

Concentration of Heavy Metals in Bark Samples of Pine Trees in Neishabur, Iran

Fereshteh Khorami¹,
Mohammad Miri²,
Ramezan Ali Khamirchi³

¹ MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

³ Instructor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

(Received January 3, 2023 ; Accepted February 14, 2023)

Abstract

Background and purpose: Heavy metals in urban air are major health threats and increase the risk of respiratory, cardiovascular, and cancers in humans. An efficient and low-cost method for monitoring these pollutants is using tree bark as a bioindicator. The purpose of this study was to measure the concentration of heavy metals by pine tree bark as a bioindicator in Neishabur, north-east of Iran and the ecological risk of these pollutants.

Materials and methods: Twenty seven locations were determined on Neishabour map using GIS. Concentrations of heavy metals, including silver (Ag), arsenic (As), cobalt (Co), cesium (Cs), manganese (Mn), lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn), chromium (Cr), and cadmium (Cd) were measured using Inductivity Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Ecological risk potential index, total ecological risk, and Spearman correlation coefficient were examined.

Results: In this study, Cr and Zn had the highest average concentrations (34.7 mg/kg and 10.2 mg/kg, respectively) and other heavy metals in the bark were in the following order: Mn>Cu>Co>Pb>As>Ag>Cd>Cs. The average ecological risk potential decreases as Cd>As>Pb>Zn>Cu>Cr. Ecological risk potential index for all heavy metals except As and Cd (medium risk) was found to be at low-risk levels. The total ecological risk index showed that the concentrations of the studied heavy metals are at low-risk levels. Spearman correlation analysis showed that Cs and As had the highest correlation among the elements and there is a considerable relationship between these heavy metals which indicates the same source of pollution. Cr and Cd also have a strong correlation and have the same source of contamination.

Conclusion: The present study showed low risk of heavy metal pollution according to the average ecological risk potential in pine bark samples in Neishabour.

Keywords: heavy metals, suspended particles, ecological risk potential, pine tree

J Mazandaran Univ Med Sci 2023; 33 (219): 112-122 (Persian).

Corresponding Author: Ramezan Ali Khamirchi - Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran. (E-mail: khamirchi.1400@gmail.com)

تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه پوست درختان کاج شهر نیشابور

فرشته خرمی¹

محمد میری²

رمضانعلی خمیرچی³

چکیده

سابقه و هدف: فلزات سنگین هوای شهرها باعث تهدید سلامتی و افزایش خطر بیماری‌های تنفسی، قلبی-عروقی، سرطان و مرگ و میرانسان می‌شود. از روش‌های مفید و ارزان قیمت پایش این آلاینده‌ها استفاده از پوست درخت به‌عنوان بیواندیکاتور است. هدف از این مطالعه، اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین توسط پوست درخت کاج به‌عنوان بیواندیکاتور در شهر نیشابور بود و ریسک اکولوژیکی آلاینده‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: برای رسیدن به این اهداف 27 مکان بر روی نقشه شهر نیشابور با نرم‌افزار GIS تعیین شد. غلظت فلزات سنگین نقره (Ag)، آرسنیک (As)، کبالت (Co)، سزیم (Cs)، منگنز (Mn)، سرب (Pb)، مس (Cu)، روی (Zn)، کروم (Cr⁺⁶) و کادمیوم (Cd) با دستگاه طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (Inductivity Coupled Plasma-Mass Spectrometry) اندازه‌گیری شد. شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی، مجموع ریسک اکولوژیکی و همبستگی اسپیرمن بررسی شد.

یافته‌ها: فلز Cr با میانگین غلظت 34/7 و فلز Zn با میانگین غلظت 10/2 میلی‌گرم بر کیلوگرم دارای بالاترین غلظت و سایر فلزات دارای مرتبه $Cd > Cs > Ag > As > Pb > Co > Cu > Mn$ هستند. میانگین پتانسیل ریسک اکولوژیکی به‌صورت $Cr > Zn > Pb > As > Cd > Cu > Co > Mn$ کاهش می‌یابد. شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی تمامی فلزات به‌جز As و Cd (ریسک متوسط) در سطح کم خطر قرار دارد. شاخص مجموع ریسک اکولوژیکی در سطح خطر کم قرار دارند. همبستگی اسپیرمن نشان داد Cs و As بیش‌ترین همبستگی در بین عناصر را دارند. Cs و As ارتباط و وابستگی قابل توجهی دارند و از منشأ آلودگی یکسان برخوردارند. Cr و Cd دارای همبستگی قوی هستند و از منشأ آلودگی یکسان برخوردارند.

