

Research Article

## Speciation, bioaccessibility and health risk assessment of Pb in soils affected by mining activity: a case study of the Irankuh Pb-Zn mine (SW Esfahan)

Mehrassa Eskandari Touri, Giti Forghani Tehrani\*

Hydrology and Environmental Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

**Keywords:** *Pb, Health risk, Speciation, Bioaccessibility, Irankuh.*

### 1-Introduction

Soil pollution is considered a major environmental issue all over the world. Since heavy metals are the most toxic and hazardous pollutants, the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 2014) categorized heavy metals as priority pollutants. Among the potentially toxic metals, Pb is significant because of various health impacts that are probable due to Pb uptake (Haque et al., 2021; Štupar et al., 2007). Pb and its compounds are also considered as probably carcinogenic to humans (IARC, 2006). Humans may uptake Pb through three exposure routes: ingestion, dermal contact, and inhalation. In areas affected by Pb-Zn mining, processing, and smelting activities, there is a high risk of metal uptake by residents living around the mining district. Therefore, it is crucial to study Pb's bioaccessibility and speciation and assess the probable health risks induced by this toxic element in mining-affected soils.

In vitro digestion tests are common approaches to study the bioaccessibility of toxic metals present in soils (Billmann et al., 2023) and are simple, affordable experiments that simulate the gastrointestinal fluids; thereby, the fraction of the total content of the element that is harmful to human health can be assessed.

The present study aims to investigate Pb's speciation, bioaccessibility, and health risks in the soils around the Irankuh mine. The Irankuh mine, located at SW Esfahan, Central Iran, is one of the most important Pb-Zn producers in the country. The ore is extracted by open mining and then processed through flotation. The produced waste rocks and tailings are disposed of around the mine. Previous studies (e.g., Forghani et al. 2015) show that the soil around the mine is highly polluted with potentially toxic elements, including As, Cd, Pb, and Zn. Regarding residential areas near the mining site, local residents may uptake Pb by ingesting polluted soils and dust, dermal contact, and inhalation pathways.

### 2- Material and methods

20 topsoil samples (0-20cm depth) were collected using a stainless steel shovel from the study area. The collected samples were dried at room temperature and passed through a 60-mesh sieve. Soil physicochemical characteristics, including pH, carbonate content, organic matter value, and cation exchange capacity, were measured using standard methods (USEPA, 1998; USEPA, 1986).

The total concentration of Pb in the samples was measured after soil digestion by HF+HCl+HClO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub> in a sand bath. The speciation of Pb in 6 selected samples was investigated using the sequential extraction method of Tessier et al. (1979). The in vitro digestion model based on the Unified Bioaccessibility Method (UBM) was applied to study the bioaccessibility of Pb in the soil samples. The concentration of Pb was determined in extractants by an ICP-MS device. The accuracy and precision of the data were checked by triple analyses of each sample and analyzing the internal standard samples.

### 3- Results and discussions

\* Corresponding author: forghani@shahroodut.ac.ir

DOI: 10.22055/AAG.2024.44426.2395

Received: 2023-07-29

Accepted: 2024-01-27

The pH of the studied soil samples varies between 6.7 and 8.2 (average value of 7.5). The amount of organic matter varies between 0.2 and 4.8% (average value of 2%). The carbonate content of the studied samples changes between 6 and 48.5 % (average value of 24.4%), which corresponds to the alkaline to neutral pH of the samples, and the value of CEC ranges from 18 to 2.11 meq/100g (average value of 1.15 meq/100g). Based on the CEC classification (Metson, 1957), the soils studied have low to medium CEC.

The total concentration of Pb in the studied soils varies between 18.4 and 2869 mg/kg (average value of 273.4 mg/kg). The highest concentration of Pb is recorded in samples collected in the immediate vicinity of tailing dams. The values of geochemical indices, including the accumulation index (I<sub>geo</sub>), single-factor index (Pi), and ecological risk index (Ei), show that the soils of the study area are highly polluted with Pb, and the highest intensity of the soil pollution occur in soils collected next to the mining site.

Based on the sequential extraction analysis, the average percentage of Pb associated with five extracted phases is as follows:

$$F3 (34.6) > F5 (35.2) > F2 (17.3) > F4 (9.2) > F1 (3.1)$$

Therefore, in the studied samples, Pb is mainly present in iron and manganese oxides (reducible fraction, F3) and silicates (residual fraction, F5). Iron and manganese oxides are the most critical sinks of heavy metals in soils, especially at pH values greater than 7 (Kabata-Pendias, 2011). In most samples, Pb is mainly present in the non-residual phases; thus, anthropogenic activity is the most important source of Pb in the studied soils.

The average concentration of bioavailable Pb in the studied samples ranges from 0.2 to 264 mg/kg (corresponds to 0.2 and 45.4 % of total concentration, respectively) with an average value of 25.1 mg/kg. The spatial distribution of bioaccessible Pb in the soils of the study area shows that the highest values of bioaccessible Pb concentrations occur in the soils collected near the mining site. However, the content of the bioaccessible fraction of Pb in the study area is also affected by the physico-chemical properties of the soils.

The non-carcinogenic health risk assessment using the total concentration of Pb shows that for all three exposure routes (ingestion, dermal contact, and inhalation), the amount of Hazard Quotient (HQ) for children is higher than for adults, and ingestion is the most important route. Therefore, Pb may pose more serious adverse impacts on children by ingesting polluted soils and dust.  $HQ \leq 1$  indicates the lack of non-carcinogenic health effects, and  $HQ > 1$  implies a probable non-carcinogenic risk (Chaithanya et al., 2023).

The average total HQ values of the ingestion route for both age groups are  $> 1$  (1.6 and 1.5, respectively), indicating the non-carcinogenic risk of Pb for children and adults through ingestion. Therefore, local residents can be exposed to Pb in long-term exposure to the polluted soils. For both age groups, the values of total HQ through the inhalation and dermal contact routes are  $< 1$ . Thus, these pathways do not impose non-carcinogenic health impacts on the local residents. The total HQ values are higher than bioaccessible HQ values. The amount of bioaccessible HQ is also higher for children than for adults. Moreover, the amount of bioaccessible HQ in samples 15, 16, and 20 for children, and in the sample 20 for adults is  $> 1$ , confirming the probability of non-carcinogenic risks in these samples. The Hazard Index (H.I.) value in most of the studied soil samples for children, and some for adults is  $> 1$ , showing the non-carcinogenic risk of Pb in some sampling sites. The carcinogenic risk (CR) values indicate no risk through dermal contact and inhalation routes; however, CR values for the ingestion route using both bioavailable and total concentrations confirm the probability of cancer risks for residents living near the mining site.

#### 4- Conclusion

To sum up, the soil around the Irankuh Pb-Zn mine is highly polluted with Pb. The bioaccessible concentration of Pb is noticeable in samples collected near the mining site. The human health risk assessment shows that exposure of local residents (especially children) to Pb may pose adverse non-carcinogenic and carcinogenic risks through the ingestion route. Therefore, suitable waste disposal practices in the study area are deemed necessary. Moreover, applying remediation techniques for removing pollutants from the contaminated soils is crucial.

## 5- References

- Billmann, M., Hulot, C., Pauget, B., Badreddine, R., Papin, A., Pelfrêne, A., 2023. Oral bioaccessibility of PTEs in soils: A review of data, influencing factors and application in human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 896, 165263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165263>.
- Chaithanya, M.S., Das, Bh., Vidya, R., 2023. Distribution, chemical speciation and human health risk assessment of Metals in soil particle size fractions from an industrial area. *Journal of Hazardous Materials Advances* 9, 100237. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100237>.
- Forghani, G, Mokhtari, A.R., Kazemi, Gh.A., Davoodi Fard, M., 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Chem. Erde*, 323–334. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000928191500029X>.
- Haque, E., Thorne, P.S., Nghiem, A.A., Yip, C.S., Bostick, B.C., 2021. Lead (Pb) concentrations and speciation in residential soils from an urban community impacted by multiple legacy sources. *Journal of Hazardous Materials* 416, 1125886. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125886>.
- IARC, 2006. Monographs Lead and lead compounds International Agency for Research on Cancer. Press release 87, World Health Organization. Available at: [file:///C:/Users/Mohammad%20Hossien/Desktop/TR42-1%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Mohammad%20Hossien/Desktop/TR42-1%20(1).pdf) (accessed February 21, 2022).
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 548 p.
- Metson, A. J., 1957. Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Science* 83(3), P. 245
- Štupar, J., Dolinšek, F., Eržen, I., 2007. Hair-Pb longitudinal profiles and blood-Pb in the population of young Slovenian males. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68(1), 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.03.010>.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- USEPA, 1986. Cation Exchange Capacity, Method 9080. EPA, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9080.pdf>.
- USEPA, 1998. Test methods for evaluating solid waste, Method 9045D. EPA, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9045d.pdf>.
- USEPA, 2014. Priority pollutant list. <https://www3.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/priority-pollutants.pdf>.

### HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Eskandari Touri, M., Forghani Tehrani, G., 2024. Speciation, bioaccessibility and health risk assessment of Pb in soils affected by mining activity: a case study of the Irankuh Pb-Zn mine (S.W. Esfahan). *Adv. Appl. Geol.* 14(1), 222-243.

DOI: 10.22055/AAG.2024.44426.2395

URL: [https://aag.scu.ac.ir/article\\_18939.html](https://aag.scu.ac.ir/article_18939.html)

©2024 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers

## گونه‌سازی، زیست‌دسترس‌پذیری و ارزیابی خطر سلامتی عنصر سرب در خاک‌های متأثر از فعالیت معدنکاری: مطالعه موردی معدن سرب و روی ایرانکوه (جنوب غرب اصفهان)

مهرآسا اسکندری طوری

گروه آبشناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران  
گیتی فرقانی تهرانی\*

گروه آبشناسی و زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

\* Forghani@shahroodut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۷

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش، بررسی گونه‌سازی، زیست‌دسترس‌پذیری، و خطر سلامتی عنصر سرب در خاک‌های اطراف معدن ایرانکوه می‌باشد. به این منظور، پس از برداشت ۲۰ نمونه خاک از پیرامون معدن پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک اندازه‌گیری شد. غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر عنصر سرب به ترتیب با استفاده از روش هضم کل و روش آزمایشگاهی برون تنی (in vitro) مورد ارزیابی قرار گرفت. گونه‌سازی عنصر سرب در نمونه‌های خاک انتخابی با استفاده از روش استخراج ترتیبی بررسی شد. مقدار pH، ماده آلی، کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های خاک مورد مطالعه به ترتیب بین ۶/۷ تا ۸/۲، ۰/۲ تا ۴/۸ درصد، ۶ تا ۴۸/۵ درصد و ۱۸ تا ۱۱/۲ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم متغیر است. غلظت کل عنصر سرب بین ۱۸/۴ mg/kg و ۲۸۶۹ mg/kg (میانگین ۲۷۳/۴ mg/kg) تغییر می‌کند. سرب عمدتاً با فاز اکسیدی همراه است که بیانگر منشاء انسان‌سازد این عنصر و تحرک بالقوه آن است. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش in vitro زیست‌دسترس‌پذیری عنصر سرب بسیار متغیر است (بین ۰/۲ تا ۴۵/۴ درصد غلظت کل)، که به دلیل تفاوت در ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و منبع عنصر سرب می‌باشد. مقدار ضریب خطر (HQ) برای مسیرهای بلع، تماس پوستی و استنشاق، برای کودکان بیش‌تر از بزرگسالان، و برای مسیر بلع نسبت به مسیرهای دیگر بیشتر است. نتایج حاصل از ارزیابی خطر سرطان‌زایی (CR) نشان‌دهنده عدم وجود خطر سرطان‌زایی برای مسیرهای تماس پوستی و استنشاق می‌باشد، اما محاسبه خطر سرطان‌زایی برای مسیر بلع با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر و کل نشانگر احتمال بروز سرطان برای ساکنین مجاور محدوده معدن می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** سرب، خطر سلامتی، گونه‌سازی، زیست‌دسترس‌پذیری، ایرانکوه

