



فصلنامه علوم محیطی، دوره هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۹

۴۱-۵۴

بررسی مسمومیت‌زایی محیط زیستی آلاینده‌های فلزهای سنگین در منطقه دگرسانی دوست بگلو، استان اردبیل

مهناز محمدی^۱، کمال سیاه چشم^{۱*} و سعید محمد سرورالدین^۲

^۱ گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۳۰

محمدی، م.، ک. سیاه چشم و س.م. سرورالدین. ۱۳۹۹. بررسی مسمومیت‌زایی محیط زیستی آلاینده‌های فلزهای سنگین در منطقه دگرسانی دوست بگلو، استان اردبیل. فصلنامه علوم محیطی: ۱۸(۴) ۴۱-۵۴.

سابقه و هدف: روستای دوست‌بگلو در ناحیه کوهستانی واقع در شمال‌غرب مشگین‌شهر، زمین‌های زراعی مشرف بر زون‌های دگرسانی گسترده‌ای را شامل است. اکسیداسیون بدون محدودیت زون‌های کانی‌سازی شده سولفیددار و زهاب اسیدی (ARD) حاصل سبب آزادسازی و تحرک فلزهای سرب، کادمیم، روی، مس، آهن و آرسنیک از سنگ‌های آندزیتی - پیروکلاستیک و کروم و نیکل از پی سنگ آفیولیتی و تمرکز بعدی آن‌ها در خاک منطقه شده است. مطالعات میدانی گویای این واقعیت می‌باشد که متأسفانه و به‌طور ویژه بیماری‌های پوستی، کبد و همچنین سرطان در ساکنان این منطقه شیوع دارد. اهمیت آگاهی از میزان غنی‌شدگی فلزهای سنگین در منابع خاک و پتانسیل بالای منطقه دوست بگلو برای کشت محصول‌های زراعی و باغی و ارتباط مستقیم این مسئله با سلامت انسان ضرورت انجام این پژوهش جهت ارزیابی میزان آلاینده‌های سنگین و شناسایی منابع احتمالی آن را آشکار می‌سازد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش غلظت کل و زیست‌فراهمی عناصر سنگین As, Cd, Cu, Cr, Pb, Sb, Ni و Zn در ۷۰ نمونه خاک سطحی توسط آنالیز ICP-MS مورد ارزیابی واقع شد. محاسبه میزان آلودگی نمونه‌های خاک با استفاده از سنج‌های زمین - محیط زیستی مختلفی شامل سنج اصلاح شده درجه‌ی آلودگی، سنج ریسک اکولوژیکی فلزهای سنگین خاک، سنج بار آلودگی و سنج ترکیبی نمره؛ رخداد آلودگی با اهمیت عناصر بیان شده را بازگو می‌کند.

نتایج و بحث: نتایج به‌دست آمده از سنج mCd در بیشتر نمونه‌ها درجه آلودگی بالایی از عناصر As, Cd, Cu, Cr, Pb, Sb, Ni و Zn را نشان می‌دهد. مقادیر بالای سنج ریسک اکولوژیکی (تا حدود ۲۰۷۶/۹)، سطح خطر آلودگی جدی برخی نمونه‌ها را بازگو می‌کند. سنج بار آلودگی در ۱۰ نمونه مقادیر $PLI < 1$ را داشت که بیانگر آلوده نبودن نمونه‌های بیان شده می‌باشد ولی در بقیه نمونه‌ها، بارگذاری بالای آلودگی فلزهای سنگین در خاک این منطقه دیده می‌شود. بنابر سنج نمره، عناصر Cu, Pb, Sb و As و Cd در رده‌ی آلودگی زیاد قرار می‌گیرند. تحلیل آماری داده‌ها و محاسبات ضریب همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و آزمون PCA^۲ (چرخش واریمکس) گویای همبستگی مثبت و معنی‌دار بین عناصری چون Pb با کروم، آرسنیک و آنتیموان؛ Ni با کروم، کادمیوم و روی و همبستگی منفی آن با آرسنیک بوده و چنین

* Corresponding author. Email Address: kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir
<http://doi.org.10.52547/envs.18.4.41>

ارزیابی می‌شود که عناصر بیان شده منشأ مشابه و به‌طور عمده زمین‌زاد دارند.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج سنج‌های زمین - محیط زیستی؛ هر ۸ عنصر مورد مطالعه، پتانسیل ریسک اکولوژیکی بالا و رخداد آلودگی قابل توجه در رسوب آبراهه و افق‌های سطحی خاک زراعی منطقه دوست بگلو را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: فلزهای سنگین، آلودگی، سنج زمین - محیط زیستی، ضریب همبستگی، دوست‌بگلو.

مقدمه

بالا و بار منفی سطحی، به‌عنوان جاذب‌های مهم و تأثیرگذار این فلزها عمل می‌نمایند (Smith, 2007). رفتار فلزهای سنگین تحت کنترل فرم‌های ژئوشیمیایی حضور آن‌ها در رسوبات بوده و از روی گونه سازی فلزهای سنگین می‌توان زیست‌فراهمی و راه‌کارهای کنترل آلودگی فلزهای سنگین را پیش‌بینی کرد (Kang et al., 2017).

محدوده‌ی مطالعاتی در استان اردبیل و ۲۷ کیلومتری شمال شهرستان مشگین‌شهر بین طول‌های جغرافیایی $38^{\circ} 32'$ تا $38^{\circ} 33'$ شمالی و عرض جغرافیایی $47^{\circ} 31'$ تا $47^{\circ} 33'$ شرقی، در یک ناحیه کوهستانی در شمال روستای دوست‌بگلو و شرق روستای قشلاق زاخور قرار گرفته است. این جامعه روستایی بیشتر از طریق کشت سبزیجات، مزرعه‌های گندم و محصول‌های باغی امرار معاش می‌کنند. ایستگاه‌های نمونه‌برداری به‌طور عمده از مزرعه‌هایی انتخاب شدند که تحت تأثیر آبیاری مداوم توسط رواناب آلوده نشأت گرفته از تپه‌های اطراف بودند. مستندات مراکز درمانی و بهداشتی لاهرود گویای آن است که یکی از مهمترین علل مرگ و میر در روستاهای دوست‌بگلو و زاخور، سرطان دستگاه گوارش، ریه، پوست و بیماری MS می‌باشد. با توجه شیوع این بیماری‌ها در یک جمعیت روستایی کم‌تعداد (کمابیش ۱۰۰۰ نفر) اهمیت مطالعات محیط زیستی در منطقه بیش از پیش روشن می‌شود. در این مقاله سعی شده تا ضمن بررسی سر منشأ ایجاد آلودگی، درجه آلودگی خاک به فلزهای سنگین Ni, Sb, Pb, Cr, Cu, Cd, As و Zn نیز با سنج‌های زمین - محیط زیستی معتبر به تفصیل مورد ارزیابی قرار گیرد.