استنتاج: نتایج نشان داد میانگین پتانسیل ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین نمونه‌های پوست درخت کاج این منطقه در وضعیت آلودگی خطر کم قرار دارد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، ذرات معلق، پتانسیل ریسک اکولوژیکی، درخت کاج

مقدمه

امروزه یکی از مهم‌ترین بحران‌ها و تهدیدهای محیط زیست جامعه بشری به‌ویژه در محیط‌های شهری، ذرات معلق و آلاینده‌ای همراه آن است (1). حضور و افزایش این آلاینده‌ها با افزایش خطر بیماری‌های

E-mail: khamirchi.1400@gmail.com

مؤلف مسئول: رمضانعلی خمیرچی - سبزوار: دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دانشکده بهداشت

1. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، بهداشت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

2. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

3. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: 1401/11/13 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1401/11/21 تاریخ تصویب: 1401/11/25

بدن اثر می‌گزارند(6). در سراسر جهان گزارش‌های زیادی وجود دارد که نشان می‌دهد محیط زیست در مناطق شهری و صنعتی توسط فلزات سنگین آلوده شده است. در کلان‌شهرها، حمل و نقل، صنعت و گازهای گلخانه‌ای منابع اصلی فلزات سنگین در محیط زیست هستند(4). دو روش مستقیم و غیر مستقیم برای بررسی فلزات سنگین موجود در هوا وجود دارد. روش مستقیم شامل تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های هوا است و روش غیرمستقیم شامل اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در آب باران، خاک و شاخص‌های زیستی است(7). با این حال گیاهان بومی نسبت به سایر روش‌ها به دلیل نمونه‌برداری ساده، سهولت اجرا، هزینه کمتر، خطر آلودگی پایین‌تر و غلظت بالاتر فلزات سنگین به‌عنوان نشانگرهای زیستی بلند مدت آلودگی هوا در چهار دهه گذشته مورد توجه قرار گرفته‌اند(3،1). بسیاری از شاخص‌های زیستی مانند گل‌سنگ‌ها، خزه‌ها، گیاهان چوبی، گیاهان عروقی، درختان به‌ویژه درختان سوزنی‌برگ برای پایش آلودگی هوا از دهه 1970 استفاده می‌شوند. فلزات سنگین به دلیل رسوب آلاینده‌های هوا در بافت‌های بیرونی و مرده گیاه، در پوست درخت تجمع می‌یابند(8). در مطالعات آلودگی هوا از پوست و برگ درختان به‌عنوان شاخص زیستی حضور آلاینده‌ها استفاده می‌شود. هم‌چنین از پوست و برگ گیاهان می‌توان به‌عنوان شاخص زیستی برای خصوصیات هوای مختلف و آلاینده‌هایی مانند نیتروژن، فسفر و فلزات سنگین استفاده نمود(8،1). ذرات معلق موجود در هوا می‌توانند در پوست درختان تجمع پیدا کنند که تا حد زیادی به ویژگی‌های درختان از جمله سرعت رشد، سطح کافی و شیره چسبنده پوست برخی از درختان که قابلیت جذب بالایی دارند و نیز غلظت فلزات سنگین بستگی دارد(9). بنابراین گفته شده است که پوست درختان به‌عنوان شاخص مواجهه طولانی مدت برای مواجهه فلزات سنگین ناشی از آلودگی هوا، می‌تواند محسوب شوند(9،8). مطالعات قبلی نشان داده است که امکان

مختلف تنفسی، قلبی-عروقی، سرطان و مرگ و میر انسان‌ها مرتبط است(2). با وجود سابقه طولانی شناسایی انواع آلاینده‌های هوا، منابع تولیدکننده و عوامل موثر بر آن، با رشد سریع جمعیت، توسعه شهرنشینی و انجام فعالیت‌های گسترده صنعتی و حمل و نقل روز به روز بر شدت آن افزوده شده و کیفیت هوا متناسب با افزایش آلاینده‌ها، کاهش می‌یابد(3). از این رو آلودگی هوا با ذرات معلق و فلزات سنگین همراه آن‌ها هم‌چنان یک مشکل جدی در سراسر جهان محسوب می‌شود و به‌همین دلیل ارزیابی خطرات بالقوه بهداشت محیط و سلامت انسان در ارتباط با فلزات سنگین بسیار ضروری است(3). انسان از راه‌های مختلف در معرض فلزات سنگین می‌باشد، یکی از مهم‌ترین راه‌های ورود فلزات سنگین به بدن انسان گردوغباری است که حاوی ترکیبات فلزی با منشأ انسانی و طبیعی می‌باشد. از این رو قرار گرفتن در معرض فلزات سنگین اجتناب‌ناپذیر است(4). ذرات معلق به‌عنوان شاخه‌ای از مواد آلاینده دارای تنوع و پیچیدگی بسیار زیادی هستند و اندازه ذرات و ترکیب شیمیایی آن‌ها، مانند غلظتشان در هوا از ویژگی‌های مهم این مواد به‌شمار می‌رود(2). فلزات سنگینی که به ذرات معلق قابل استنشاق با اندازه کم‌تر از 10 میکرون چسبیده‌اند می‌توانند تا اعماق بیش‌تر به داخل ریه‌ها نفوذ کرده در آن جا باقی مانده و موجب بروز مشکلات بهداشتی برای انسان شوند. زیرا برخی از آن‌ها دارای اندازه بسیار کوچکی هستند که می‌توانند به داخل ریه نفوذ کنند و حتی وارد سیستم گردش خون شوند(3). مطالعات نشان داده است که از دیدگاه مخاطرات بهداشت عمومی و سلامتی، ذرات معلق جزو آلاینده‌های اصلی هوا هستند(5). غلظت بالای فلزات سنگین در محیط زیست می‌تواند خطر عوارض جانبی احتمالی را بر روی سلامتی انسان افزایش دهد. فلزات سنگین با اثرات حاد و مزمن از جمله سرطان، نقص عملکرد سیستم ایمنی، ضایعات پوستی، اختلال عملکرد سیستم عصبی و نقایص مادرزادی بر اندام‌های مختلف