### ۱-مقدمه

همچون اختلالات رفتاری، اختلال در رشد ذهنی و کاهش عملکردهای شناختی، سقط جنین و ناهنجاری‌های مادرزادی، آسیب به کلیه، آسیب به آنزیم‌های خون، کما و حتی مرگ منجر شود (Haque et al., 2021; Štupar et al., 2007). همچنین بر اساس رده‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC, 2006)، ترکیبات سرب در گروه احتمالاً سرطان‌زا (گروه A2) قرار می‌گیرند (Bonberg et al., 2017). به استثنای افرادی که از طریق شغلی در معرض این عنصر می‌باشند، بخش عمده‌ای از مصرف روزانه سرب برای انسان (به ویژه در کودکان) از طریق دریافت مستقیم گرد و غبار، مواد غذایی، خاک، یا سایر مواد حاوی سرب است. اثرات مضر مواجهه طولانی مدت با سرب حتی در مقادیر کم بر سلامتی انسان به

در سراسر جهان، آلودگی خاک به فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در نظر گرفته می‌شود. فلزات سنگین مانند سرب، کادمیم، مس و روی از پایدارترین، سمی‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط زیست محسوب می‌شوند و به همین دلیل آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 2014) این عناصر را در فهرست آلاینده‌های اولویت‌دار قرار داده است. در بین این عناصر، سرب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، چرا که این عنصر فاقد هرگونه نقش مثبت بیولوژیکی برای موجودات زنده است و با توجه به اثرات سم‌شناسی، این عنصر یک تهدید بالقوه برای سلامت انسان است. قرارگیری در معرض سرب می‌تواند به بروز مشکلاتی

وزنی سرب، و استخراج سالیانه ۳۵۸ هزار تن کانسنگ، سومین معدن بزرگ سرب و روی ایران محسوب می‌شود. ماده معدنی در کارخانه فرآوری به روش فلوتاسیون تغلیظ می‌شود و باطله‌های حاصل از فرآوری، در پیرامون معدن دورریزی می‌شود. تاکنون مطالعاتی در منطقه ایرانکوه بر روی ارزیابی آلودگی خاک منطقه و بررسی تحرک و زیست‌فراهمی عناصر بالقوه سمی (با استفاده از روش‌های استخراج ترتیبی) انجام شده است که نشان‌دهنده آلودگی شدید خاک منطقه معدنی به عنصر سرب و تحرک بالای این عنصر می‌باشد (Forghani et al., 2015). با توجه به نزدیکی مراکز شهری و روستایی به محدوده معدن، افراد محلی ساکن در منطقه از طریق استنشاق، هضم گرد و غبار و تماس با خاک‌های آلوده، در معرض خطر دریافت سرب هستند، بنابراین انجام پژوهشی در رابطه با ارزیابی زیست‌دسترس‌پذیری و خطر سلامتی این عنصر سمی در خاک‌های منطقه اهمیت زیادی دارد.

## ۲- زمین‌شناسی

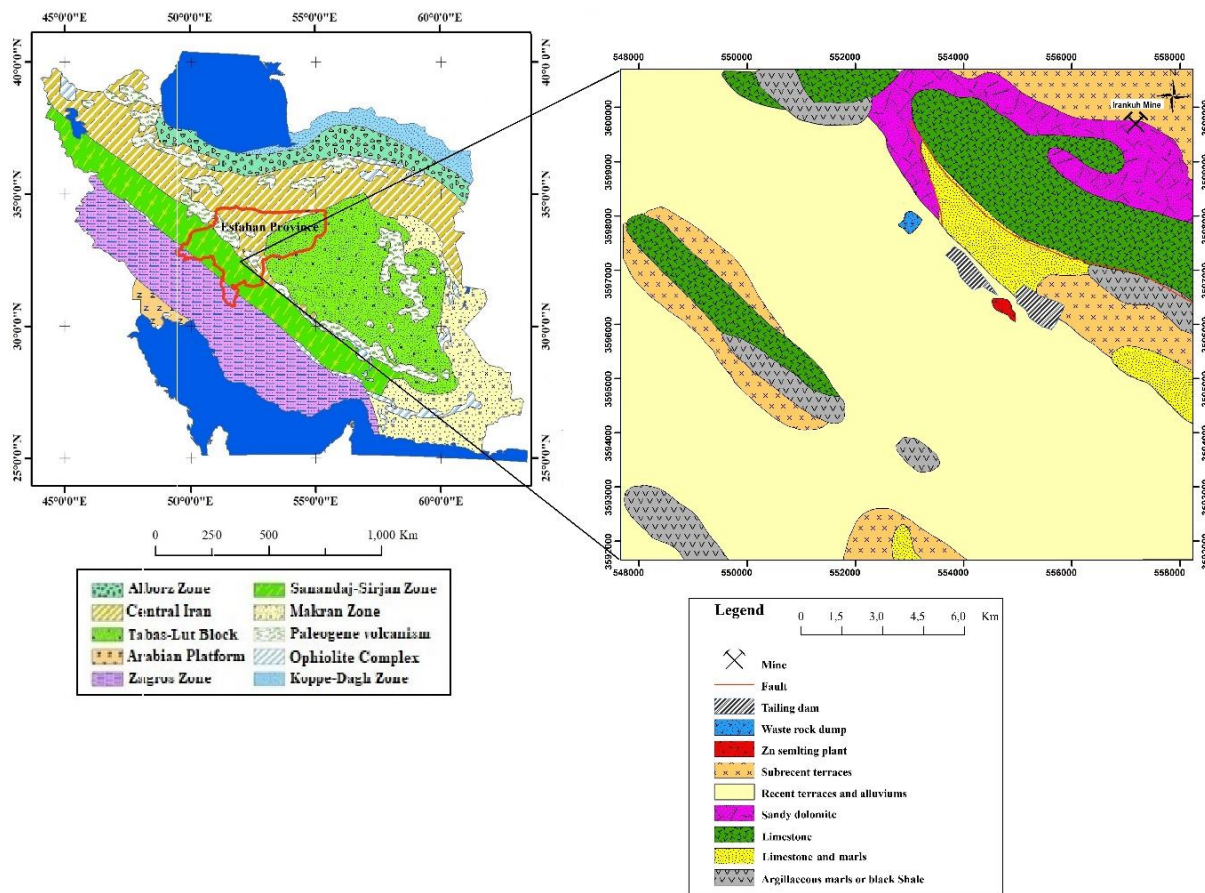
ناحیه مورد مطالعه از نظر زمین‌شناسی، در پهنه سنج-سیرجان قرار دارد و یکی از کانسارهای سرب و روی در محور اصفهان- ملایر می‌باشد (شکل ۱). زمین‌شناسی ناحیه‌ای معدنی ایرانکوه بر اساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ اصفهان، شامل سنگ‌های رسوبی ژوراسیک و کرتاسه زیرین است. بر اساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۵۰۰۰ محدوده ایرانکوه، واحد ژوراسیک شامل شیل‌های غنی از مواد آلی کمی دگرگون شده تا اسلیت است که در شرق و شمال غربی محدوده دیده می‌شوند و بر روی سنگ‌های کربناته کرتاسه رانده شده‌اند. این واحد میزبان بخشی از کانی‌سازی سرب و روی ایرانکوه به صورت رگه‌ای و رگه‌چهای است. واحدهای کربناتی کرتاسه براساس بافت، کانی‌شناسی، ضخامت، رنگ، وجود فسیل و غیره به ۱۲ نوع مختلف تقسیم می‌شوند که از این میان واحد دولستون توده‌ای تا ضخیم لایه خاکستری تا قهوه‌ای- قرمز همراه با مواد آلی کمتر و واحدهای دولستون قهوه‌ای تا خاکستری دانه درشت و سنگ آهک دولومیتی درشت دانه حفره‌دار، مهم‌ترین واحدهای کربناتی منطقه از لحاظ میزبانی کانی‌سازی هستند. این واحدهای سنگی به دلیل دانه درشت بودن، داشتن فضاهای خالی مناسب و ترکیبات شیمیایی کانی‌شناسی خاص خود در مجاورت گسل‌های سازنده منطقه که محل عبور محلول کانه‌دار

خوبی شناخته شده است و برای گروه‌های خاصی از جمعیت مانند کودکان و زنان باردار جدی می‌باشد (Stupar et al., 2007). به طور عمده سه مسیر در معرض قرارگیری برای افراد وجود دارد: بلع، تماس پوستی و استنشاق. مسیر اصلی قرار گرفتن در معرض عناصر بالقوه سمی (PTEs) برای کودکان و بزرگسالان، بلع می‌باشد (Du et al., 2008). در مناطق معدنکاری و فرآوری ماده معدنی، احتمال بروز خطرات ناشی از در معرض قرارگیری سرب بسیار زیاد است و این امر، اهمیت مطالعه زیست‌دسترس‌پذیری، گونه‌سازی، و ارزیابی خطر سلامتی عنصر سرب در مناطق معدنی را مورد تأکید قرار می‌دهد.

به منظور ارزیابی خطر سلامتی و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی از دو راهکار متداول شامل آزمایش‌های *in vivo* (مطالعه مستقیم بر روی موجود زنده) و آزمایش‌های *in vitro* (شبیه‌سازی زیست‌دسترس‌پذیری عناصر بالقوه سمی در محیط آزمایشگاه) می‌توان استفاده کرد (Billmann et al., 2023). آزمایش‌های *in vivo* به عنوان بهترین روش برای ارزیابی دسترس‌پذیری و ارزیابی خطر در نظر گرفته می‌شوند اما این روش‌ها پرهزینه و وقت‌گیر هستند و نیاز به زیر ساخت و افراد متخصص دارد (Bosso and Enzweiler, 2008). همچنین بسیاری از متخصصان در این زمینه بر این باورند که انتخاب نامناسب حیوانات می‌تواند به دلیل تفاوت در رفتار، آناتومی، فیزیولوژی و اثر متفاوت داروها بین حیوانات و انسان‌ها منجر به بیان نادرست از اهمیت نتایج شود (Li et al., 2015). در مقابل، روش‌های *in vitro* سریع و نسبتاً ارزان می‌باشند و می‌توانند برای ماتریکس‌های مختلف همانند خاک، گرد و غبار و باطله‌های معدنی بکار روند (Bosso and Enzweiler, 2008). در روش‌های *in vitro* خاک و گرد غبار آلوده به عنصر مورد نظر، با استفاده از محلول‌های شبیه‌سازی شده دستگاه گوارش انسان، هضم شده و زیست‌دسترس‌پذیری عنصر مورد نظر اندازه‌گیری می‌شود.

هدف از انجام این پژوهش بررسی گونه‌سازی و ارزیابی خطر سلامتی عنصر بالقوه سمی سرب در خاک‌های اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه و همچنین بررسی زیست‌دسترس‌پذیری این عنصر با استفاده از روش‌های *in vitro* می‌باشد. معدن سرب و روی ایرانکوه واقع در جنوب غرب اصفهان، با ذخیره حدود ۲۳ میلیون تن کانسنگ، عیار ۷/۴ درصد وزنی روی و ۲/۴ درصد

بوده، پذیرای بخش‌های اصلی و بزرگ کانی‌سازی منطقه هستند (Karimpour et al., 2019).