متفاوت با دیگر آلاینده‌های آلی، فلزهای سنگین در خاک ممکن است اثرهای منفی زیادی بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشند (Likuku et al., 2013). چراکه سمی، غیر قابل تجزیه^۳ و به مدت طولانی پایدار بوده و از طریق گیاهان به زنجیره‌ی غذایی وارد شده و به‌عنوان زیست‌انباشتگر شناخته می‌شوند (Sharma et al., 2007). مصرف مزمن فلزهای سنگین ممکن است موجب کاهش ذخیره‌های آهن (کم‌خونی)، تضعیف سیستم ایمنی، آسیب‌های کلیوی، عصبی، عروقی و ظهور پیش‌نشانگرهای سرطان پوست (هایپریگمنتاسیون و کراتوزیس) شود. از طرفی، زمان طولانی لازم برای ایجاد علائم بالینی و غیرقابل بازگشت بودن آسیب‌های ناشی از فلزهای سنگین در فرد، به حساسیت موضوع می‌افزاید. درنهایت در معرض قرار گرفتن طولانی با As, Cd و Pb ممکن است موجب ایجاد سرطان در ارگان‌های مختلف مانند کبد، مثانه و پوست شود (Ogunbanjo et al., 2016).

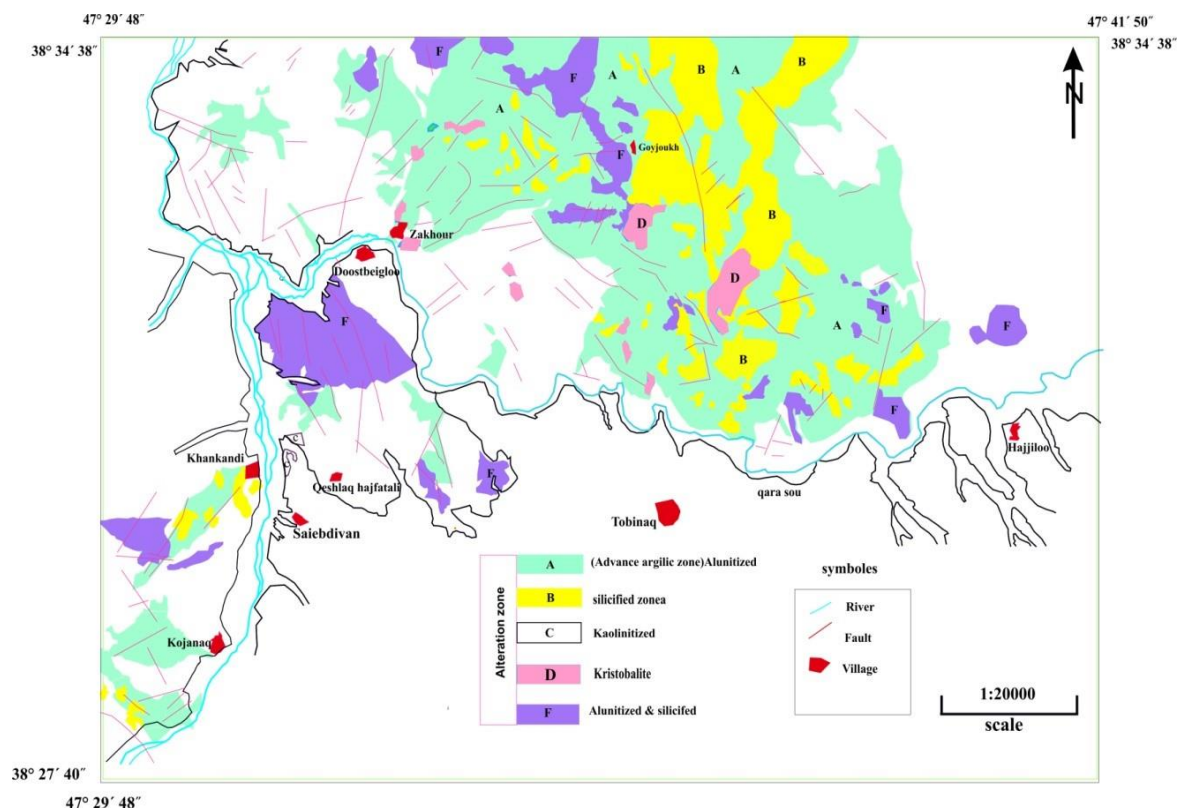
آلودگی خاک‌های کشاورزی و محصول‌های زراعی اطراف منطقه‌های معدنی به فلزهای سنگین، یک مشکل محیط زیستی جدی در بسیاری از کشورها محسوب می‌شود (Aslibekian and Moles, 2003). غلظت طبیعی فلزهای سنگین موجود در خاک به جنس ذرات خاک و شیمی منشأ آن بستگی دارد. پارامترهایی مانند pH، بافت خاک، میزان مواد آلی، شرایط اکسایش-احیا، ظرفیت تبادل کاتیونی و فعالیت میکروارگانیسم‌ها در میزان جذب و رهاسازی، تحرک‌پذیری، سمیت و زیست‌فراهمی فلزهای سنگین تأثیر مستقیم دارند (Li et al., 2011). کانی‌های رسی و هیدروکسیدهای آهن، منگنز و آلومینیم با سطح ویژه

زمین شناسی منطقه

هیدروکسیدهای آهن (هماتیت لیمونیت و گوتیت حاصل از اکسیداسیون سولفیدهای گرمابی) می‌باشد که سیمای قرمز تا مایل به زرد به تپه‌های مشرف بر دگرسانی‌ها داده است. آثار پراکنده پیریت به همراه دگرسانی‌های مختلف و شواهدی از کانی‌سازی مس به صورت مالاکیت و آزوریت در برونزد سنگ‌ها به طور وسیعی قابل مشاهده است.

سنگ‌های مافیک و اولترامافیک حاوی غلظت بالای آهن، منگنز، کروم و نیکل هستند که با گذر زمان در خاک‌های پوشاننده انباشته می‌شوند (Lottermoser, 2010). اکسیداسیون بدون محدودیت پیریت^۴، آرسنوپیریت^۵ و دیگر سولفیدها در سنگ‌های آتشفشانی کانی زایی شده و در معرض هوازدگی، منجر به زهکشی اسیدی سنگ‌ها^۱ و در نتیجه آزادسازی فلزهایی مانند سرب، کادمیم، روی، مس، آهن و آرسنیک و تمرکز بعدی آن‌ها در خاک‌های سطحی این منطقه شده است.