فراوان‌ترین گونه‌ها که در سراسر شهر دیده می‌شود درخت کاج است. بنابراین درخت کاج به‌عنوان یک اندیکاتور برای بررسی آلودگی هوای شهر انتخاب شد. مکان‌های نمونه‌برداری براساس مساحت شهر، کاربری اراضی (صنعتی، تجاری، مسکونی و...) و سطح ترافیک کم، متوسط و سنگین تعیین شدند (16، 15). بنابراین 27 مکان برای نمونه‌برداری با استفاده از نرم‌افزار GIS بر روی نقشه شهر نیشابور تعیین شد (تصور شماره 1).



تصویر شماره 1: نقشه پراکنده‌گی نقاط نمونه‌برداری در شهر نیشابور

روش نمونه‌برداری و آنالیز شیمیایی

نمونه برداری کل نمونه‌ها در پیاپی سال 1399 در طول یک روز، روز سه شنبه بین ساعت 8 صبح الی 12 ظهر به مدت چهار ساعت انجام شد. به منظور بررسی مقدار فلزات سنگین در پوست درخت کاج، از پوست درختان کاج هم سن (15 الی 20) سال در ارتفاع 2 متری از سطح زمین، با استفاده از چاقوی فلزی استریل شده، نمونه‌برداری (وزن هر نمونه 50 گرم) و در کیسه‌های پلاستیکی جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در دمای اتاق (25 درجه سانتی‌گراد) خشک و سپس آسیاب شدند. از نمونه‌های گیاهی هر کدام 1 گرم وزن و 8 میلی‌لیتر اسید نیتریک به نمونه‌ها اضافه شد و نمونه‌ها به مدت 1 ساعت

جذب و انتقال فلزات سنگین از ریشه و خاک به تنه درخت بسیار ناچیز و کم است (1). بنابراین نمی‌تواند منبع فلزات سنگین موجود در پوست درختان، خاک منطقه باشد و فلزات سنگین موجود در پوست درختان ناشی از مواجهه با فلزات سنگین آزاد یا باند شده به ذرات معلق در هوا می‌باشد (10، 11). هر چند تاکنون مطالعات متعدد در زمینه استفاده از پوست درختان در پایش فلزات سنگین در هوای شهرها در دنیا انجام شده است (12، 13)، مطالعات براساس این شاخص در ایران بسیار محدود است (14) و تا کنون در شهر نیشابور به‌عنوان یکی از قطب‌های صنعتی کشور که دارای مشکلات متعدد ناشی از انتشار آلاینده‌ها در هوا می‌باشد مطالعه‌ای در این زمینه انجام نشده است. بنابراین هدف از این مطالعه، تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه پوست درخت کاج، ارزیابی ریسک اکولوژیکی و تعیین همبستگی بین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه بوده است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه، مکان‌های نمونه‌برداری و انتخاب شاخص زیستی

این مطالعه از نوع مقطعی بود که در شهر نیشابور انجام گرفت. شهر نیشابور با مساحت 38 کیلومتر مربع در حد فاصل مدار 35 درجه و چهل دقیقه تا 36 درجه و 50 دقیقه و طول جغرافیایی 58 درجه و 15 دقیقه تا 59 درجه و 15 دقیقه قرار گرفته و از شهرهای شمالی استان خراسان رضوی می‌باشد. شهر نیشابور یک منطقه صنعتی در شمال شرق ایران می‌باشد که در مجاورت آن صنایع مختلفی از قبیل شهرک‌های صنعتی، فولاد خراسان، کارخانه ایران خودرو، کارخانه‌های سیمان و گچ قرار دارند. ذرات معلق و فلزات سنگین ناشی از فعالیت‌های صنایع، ترافیک و مصرف سوخت در مناطق مسکونی، محیط زیست و سلامت انسان را در این منطقه تهدید می‌کند. بنابراین این مطالعه در شهر نیشابور انجام گرفت. در این شهر گونه‌های مختلف درختی وجود دارد. یکی از

معادله شماره 3: $RI = \sum Er$

که Cf معرف آلودگی به فلزات سنگین، Cs میزان غلظت فلز اندازه گیری شده در هر نمونه و Cb نشان دهنده میزان فلزات سنگین در خاک غیر آلوده، Er پتانسیل ریسک اکولوژیکی هر عنصر مورد بررسی، Tr نیز عامل واکنش سمی برای فلزات سنگین As، Hg، Pb، Zn، Cu، Cd و Cr به ترتیب 10، 40، 5، 1، 5، 30 و 2 در نظر گرفته شده است (19) و RI ریسک اکولوژیکی مجموع عناصر است (20). این شاخص برای مجموع چند فلز با عوامل مختلفی از آلودگی مورد بررسی، محاسبه می شود.