شکل ۱- موقعیت زمین‌شناسی محدوده معدنی ایرانکوه.

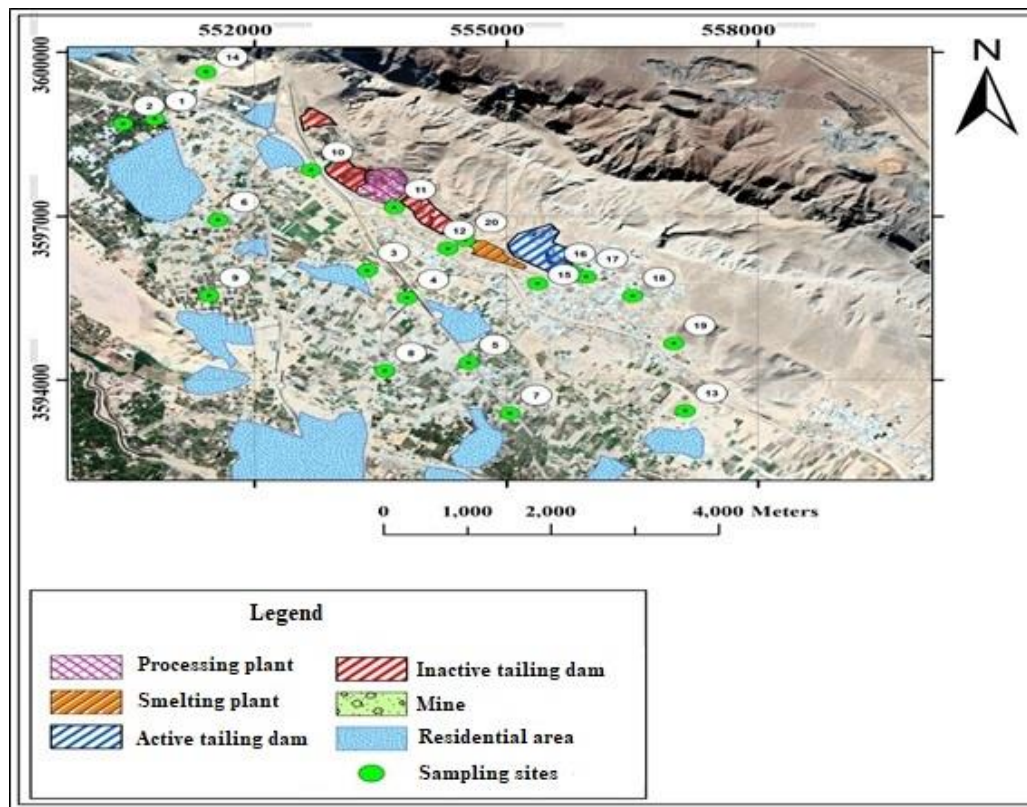
Fig. 1. Geological situation of Irankuh mining district.

۶۰ مش عبور داده شدند. ویژگی‌های خاک شامل pH، مقدار کربنات، ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی توسط روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شدند. بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA Test Method, 1998, Method 9045)، کربنات غیرآلی با روش تیتراسیون برگشتی، مقدار ماده آلی با استفاده از تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) از راه محاسبه جذب و رهاسازی یون‌های آمونیم ( $NH_4^+$ ) در یک محلول آمونیم استات یک مولار با pH=7 (USEPA, 1986) تعیین شد.

### ۳- روش انجام پژوهش

#### ۳-۱- نمونه‌برداری، آماده‌سازی و اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها

تعداد ۲۰ نمونه خاک سطحی (عمق ۰-۲۰ سانتی‌متر) با استفاده از بیلچه فولادی ضدزنگ از منطقه مورد مطالعه برداشت شد (شکل ۲). نمونه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۲۰ از محدوده معدنی و سایر نمونه‌ها از زمین‌های کشاورزی و مناطق مسکونی برداشت شدند. نمونه‌های برداشت شده در دمای آزمایشگاه خشک شده و سپس از الک



شکل ۲- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک.

Fig. 2. The location of soil sampling sites.

شد و نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانترفیوژ با سرعت ۲۵۰۰ قرار گرفتند و محلول شستشو دور ریخته شد. غلظت عنصر سرب در محلول‌های استخراج شده در هر مرحله، توسط دستگاه ICP-MS مدل Perkin Elmer Elad Dcr-e شرکت برای اطمینان از صحت نتایج استخراج ترتیبی در نمونه‌های خاک، درصد بازیابی (Recovery Percent, R%) توسط رابطه (۱) محاسبه شد (Li et al., 1995):

(رابطه ۱)

$$\text{Recovery} = \frac{C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4} + C_{F5}}{C_{\text{total}}} \times 100$$

در این رابطه، CF1 تا CF5 غلظت عنصر در فازهای مختلف (تبادل‌پذیر، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدها، متصل به ماده آلی، و متصل به سیلیکات‌ها)، و Ctotal غلظت کل عنصر می‌باشد. درصد بازیابی برای نمونه‌های مورد مطالعه از ۹۲/۴۶ تا ۱۱۲ متغیر می‌باشد که نشان دهنده بازیابی رضایت بخش و همچنین قابل اعتماد و تکرار پذیر بودن روش است.

### ۲-۳- اندازه‌گیری غلظت کل

غلظت کل سرب در نمونه‌های خاک در آزمایشگاه شرکت زرآما و پس از هضم نمونه‌ها توسط چهار اسید (HF+HCl+HClO4+HNO3) بر روی حمام شن، با استفاده از دستگاه ICP-MS مدل Perkin Elmer Elad Dcr-e اندازه‌گیری شد. دقت داده‌ها با استفاده از سه بار اندازه‌گیری عناصر در هر نمونه و تجزیه نمونه‌های تکراری کنترل شد. صحت داده‌ها نیز با تجزیه نمونه‌های استاندارد آزمایشگاهی مورد تأیید قرار گرفت.

### ۳-۳- گونه‌سازی عنصر سرب

گونه‌سازی عنصر سرب در ۶ نمونه انتخابی، با استفاده از روش استخراج ترتیبی تسیر و همکاران (Tessier et al., 1979) مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، حضور سرب به شکل فازهای تبادل‌پذیر، متصل به کربنات‌ها، متصل به اکسیدهای آهن و منگنز، متصل به ماده آلی و متصل به سیلیکات‌ها به شکل کمی محاسبه شد. پس از هر مرحله استخراج، برای شست‌وشوی نمونه‌ها ۸ میلی لیتر آب مقطر به هر نمونه اضافه

### ۳-۴- بررسی زیست دسترس پذیری عنصر سرب با استفاده از مدل هضم *in vitro*

در این مطالعه از مدل هضم *in vitro* بر اساس روش زیست-دسترس پذیری یکپارچه (Unified Bioaccessibility Method, UBM) استفاده شد. این روش توسط گروه تحقیقاتی زیست دسترس پذیری اروپا (BARGE) با هدف تولید روشی معتبر و استاندارد برای هماهنگی تکنیک‌های مختلف زیست دسترس پذیری و کاربرد آن‌ها در ارزیابی خطر سلامت انسان برای خاک‌های آلوده توسعه یافته است. طرح شماتیک از مدل هضم *in vitro* در شکل ۳ ارائه شده است (Oomen et al., 2003). به طور خلاصه، هضم با اضافه کردن ۹ میلی لیتر محلول شبیه سازی شده بزاق دهان با pH=6 به ۰/۶ گرم خاک درون لوله سانترفیوژ شروع شد. این مخلوط برای مدت ۵ دقیقه روی شیکر قرار گرفت و سپس ۱۳/۵ میلی لیتر محلول

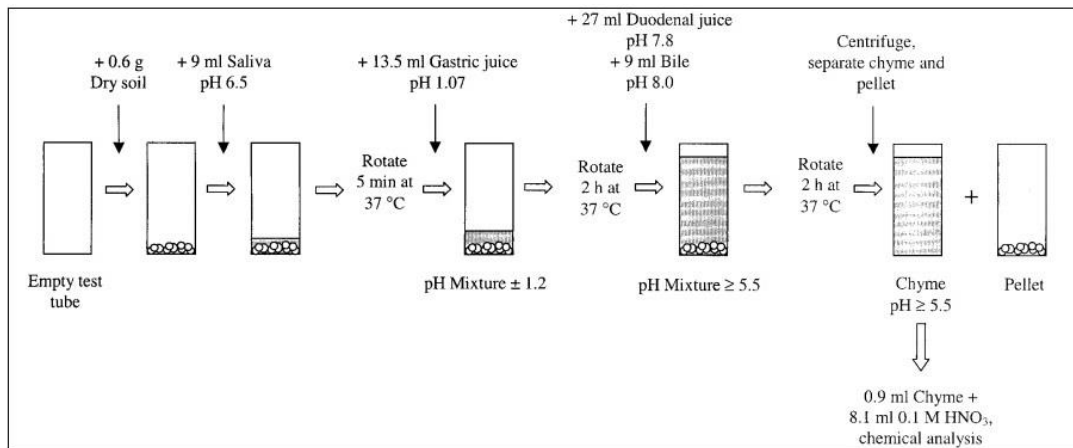
شبیه سازی شده شیره معده با pH=۱/۰۷ به مخلوط اضافه شد و نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت روی شیکر قرار گرفتند. در مرحله بعد ۲۷ میلی لیتر محلول شبیه سازی شده اثنی عشر با pH=۷/۸ و ۹ میلی لیتر محلول شبیه سازی شده صفرا با pH=۸ به طور همزمان به مخلوط اضافه شد و مخلوط برای ۲ ساعت دیگر روی شیکر قرار گرفت. در نهایت مخلوط به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانترفیوژ (با دور ۳۰۰۰ در دقیقه) قرار گرفت و فاز محلول و جامد از هم جدا شدند. غلظت عنصر سرب در محلول‌های استخراج شده توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه دانشگاه صنعتی اصفهان اندازه گیری شد. چهار مایع شبیه سازی شده (بزاق دهان، معده، اثنی عشر و صفرا) یک روز قبل از انجام استخراج به صورت جداگانه تهیه شدند. هر مایع از ۵۰۰ میلی لیتر محلول آلی و محلول غیر آلی تهیه گردید (Broadway et al., 2010) (جدول ۱).

جدول ۱- ترکیب چهار مایع شبیه سازی شده آزمایشگاهی (Broadway et al., 2010).

Table 1. The composition of simulated analytical fluids (Broadway et al., 2010).