مزرعه‌های روستای دوست بگلو توسط ارتفاعات با آثار شدید دگرسانی گرمابی و کانی‌سازی سولفیدی احاطه شده است. از نظر زمین شناسی منطقه مورد مطالعه بخشی از زون فلززایی و دگرسانی قره‌داغ - طارم می‌باشد. پی سنگ این منطقه از یک ملانژ افیولیتی (پریدوتیت سرپانتینیتی، گابرو، دیاباز و بازالت دگرگون شده) متعلق به دوره کرتاسه تشکیل شده است. این سنگ‌های اولترامافیک و مافیک توسط آندزیت و تراکی آندزیت اسیدی و رسوبات پیروکلاستیک فرسایش یافته دوره سوم پوشانده شده‌اند. بخش عمده زون‌های دگرسانی رخنمون یافته در این محدوده شامل دگرسانی آرژیلیک، دگرسانی آرژیلیک - فیلیک، دگرسانی آرژیلیک پیشرفته و دگرسانی سیلیسی می‌باشد (شکل ۱). به‌طور کلی کانی سازی ضعیف بوده و شامل رخنمون اکسید و



شکل ۱- نقشه گسترش زون‌های دگرسانی گرمابی در منطقه دوست بگلو (برگرفته از جلیل زاده و سیاه چشم، ۱۳۹۵)

Fig. 1- Sketch map of hydrothermal alteration zones in Doustbaglu area (after Jalilzadeh and Siahcheshm, 2016)

مواد و روش‌ها

برای تجزیه شیمیایی خاک، نمونه‌ها تعداد ۵۰ نمونه از ۵ ایستگاه واقع در زمین‌های زراعی و بستر آبراهه‌ها به صورت انتخابی تهیه شدند. نمونه‌های برداشت شده از افق‌های سطحی خاک (عمق ۰ تا ۲۵ سانتی‌متر) در کیسه‌های پلاستیکی جمع‌آوری و کدگذاری شده و جهت تجزیه شیمیایی به آزمایشگاه منتقل شدند. نمونه‌ها به روش ICP-MS مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفته و مقادیر As, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni و Sb با دقت قسمت در میلیون مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. در ضمن از نتایج داده‌های مطالعه مشابه قبلی (Jalilzadeh and Siahcheshm, 2016) نیز در این پژوهش استفاده گردید.

روش‌های متفاوتی برای تخمین درجه غنی‌شدگی خاک‌ها توسط فلزهای سنگین وجود دارد که هر کدام از محققان یک مقیاس و طبقه‌بندی متفاوتی را برای تبدیل مقادیر عددی غلظت‌ها به یک حالت توصیفی بیان کرده‌اند. در این مطالعه از سنجه‌های مختلفی شامل سنجه اصلاح‌شده‌ی درجه‌ی آلودگی، سنجه ریسک اکولوژیکی فلزهای سنگین خاک، سنجه بار آلودگی و سنجه ترکیبی نمره استفاده شده است. سنجه اصلاح‌شده‌ی درجه‌ی آلودگی (mCd)؛ معیاری جامع جهت اندازه‌گیری آلودگی است. این سنجه

توسط رابطه $mCd = \frac{\sum_{i=1}^n Cf}{n}$ محاسبه می‌شود. در رابطه بالا n تعداد عناصر آلاینده Cf ضریب آلودگی می‌باشد. رابطه‌ی بالا به این ترتیب می‌تواند تعداد متنوعی از فلزهای سنگین را بدون محدودیت مورد بررسی و مطالعه قرار دهد. mCd به صورت زیر تعریف شده است: آلودگی بسیار پایین ($mCd < 1.5$)، آلودگی پایین ($1.5 < mCd < 2$)، آلودگی متوسط ($2 < mCd < 4$)، آلودگی بالا ($4 < mCd < 8$)، آلودگی بسیار بالا ($8 < mCd < 16$)، آلودگی بسیار بالا به شدت ($16 < mCd < 32$) و آلودگی بسیار بالا ($mCd \geq 32$).

سنجه ریسک اکولوژیکی بالقوه فلزهای سنگین (RI)؛ برای ارزیابی آلودگی فلزهای سنگین خاک با مبنا قرار دادن سمیت فلز و پاسخ محیط استوار بوده و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Er = Cf \times Tr \quad (1)$$

$$RI = \sum_{i=1}^n Er \quad (2)$$

$$Cf = C_{surface}/cn$$

Er میزان ریسک اکولوژیکی، RI پتانسیل سنجه ریسک اکولوژیکی و Tr به عنوان ضریب پاسخ سمیت فلز سنگین و $C_{surface}$ و Cn به ترتیب برابر غلظت عنصر سمی اندازه‌گیری شده در خاک و غلظت مرجع می‌باشد. بنابر پژوهش Li et al. (2012) تعداد ۴ رده برای RI و ۵ رده برای Er تعریف شده است (جدول ۱).

جدول ۱- استاندارد طبقه‌بندی Er و RI فلزهای سنگین در خاک

Table 1. The adjusted grading standard of potential ecological risk of heavy metals in soil

مقدار E_r	درجه ریسک اکولوژیکی Ecological risk	مقدار RI	سطح آلودگی محیط زیست Environmental pollution level
≤ 40	خطر پایین Low risk	≤ 110	کم Low
40-79	خطر متوسط Medium risk	110-150	متوسط Medium
80-159	خطر قابل توجه Significant risk	150-400	قوی Strong
160-320	خطر بالا High risk	>400	خیلی قوی Very strong
>320	خطر بسیار بالا Very high risk	-	جدی Serious

استفاده از سنجه‌های آلودگی متمایز کننده (شکل ۲)، نتایج زیر را در برداشت:

الف) سنجه mCd: براساس نتایج حاصل از این سنجه، نمونه‌های ۲۷، ۳۵ و ۶۳ با داشتن mCd به ترتیب برابر با ۵۸، ۲۴۵ و ۷۰ آلودگی بسیار بالا را نشان می‌دهند. می‌توان اظهار کرد که منطقه‌ی مورد مطالعه نسبت به عناصر Cu، Cr، Cd، Pb، Sb، Ni، Zn و As از درجه آلودگی بالایی برخوردار است (جدول ۲؛ شکل ۲).