جدول شماره 1: سطح آلودگی بر اساس شاخص های Er و RI به ترتیب در پنج و چهار سطح طبقه بندی می شوند (18).

| شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی | درجه خطر | مجموع ریسک اکولوژیکی | درجه خطر بالقوه محیط زیستی |
|-----------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------|
| Er < 40 | خطر کم | RI < 150 | خطر کم |
| 40 < Er < 80 | خطر متوسط | 150 < RI < 300 | خطر متوسط |
| 80 < Er < 160 | خطر قابل ملاحظه | 300 < RI < 600 | خطر قابل ملاحظه |

تجزیه و تحلیل آماری برای شناسایی منابع

ضریب همبستگی رتبه ای اسپیرمن اندازه یا شاخصی غیر پارامتری، جهت نمایش وابستگی بین دو متغیر ترتیبی است (21، 22). برای بررسی روابط همبستگی بین فلزات سنگین از ضریب همبستگی اسپیرمن در نرم افزار SPSS استفاده شد. تجزیه و تحلیل همبستگی اسپیرمن اطلاعاتی در مورد منبع، راه های ورود و سرنوشت فلزات سنگین ارائه می دهد (23، 24).

یافته ها

1- غلظت فلزات سنگین اندازه گیری شده در پوست درخت کاج

تجزیه تحلیل توصیفی غلظت فلزات سنگین در پوست درخت کاج در جدول شماره 2 نشان داده شده است.

با توجه به جدول شماره 2، فلز Cr^{+6} با میانگین غلظت 34/7 میلی گرم بر کیلوگرم و فلز Zn با میانگین

در دمای اتاق نگهداری شدند. سپس نمونه ها به مدت 2 ساعت در دمای 50 درجه سانتی گراد و به مدت 4 ساعت در دمای 160 درجه سانتی گراد قرار گرفتند. در آخر به نمونه ها 2 میلی لیتر هیدروژن پراکسید اضافه و بعد از گرما دادن، محلول شفاف تهیه شده از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد و به حجم 5 میلی لیتر رسانده شد (9، 15). سرانجام غلظت فلزات سنگین موجود در نمونه های پوست درخت کاج، توسط دستگاه طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی Inductivity Coupled Plasma-Mass Spectrometry) شرکت سازنده Perkin Elmer و مدل دستگاه ELAN 6100DRC-e اندازه گیری شد (11، 15).

فلزات سنگین مورد بررسی در این مطالعه شامل نقره (Ag)، آرسنیک (As)، کبالت (Co)، سزیم (Cs)، منگنز (Mn)، سرب (Pb)، مس (Cu)، روی (Zn)، کروم (Cr^{+6}) و کادمیوم (Cd) بود. حد تشخیص برای آلاینده های مورد بررسی Ag، As، Co، Cs، Mn، Pb، Cu، Zn، Cr به ترتیب 1 میکروگرم برلیتر، 0/1 میکروگرم برلیتر، 1 میکروگرم برلیتر، 0/01 میلی گرم برلیتر، 1 میکروگرم برلیتر، 0/01 میلی گرم برلیتر، 0/01 میلی گرم برلیتر، 1 میکروگرم برلیتر بود.

ارزیابی تعیین سطح آلودگی فلزات سنگین

در این مطالعه برای ارزیابی و تعیین سطح آلودگی فلزات سنگین از شاخص های زیست محیطی متفاوتی استفاده شده است. این شاخص ها عبارت اند:

شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی: شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی توسط Hakanson 1980 برای ارزیابی خطرات بالقوه زیست محیطی فلزات سنگین در خاک و گردوغبار خیابانی معرفی شده است و با استفاده از معادلات 1، 2 و 3 قابل تعیین است (17، 18):

$$CF = C_s / C_b \quad \text{معادله شماره 1}$$

$$Er = Tr \times Cf \quad \text{معادله شماره 2}$$

غلظت 10/2 میلی گرم بر کیلوگرم دارای بالاترین غلظت و سایر فلزات سنگین دارای مرتبه $Mn > Cu^{+2} > Co > Pb > As > Ag > Cd > Cs$ کاج هستند. در این مطالعه غلظت Cu 2- 0/6 میلی گرم بر کیلوگرم و میانگین غلظت Pb 0/2 میلی گرم بر کیلوگرم اندازه گیری شده است.

2- شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیک (Er) و مجموع ریسک اکولوژیک مجموع عناصر (RI) فلزات سنگین نتایج آماری شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیک (Er) و مجموع ریسک اکولوژیک مجموع عناصر (RI) فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه در جدول شماره 3 نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که میانگین پتانسیل ریسک اکولوژیک برای فلزات سنگین موجود در نمونه های پوست درخت کاج به ترتیب به صورت $Cd > As > Pb > Zn > Cu^{+2} > Cr^{+6}$ کاهش می یابد.