Reagent	Saliva (pH 6.5±0.2)	Gastric (pH 1.07±0.07)	Duodenal (pH 7.8±0.2)	Bile (pH 8.0±0.2)
Organic reagents (500 ml)				
	200 mg urea	85 mg urea, 650 mg glucose, 20 mg glucuronic acid, 330 mg glucosamine	100 mg urea	250 mg urea
Inorganic reagents (500 ml)				
	896 mg KCl, 888 mg NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 200 mg KSCN, 570 mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 298 mg NaCl, 1.8 ml 1M NaOH	824 mg KCl, 266 mg NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 2752 mg NaCl, 306 mg NH <sub>4</sub> Cl, 8.3 ml 11.6 M HCl, 400 mg CaCl <sub>2</sub>	564 mg KCl, 7012 mg NaCl, 0.18 ml 11.6 M HCl, 5607 mg NaHCO <sub>3</sub> , 80 mg KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 50 mg MgCl <sub>2</sub>	376 mg KCl, 5259 mg NaCl, 0.18 ml 11.6 M HCl, 5785 mg NaHCO <sub>3</sub>
Additional (1000 ml)				
	145 mg amylase, 50 mg mucin, 15 mg uric acid	3000 mg mucin, 1000 mg bovine serum albumin, 1000 mg pepsin	1000 mg bovine serum albumin, 200 mg CaCl <sub>2</sub> , 3000 mg pancreatin, 500 mg lipase	1800 mg bovine serum albumin, 222 mg CaCl <sub>2</sub> , 6000 mg bile





شکل ۳- طرح شماتیک مدل هضم *in vitro* (Oomen et al., 2003).  
 Fig. 3. Schematic pattern of *in vitro* digestion model (Oomen et al., 2003)

که در آن  $C_i$  غلظت عنصر سرب در نمونه خاک و  $C_o$  غلظت عنصر سرب در خاک جهانی میانگین (۲۷ میلی گرم بر کیلوگرم، Kabata-Pendias, 2011) است.

با توجه به مقدار شاخص تک‌عاملی ( $P_i$ )، شاخص خطر بوم-شناختی (Ecological Risk Index,  $E_iR$ ) محاسبه می‌گردد (رابطه ۵):

$$E_R^i = T_R^i \times P_i \quad (\text{رابطه ۵})$$

در این رابطه،  $T_R^i$  فاکتور سمیت زیست‌شناختی (Biological Toxicity Factor) است که مقدار آن برای سرب ۵ می‌باشد (Håkanson, 1980).

راهکار ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1989) یکی از روش‌های رایج ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی است. در این روش، ابتدا مقدار متوسط دوز روزانه (ADD) ( $\text{mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$ ) از طریق مسیرهای بلع (ADDing)، تنفس (ADDinh) و تماس پوستی (ADDdermal)، از طریق روابط (۶، ۷، ۸) محاسبه می‌شود (Han et al., 2020).

$$\text{ADDing} = \frac{C \times R_{\text{ing}} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$\text{DDinh} = \frac{C \times R_{\text{inh}} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$\text{ADDderm} = \frac{C \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (\text{رابطه ۸})$$

در جدول ۲ توصیف اجزای روابط فوق و مقادیر مرتبط با هر پارامتر ارائه شده است.

درصد زیست‌دسترس‌پذیری سرب، از طریق رابطه (۲) محاسبه شد (USEPA, 2017):

$$In\ vitro\ bioaccessibility = \frac{C_{ch} \times V_{ch}}{C_s \times M_s} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن  $C_{ch}$  و  $C_s$  به ترتیب غلظت سرب در محلول حاصل از استخراج (میلی گرم بر لیتر) و خاک (میلی گرم بر کیلوگرم)،  $V_{ch}$  حجم محلول استخراج شده (برحسب میلی‌لیتر)، و  $M_s$  وزن خاک آنالیز شده (برحسب گرم) است.

### ۳-۵- تحلیل داده‌ها

برای ارزیابی شدت آلودگی خاک به سرب، از شاخص‌های ژئوشیمیایی ضریب زمین‌انباشت، شاخص تک‌عاملی و شاخص خطر اکولوژیکی استفاده شد. شاخص زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ ) با استفاده از رابطه (۳) که توسط مولر (Müller, 1969) معرفی شده است، محاسبه می‌شود:

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

که در آن  $C_n$  غلظت فلز در نمونه خاک مورد مطالعه و  $B_n$  غلظت زمینه یا مرجع سرب (ترکیب شیل میانگین، ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم) می‌باشد.

شاخص تک‌عاملی ( $P_i$  Single Factor Index) با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد (Ahirvar et al., 2023):

$$P_i = \frac{C_i}{C_o} \quad (\text{رابطه ۴})$$

جدول ۲- توصیف پارامترهای مورد استفاده در فرمول‌های دوز دریافتی روزانه (Ferreira-Baptista and Miguel, 2005).

Table 2. Description of applied parameters in Average Daily Dose equations (Ferreira-Baptista and Miguel, 2005).

Parameter	Description	Unit	Value	
			Children	Adult
Cs	Concentration in soil	mg/kg	-	-
C <sub>air</sub>	Concentration in air	mg/kg	-	-
R <sub>ing</sub>	Ingestion Rate	mg/day	200	100
EF	Exposure Frequency	days/year	350	350
ED	Exposure Duration	years	6	24
BW	Body Weight	kg	15	70
AT	Average Time	ED×365	2190	8760
R <sub>inh</sub>	Inhalation Rate	m <sup>3</sup> /day	7.6	20
PEF	Particle Emission Factor	m <sup>3</sup> /day	1.36×10 <sup>9</sup>	1.36×10 <sup>9</sup>
SA	Skin Surface Area	cm <sup>2</sup>	2800	5700
SL	Skin Adherence Factor	mg/cm <sup>3</sup>	0.2	0.07
ABS	Dermal Absorption Factor	-	0.001	0.001

که در آن، RfD حداکثر دوز قابل قبول در معرض قرارگیری روزانه (بر حسب 1 mg kg<sup>-1</sup> b.w. day<sup>-1</sup>) است. مقادیر این پارامتر برای عنصر سرب و مسیلهای مختلف در معرض قرارگیری آن، در جدول ۳ ارائه شده است.

تا ۱×۱۰<sup>-۶</sup> نشانگر احتمال بروز سرطان است. مقادیر CR کوچکتر از ۱۰<sup>-۶</sup> نشان دهنده عدم وجود خطر سرطان‌زایی و مقادیر بزرگتر از ۱۰<sup>-۴</sup> بیانگر احتمال زیاد بروز خطر سرطان می‌باشد (Han et al., 2020).

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- ویژگی‌های فیزیکی‌وشیمیایی نمونه‌های خاک

در جدول ۴، مقادیر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی اندازه‌گیری شده ارائه شده است. pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۶/۷ تا ۸/۲ (متوسط ۷/۵) متغیر است که با توجه به زمین‌شناسی منطقه، اقلیم خشک و اصلاح خاک‌های کشاورزی با آهک، pH قلیایی قابل انتظار است. مقدار ماده آلی در

خطر غیر سرطان‌زایی عناصر از طریق رابطه (۹) محاسبه می‌گردد (Wang et al., 2023):

$$HQ = \frac{ADD}{RFD} \quad (\text{رابطه ۹})$$

ریسک بروز سرطان برای هر فرد را می‌توان با معادله خطی زیر ارزیابی نمود:

(رابطه ۱۰)

$$CR_i = \sum_{j=1}^3 ADD_{ij} \times SF_{ij}$$

که در آن CR ریسک سرطان‌زایی و SF فاکتور شیب سرطان‌زایی (1 mg kg<sup>-1</sup> day<sup>-1</sup>) است. فاکتور شیب با مصرف روزانه آلاینده فلزی در ارتباط است و بنابراین با احتمال بروز سرطان در هر فرد، رابطه مستقیم دارد. مقادیر SF مسیلهای مختلف در معرض قرارگیری برای عنصر سرب 0.0085 است. مقادیر CR بین ۱×۱۰<sup>-۴</sup>

منطقه و کاربری کشاورزی خاک‌های مورد مطالعه مطابقت دارد. مقدار CEC بین ۱۸ meq/100g تا ۱۱/۲ (میانگین CEC ۱۵/۱ meq/100g) متغیر است. بر اساس رده‌بندی CEC (Metson, 1957) خاک‌های مورد مطالعه در رده ظرفیت تبادل کاتیونی کم تا متوسط قرار دارند.

نمونه‌های مورد مطالعه بین ۰/۲ تا ۴/۸ درصد (میانگین ۲ درصد) متغیر می‌باشد. بیش‌ترین مقدار ماده آلی در نمونه ۲۰ (خاک کشاورزی) می‌باشد که احتمالاً به دلیل استفاده از کودهای حیوانی و آلی است و کمترین میزان آن در نمونه ۱۶ (خاک محدوده معدنی) مشاهده می‌شود. مقدار کربنات نمونه‌های خاک بین ۶ تا ۴۸/۵ درصد (میانگین ۲۴/۴ درصد) متغیر است که با pH قلیایی تا خنثی نمونه‌ها، زمین‌شناسی

جدول ۳- مقادیر RfD عنصر سرب برای مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری (IRIS, 2020).

Table 3. RfD values of Pb for different exposure routes (IRIS, 2020).

Exposure route	RfD
Ingestion	$5 \times 10^{-4}$
Dermal contact	$5.25 \times 10^{-4}$
Inhalation	$3.52 \times 10^{-3}$

جدول ۴- مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک اطراف معدن ایرانکوه. ماده آلی و کربنات بر حسب درصد، و ظرفیت تبادل کاتیونی بر حسب میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم

Table 4. The values of physico-chemical parameters of soils around the Irankuh mine. Organic matter and carbonate in %, cation exchange capacity in meq/100g.

Sample	pH	OM	Carbonate	CEC
1	7.7	2.4	15.5	15.3
2	7.4	3.9	27.5	15.8
3	7.3	2.8	34.5	13.5
4	7.7	1.7	23.5	13.8
5	7.6	3.7	30.0	18.0
6	7.7	1.2	12.0	14.2
7	7.7	1.7	10.0	17.7
8	7.6	2.4	19.5	15.7
9	7.9	1.3	25.5	16.5
10	8.0	1.0	34.5	12.5
11	7.8	1.1	37.0	13.5
12	7.3	1.9	46.0	13.4
13	7.9	2.1	38.0	14.6
14	8.2	0.3	48.5	13.4
15	7.3	3.7	18.0	16.0
16	7.5	0.2	6.0	11.2
17	7.2	3.6	31.0	17.4
18	7.2	4.8	22.5	17.7
19	7.8	0.6	19.5	15.6
20	6.7	0.4	9.5	17.2
Min.	6.7	0.2	6.0	11.2
Max.	8.2	4.8	48.5	18
Average	7.5	2.0	24.4	15.1

۱۸ و ۱۹) در رده ۲، ۵ درصد نمونه‌ها (نمونه شماره ۱۲) در رده ۳، ۱۵ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۱۰، ۱۵، ۱۶) در رده ۴ و نمونه شماره ۲۰ در رده ۵ (بی‌نهایت آلوده) قرار می‌گیرد. این نمونه به سد باطله حاصل از فرآوری نزدیک بوده که می‌تواند دلیل غلظت بالای عنصر سرب در این نمونه باشد که نشان دهنده تأثیر فعالیت انسانی بر آلودگی منطقه می‌باشد.

بر اساس مقادیر شاخص تک‌عاملی و با توجه به رده‌بندی این شاخص (جدول ۶)، خاک‌های منطقه نسبت به سرب در رده بدون آلودگی تا آلودگی شدید قرار می‌گیرند. نمونه خاک‌های نزدیک سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری مقادیر شاخص تک‌عاملی بیشتری را نشان می‌دهند و در این مناطق میزان آلودگی نسبت به عنصر سرب بسیار شدیدتر از خاک‌های جهانی میانگین است.

با توجه به رده‌بندی مقادیر شاخص خطر بوم‌شناختی (جدول ۷)، نمونه‌های خاک مورد مطالعه از نظر شدت آلودگی در رده‌های اندک تا بسیار شدید قرار می‌گیرند (شکل ۴ ب). ایستگاه‌های دارای شاخص خطر بوم‌شناختی بیشتر، به سدهای باطله فرآوری، توده سنگ باطله و کارخانه ذوب نزدیک هستند.