ب) سنجه RI: مقادیر محاسبه شده این سنجه طبق جدول ۲، برای نمونه‌های ۳، ۸، ۲۷، ۳۶، ۴۴ و ۴۷ به ترتیب ۲۰۷۶/۹، ۷۱۹، ۸۵۵/۲، ۶۴۴، ۱۱۱۴/۸ و ۶۲۳/۵ به دست آمد و نشان می‌دهد که این نمونه‌ها در سطح خطر آلودگی خیلی قوی قرار می‌گیرند. این سنجه برای نمونه‌های ۶، ۱۷، ۱۸، ۲۴، ۲۶، ۲۹، ۳۱، ۳۳، ۳۴، ۴۰، ۴۱، ۵۱، ۵۴، ۵۶، ۵۹، ۶۵، ۶۶ و ۶۸ در رنج ۱۱۰ تا ۱۵۰ بوده بنابراین در سطح خطر ریسک اکولوژیکی متوسط و برای نمونه‌های ۴، ۱۶، ۲۰، ۲۱، ۲۲، ۳۲، ۵۵، ۵۷، ۵۸، ۶۱، ۶۹ و ۷۰ در رنج ۱۱۰ واقع می‌شود از اینرو این نمونه‌ها نیز در سطح خطر کم قرار می‌گیرند. بنابراین طبق این سنجه بیشتر نمونه‌های مورد مطالعه ریسک اکولوژیکی بالایی نشان می‌دهند.

ج) سنجه PLI: از بین ۷۰ نمونه خاک مورد مطالعه در ۱۰ نمونه مقادیر $PLI < 1$ به دست آمد که بیانگر آلوده نبودن نمونه‌های بیان شده می‌باشد. در مورد بقیه نمونه‌ها PLI بزرگتر از یک است که نشان دهنده‌ی بارگذاری بالای آلودگی فلزهای سنگین در خاک این منطقه می‌باشد (جدول ۲- شکل ۲).

د) سنجه نمرو: براساس نتایج به دست آمده از محاسبات سنجه ترکیبی نمرو (جدول ۳) عنصر Ni در رده‌ی پاک قرار دارد. عنصر Cr در رده‌ی کمی آلوده، عنصر Zn در رده‌ی آلودگی متوسط و عناصر Cu، Pb، Sb و As و Cd در رده‌ی آلودگی زیاد قرار می‌گیرند.

سنجه بار آلودگی تاملینسون (PLI)^۱؛ برای ارزیابی اثرهای آلودگی غلظت تمام عناصر آلوده در خاک و رسوب مورد استفاده قرار می‌گیرد و تعداد دفعاتی که غلظت فلزهای سنگین در خاک و رسوبات نسبت به غلظت زمینه افزایش یافته و وضعیت کلی سمیت فلزهای مورد بررسی را نشان می‌دهد (Chan et al., 2001). این سنجه با استفاده از رابطه $PLI = \sqrt[n]{Cf1 \times Cf2 \times Cf3 \times \dots \times Cfn}$ تعیین می‌شود (Thomilson et al., 1980). در رابطه بالا Cf فاکتور آلودگی محاسبه شده هر فلز و n تعداد فلزهای سنگین مورد مطالعه می‌باشد. PLI یک سنجه انتگرالی مهم در بررسی میزان آلودگی در مناطق آلوده است و هرچه مقدار آن از عدد یک بالاتر باشد، دفعه‌های آلوده بودن نسبت به منطقه‌های غیرآلوده را نشان می‌دهد. (Azimzadeh and Khademi, 2013) (Likuku et al., 2013) مقادیر $PLI \geq 1$ را نشانگر لزوم بازبینی فوری برای کاهش آلودگی، $0.5 \leq PLI < 1$ را نشانگر انجام مطالعات جزئی برای پایش مکان و مقادیر $PLI < 0.5$ را نشانگر نیاز نداشتن به اقدام‌های اصلاحی شدید بیان نمودند.

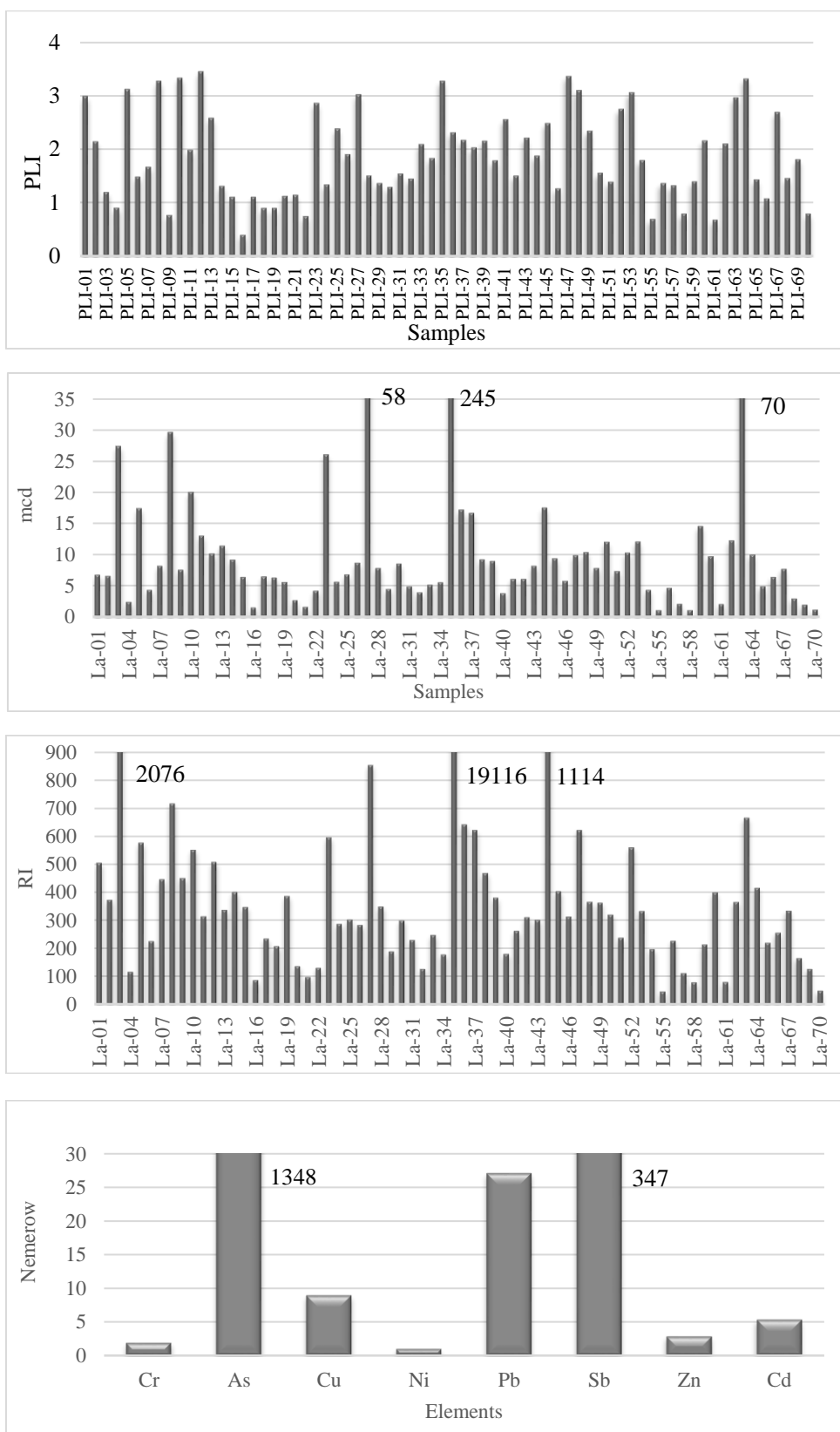
سنجه ترکیبی نمرو^۱؛ اهمیت بیشترین عناصر آلوده را برجسته می‌کند. مزیتی که این سنجه نسبت به سنجه‌های دیگر دارد این است که در این سنجه ریسک آلودگی به همه‌ی فلزهایی که مورد مطالعه قرار می‌گیرند در منطقه مشخص می‌شود. این سنجه از طریق فرمول $P = \{(Pmax + Pave)/2\}$ محاسبه می‌شود (Jiang., 2011). در این رابطه؛ Pave میانگین سنجه آلودگی و Pmax ماکزیمم مقدار سنجه آلودگی می‌باشد. سطح آلودگی P به صورت زیر تعریف شده است: عالی ($P < 0.7$)، پاک ($0.7 < P \leq 1$)، کمی آلوده ($1 < P \leq 2$)، آلودگی متوسط ($2 < P \leq 3$) و آلودگی زیاد ($P > 3$).