3- همبستگی و تحلیل مولفه های اصلی تجزیه همبستگی غلظت عناصر سنگین Ag, As, Co, Cs, Mn, Pb, Cu, Zn, Cr و Cd در پوست درخت کاج در جدول شماره 4 ارائه شده است. تجزیه همبستگی اسپیرمن بین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد که Cs و As بیشترین همبستگی 0/93 در بین عناصر را دارند. اما این دو فلز با نقره همبستگی منفی دارند که نشان دهنده عدم ارتباط و نبود منشأ یکسان برای آنهاست. هم چنین فلز Cr و Cd نیز دارای همبستگی قوی 0/93 در بین عناصر هستند. فلز Pb نیز با ضریب همبستگی 0/80, 0/74 و 0/70 به ترتیب همبستگی مثبت و معنی داری با فلزات As, Mn و Cs دارد. فلز Zn نیز با ضریب همبستگی 0/79 و 0/76 به ترتیب همبستگی مثبت و معنی داری با فلزات Mn و Pb دارد.

جدول شماره 2: غلظت فلزات سنگین اندازه گیری شده 27 نمونه پوست درخت کاج

| ردی | نقره | آرسنیک | مس | کادمیوم | کروم | کبالت | سزیم | منگنز | سرب | ردی |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) | (میلی گرم/کیلوگرم) |
| 400 | 005 | 002 | 071 | 004 | 3800 | 032 | 000 | 800 | 010 | 1 |
| 600 | 003 | 006 | 133 | 002 | 2800 | 030 | 001 | 1300 | 028 | 2 |
| 1500 | 025 | 005 | 121 | 004 | 3500 | 036 | 001 | 1600 | 028 | 3 |
| 700 | 002 | 012 | 095 | 002 | 1900 | 033 | 003 | 1600 | 030 | 4 |
| 1100 | 006 | 012 | 163 | 004 | 4300 | 000 | 002 | 1800 | 034 | 5 |
| 2400 | 002 | 010 | 088 | 003 | 3300 | 037 | 002 | 2000 | 036 | 6 |
| 900 | 005 | 011 | 083 | 005 | 4800 | 048 | 002 | 2300 | 026 | 7 |
| 1700 | 004 | 012 | 112 | 004 | 3900 | 042 | 003 | 2400 | 031 | 8 |
| 400 | 018 | 004 | 100 | 005 | 4400 | 043 | 000 | 1200 | 020 | 9 |
| 800 | 018 | 008 | 141 | 003 | 3400 | 037 | 002 | 1700 | 023 | 10 |
| 1200 | 001 | 007 | 089 | 002 | 2200 | 029 | 001 | 1200 | 019 | 11 |
| 500 | 009 | 006 | 194 | 004 | 3900 | 040 | 001 | 1500 | 014 | 12 |
| 100 | 004 | 003 | 066 | 001 | 1900 | 023 | 000 | 700 | 011 | 13 |
| 500 | 002 | 008 | 106 | 004 | 3200 | 040 | 002 | 1600 | 018 | 14 |
| 1400 | 003 | 014 | 149 | 002 | 2800 | 046 | 004 | 2000 | 031 | 15 |
| 900 | 003 | 009 | 096 | 004 | 4800 | 053 | 002 | 1900 | 018 | 16 |
| 600 | 001 | 009 | 200 | 003 | 2800 | 034 | 002 | 1400 | 017 | 17 |
| 1100 | 002 | 012 | 087 | 003 | 3000 | 040 | 004 | 2000 | 030 | 18 |
| 600 | 004 | 011 | 111 | 004 | 4100 | 050 | 002 | 1700 | 027 | 19 |
| 2100 | 010 | 022 | 118 | 003 | 3500 | 054 | 006 | 4000 | 042 | 20 |
| 400 | 000 | 013 | 075 | 002 | 2400 | 039 | 003 | 1500 | 027 | 21 |
| 1400 | 004 | 011 | 129 | 002 | 2600 | 036 | 003 | 2500 | 025 | 22 |
| 2800 | 004 | 015 | 100 | 003 | 3900 | 050 | 005 | 3500 | 060 | 23 |
| 1000 | 002 | 012 | 106 | 004 | 3300 | 047 | 004 | 2300 | 041 | 24 |
| 1500 | 053 | 013 | 185 | 006 | 5600 | 061 | 002 | 2200 | 037 | 25 |
| 400 | 007 | 005 | 187 | 003 | 2900 | 033 | 001 | 900 | 013 | 26 |
| 600 | 009 | 009 | 182 | 005 | 4900 | 055 | 002 | 1800 | 022 | 27 |

