ظرفیت آن (CrIII,VI) بستگی دارد. حلایت و تحرک CrIII در خاکها در مقایسه با CrVI حداقل است و عموماً حلایت و تحرک CrVI در خاک زیاد است (۳۰). CrVI تحت شرایط اسیدی معده به CrIII تبدیل می‌شود (۷). در این مطالعه RfD کروم III برای ارزیابی رسیک در نظر گرفته شده است. خیرآبادی و همکاران (۱۶) نیز کمترین حد THQ را برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب $3/۲۳ \times 10^{-۳}$ و $4/۲۴ \times 10^{-۳}$ برای کروم گزارش کردند.

فلزات در اندام هوایی گیاهان شرکت می‌کند تهنشستهای اتمسفری است (۲۲). در مطالعه‌ای که بای و همکاران (۲) انجام دادند، جذب برگی اتمسفری سرب را به عنوان گذرگاه اصلی سرب در داخل بافت‌های برگ و دانه ذرت رشد یافته در نزدیک کارخانه ذوب روی گزارش کردند.

با توجه به نتایج به دست آمده (جدول ۳)، میزان جذب فلزات سنگین در گیاهان مختلف، متفاوت است و تغییرات آن در انواع گیاهان به صورت کلی بدین صورت می‌باشد: $Zn>>Pb>Cu>Ni>Cr$ سنگین را در گیاهان مختلف به صورت کلی بدین صورت گزارش نمودند: $Cd \approx Ni < Pb < Cu < Zn < Cr$

به منظور تعیین میزان واقعی انتقال و جذب عناصر سنگین از خاک به گیاهان مختلف از BAF استفاده گردید. BAF می‌تواند برای ارزیابی پتانسیل ظرفیت گیاهان برای انتقال فلزات از خاک به بافت‌های خوراکی استفاده شود. فلزات با BAF بالا، به آسانی و نسبت بیشتری از فلزات با BAF پایین‌تر به بخش‌های خوراکی گیاهان انتقال می‌یابند (۲۲). همانند غلظت فلزات از نوع بسیار گسترده‌ای میان گونه‌های گیاهان و نوع فلز نشان می‌دهد و به صورت کلی در تمام نمونه‌های گیاهی برداشته شده به صورت زیر بدست آمد: $Zn=Cu>Pb>Cr>Ni$. رفتار گیاهان مختلف در جذب فلزات متنوع می‌باشد برای مثال روی بالاترین BAF را در شاهی (۰/۰۵۷)، یونجه (۰/۰۵۰) و گندم (۰/۱۱) نشان می‌دهد. در حالیکه گیاه شوید بالاترین BAF را در سرب (۰/۰۳۹) نشان داد. این در حالیست که در سایر گیاهان BAF میان بیشترین سهم را دارد. تراپیان و مهوجوری (۳۳) ضریب انتقال فلزات سنگین از خاک به گیاه را به ترتیب برای مس $0/۰۲۹$ ، روی $0/۰۸۷$ ، سرب $0/۰۲۰$ ، کروم $0/۰۴۱$ و کادمیم $0/۰۶۵$ گزارش کردند.

پتانسیل خطر سلامتی عناصر مورد مطالعه در گندم و سیبازمینی

جدول ۴ مقدار ورود عناصر سنگین به دستگاه گوارش را از طریق مصرف سیبازمینی و گندم در دو گروه سنی (کودکان و بزرگسالان) را نشان می‌دهد. مقدار مصرف کل نیکل، سرب، روی، کروم و مس از طریق مصرف گندم و سیبازمینی در گروه سنی کودکان به ترتیب $3/۵۷$ و $2/۳۷$ و $2/۸۱$ ، $10/۳/۴۵$ ، $3/۶/۳۰$ ، $3/۵۰$ و $2/۱۵$ ، $7/۸/۹۶$ ، $2/۷۵$ و $2/۷۳$ و $17/۸۶$ و برای بزرگسالان به ترتیب $0/۰۸۷$ ، $0/۰۲۰$ ، $0/۰۴۱$ و $0/۰۶۵$ میکروگرم بر کیلوگرم در روز می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که میزان ورود عناصر سنگین مورد مطالعه به بدن کودکان بیشتر از بزرگسالان است. به صورت کلی، میزان ورود روزانه عناصر سنگین مورد مطالعه در گروه سنی کودکان بزرگتر از بزرگسالان می‌باشد. هانگ و

جدول ۴- مقدار ورود روزانه نیکل، سرب، روی، کروم و مس از مصرف گندم و سیب‌زمینی به دستگاه گوارشی در منطقه مطالعاتی
Table 4- Daily accumulation of nickel, lead, zinc, chromium and copper from wheat and potato consumption in gastrointestinal tract in the study area.