۴-۲- ارزیابی غلظت کل عنصر سرب در نمونه‌های خاک غلظت عنصر سرب در خاک‌های مورد مطالعه بین ۱۸/۴ و ۲۸۶۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم (میانگین ۲۷۳/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) متغیر است. بیش‌ترین غلظت سرب در نمونه شماره ۲۰ (برداشت شده از کنار سد باطله فرآوری) و کم‌ترین غلظت این عنصر در نمونه شماره ۱۳ (که از فاصله بیش‌تری نسبت به سد باطله و کارخانه ذوب برداشت شده است) مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد فعالیت معدنکاری تأثیر قابل توجهی بر غنی‌شدگی عنصر بالقوه سمی سرب در نمونه‌های خاک منطقه داشته است.

با توجه به مقادیر محاسبه شده ضریب زمین‌انباشت، نمونه‌های مورد مطالعه در رده بدون آلودگی تا بسیار آلوده قرار می‌گیرند (شکل ۴ الف). با توجه به رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت (جدول ۵)، حدود ۳۵ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۱، ۳، ۴، ۵، ۸، ۹، ۱۳) در رده صفر، ۲۰ درصد نمونه‌ها (نمونه‌های شماره ۲، ۶، ۷، ۱۴) در رده ۱ (این نمونه‌ها در فواصل دورتر از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری واقع شده‌اند)، ۲۰ درصد نمونه‌ها (شامل نمونه‌های شماره ۱۱، ۱۷،

جدول ۵- رده‌بندی شدت آلودگی بر اساس ضریب زمین‌انباشت (Müller, 1969).

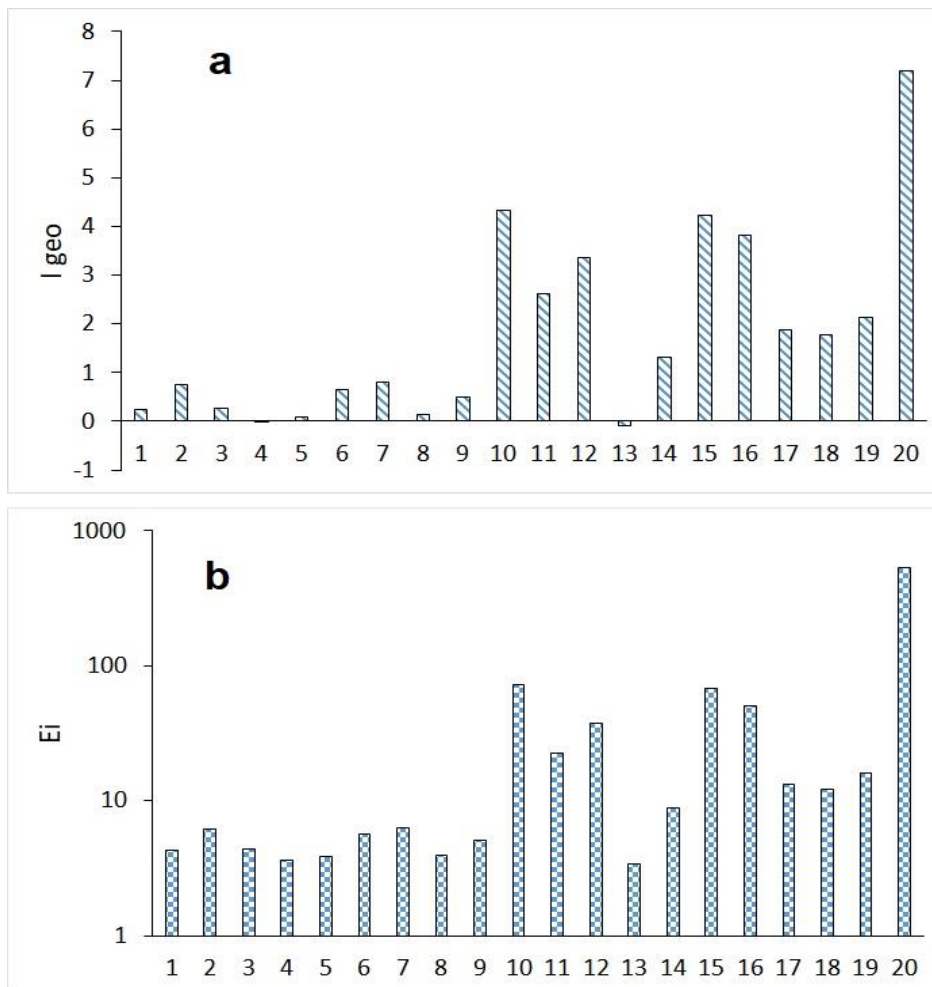
Table 5. The pollution level classification on the basis of geoaccumulation index (Müller, 1969).

Value	I <sub>geo</sub> class	Soil quality
I <sub>geo</sub> > 5	6	Extremely contaminated
4 < I <sub>geo</sub> ≤ 5	5	Heavily to extremely contaminated
3 < I <sub>geo</sub> ≤ 4	4	Heavily contaminated
2 < I <sub>geo</sub> ≤ 3	3	Moderately to heavily contaminated
1 < I <sub>geo</sub> ≤ 2	2	Moderately contaminated
0 < I <sub>geo</sub> ≤ 1	1	Uncontaminated to moderately contaminated
I <sub>geo</sub> ≤ 0	0	uncontaminated

جدول ۶- رده‌بندی آلودگی خاک بر اساس مقادیر شاخص تک‌عاملی (Yang et al., 2011).

Table 6. The classification of soil pollution on the basis of single-factor index (Yang et al., 2011).

Ranges of P <sub>i</sub>	Level of pollution
P <sub>i</sub> < 1	Clean
1 ≤ P <sub>i</sub> < 2	Potential pollution
2 ≤ P <sub>i</sub> < 3	Mild pollution
3 ≤ P <sub>i</sub> < 5	Moderate pollution
P <sub>i</sub> ≥ 5	Heavy pollution



شکل ۴- (a) مقادیر ضریب زمین انباشت و (b) شاخص خطر بوم‌شناختی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.  
 Fig. 4. The values of (a) geoaccumulation index and (b) ecological risk index in the studied soil samples.

جدول ۷- رده‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی (Håkanson, 1980).  
 Table 7. The classification of ecological risk index (Håkanson, 1980).

$E_R^i$	Pollution degree
$E_R^i < 30$	Slight
$40 \leq E_R^i < 80$	Medium
$80 \leq E_R^i < 160$	Strong
$160 \leq E_R^i < 320$	Very strong
$E_R^i \geq 320$	Extremely strong

#### ۴-۳- گونه‌سازی عنصر سرب در خاک

با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز استخراج ترتیبی (شکل ۵ الف)، میانگین درصد همراهی سرب با ۵ فاز استخراج شده به ترتیب زیر می‌باشد (مقادیر بر حسب درصد):

$$F3 (۳۶/۴) > F5 (۳۵/۲) > F2 (۱۷/۳) > F4 (۹/۲) > F1(۳/۱)$$

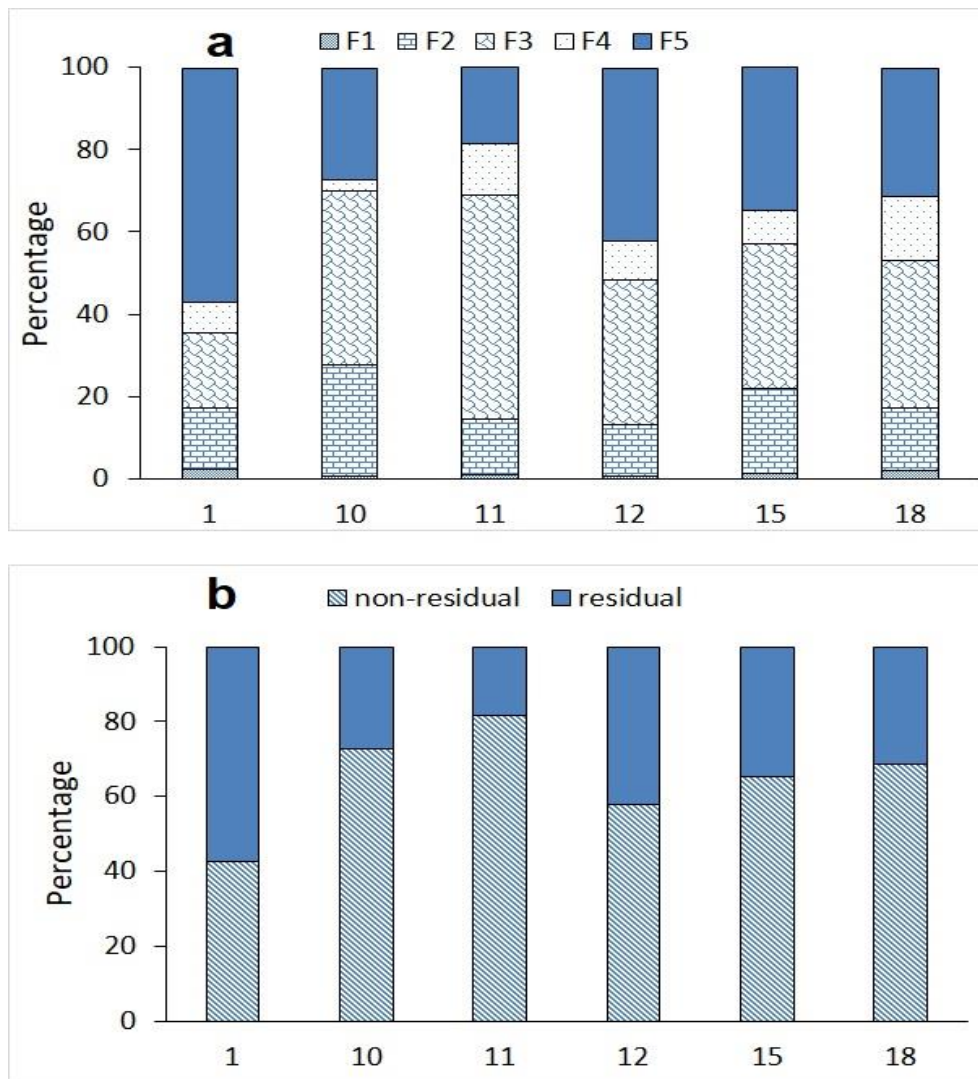
بنابراین، در نمونه‌های مورد مطالعه سرب عمدتاً در فازهای متصل به اکسیدهای آهن و منگنز (F3) و سیلیکاتی حضور دارد. اکسیدهای آهن و منگنز مهم‌ترین جاذب فلزات سنگین در خاک‌ها به ویژه در pH بیشتر از ۷ می‌باشند (Kabata-Kabata, 2011) که ناشی از تمایل این فلز به جذب روی سطح اکسیدها است (Du et al., 2008; Haque et al., 2021). زیست‌دسترس‌پذیری سرب جذب شده روی سطح اکسیدهای آهن و منگنز، در شرایطی که pH به کم‌تر از ۵ کاهش یابد و شرایط احیایی شود، به شدت افزایش می‌یابد (Demetriades et al., 2010). غلظت سرب در فاز اکسیدهای آهن و منگنز، بین ۴/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۱۸/۲ درصد) در نمونه ۱ تا ۱۵۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۴۲/۳ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است. در واقع افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری سبب کاهش حضور سرب در فاز اکسیدهای آهن و منگنز در نمونه‌های مورد مطالعه شده است و نشان‌دهنده تأثیرات منابع انسانی بر آلودگی خاک‌ها می‌باشد.