جدول شماره 3: نتایج آماری شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیک (Er) و مجموع ریسک اکولوژیک مجموع عناصر (RI) فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه

| مجموع ریسک اکولوژیک (RI) | پتانسیل ریسک اکولوژیک (Er) | | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|------|---------|-------|-------|--------|
| | روی | کروم | کادمیوم | مس | سرب | آرسنیک |
| 92/34 | 4/00 | 4/00 | 65/60 | 5/37 | 4/35 | 9/00 |
| 98/20 | 6/00 | 2/94 | 45/15 | 10/04 | 12/44 | 21/61 |
| 128/80 | 15/00 | 3/68 | 72/27 | 9/17 | 12/38 | 16/29 |
| 100/39 | 7/00 | 2/00 | 31/66 | 7/16 | 13/06 | 39/50 |
| 142/90 | 11/00 | 4/52 | 62/27 | 12/32 | 15/14 | 37/63 |
| 136/48 | 24/00 | 3/47 | 52/57 | 6/63 | 15/87 | 37/92 |
| 146/58 | 9/00 | 5/05 | 79/24 | 6/29 | 11/54 | 35/45 |
| 148/55 | 17/00 | 4/10 | 68/03 | 8/45 | 13/54 | 37/41 |
| 118/07 | 4/00 | 4/63 | 79/54 | 7/54 | 9/11 | 13/23 |
| 119/35 | 8/00 | 3/57 | 60/30 | 10/69 | 10/11 | 26/66 |
| 97/83 | 12/00 | 2/31 | 43/63 | 6/74 | 8/43 | 24/70 |
| 125/08 | 5/00 | 4/10 | 74/09 | 14/67 | 6/24 | 20/96 |
| 53/00 | 1/00 | 2/00 | 30/00 | 5/00 | 5/00 | 10/00 |
| 112/73 | 5/00 | 3/36 | 63/03 | 8/03 | 8/00 | 25/29 |
| 131/57 | 14/00 | 2/94 | 43/63 | 11/26 | 13/68 | 46/04 |
| 131/76 | 9/00 | 5/05 | 74/54 | 7/23 | 7/89 | 28/03 |
| 109/72 | 6/00 | 2/95 | 49/84 | 15/13 | 7/54 | 28/25 |
| 123/21 | 11/00 | 3/15 | 49/39 | 6/59 | 13/06 | 40/00 |
| 136/24 | 6/00 | 4/31 | 71/21 | 8/41 | 12/00 | 34/29 |
| 173/73 | 21/00 | 3/68 | 50/60 | 8/90 | 18/63 | 70/90 |
| 100/47 | 4/00 | 2/52 | 34/24 | 5/72 | 12/11 | 41/86 |
| 118/38 | 14/00 | 2/73 | 43/63 | 9/74 | 11/00 | 37/25 |
| 174/59 | 28/00 | 4/10 | 59/54 | 7/58 | 26/23 | 49/12 |
| 139/99 | 10/00 | 3/47 | 60/75 | 7/99 | 17/82 | 39/93 |
| 197/18 | 15/00 | 5/89 | 104/54 | 13/99 | 16/47 | 41/27 |
| 87/76 | 4/00 | 3/05 | 49/69 | 6/59 | 5/75 | 18/66 |
| 141/99 | 6/00 | 5/15 | 78/93 | 13/72 | 9/76 | 28/41 |

جدول شماره 4: تجزیه و تحلیل آماری مقادیر ضریب همبستگی عناصر

| نقره | آرسنیک | مس | کادمیوم | کروم | کیالت | سزیم | منگنز | سرب | روی |
|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 0/017 | 0/599** | 0/266 | 0/045 | 0/172 | 0/308 | 0/575** | 0/796** | 0/767** | |
| -0/019 | 0/806** | 0/207 | -0/036 | 0/136 | 0/360 | 0/703** | 0/745** | | |
| 0/058 | 0/781** | 0/249 | 0/186 | 0/348 | 0/624** | 0/789** | | | |
| -0/347 | 0/934** | 0/112 | -0/257 | -0/093 | 0/387* | | | | |
| 0/272 | 0/472* | 0/226 | 0/586** | 0/650** | | | | | |
| 0/611** | 0/040 | 0/280 | 0/935** | | | | | | |
| 0/585** | -0/173 | 0/283 | | | | | | | |
| 0/311 | 0/166 | | | | | | | | |
| -0/209 | | | | | | | | | |

** : همبستگی در سطح 0/01 معنی دار است. * : همبستگی در سطح 0/05 معنی دار است.

بحث

منطقه جنوب غربی نیشابور است. در این منطقه رفت و آمد وسایل نقلیه موتوری و ترافیک زیاد است و اکثر صنایع جوشکاری و تعمیرگاه‌های اتومبیل در این منطقه وجود دارد. در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است که Zn و Cd، غلظت بیش تری نسبت به سایر فلزات سنگین در پوست درخت دارند (25،17). Zn یک عنصر ضروری در همه موجودات است و نقش مهمی در بیوسنتز آنزیم‌ها، اکسین‌ها و برخی

در مطالعه حاضر غلظت فلزات سنگین در هوای شهر نیشابور با استفاده از پوست درخت کاج به عنوان شاخص زیستی مورد بررسی قرار گرفت. فلز Cr با میانگین غلظت 34/7 میلی گرم بر کیلوگرم و فلز Zn با میانگین غلظت 10/2 میلی گرم بر کیلوگرم دارای بالاترین غلظت و سایر فلزات سنگین دارای مرتبه Mn>Cu>Co>Pb>As>Ag>Cd>C در پوست درخت هستند. بالاترین غلظت فلز کروم و روی برای نمونه‌های