مقدار ورود روزانه (µg kg⁻¹ day⁻¹) عناصر سنگین در اثر مصرف محصولات مختلف					
The daily accumulation of heavy metals in the consumption of various crops products (µg kg⁻¹ day⁻¹)					
مس Cu	کروم Cr	روی Zn	سرب Pb	نیکل Ni	گندم Wheat
13.14	1.26	70.67	17.16	2.23	کودکان Children's بزرگسالان Adults
10.01	0.96	53.82	13.07	1.70	
سیب‌زمینی Potato					
10.23	1.55	32.78	19.13	1.34	کودکان Children's بزرگسالان Adults
7.85	1.19	25.15	14.68	1.03	
کل Total					
23.37	2.81	103.45	36.30	3.57	کودکان Children's بزرگسالان Adults
17.86	2.15	78.96	27.75	2.73	

جدول ۵- احتمال خطرپذیری بیماری‌های غیرسرطانی از عناصر سنگین

Table 5- risk of heavy metals in noncancerous diseases

احتمال خطرپذیری (HQ) Hazard quotient (HQ)					
مس Cu	کروم Cr	روی Zn	سرب Pb	نیکل Ni	گندم Wheat
3.28×10^{-1}	8.40×10^{-4}	2.36×10^{-1}	4.29	1.12×10^{-1}	کودکان Children's بزرگسالان Adults
2.50×10^{-1}	6.40×10^{-4}	1.79×10^{-1}	3.27	8.49×10^{-2}	
سیب زمینی Potato					
2.56×10^{-1}	1.03×10^{-3}	1.09×10^{-1}	4.78	6.71×10^{-2}	کودکان Children's بزرگسالان Adults
1.96×10^{-1}	7.92×10^{-4}	8.38×10^{-2}	3.67	2.15×10^{-2}	
THQ					
5.84×10^{-1}	1.87×10^{-3}	3.45×10^{-1}	9.07	1.79×10^{-1}	کودکان Children's بزرگسالان Adults
4.46×10^{-1}	1.43×10^{-3}	2.63×10^{-1}	6.94	1.36×10^{-1}	

خوردن عناصر سنگین در کودکان و بزرگسالان بود و میوه، شیر، گوشت و تخم مرغ مشارکت ثانویه داشتند. این موضوع مقدار HI در کودکان بیشتر از بزرگسالان می‌باشد. این موضوع نشان دهنده این است که کودکان بیشتر در معرض تأثیرات غیرسرطانی از طریق مصرف گندم و سبیزه‌مینی نسبت به بزرگسالان هستند. ژانگ و همکاران (۳۶) در بررسی ارزیابی ریسک سلامتی عناصر سنگین از طریق مصرف سبزیجات و ماهی در تیاجین چین گزارش کردند که مقدار THQ در کودکان تقریباً $1/5$ تا $3/5$ برابر بزرگ‌تر از بزرگسالان است.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج حاصل از مطالعه خاک‌ها و گیاهان کشت شده در اطراف مناطق شهری و صنعتی در زنجان نشان داد:

- ۱- میانگین غلظت کل و قابل جذب عناصر به ترتیب برای مس و $4/47$ ، $4/47$ ، $4/15$ و $264/8$ روی و سرب و $10/5$ و $1/20$ و کروم $21/7$ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد.
- ۲- تغییرات شیمیایی عناصر در فازهای مختلف بدین صورت بدست آمد: مس ($\text{Re} > \text{Om} > \text{Oxid} > \text{Car} > \text{Exch}$)، روی و نیکل ($\text{Re} > \text{Oxid} > \text{Om} > \text{Car} > \text{Exch}$) و سرب ($\text{Re} > \text{Oxid} > \text{Car} > \text{Om} > \text{Exch}$).
- ۳- غلظت عناصر سنگین در گیاهان مختلف نشان داد که سبزیجات بیشترین سهم را در جذب و انباث فلزات نشان می‌دهند. سبزیجات سرعت تعرق و رشد بالایی دارند که این فرآیند به جذب بیشتر فلزات توسط ریشه و انتقال آن به بافت‌های هوایی کمک می‌کند. همچنین به خاطر برگ‌های پهناورشان بیشتر مستعد آلودگی فیزیکی با گرد و غبار خاک و ریزش باران هستند. همچنین BAF فلزات در گیاهان به ترتیب $\text{Zn} = \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni}$ به دست آمد.
- ۴- احتمال خطرپذیری (HQ) به بیماری‌های غیرسرطانی برای هر یک از عناصر (به جز سرب) در دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان کمتر از یک بدست آمد. مقدار HQ سرب بسیار بالاتر از یک به دست آمد و برای کودکان $9/07$ و بزرگسالان $6/94$ می‌باشد که سهم بالای سرب در آلودگی محصولات کشاورزی منطقه و تهدید سلامتی افراد مصرف کننده از این محصولات را نشان می‌دهد. همچنین مقدار احتمال خطرپذیری کل (THQ) در کودکان بیشتر از بزرگسالان به دست آمد، این موضوع نشان دهنده این است که کودکان بیشتر در معرض تأثیرات غیرسرطانی از طریق مصرف محصولات کشاورزی نسبت به بزرگسالان است.

فره‌اگوت و همکاران (۸) ارزیابی خطر عناصر سنگین از مصرف میوه، سبزیجات و برنج در کاتالونیا اسپانیا نشان دادند که برای همه عناصر مورد مطالعه مقدار THQ کمتر از یک است، هنگامی که مقدار حداقل غلظت عناصر در نظر گرفته می‌شود. ولی مقدار THQ برای آرسنیک بالای یک است هنگامی که بالاترین غلظت عنصر در نظر گرفته می‌شود. ژانگ و همکاران (۱۱) در بررسی ارزیابی خطر عناصر سنگین بر سلامت انسان از طریق مصرف برنج در ایالت چانگ‌شو در شرق چین نشان دادند که مقدار THQ برای بزرگسالان و کودکان از مصرف برنج، به صورت نتایج بدست آمده پیشنهاد کردند که خوردن مس، بیشترین و کروم کمترین تأثیرات سوء بر سلامتی انسان در هر گروه سنی خواهد داشت.

ارزیابی خطر سلامتی کل از طریق مصرف گندم و سبیزه‌مینی

HI از جمع همه عناصر در هر دو محصول گندم و سبیزه‌مینی بدست می‌آید. مقدار HI برای گروه سنی کودکان $10/17$ و برای گروه سنی بزرگسالان $7/80$ می‌باشد. در هر دو گروه سنی مقدار HI بسیار بالاتر از یک می‌باشد که نشان دهنده خطرناک بودن مصرف سبیزه‌مینی و گندم تولید شده در مناطق اطراف شهری و صنعتی زنجان می‌باشد. البته این مقدار بالا حاصل THQ بالای سرب است و بدون لحاظ کردن سرب، مقدار HI به ترتیب برای کودکان و بزرگسالان $1/10$ و $1/85$ می‌باشد. در حقیقت آلودگی بالای محصولات به سرب است که مقدار HI را در محصولات گندم و سبیزه‌مینی بالا برده است. میزان مشارکت نسبی هر عنصر در HI از تقسیم مقدار THQ کل آن عنصر از مصرف گندم و سبیزه‌مینی بر مقدار HI بدست می‌آید. میزان مشارکت نسبی $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}$ در HI گروه سنی کودکان به ترتیب $1/8$ درصد، $89/2$ درصد، $3/4$ درصد، $1/02$ درصد و $5/7$ درصد و برای گروه سنی بزرگسالان به ترتیب $1/7$ درصد، $88/9$ درصد، $3/4$ درصد، $1/02$ درصد و $5/7$ درصد می‌باشد. سونگبو و همکاران (۳) ارزیابی ریسک برای ساکنان بیگنیگ چین از طریق مصرف سبزیجات در بین هفت عنصر مورد مطالعه ($\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{As}$) گزارش کردند که آرسنیک بالاترین مشارکت را در مقدار HI داشته است و مقدار HI کل برای سه گروه سنی (کودکان، بزرگسالان و سالخوردگان) کمتر از یک شد، یعنی ساکنان از طریق مصرف سبزیجات در محدوده امن سلامت قرار دارند. ژانگ و همکاران (۴۰) ریسک سلامت جمعیت را به علت بلع عناصر سنگین در شهر صنعتی هولادو چین مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که مقدار HI در هر دو گروه سنی بالاتر از یک شد. غلات، محصولات دریایی و سبزیجات مهم‌ترین منبع