جز سیلیکاتی نشانگر حضور عنصر در کانی‌های سیلیکاتی مانند کانی‌های رسی است (Du et al., 2008). غلظت سرب در فاز سیلیکاتی بین ۱۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۵۷/۴ درصد) در نمونه ۱، تا ۹۸/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۲۷/۱ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است که نشان‌دهنده تأثیرات منابع انسانی بر گونه‌سازی سرب است، زیرا درصد جز باقی‌مانده عنصر سرب با افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری افزایش یافته است. همچنین در نمونه‌های مورد مطالعه، مقدار زیادی از عنصر سرب به فاز کربناتی متصل است. این فرم سرب عمدتاً در کانی‌های کربناتی مانند سروسیت ( $PbCO_3$ )، هیدروسروسیت [ $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ]، کلسیت و دولومیت حضور دارد که ممکن است نقش مهمی در تحرک و زیست‌فراهمی این عنصر داشته باشد.  $CaCO_3$  ممکن است به عنوان یک جاذب قوی برای سرب عمل کند و می‌تواند ترکیباتی

مانند ( $CaCO_3.PbCO_3$ ) را تشکیل دهد (Forghani et al., 2015). به طور کلی سرب تمایل ویژه‌ای به کربنات‌های خاک دارد و می‌تواند با کانی‌های کربناتی ته‌نشست شود (Sundaray et al., 2011). غلظت سرب در فاز کربناتی، بین ۳/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۱۵/۱ درصد) در نمونه ۱، تا ۹۸/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم (معادل ۲۷/۱ درصد) در نمونه ۱۰ متغیر است، که نشان می‌دهد با افزایش فاصله از سدهای باطله و کارخانه‌های ذوب و فرآوری، حضور سرب در فاز کربناتی کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده تأثیر فعالیت انسانی بر آلودگی خاک‌ها می‌باشد.

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

میزان تحرک یک عنصر، بر اساس مجموع غلظت عنصر در فازهای شیمیایی ۱ (تبادل‌پذیر) و ۲ (متصل به کربنات) تعیین می‌شود (Chaithanya et al., 2023). به طور کلی، اگر بخش عمده عنصر در فازهای غیرباقی‌مانده (تبادل‌پذیر، کربناته، اکسیدی و آلی) حضور داشته باشد، احتمالاً سهم منبع انسان‌زاد بیش‌تر از سهم منبع طبیعی است، در حالی‌که اگر منشأ عنصر طبیعی باشد، عمدتاً در فاز باقی‌مانده و یا سولفیدهای مقاوم قرار می‌گیرد (Demetriades et al., 2010). با توجه به شکل ۵ ب، در همه نمونه‌ها به جز نمونه شماره ۱، سرب عمدتاً در فازهای غیرباقی‌مانده حضور دارد، بنابراین سهم منابع انسان‌زاد در ورود این عنصر به خاک منطقه، بیش‌تر از منابع طبیعی است. نمونه شماره ۱ نسبت به ۵ نمونه دیگر در فاصله بیش‌تری از سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری برداشت شده است. در نمونه‌های شماره ۱۱ و ۱۰ که فاصله کم‌تری نسبت به سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری دارند، نسبت حضور سرب در فاز غیرمانده بسیار بیش‌تر از فاز باقی‌مانده است که نشانگر تأثیر سدهای باطله و کارخانه ذوب و فرآوری بر گونه‌سازی عنصر سرب در خاک‌های اطراف می‌باشد.



شکل ۵- (a) درصد همراهی سرب با فازهای مختلف و (b) درصد همراهی سرب با جزءهای باقی مانده و غیر باقی مانده.  
 Fig. 5. The percentage of Pb in (a) different phases and (b) in residual and non-residual fractions.

و سدهای باطله (مانند نمونه ۲۰)، سرب زیست دسترس پذیر بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند و بنابراین، افزایش فاصله از معدن سبب کاهش زیست دسترس پذیری سرب شده است. بر اساس شکل ۶، در نمونه‌های نزدیک به سدهای باطله حاصل از فرآوری و کارخانه‌های ذوب و فرآوری غلظت سرب زیست دسترس پذیر نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. نکته قابل توجه این است که حتی در نمونه‌های دورتر همانند نمونه‌های ۱، ۳، ۵ و ۶ هم بخشی از سرب به شکل زیست دسترس پذیر قرار دارند که نشان می‌دهد حتی در فواصل دورتر فعالیت معدنکاری بر خاک‌های منطقه تأثیر می‌گذارد.

#### ۴-۳- زیست دسترس پذیری سرب در خاک

جدول ۸ مقادیر غلظت زیست دسترس پذیر سرب و درصد زیست دسترس پذیری تعیین شده توسط مدل هضم *in vitro* را برای ۲۰ نمونه خاک برداشت شده نشان می‌دهد. میانگین غلظت سرب زیست دسترس پذیر در نمونه‌های مورد مطالعه ۲۵/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم است و مقدار آن در نمونه‌ها بین ۲۶۴ و ۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم (به ترتیب معادل با ۴۵/۴ و ۰/۲ درصد) متغیر می‌باشد. شکل ۶ توزیع مکانی سرب زیست دسترس پذیر در خاک‌های محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل نمونه‌های نزدیک به کارخانه ذوب

جدول ۸- غلظت کل (برحسب میلی گرم بر کیلوگرم)، غلظت زیست دسترس پذیر (برحسب میلی گرم بر کیلوگرم) و درصد زیست دسترس پذیر سرب در نمونه های خاک مورد مطالعه.

Table 8. The total concentration (TC, mg/kg), bioaccessible concentration (BioC, mg/kg) and bioaccessible percentage (BioP) of Pb in the studied soil samples.

Sample	TC	BioC	BioP
1	23.1	4.0	17.6
2	33.0	0.3	0.9
3	23.5	2.7	11.7
4	19.5	0.3	1.5
5	20.8	1.6	7.8
6	30.8	1.8	6.0
7	34.1	0.3	0.8
8	21.3	0.4	1.9
9	27.5	0.3	1.0
10	392.0	6.9	1.7
11	120.5	17.2	14.2
12	200.5	13.3	6.6
13	18.4	0.2	1.3
14	48.2	0.2	0.4
15	365.9	61.9	16.9
16	275.6	125.4	45.4
17	71.8	0.2	0.3
18	66.2	1.1	1.7
19	85.9	0.2	0.2
20	2869	264	9.2

که برای هر سه مسیر بلع، تماس پوستی و استنشاق، مقدار HQ برای کودکان بیش تر از بزرگسالان است، بنابراین کودکان در معرض خطر سلامتی بیش تری نسبت به بزرگسالان قرار دارند. همچنین مقدار HQ برای مسیر بلع نسبت به مسیرهای استنشاق و تماس پوستی بیش تر می باشد.  $HQ \leq 1$  نشانگر عدم احتمال بروز اثرات سلامتی غیرسرطانی و  $HQ > 1$  نشانگر احتمال بروز اثرات غیرسرطانی است (Chaithanya et al., 2023). میانگین مقادیر HQ total مسیر بلع، برای کودکان و بزرگسالان بیش تر از ۱ است (به ترتیب ۶/۱ و ۱/۵) که نشان دهنده خطر غیر سرطان زایی عنصر سرب در نمونه های مورد مطالعه از طریق این مسیر در معرض قرارگیری است. به طور

از سوی دیگر، زیست دسترس پذیری عنصر سرب در مکان های مختلف نمونه برداری متفاوت است، که احتمالاً ناشی از تفاوت در ویژگی های ژئوشیمیایی خاک (علاوه بر تفاوت در منبع عنصر) می باشد، تفاوت در مقدار درصد کربنات، ماده آلی، ظرفیت تبادل کاتیونی و همچنین pH نمونه ها می تواند بر تفاوت در درصد زیست دسترس پذیری تأثیرگذار باشد (Billmann et al., 2023; Liu et al., 2017).

#### ۴-۵- ارزیابی خطر سلامتی

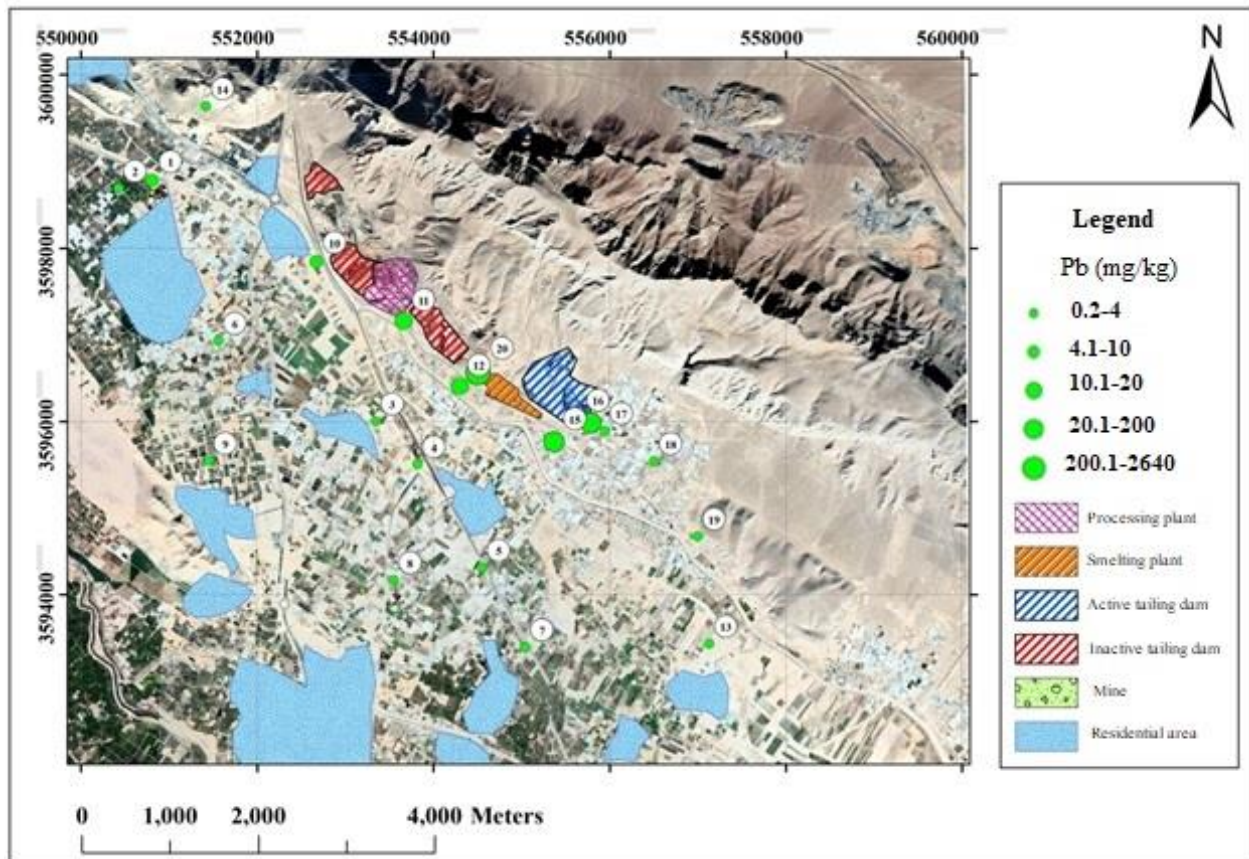
#### ۴-۵-۱- ارزیابی خطر سلامت غیرسرطان زایی

نتایج حاصل از ارزیابی خطر سلامتی و محاسبه مقادیر HQ با استفاده از غلظت کل عنصر سرب (شکل ۷ الف) نشان می دهد



مدت با عنصر سمی سرب در معرض خطر بالقوه سلامتی باشند. HQ<sub>in</sub> و HQ<sub>derm</sub> برای بزرگسالان و کودکان کمتر از یک است و بنابراین تماس پوستی و استنشاق این عنصر با اثرات سلامتی منفی غیر سرطان‌زایی همراه نیست.