تمامی فلزات سنگین به جز As و Cd (ریسک متوسط) در سطح کم خطر قرار داشت. در مطالعه‌ای توسط Qing و همکاران در چین، Cd دارای بالاترین پتانسیل ریسک اکولوژیک در بین فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در یک منطقه شهری بود (32). هم‌چنین نتایج مطالعه‌ای در بنگلادش نشان داد که Cd دارای بیش‌ترین پتانسیل ریسک اکولوژیک در بین فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه بود (33). شاخص مجموع ریسک اکولوژیک (RI) نشان داد غلظت فلزات سنگین مورد بررسی در سطح خطر کم قرار دارند. در مطالعه‌ای توسط میری و همکاران شاخص مجموع ریسک اکولوژیک RI محاسبه شده در اکثر مکان‌های نمونه‌برداری در سطح خطر کم تا متوسط قرار داشت (15). بالاترین مقدار RI برای نمونه‌های شماره 20 و 25 است. این منطقه یکی از خیابان‌های اصلی و پررفت و آمد شهر است که ترافیک در بعضی از ساعات شبانه روز وجود دارد. در مطالعه‌ای توسط Cao و همکاران در چین، بالاترین مقدار RI در مناطق پررفت و آمد و ترافیک سنگین منطقه مورد مطالعه مشاهده شد (34). هم‌چنین نتایج به‌دست آمده نشان داد که تعداد 24 نمونه (88 درصد) دارای ریسک اکولوژیکی کم ($RI < 150$) و تعداد 3 نمونه (12 درصد) دارای ریسک اکولوژیکی متوسط ($150 < RI < 300$) هستند. مطالعه حاضر دارای محدودیت‌های بود که باید در مطالعات آتی مد نظر قرار بگیرند. در این مطالعه تعداد نمونه‌ها با توجه به مساحت شهر نیشابور کم بود. اگر تعداد نمونه‌ها بیش‌تر و نمونه‌گیری در فصل‌های مختلف سال مثل فصل زمستان و بهار نیز انجام می‌گرفت قطعاً نتایج مناسب‌تر و قابل‌اتکاتری حاصل می‌شد. اما به دلیل بالا بودن هزینه‌های آنالیز آزمایشگاهی و کم بودن بودجه موارد فوق اجرا نشد. هم‌چنین در این مطالعه فقط از گونه درخت کاج به‌عنوان شاخص استفاده شد و در مطالعه‌های آتی پیشنهاد می‌شود گونه‌های مختلف درختان موجود در فضای سبز شهری مورد بررسی قرار گیرد.

پروتئین‌ها دارد (26). محدوده نرمال غلظت Cu برای گیاهان 30-5 میلی‌گرم بر کیلوگرم است (27). در این مطالعه غلظت Cu 2-0/6 میلی‌گرم بر کیلوگرم در محدوده نرمال است. در مطالعه دیگری گزارش شده که محدوده سمیت غلظت Pb برای گیاهان بین 20-3 میلی‌گرم بر کیلوگرم است (28، 29) که در این مطالعه میانگین غلظت Pb 0/2 میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری شده در پوست درخت، در محدوده کم‌تر از سمیت است. این واقعیت ممکن است به دلیل حذف Pb از بنزین و سایر سوخت‌ها در سال‌های اخیر باشد. محدوده غلظت Cd در این مطالعه 0/01-0/06 میلی‌گرم بر کیلوگرم است که پایین‌تر از غلظت گزارش شده در مطالعات قبلی است (23). تجزیه همبستگی اسپیرمن بین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد که Cs و As بیش‌ترین همبستگی 0/93 در بین عناصر را دارند. بنابراین می‌توان گفت Cs و As ارتباط و وابستگی قابل توجهی دارند و از منشأ آلودگی یکسان برخوردارند و این همبستگی ناشی از فعالیت صنایع فولاد و آهن است (30). اما این دو فلز با نقره همبستگی منفی دارند که نشان‌دهنده عدم ارتباط و نبود منشأ یکسان برای آن‌هاست. هم‌چنین فلز Cr و Cd نیز دارای همبستگی قوی 0/93 در بین عناصر هستند و از منشأ آلودگی یکسان برخوردارند. فلز Pb نیز با ضریب همبستگی 0/80، 0/74 و 0/70 به ترتیب همبستگی مثبت و معنی‌داری با فلزات As، Mn و Cs دارد. Werkenthin و همکاران نیز گزارش دادند که سرب فلزی است که با شدت ترافیک همبستگی مثبتی نشان می‌دهد (31). فلز Zn نیز با ضریب همبستگی 0/79 و 0/76 به ترتیب همبستگی مثبت و معنی‌داری با فلزات Mn و Pb دارد. در مطالعات دیگر نیز فلز Zn با فلز Mn همبستگی مثبت و معنی‌داری دارد (14). در مطالعه حاضر میانگین پتانسیل ریسک اکولوژیک برای فلزات سنگین موجود در نمونه‌های پوست درخت کاج به ترتیب به صورت $Cd > As > Pb > Zn > Cu > Cr$ مقدار شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیک در منطقه مورد مطالعه برای