نتایج و بحث

ارزیابی کمی شدت آلودگی فلزهای سنگین و شبه فلزهای سمی در ۷۰ نمونه خاک منطقه مورد مطالعه با

جدول ۲- مقادیر mCd, PLI و RI محاسبه شده برای نمونه‌های خاک
Table 2. Statistical results of calculated mCd, PLI, and RI values for soil samples

نمونه	RI	PLI	mCd	نمونه	RI	PLI	mCd
La-01	506.88	2.98	6.71	La-36	644.01	2.3	17.15
La-02	374.63	2.14	6.51	La-37	623.37	2.16	16.64
La-03	2076.87	1.19	27.4	La-38	469.91	2.02	9.19
La-04	116.9	0.9	2.38	La-39	382.26	2.15	8.92
La-05	578.54	3.12	17.41	La-40	180.86	1.78	3.73
La-06	227.02	1.48	4.27	La-41	263.34	2.55	6.02
La-07	448.63	1.66	8.13	La-42	312.61	1.5	6.02
La-08	719	3.27	29.65	La-43	302.44	2.21	8.14
La-09	452.23	0.76	7.54	La-44	1114.8	1.87	17.5
La-10	553.1	3.33	19.98	La-45	405.57	2.48	9.38
La-11	315.07	1.98	12.99	La-46	314.43	1.26	5.73
La-12	509.91	3.45	10.13	La-47	623.48	3.36	9.84
La-13	338.18	2.58	11.39	La-48	367.66	3.1	10.37
La-14	401.95	1.31	9.12	La-49	364.32	2.34	7.79
La-15	348.37	1.1	6.37	La-50	321.08	1.55	11.99
La-16	86.6	0.39	1.46	La-51	239.09	1.38	7.31
La-17	235.42	1.1	6.46	La-52	561.62	2.74	10.24
La-18	208.3	0.89	6.25	La-53	334.86	3.05	12.04
La-19	387.86	0.89	5.53	La-54	197.68	1.79	4.28
La-20	137.03	1.12	2.62	La-55	45.56	0.69	0.99
La-21	97.86	1.14	1.53	La-56	227.43	1.36	4.62
La-22	130.56	0.74	4.17	La-57	111.41	1.32	2.03
La-23	597.82	2.85	26.04	La-58	78.67	0.79	1
La-24	288.44	1.33	5.57	La-59	214.72	1.39	14.52
La-25	303.45	2.38	6.75	La-60	401.12	2.15	9.68
La-26	284.52	1.9	8.63	La-61	80.06	0.67	1.99
La-27	855.19	3.02	58.86	La-62	366.07	2.09	12.23
La-28	350.63	1.5	7.78	La-63	667.74	2.96	70.04
La-29	189.69	1.36	4.41	La-64	417.49	3.31	9.93
La-30	300.45	1.28	8.53	La-65	220.78	1.43	4.89
La-31	230.23	1.54	4.84	La-66	256.67	1.07	6.37
La-32	126.64	1.44	3.87	La-67	334.97	2.69	7.66
La-33	249.08	2.08	5.07	La-68	165.67	1.45	2.88
La-34	178.66	1.82	5.51	La-69	126.37	1.8	1.93
La-35	19116.5	3.26	245.89	La-70	48.82	0.79	1.12



شکل ۲- نمودار ستونی درجه بندی آلودگی فلزهای سنگین نمونه‌های خاک با استفاده از سنج‌های مختلف.
 Fig. 2- Bar charts for distribution of the heavy metals in soil samples using different pollution indices

جدول ۳- مقادیر سنجه ترکیبی نمره در نمونه‌های خاک.
Table 3. Calculated Nemerow index values in soil samples

کادمیوم Cadmium	کروم Chromium	مس Copper	نیکل Nickel	سرب Lead	آنتیموان Antimony	روی Zinc	آرسنیک Arsenic	عناصر Elements
1.23	0.36	1.48	0.23	7.01	40.46	1.15	54.83	میانگین Mean
7.33	2.62	12.47	1.36	37.00	488.00	3.67	1905.56	ماکزیمم Max
5.33	1.89	8.94	0.98	27.08	347.43	2.84	1348.55	Nemerow

امکان مشاهده و تحلیل همزمان کاهش و افزایش عیار آن‌ها نسبت به همدیگر مهیا می‌شود. وجود همبستگی بین فلزهای سنگین و شبه فلزها نشان‌دهنده وجود منبع آلودگی مشترک است (Kederman and Osman, 2007). در جدول ۳ ضرایب همبستگی پیرسون متغیرهای مورد مطالعه در خاک محدوده مورد مطالعه در سطوح معنی‌داری مختلف ($p < 0.01$ و $p < 0.05$) نشان داده شده است. بررسی رابطه همبستگی بین عناصر نشان می‌دهد که سرب با Cr، As و Sb در سطح ($p < 0.01$) همبستگی مثبت و با Cu در سطح ($p < 0.05$) رابطه مثبت و معناداری نشان می‌دهد که بیانگر ارتباط زمین شیمیایی نزدیک این دو عنصر است. غلظت فلز نیکل رابطه مثبت و معناداری با Cr، Cd و Zn ($p < 0.01$) و رابطه منفی معنی‌داری با As نشان داد ($p < 0.05$). همبستگی مثبت نشان‌دهنده منشأ مشترک و ویژگی‌های ژئوشیمیایی مشابه این عناصر می‌باشد.