کلی، در ۵۰ درصد نمونه‌های خاک مورد مطالعه، مقدار HQ<sub>total</sub> عنصر سرب از طریق مسیر بلع برای کودکان، و در ۲۵ درصد نمونه‌ها این مقدار برای بزرگسالان از ۱ بیشتر است که نشان می‌دهد افراد محلی می‌توانند به دلیل مواجهه طولانی



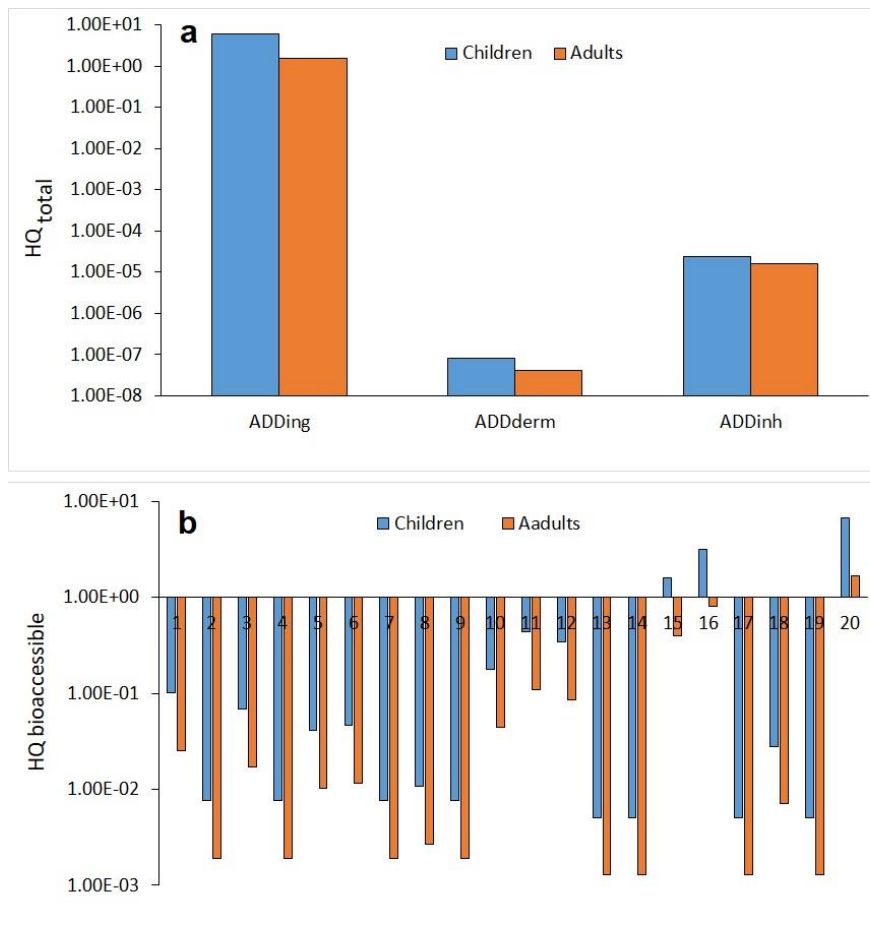
شکل ۶- نقشه پراکندگی سرب زیست‌دسترس‌پذیر در محدوده مورد مطالعه.

Fig. 6. Distribution map of bioaccessible Pb in the study area.

ها همگی از محدوده معدنی برداشت شده‌اند و HQ<sub>total</sub> زیست-دسترس‌پذیر بیشتر از ۱ در این نمونه‌ها بیانگر تأثیر فعالیت معدنکاری و دپوی باطله‌ها بر افزایش خطر ناشی از در معرض-قرارگیری عنصر سرب در مناطق معدنی است.

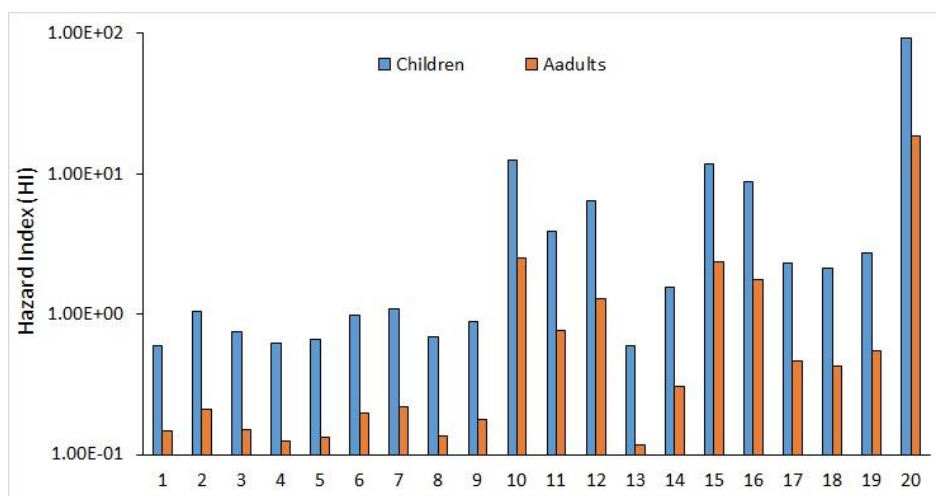
شکل ۸ نشان می‌دهد که مقدار HI در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (به جز نمونه‌های ۱، ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۹، و ۱۳) برای کودکان، و در نمونه‌های ۱۲، ۱۵، ۱۶ و ۲۰ (برداشت شده از محدوده معدنی) برای بزرگسالان بیش‌تر از ۱ است که نشان دهنده خطر غیر سرطان‌زایی عنصر سرب در این ایستگاه‌ها است.

در مورد مسیر بلع، مقدار HQ<sub>total</sub> بیشتر از HQ<sub>bioaccessible</sub> است (شکل ۷ ب)، بنابراین استفاده از غلظت زیست‌دسترس‌پذیر در ارزیابی خطر سلامتی می‌تواند با نتایج نزدیک‌تر به واقعیت همراه باشد. با توجه به شکل ۷ ب، برای مسیر بلع، مقدار HQ<sub>bioaccessible</sub> نیز برای کودکان بیشتر از بزرگسالان می‌باشد. همچنین مقدار bioaccessible در HQ<sub>total</sub> در نمونه‌های ۱۵، ۱۶ و ۲۰ برای کودکان و در نمونه ۲۰ برای بزرگسالان بیشتر از یک است که نشان می‌دهد احتمال بروز خطر غیر سرطان‌زایی در این نمونه‌ها زیاد است. این نمونه-



شکل ۷- (a) میانگین ضریب خطر (HQ) بر اساس غلظت کل سرب و (b) ضریب خطر بر اساس غلظت زیست‌دسترس سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Fig. 7. (a) Average HQ values on the basis of total Pb concentrations and (b) HQ values on the basis of bioaccessible Pb concentrations in the studied soil samples.

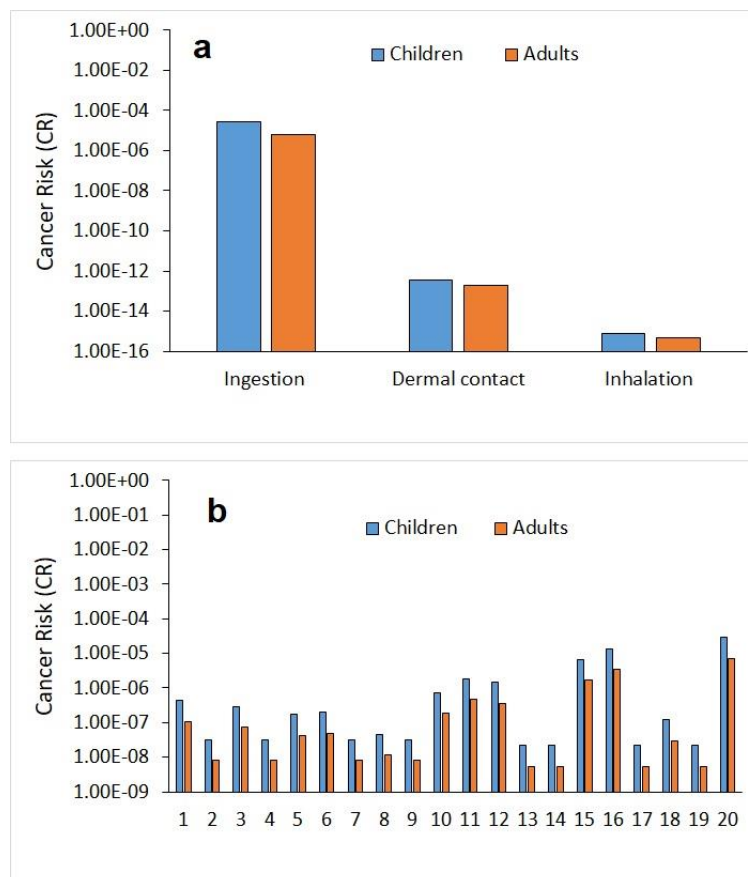


شکل ۸- تغییرات مقدار شاخص خطر (HI) در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.  
Fig. 8. The variations of hazard index (HI) values in the studied soil samples.

#### ۴-۵-۲- ارزیابی خطر سرطانزایی (CR)

آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer, IARC) در سال ۱۹۸۷ سرب و ترکیبات آن را به عنوان "ترکیبات احتمالاً سرطان‌زای انسانی" طبقه‌بندی کرده است. نتایج حاصل از محاسبه خطر سرطان‌زایی سرب برای کودکان و بزرگسالان از طریق مسیره‌های استنشاق و تماس پوستی با استفاده از داده‌های غلظت کل، و خطر سرطان‌زایی برای مسیر بلع با استفاده از داده‌های غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر در شکل ۹ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده خطر سرطان‌زایی ناشی از تماس پوستی و استنشاق سرب کمتر از  $1 \times 10^{-6}$  می‌باشد که نشان دهنده این است که هیچ خطر سرطانی از طریق این

مسیره‌ها وجود ندارد. خطر سرطان‌زایی برای مسیر بلع با استفاده از داده‌های غلظت کل برای کودکان برای تمام نمونه‌ها بجز نمونه ۲۰، بین  $1 \times 10^{-4}$  تا  $1 \times 10^{-6}$  است. در نمونه ۲۰ مقدار خطر سرطان‌زایی از  $1 \times 10^{-4}$  بیشتر است. برای بزرگسالان در ۵۰ درصد نمونه‌ها مقدار خطر سرطان‌زایی بین  $1 \times 10^{-4}$  تا  $1 \times 10^{-6}$  و در ۵۰ درصد کمتر از  $1 \times 10^{-6}$  می‌باشد که نشانگر احتمال بروز خطرات سرطانی سرب در نیمی از ایستگاه‌های نمونه‌برداری است. همچنین خطر سرطان‌زایی برای مسیر بلع با استفاده از داده‌های زیست‌دسترس‌پذیر در بیشتر نمونه‌ها برای کودکان و در همه نمونه‌ها برای بزرگسالان کمتر از  $1 \times 10^{-6}$  است. بنابراین کودکان ساکن در محدوده مورد مطالعه ممکن است در معرض خطر بالقوه سرطان‌زایی ناشی از دریافت عنصر سرب از طریق مسیر هضم باشند.