منابع

- 1- Beigi Harchegani H., and Banitalebi G. 2013. The effect of twenty-three years of surface irrigation with treated municipality wastewater on soil loadings, transfer to wheat and corn grains, and related health risks of some heavy metals. *Journal of Water and Soil*, 27 (3): 570-580. (in Persian with English Abstract)
- 2- Bi X.Y., Feng X.B., Yang Y.G., Li X.D., Shin G.P.Y., Li F.L., Qiu G.L., Li G.H., Liu T.Z., and Fu Z.Y. 2009. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays L.*) impacted by smelting emissions. *Environmental Pollution*, 157: 834-839.
- 3- Bo S., Mei L., Tongbin C., Yuanming Z., Yunfeng X., Xiaoyan L., and Ding G. 2009. Assessing the health risk of heavy metals in vegetables to the general population in Beijing, China. *Journal of Environmental Sciences*, 21: 1720-1709.
- 4- Boon D.Y., and Soltanpour P.N. 1992. Lead, cadmium and zinc contamination of aspen garden soils and vegetation. *Environmental Quality*, 21: 82-86.
- 5- Burt R. 2004. Soil survey laboratory methods manual, soil survey investigations, report No. 42, Version 4.0, USDA, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE, USA.
- 6- Chary N.S., Kamala C.T., Raj S.S. 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69: 513-524.
- 7- DeFlora S., Camoirano A., Bagnasco M., Bennicelli C., Corbett G.E., and Kerger B.D. 1997. Estimates of the chromium (VI) reducibility in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity. *Carcinogenesis*, 18: 531-537.
- 8- Ferre-Huguet N., Marti-Cid R., Schuhmacher M., and Domingo J.L. 2008. Risk assessment of metals from consuming vegetables, fruits and rice grown on soils irrigated with waters of the Ebro River in Catalonia, Spain. *Biol Trace Elem Res*, 123: 66-79.
- 9- Gruda N. 2005. Impact of environmental factors on product quality of greenhouse vegetables for fresh consumption. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 24: 227-247.
- 10- Haiyan W., and Stuanes A.O. 2003. Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou city, Hunan province, China. *Water, Air, and Soil pollution*, 147: 79-107.
- 11- Hang X., Wang H., Zhou J., Ma C., Du C., and Chen X. 2009. Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta. *Environmental Pollution*, 157: 2542-2549.
- 12- Hoodaji M., and Jalalian A. 2004a. Distribution of Nickel, Manganese and Cadmium in Soil and Crops in the Mobarakeh Steel Plant Region. *JWSS - Isfahan University of Technology*. 8 (3):55-67. (In Persian with English Abstract)
- 13- Hoodaji M., and Jalalian A. 2004b. Distribution of Fe, Zn and pb in Soil and Crops in the Mobarakeh Steel Plant Region. *Journal of Environmental Studied*. 36: 15-26 (In Persian)
- 14- Huang M., Zhou S., Sun B., and Zhao Q. 2008. Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China. *Science of the Total Environment*, 405: 54-61.
- 15- Jia L., Wang W., Li Y., and Yang L. 2010. Heavy metals in soil and crops of an intensively Farmed area: A case study in Yucheng city, Shandong province, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7: 395-412.
- 16- Joint FAO/WHO export committee on food additives. Summary and conclusions, 53rd meeting. Rome: Joint FAO/WHO, 1999. Technical Report.
- 17- Kabata-Pendias A., and Pendias H. 2001. Trace elements in soils and plants. Third Ed. CRC Press. Boca Raton, London.
- 18- Karami M., Afyuni M., Rezainejad Y., and Schulin R. 2009. Heavy metal uptake by wheat from a sewage sludge-amended calcareous soil. *Nutr Cyca Agroecosyst*. 83: 51-61.
- 19- Kheirabadi H., Afyuni M., Barzin M., Soffianian A., and Ayoubi Sh. 2012. Evaluation risk assessment of heavy metal in potato and wheat consumption in the Hamadan Province. 12th Congress of Soil Science, 12-14 August, Tabriz, Iran. (In Persian)
- 20- Li, X., and Feng, L. 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment*, 47: 58-65.
- 21- Lindsay W.L., and Norvell W.A. 1978. Development of DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of American Journal*, 42: 421-428.
- 22- Luo C., Liu C., Wang Y., Liu X., Li F., Zhang G., and Li X. 2011. Heavy metal contamination in soils and vegetable near an e-waste processing site, south China. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 481-490.