با توجه به این که منطقه مورد مطالعه در محدوده زون‌های معدنی و دگرسان شده قرار گرفته، بالا بودن غلظت عناصر سنگین از مقدار زمینه رسوب دور از انتظار نبود. نتایج فاکتورهای اصلاح شده درجه آلودگی، سنجه بار آلودگی، سنجه ریسک اکولوژیکی فلزهای سنگین و سنجه ترکیبی نمره نشان می‌دهد که غلظت عناصر مورد مطالعه با خاک‌های پیرامون دیگر منطقه‌های معدنی مشابه بوده و با در نظر گرفتن استانداردها و حدود مجاز آن‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که بیشتر نمونه‌های تجزیه شده از خاک منطقه، آلوده به حساب می‌آیند.

همبستگی بین فلزهای مسمومیت‌زا

برای بررسی همبستگی زمین شیمیایی عناصر مختلف می‌توان از آزمون‌های آماری چند متغیره مانند آزمون مؤلفه اصلی، آنالیز خوشه‌ای و ماتریس همبستگی استفاده کرد. با محاسبه ضرایب همبستگی بین عناصر،

جدول ۴- مقادیر ضرایب همبستگی پیرسون عناصر سنگین مورد مطالعه
Table 4. Calculated Pearson correlation coefficient values of the studied heavy metals

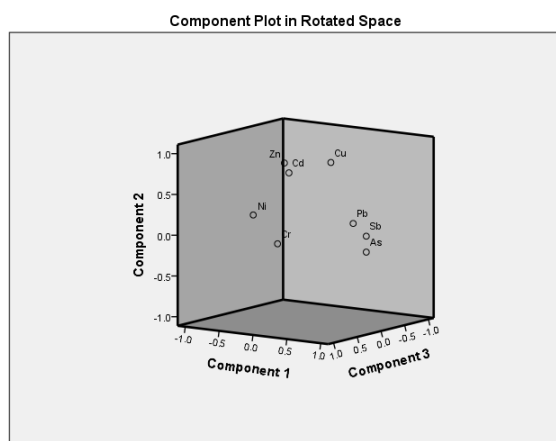
عناصر Elements	کروم Chromium	آرسنیک Arsenic	مس Copper	نیکل Nickel	سرب Lead	آنتیموان Antimony	روی Zinc	کادمیوم Cadmium
کروم Chromium	1							
آرسنیک Arsenic	.135	1						
مس Copper	-.050	.101	1					
نیکل Nickel	.628**	-.261*	.097	1				
سرب Lead	.326**	.469**	.291*	.009	1			
آنتیموان Antimony	.094	.627**	.153	-.111	.649**	1		
روی Zinc	.204	-.257*	.588**	.505**	.074	-.051	1	
کادمیوم Cadmium	.234	-.181	.407**	.371**	.174	-.035	.617**	1

* ضریب همبستگی در سطح ۵ درصد معنی دار است.
** ضریب همبستگی در سطح ۱ درصد معنی دار است.

* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

مشخص شد که عناصر مس، روی، آرسنیک، سرب، کروم و نیکل در یک گروه قرار گرفته و نشان می‌دهد که این گروه از عناصر از یک منبع زمین‌زاد (معدنی) منشأ گرفته‌اند. عنصر آنتیموان دارای منشأ معدنی - انسانی و عنصر کادمیوم دارای منشأ انسانی است.



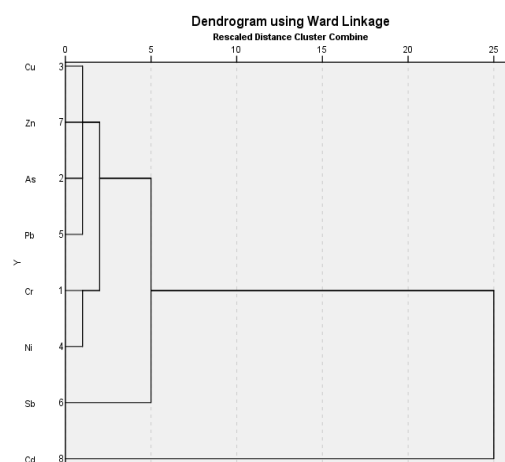
شکل ۴- نمایش پراکنش متغیرها نسبت به عامل-های استخراج شده.

Fig. 4- Distribution plot of the variations with regards to the extracted factors

۰/۷ معنی‌دار بود. به‌طور جزئی مؤلفه اصلی ۱ که عناصر آرسنیک، سرب و آنتیموان روی آن بارگذاری شده‌اند، ۲۸٪/۷۹ از واریانس را تفسیر نموده و مؤلفه مهمی محسوب می‌شود. مؤلفه اصلی ۲ که بارگذاری مثبتی از مس، روی و کادمیوم را دارد، برای تفسیر ۲۷٪/۲۸ از واریانس به‌کار می‌رود. حضور این ۳ فلز در یک مؤلفه، تأکید بر منشأ مشترک و معدنی این عناصر می‌باشد. مؤلفه اصلی ۳ که دارای بارگذاری مثبتی از کروم و نیکل است، ۲۲٪/۰۸ از واریانس را تفسیر می‌نماید. همبستگی بالا برای این دو فلز نشان‌دهنده منشأ مشترک این عناصر است. نمودار سه بعدی چگونگی پراکنش متغیرها نسبت به عامل‌های استخراجی در شکل ۴ نشان داده شده است و نتایج حاصل از آنالیز خوشه‌ای را تأیید می‌کند.