شکل ۹- (a) مقادیر میانگین خطر سرطان‌زایی توسط مسیره‌های مختلف بر اساس غلظت کل سرب و (b) مقادیر خطر سرطان‌زایی توسط مسیر بلع بر اساس غلظت زیست‌دسترس‌پذیر سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه.

Fig. 9. (a) The average values of carcinogenic risk through different exposure routes on the basis of total Pb concentrations and (b) the values of carcinogenic risk through ingestion exposure route on the basis of bioaccessible Pb concentrations in the studied soil samples.

##### ۵- نتیجه گیری

نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که فعالیت معدنی باعث افزایش غلظت عنصر سرب در منطقه مورد مطالعه به ویژه در پیرامون سدهای باطله فرآوری و کارخانه ذوب شده است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز استخراج ترتیبی، سرب عمدتاً در فاز اکسید آهن و منگنز (فاز قابل احیا، F3) حضور دارد که مؤید تمایل ژئوشیمیایی این عنصر به اکسیدهای آهن و منگنز است. همچنین غلظت سرب در فازهای غیرباقی‌مانده بیشتر از غلظت آن در فاز باقی‌مانده است که بیانگر منبع عمدتاً غیرطبیعی برای این عنصر به ویژه در ایستگاه‌های نمونه‌برداری پیرامون سدهای باطله فرآوری و کارخانه ذوب است. بر مبنای نتایج حاصل از آزمایش *in vitro*، زیست‌دسترس‌پذیری سرب بسیار متغیر است که نشان می‌دهد منبع ورود عنصر به محیط (فعالیت معدنکاری) و ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک در مقدار زیست‌دسترس‌پذیری این عنصر نقش دارند. نتایج حاصل از ارزیابی خطر غیر سرطان‌زایی سرب نشان می‌دهد که برای هر سه مسیر بلع، تماس پوستی و استنشاق، مقدار ضریب خطر (HQ) برای کودکان بیشتر از بزرگسالان است که ناشی از آسیب‌پذیری بیشتر کودکان به دلایل فیزیولوژیکی و همچنین وزن کمتر آنها است. همچنین مقدار HQ برای مسیر بلع نسبت به مسیرهای استنشاق و تماس پوستی بیشتر می‌باشد. برای مسیر بلع، مقدار HQ total از مقدار HQ bioaccessible

بیشتر است، بنابراین استفاده از داده‌های غلظت زیست‌دسترس‌پذیر ارزیابی دقیق‌تری از میزان خطر سلامتی عنصر را به دست می‌دهد. مقدار HQ bioaccessible برای بزرگسالان و کودکان در همه نمونه‌ها (به جز نمونه شماره ۲۰) کمتر از یک است، بنابراین فاز زیست‌دسترس‌پذیر عنصر سرب فاقد اثرات سلامتی منفی غیر سرطان‌زایی از طریق مسیر بلع می‌باشد. همچنین خطر غیر سرطان‌زایی سرب در نمونه‌های برداشت شده از پیرامون سدهای باطله و کارخانه ذوب بیشتر از سایر نقاط است. ارزیابی خطر سرطان‌زایی برای مسیرهای تماس پوستی و استنشاق (با استفاده از غلظت‌های کل) نشانگر نبود خطر سرطانی عنصر سرب از طریق این دو مسیر است. محاسبه خطر سرطان‌زایی با استفاده از داده‌های غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر برای مسیر بلع، نشانگر احتمال بروز خطرات سرطان برای ساکنین مجاور سدهای باطله و کارخانه ذوب است. همچنین خطر سرطان‌زایی برای مسیر بلع با استفاده از داده‌های غلظت کل نشان دهنده احتمال بروز سرطان برای کودکان در تمام منطقه مورد مطالعه و برای بزرگسالان در نمونه‌های نزدیک به سدهای باطله، کارخانه ذوب و توده سنگ باطله است. به طور کلی، خاک اطراف معدن سرب و روی ایرانکوه، در اثر فعالیت معدنکاری آلوده به سرب است، و افزایش غلظت کل و زیست‌دسترس‌پذیر این عنصر در خاک ممکن است خطرات قابل توجهی برای سلامتی انسان (به ویژه گروه سنی کودکان) ایجاد کند. بنابراین، انجام اقدامات پاکسازی خاک و کنترل منبع آلاینده در منطقه بسیار ضروری است.

##### مراجع

- Ahirvar, Bh.P., Das, P., Srivastava, V., Kumar, M., 2023. Perspectives of heavy metal pollution indices for soil, sediment, and water pollution evaluation: An insight. *Total Environment Research Themes* 6, 100039. <https://doi.org/10.1016/j.totert.2023.100039>.
- Billmann, M., Hulot, C., Pauget, B., Badreddine, R., Papin, A., Pelfrène, A., 2023. Oral bioaccessibility of PTEs in soils: A review of data, influencing factors and application in human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 896, 165263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165263>.
- Bosso, S.T., Enzweiler, J., 2008. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environmental Geochemistry and Health* 30(3), 219–229. <https://doi.org/10.1007/s10653-007-9110-4>.
- Bonberg, N., Pesch, B., Ulrich, N., Moebus, S., Eisele, L., Marr, A., Arendt, M., Jöckel, K.-H., Brüning, T., Weiss, T., 2017. The distribution of blood concentrations of lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr) and manganese (Mn) in residents of the German Ruhr area and its potential association with occupational exposure in metal industry and/or other risk factors. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 220(6), 998–1005. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.05.009>.
- Broadway, A., Cave, M.R., Wragg, J., Fordyce, F.M., Bewley, R.J.F., Graham, M.C., Ngwenya, B.T., Farmer, J.G., 2010. Determination of the bioaccessibility of chromium in Glasgow soil and the implications for

- human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 409 (2), 267-277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.007>.
- Chaithanya, M.S., Das, Bh., Vidya, R., 2023. Distribution, chemical speciation and human health risk assessment of Metals in soil particle size fractions from an industrial area. *Journal of Hazardous Materials Advances* 9, 100237. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100237>.
- Demetriades, A., Li, X., Ramsey, M. H., Thornton, I., 2010. Chemical speciation and bioaccessibility of lead in surface soil and house dust, Lavrion urban area, Attiki, Hellas. *Environmental Geochemistry and Health* 32(6), 529–552. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9315-9>
- Du, P., Xue, N., Liu, L., Li, F., 2008. Distribution of Cd, Pb, Zn and Cu and their chemical speciations in soils from a peri-smelter area in northeast China. *Environmental Geology* 55(1), 205–213. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-0976-3>
- Ferreira-Baptista, L., Miguel, E.D., 2005. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment. *Atmospheric Environment* 39 (25), 4501–4512. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.026>.
- Forghani, G, Mokhtari, A.R., Kazemi, Gh., Davoodi Fard, M., 2015. Total concentration, speciation and mobility of potentially toxic elements in soils around a mining area in central Iran. *Chem. Erde*, 323–334. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000928191500029X>.
- Håkanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research* 14, 995-1001. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135480901438>.
- Han, Q., Wang, M., Cao, J., Gui, C., Liu, Y., He, X., He, Y., Liu, Y., 2020. Health risk assessment and bioaccessibilities of heavy metals for children in soil and dust from urban parks and schools of Jiaozuo, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 191, 110157. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110157>.
- Haque, E., Thorne, P.S., Nghiem, A.A., Yip, C.S., Bostick, B.C., 2021. Lead (Pb) concentrations and speciation in residential soils from an urban community impacted by multiple legacy sources. *Journal of Hazardous Materials* 416, 1125886. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125886>.
- IARC, 2006. Monographs Lead and lead compounds International Agency for Research on Cancer. Press release 87, World Health Organization. Available at: [file:///C:/Users/Mohammad%20Hossien/Desktop/TR42-1%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Mohammad%20Hossien/Desktop/TR42-1%20(1).pdf) (accessed February 21, 2022).
- Integrated Risk Information System (IRIS), 2020. Environmental protection agency, advanced research. U.S. <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?keyword>.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, P. 548
- Karimpour, M.H., Malekzadeh Shafaroudi, A., Alaminia, Z., Esmaeili Sevieri, A., Stern, Ch.R., 2019. New hypothesis on time and thermal gradient of subducted slab with emphasis on dolomitic and shale host rocks in formation of Pb-Zn deposits of Irankuh-Ahangaran belt. *Journal of Economic Geology* 10(2), 677-706. [https://econg.um.ac.ir/article\\_33591.html?lang=en](https://econg.um.ac.ir/article_33591.html?lang=en).
- Li, Y., Demisie, W., Zhang, Mk., 2015. Digestion Tests to Measure Heavy Metal Bioavailability in Soils. In: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., (Eds.), CO<sub>2</sub> Sequestration, Biofuels and Depollution. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, vol 5. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-11906-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-11906-9_7).
- Li, Z., Feng, X., Li, G., Bi, X., Sun, G., Zhu, J., Qin, H., Wang, J., 2011. Mercury and other metal and metalloid soil contamination near a Pb/Zn smelter in east Hunan province, China. *Applied Geochemistry* 26(2), 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.014>.
- Liu, B., Ai, S., Zhang, W., Huang, D., Zhang, Y., 2017. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China. *Science of the Total Environment* 609, 822–829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.215>.
- Metson, A. J., 1957. Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Science* 83(3), P. 245.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108–118. [https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1803049#:~:text=Article%20citationsMore%3E%3E,%2C%20%2C%20108%2D118](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1803049#:~:text=Article%20citationsMore%3E%3E,%2C%20%2C%20108%2D118).

- Oomen, A.G, Rompelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G., Pereboom, D., Sips, A., 2003. Development of an in vitro digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44(3), 281–287. [https://www2.bgs.ac.uk/barge/docs/Oomen\\_et\\_al\\_2003.pdf](https://www2.bgs.ac.uk/barge/docs/Oomen_et_al_2003.pdf)
- Štupar, J., Dolinšek, F., Eržen, I., 2007. Hair-Pb longitudinal profiles and blood-Pb in the population of young Slovenian males. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68(1), 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.03.010>.
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D., 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1837–1846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081>.
- Tessier, A., Campbell, P.G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- USEPA, 1986. Cation Exchange Capacity, Method 9080. EPA, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9080.pdf>.
- USEPA, 1989. Risk assessment guidance for superfund volume I human health evaluation manual (Part A). Office of Emergency and Remedial Response. U.S, Environmental Protection Agency Washington, 20450. EPA/540/1-89/002. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/rags\\_a.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/rags_a.pdf).
- USEPA, 1998. Test methods for evaluating solid waste, Method 9045D. EPA, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9045d.pdf>.
- USEPA, 2014. Priority pollutant list. <https://www3.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/priority/pollutants.pdf>.
- USEPA, 2017. In vitro bioaccessibility assay for lead in soil, Method 1340, EPA, Washington, D.C. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1340-vitro-bioaccessibility-assay-lead-soil>.
- Wang, L., Liu, R., Liu, J., Qi, Y., Zeng, W., Cui, B., 2023. A novel regional-scale human health risk assessment model for soil heavy metal(loid) pollution based on empirical Bayesian kriging. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 258, 114953. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114953>.
- Yang, Z.P., Lu, W.Z., Long, Y.Q., Bao, X.H., Yang, Q.C., 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *Journal of Geochemical Exploration* 108, 27-38. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037567421000138X>.