- 23- Martines L.L., and Mourato P.M. 2006. Effect of excess copper on tomato plants: Growth parameters, enzyme, chlorophyll, and mineral content. *J Plant Nutr*, 29: 2179-2198.
- 24- Nannoni F., Protano G. and Riccobono F. 2011. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo. *Geoderma*, 161: 63-73.
- 25- National environmental protection agency of China. 2001. Safety quality standard for non-environmental pollution vegetable (GB/T 18407.1-2001).
- 26-Nazemi S., Asgari A.R., and Raei M .2010. Survey the amount of heavy metals in cultural vegetables in suburbs of Shahroud. *Iran J. Health & Environ*, 3 (2): 195-202. (In Persian with English Abstract)
- 27- Qian Y.Z., Chen C., Zhang Q., Li Y., Chen Zhiyan, and Li M. 2010. Concentration of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk. *Food Control*, 21: 1757-1763.
- 28- Qishlaqi A., Moor F., and Forghani G. 2008. Impact of untreated wastewater irrigation on soil and crops in Shiraz suburban area, SW Iran. *Environmental Monitoring Assessment*, 141: 257-273.
- 29- Rashed N. 2010. Monitoring of contamination toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 739-746.
- 30- Robson M. 2003. Methodologies for assessing exposures to metals: human host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 104-109.
- 31- Sposito G., Land L.J., and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in aird-zone field soils amended with sewage sludge: I .Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of American Journal*, 46: 260-264.
- 32- Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- 33-Torabian A., and Mahjouri M 2002. Heavy metals uptake by vegetable crops irrigated with wastewater in south Tehran. *Science of Soil and Water*, 16 (2): 188-196. (In Persian with English Abstract)
- 34- USEPA (US Environmental Protection Agency). 1989. Risk assessment guidance for superfund. Human health evaluation manual part A. EPA/540/1-89/002. Office of health and environmental assessment, Washington, DC, USA.
- 35- USEPA, IRIS 2006. United States, Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris/subst>.
- 36- Wang X., Sato T., Xing B., and Tao S. 2005. Health risks of heavy metals to the gereral public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Science of the Total Environment*, 350: 28-37.
- 37- Wanger G.L. 1993. Accumulation of cadmium in crop plants and its consequences to human health. *Adv. Agron.* 51: 173-212.
- 38- Wilde S.A., Corey R.B., and Iyer J.G. 1979. Soils and plant analysis for tree culture. Part 3. Analysis of plant tissue. Oxford and IBH, New Delhi, pp 93-106.
- 39- Zhao F.J., Su Y.H., Dunham S.J., Rakszegi M., Bedo Z., McGrath S.P., Shewry P.R. 2009. Variation in mineral micronutrient concentrations in grain of wheat lines of diverse origin. *Journal of Cereal Science*, 49: 290-295.
- 40- Zheng N., Wang Q., and Zheng D. 2007. Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc plant in China via consumption of vegetables. *Science of the Total Environment*, 383: 81-89.
- 41- Yu G.B., Liu Y., Yu S., Wu S.C., leung A.O.W., Luo X.S., Xu B., Li H.B. and Wong M.H. 2011. Inconsistency and comprehensiveness of risk assessments for heavy metals in urban surface sediments. *Chemosphere*, 85: 1080-1087.