در حالت کلی، نتایج حاصل از این پژوهش دلالت بر منشأ زمین‌زاد (معدنی) بیشتر فلزهای تمرکز یافته

افزون بر این، در این پژوهش جهت تقسیم‌بندی متغیرها به گروه‌های متجانس از روش خوشه‌بندی سلسله‌مراتبی (HCA) استفاده شد. به‌طوریکه متغیرهای هر گروه بیشترین شباهت و متغیرهای گروه‌های مختلف کمترین شباهت را با هم دارند. با توجه به این خوشه‌بندی



شکل ۳- نمودار خوشه‌ای عناصر سنگین در نمونه‌های خاک

Fig. 3- Cluster diagram of heavy metals in soil samples

در این مطالعه، آنالیز مولفه اصلی با بکارگیری چرخش واریمکس صورت گرفت. چرخش واریمکس به این دلیل استفاده می‌شود که چنین چرخش متعامدی، تعداد متغیرها با بارگذاری بالا روی هر جزء را به حداقل می‌رساند؛ بنابراین تفسیر نتایج PCA را تسهیل می‌نماید. این روش متغیرها را در گروه‌هایی خوشه‌بندی نموده، به‌طوری‌که متغیرهایی که به یک گروه تعلق دارند با یکدیگر همبستگی بالایی دارند (Sistani et al., 2017). نتایج PCA فلزهای سنگین در جدول ۵ آورده شده است. در این آزمون، ۳ مؤلفه اصلی (PCs) با مقادیر ویژه^{۱۲} بزرگتر از یک استخراج شد. به‌عبارتی PCA منجر به کاهش ابعاد اولیه داده‌ها به ۳ جزء گردید که ۷۸٪/۱۶ تغییر داده‌ها را نشان داد؛ بنابراین این ۳ فاکتور نقش مهمی در بیان چگونگی توزیع آلودگی فلزی در منطقه مورد مطالعه دارد. ضرایب مؤلفه‌های اصلی با دارا بودن همبستگی بالاتر از

می‌باشد. مطالعه مشابهی توسط Yousefi *et al.* (2014) روی دامپ باطله‌های اطراف معدن مس سرچشمه صورت گرفته است. تحلیل آماری توزیع برخی فلزهای سنگین با روش‌های PCA و HCA نشان می‌دهد که منشاء غلظت بالای فلزهای کادمیم، مس، کروم، مولیبدن، سرب و روی؛ وجود پیریت و کانی‌های آلومینوسیلیکاتی حاصل از بخش‌های کانی سازی شده معدن می‌باشد بنابراین منشاء معدنی این فلزها محتمل‌تر است.

در رسوبات حاشیه آبراهه‌ها و خاک زراعی منطقه دوست بگلو دارد که با یافته‌های Solomon *et al.* (2016) در مورد گونه‌بندی فلزهای سنگین در رسوبات حاشیه رودخانه‌ی ایلاجی^{۱۳}، نیجریه همخوانی دارد. نتایج حاصل از استخراج ترتیبی در این مطالعه نشان داد که آلودگی رسوبات ایلاجی به فلزهای سنگین منشأ زمین‌زاد داشته و با توجه به این که بیشترین تمرکز فلزها در بخش باقی‌مانده^{۱۴} بود، میزان تحرک، زیست‌فراهمی و در نتیجه ریسک مسمومیت‌زایی آن‌ها ناچیز

جدول ۵- بارگذاری PCA فلزهای سنگین براساس چرخش واریمکس مؤلفه‌های اصلی.
Table 5. Principal components loadings based on Varimax rotation of studied heavy metals

مؤلفه سوم Third component	مؤلفه دوم Second component	مؤلفه اول First component	متغیرها Conversional
0.913	0.001	0.233	کروم Chromium
-0.086	-0.183	0.834	آرسنیک Arsenic
-0.193	0.840	0.236	مس Copper
0.841	0.303	-0.186	نیکل Nickel
0.177	0.205	0.824	سرب Lead
-0.025	0.025	0.877	آنتیموان Antimony
0.265	0.862	-0.129	روی Zinc
0.283	0.752	-0.049	کادمیوم Cadmium
1.767	2.183	2.304	Eigen values
22.083	27.283	27.796	(%) Explained variance
78.162	50.079	28.796	(%) Cumulative variance

نتیجه‌گیری

غلظتی بالاتر از حد استاندارد جهانی داشته و آلودگی بالایی نشان می‌دهند. براساس نتایج حاصل از mCd، نمونه‌های ۲۷، ۳۵ و ۶۳ نسبت به عناصر Zn، Ni، Sb، Pb، Cd، Cr، Cu و As از درجه آلودگی بالایی برخوردارند. سنجه RI گویای سطح خطر آلودگی خیلی قوی در نمونه‌های ۳، ۸، ۲۷، ۳۶، ۴۴ و ۴۷ نسبت به بیشتر فلزها می‌باشد. سنجه PLI نشانگر بارگذاری بالای آلودگی در تمامی نمونه‌ها به استثناء ۱۰

این پژوهش با هدف بررسی تغییرهای غلظت فلزهای سنگین و ارزیابی میزان آلودگی فلزهای سنگین و مسمومیت‌زا در خاک منطقه دوست‌بگلو انجام گردید. براساس نتایج به‌دست آمده از سنجه‌های زمین - محیط زیستی مشخص گردید که این منطقه آلودگی بالایی نسبت به عناصر سنگین نشان می‌دهد و هر ۸ عنصر مورد مطالعه،

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری مدیریت مهندسان مشاور محیط آزماي معتمد آرتا در حمایت مالی هزینه‌های آنالیزی، مدیریت تحصيلات تکمیلی دانشگاه تبریز قدردانی نمایند.

پی‌نوشت‌ها

- ¹ Acid Rock Drainage
- ² Principal Components Analysis
- ³ Non-biodegradable
- ⁴ FeS₂
- ⁵ FeAsS
- ⁶ Modified Contamination Degree
- ⁷ Ecological risk index
- ⁸ Toxic response factor
- ⁹ Pollution Load Index
- ¹⁰ Nemerow
- ¹¹ Hierarchical Cluster Analysis
- ¹² Eigenvalues
- ¹³ Ilaje River
- ¹⁴ Residual Fraction

نمونه بوده و خروجی سنجه ترکیبی نمره نشان می‌دهد که برخلاف عنصر Ni که بدون آلودگی است، عناصر Cu، Pb، Sb و As در رده‌ی آلودگی زیاد قرار می‌گیرند. نتایج حاصل از یافته‌های آماری شامل ضریب همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و آزمون PCA نشان داد که همبستگی مثبت و معناداری بین برخی فلزها چون Pb با کروم، آرسنیک و آنتیموان؛ Ni با کروم، کادمیوم و روی وجود دارد. از طرفی رابطه منفی معنی‌داری بین نیکل و As برقرار است. وجود همبستگی مثبت و معنادار بیانگر منشأ مشترک این عناصر در خاک می‌باشد که به‌طور عمده اشاره به منشأ زمین‌زاد (معدنی) دارند. آلودگی بالای خاک منطقه به عناصر سنگین و سمی، موجب آلودگی آب و گیاهان شده و در نهایت منجر به بیماری در انسان و حیوانات می‌شود؛ بنابراین بررسی شدت آلودگی و دادن راهکارهایی برای بهبود و یا اصلاح خاک منطقه و انجام اقدام‌های لازم ضروری می‌باشد.

منابع

- Aslibekian, O. and Moles, R., 2003. Environmental risk assessment of metal contaminated soils at silver mines abandoned mine site, co tipperary, Ireland. *Environmental Geochemistry and Health*. 25, 247-266.
- Azimzadeh, B. and Khademi, H., 2013. Background concentration estimation for evaluation of some heavy metals pollution in surface soils of part of Mazandaran province. *Journal of Water and Soil*. 27(3), 559-548.
- Chan, L.S., Ng, S.L., Davis, A.M., Yim, W.S. and Yeung, C.H., 2001. Magnetic properties and heavy-metal contents of contaminated sediments of Pennys Bay, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. 53, 542-569.
- Cia, L., Xu, Z., Ren, M., Guo, Q., Hu, X., Hu, G., Wan, H. and Peng, P., 2012. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 78, 2-8.
- Jalilzadeh, M. and Siahcheshm, K., 2016. Environmental pollutions of heavy metals in soil resources of Zakhur area: posed by geological processes. *Environmental Sciences*. 1(14), 69-80. (In Persian with English abstract).
- Jiang, Y.F., Wang, X.T., Wu, M.H., Sheng, G.Y. and Fu, J.M., 2011. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*. 183, 139-150.
- Kang, X., Song, J., Yuan, H., Duan, L., Li, X., Li, N., Liang, X. and Qu, B., 2017. Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial

timescale. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 143, 296–306.

Kederman, P. and Osman, A.A., 2007. Effect or redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (the Netherlands). *Water Research*. 41, 4251-4261.

Li, X. H., Tang, Z.L., Chu, F.Y. and Yang, L.Y., 2011. Characteristics of distribution and chemical speciation of heavy metals in environmental mediums around Jinchang mining city, Northwest China. *Environmental Earth Sciences*. 64, 1667–1674.

Li, R.Z., Pan, C.R., Xu, J.J., Ding, G.Z. and Zou, Y., 2012. Application of potential ecological risk assessment model based on Monte Carlo Simulation. *Research of Environmental Sciences*. 25, 1336–1343.

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. *Environmental and Ecology Research*. 1(2), 32-40.

Ogunbanjo, O., Onawumi, O., Gbadamosi, M., Ogonlana, A. and Anselm, O., 2016. Chemical speciation of some heavy metals and health risk assessment in soil around two municipal dumpsites in Sagamu, Ogun State, Nigeria. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 28(1-4), 142-151.

Sistani, N., Moeineddini, M., Talashi, M.P., Khorasani, N., Hamidian, A.H. and Azimi Yancheshma, R., 2017. Source of heavy metal contamination in soils adjacent to Kerman steel industries. *Natural Environment, (Iran's Natural Resources)*. 3, 627-641. (In Persian with English abstract).

Sharma, R.K. Agrawal, M. and Marshall, F., 2007.

Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 66, 258–266.

Smith, K.S., 2007. Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. *Reviews in Engineering Geology*. 17, 25-45.

Solomon, A., Rasheed, K. and Olanipekun, E., 2016. Spatial distribution and speciation of heavy metal in sediment of river Ilaje, Nigeria. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*. 10(2), 1-10.

Thomilson, D.C., Wilson, D.J., Harris, C.R. and Jeffrey, D.W., 1980. Problem in heavy metals in estuaries and the formation of pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*. 33 (1–4), 566–575.

Yousefi, S., Doulati Ardejani, F., Ziaii, M., Abedi, A. and Esmaeil Zadeh, E., 2014. Investigating the origin and geochemical behaviour of toxic elements within the waste dumps using statistical analyses: a case study at waste dumps of Sarcheshmeh Copper Mine, SE of Iran. *Environmental Earth Sciences*. 73, 1555-1572.

Zarasvandi, A. and Heydari, M., 2011. *Disciplines on Medical Geology*. Shahid Chamran University Press, Ahwaz, Iran. (In Persian.)





Environmental Sciences Vol.18 / No.4 / Winter 2021

41-54

Environmental ecotoxicology of heavy metals contaminants in the Doustbaglu alteration area, Ardabil Province

Mahnaz Mohammadi ¹, Kamal Siahcheshm ^{1*}, Saeed Mohammad Sorouraddin ²

¹ Department of Earth Sciences, Faculty of Natural Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran

² Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 2019.10.09

Accepted: 2020.09.10

Mohammadi, M., Siahcheshm, K. and Mohammad Sorouraddin, S., 2021. Environmental ecotoxicology of heavy metals contaminants in the Doustbaglu alteration area, Ardabil Province. *Environmental Sciences*, 18(4): 41-54.

Introduction: Oxidation of sulfide-mineralized zones during weathering intensifies by the biological and chemical reactions, and the released acidic mine drainage (AMD) mobilizes toxic and heavy elements from the parent rock and concentrates them in soil or water environments. The village of Doustbaglu is located in a mountainous area to the northwest of Meshgin-Shahr city, which has numerous farmlands overlooking the extensive alteration zones. Field studies indicate that, unfortunately, skin and liver diseases, as well as cancer are prevalent in the area. The importance of knowledge of heavy metal enrichment in soil resources and the high potential of the Doustbaglu area for the production of agricultural and horticultural crops and its direct relationship with human health reveals the necessity of conducting this study to evaluate heavy metal contamination and identify possible sources.

Material and methods: In this study, the total concentration and bioavailability of heavy metals including As, Cd, Cu, Cr, Pb, Sb, Ni, and Zn in 70 surface soil samples were evaluated by ICP-MS analysis. Calculation of contamination rates of soil samples was done using different environmental indices including modified contamination index, soil heavy metals ecological risk index, pollution load index, and Nemerow's index.

Results and discussion: The results of the mCd index showed a high degree of contamination of Cu, Cr, Cd, Pb, Sb, Ni, Zn and as in most samples. High values of the ecological risk index (up to 2076.9) indicated the level of serious contamination risk of some samples. The pollution load index (PLI) in 10 samples showed PLI values <1 indicating no contamination of the samples, but in other samples, high loads of heavy metal contamination were observed in the soil of this area. According to Nemerow's index, Cu, Pb, Sb, As, and Cd

* Corresponding author: *Email Address.* kl_siahcheshm@tabrizu.ac.ir
<http://doi.org.10.52547/envs.18.4.41>

were highly contaminating. Statistical analysis of data and calculations of correlation coefficients, cluster analysis, and PCA test (VARIMAX rotation) revealed a positive and significant correlation between elements such as Pb with Cr, As and Sb, Ni with Cr, Cd and Zn and a negative correlation with arsenic. Therefore, it is estimated that these elements have a similar and predominantly geogenic origin.

Conclusion: Based on the results of geo-environmental indices, all eight studied elements showed high ecological risk potential and significant contamination occurrence in stream sediments and surface horizons of the Doustbaglu district.

Keywords: Heavy metals, Pollution, Geo-environmental indices, Correlation coefficient, Doustbaglu.