Risk Assessment of Heavy Metals Contamination in Soils and Selected Crops in Zanjan Urban and Industrial Regions

A. Afshari^{1*}- H. Khademi²- Sh. Ayoubi³

Received: 03-11-2013

Accepted: 27-10-2014

Introduction: Heavy metals are types of elements naturally present in soil or enter into soil as a result of human activities. The most important route of exposure to heavy metals is daily intake of food. Crops grown in contaminated soil (due to mining activities, industrial operations and agriculture) may contain high concentrations of heavy metals. Also closeness to cities and industrial centers can have a great influence on the accumulation of heavy metals to agricultural products grown in the region. The study aimed to determine the concentration of heavy metals in soil and agricultural products around urban and industrial areas of Zanjan province (North West of Iran) and consumption hazard probability.

Materials and Methods: Soil (75 samples of soil from a depth of 0 to 10 cm) and plant (101 samples) samples, in the summer 2011, were randomly taken from industrial areas as follow: tomatoes (*Lycopersicum esculentum* M), wheat seed (*Triticum vulgare*), barley seeds (*Hordeum vulgare*), alfalfa shoots (*Medicago sativa* L.), potato tubers (*Solanum tuberosum* L.), apple fruit, vegetables and fruits such as Dill (*Anethum graveolens* L.), leek (*Allium porrum* L.), Gardencress (*Barbara verna* L.) and basil (*Ocimum basilicum* L.). Plant samples were then washed with distilled water, oven dried for 48 hours at a temperature of 70 °C until constant weight was attained and then they digested using 2 M hydrochloric acid (HCl) and nitric acid digestion in 5 M. Concentrations of heavy metals in the soil and crops were determined by atomic absorption spectrometry. DTPA extraction of metals by Lindsay and Norvell (1978) method and sequential extraction method by Tessier et al. (1979) were performed. Statistical analysis was accomplished using the software SPSS 16.0 and the comparison of mean values was done using the Duncan test at the 5% level of significance.

Results and Discussion: The magnitude of variations for total copper was from 11.5 to 352.5 (average 52.4), zinc was from 96.3 to 1353.8 (average 264.8), lead was between 40.0 and 470.0 (average 105.7), nickel ranged from 12.8 to 77.0 (average 46.7) and chromium varied from 10.0 to 49.5 (average 21.7) mg kg⁻¹. DTPA extracted heavy metals for copper varied from 1.50 to 21.23, averaging 4.47, zinc from 0.57 to 76.50 averaging 23.15, lead from 2.43 to 63.38 averaging 16.81 and nickel from 0.28 to 2.32 averaging 1.20 mg kg⁻¹. Chemical changes in the different fractions were as follows: Cu (residual > bounded to organic matter > bounded to Fe-Mn oxides > bounded to carbonate > exchangeable fraction), Zn and Ni (residual > bounded to Fe-Mn oxides > bounded to carbonate > bounded to organic matter > exchangeable fraction,) and Pb (residual > bounded to Fe-Mn oxides > bounded to organic matter > bounded to carbonate > exchangeable fraction). The concentration of heavy metals in plant parts were high with respect to studied location. The highest amounts of Zn (Gardencress), Pb (Dill), Cu (Leek), Ni (Basil) and Cr (Basil), respectively were found to be 150.25, 41.25, 23.13, 6.46 and 3.47 mg kg⁻¹ and the minimum amounts of the metals studied were found in fruits, wheat and barley grains. The total amount of metals in plants were as follow (Zn >> Pb > Cu > Ni > Cr). Bioaccumulation factor (BAF) of metals in plants were as Zn=Cu > Pb >> Cr > Ni. Hazard probability (HQ) in cancerous diseases for each element (except Pb) in both children and adults was less than unit. HQ content of Pb was much higher than the unit and for children and adults 9.07 and 6.94, respectively showing high contribution of Pb contamination of crops that threatens the consumer health in that location. The total amount of risk (THQ) in children was higher than that in adults.

Conclusions: The results obtained in this study indicate that an urgent attention is required for consumer products related to public health, especially vegetables grown in the studied regions. Toxic effects of heavy metals have many deleterious effects which are more pronounced over time. With conventional monitoring of food quality produced in farms and presented in markets, excessive accumulation of heavy metals entering in to the human food chain can be prevented. Also, we can change the risk potential of heavy metals in the region by growing vegetables which accumulate heavy metals.

Keywords: Agriculture products, Biological risk, Heavy metals, Soil, Zanjan province

1, 2, 3- MSc Graduated, Professor and Associate Professor of Soil Science Department, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Respectively

(*- Corresponding Author Email: a.afshari66@yahoo.com)