حفظ ارزش‌های زیست محیطی و هرگونه اقدام در راستای بازسازی شرایط اکولوژیکی و جلوگیری از آلودگی‌های محیط زیست مستلزم مدیریت ویژه است اما پیشگیری، بهترین راه برای حفاظت از محیط زیست در برابر آلودگی به فلزات سنگین است. با توجه به مشکلات زیست محیطی ناشی از آلودگی هوا، بهترین و مؤثرترین شیوه کاهش آلودگی هوا و فلزات سنگین، توسعه حمل و نقل عمومی، نظارت دقیق و مستمر بر آلودگی صنایع بزرگ نظیر نیروگاه‌ها و واحدهای صنعتی بزرگ، تدوین مقدار انتشار سالیانه به‌منظور بررسی افزایش یا کاهش تولید آلودگی در شهرهای بزرگ، توجه ویژه به اقدامات مدیریتی و نرم‌افزاری (نظیر دولت الکترونیک) به منظور مدیریت تقاضای سفر و کاهش تردد مردم به دستگاه‌های دولتی و خدماتی، از رده خارج شدن خودروهای فرسوده و توسعه مراکز معاینه فنی می‌باشد. نتایج حاصل از این مطالعه می‌تواند به تصمیم‌گیران و مسئولین بهداشتی منطقه مورد مطالعه در جهت کاهش اثرات اکولوژیکی و بهداشتی ناشی از مواجهه با فلزات سنگین کمک کند. مطالعات بیش‌تر روی سایر گونه‌ها در دوره زمانی طولانی‌تر و با تعداد نمونه‌های بیش‌تر توصیه می‌شود.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از رساله کارشناسی ارشد فرشته خرمی با عنوان "تعیین غلظت فلزات سنگین در نمونه پوست درختان کاج شهر نیشابور" در سال 1399 می‌باشد و دارای کد اخلاق IR.MEDSAB.REC.1399.139، کد طرح 99088 بوده و با حمایت دانشگاه علوم پزشکی سبزوار اجرا شده است.

در مطالعه حاضر از پوست درخت کاج به‌عنوان شاخص در پایش فلزات سنگین استفاده شد. در این مطالعه فلز کروم و روی دارای بالاترین غلظت در پوست درخت بودند. بالاترین غلظت فلز کروم و روی برای نمونه‌های منطقه جنوب غربی نیشابور است. در این منطقه رفت و آمد وسایل نقلیه موتوری و ترافیک زیاد است و اکثر صنایع جوشکاری و تعمیرگاه‌های اتومبیل در این منطقه وجود دارد.

انتشار کروم در درجه اول ناشی از فرایندهای احتراقی صنایع فلزی و تولید سیمان است و هم‌چنین کروم در صنایع ریخته‌گری، آبکاری، کوره‌های آجرپزی و دباغی استفاده می‌شود. در شهر نیشابور صنایع فوق‌به‌طور گسترده وجود دارد. هم‌چنین وجود فولاد خراسان نیز باعث افزایش کروم در شهر نیشابور شده است. فلز روی به عنوان یک فلز پایه در درجه اول برای گالوانیزه فولاد استفاده می‌شود.

میانگین پتانسیل ریسک اکولوژیک برای فلزات سنگین موجود در نمونه‌های پوست درخت کاج در این منطقه در وضعیت آلودگی خطر کم قرار داشتند و حداکثر مجموع ریسک اکولوژیک مجموع عناصر در مناطق ترافیک سنگین، خیابان‌های اصلی و پررفت و آمد شهر، که ترافیک در بعضی از ساعات شبانه روز وجود دارد مشاهده شد.

تجزیه همبستگی اسپیرمن بین غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد که سزیم و آرسنیک بیش‌ترین همبستگی در بین عناصر را دارند. بنابراین می‌توان گفت سزیم و آرسنیک ارتباط و وابستگی قابل توجهی دارند و از منشأ آلودگی یکسان برخوردارند و این همبستگی ناشی از فعالیت صنایع فولاد و آهن است. بدون شک

References

1. Brignole D, Drava G, Minganti V, Giordani P, Samson R, Vieira J, et al. Chemical and magnetic analyses on tree bark as an effective tool for biomonitoring: A case study in Lisbon (Portugal). *Chemosphere* 2018; 195: 508-514.
2. Song C, He J, Wu L, Jin T, Chen X, Li R, et al. Health burden attributable to ambient PM_{2.5} in China. *Environ Pollut* 2017; 223: 575-586.

3. Shahid M, Dumat C, Khalid S, Schreck E, Xiong T, Niazi NK. Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. *J Hazard Mater* 2017; 325: 36-58.
4. Mateos AC, Amarillo AC, Carreras HA, Gonzalez CM. Land use and air quality in urban environments: Human health risk assessment due to inhalation of airborne particles. *Environ Res* 2018; 161: 370-380.
5. Liang L, Gong P. Urban and air pollution: a multi-city study of long-term effects of urban landscape patterns on air quality trends. *Sci Rep* 2020; 10(1): 18618.
6. Weerakkody U, Dover JW, Mitchell P, Reiling K. Evaluating the impact of individual leaf traits on atmospheric particulate matter accumulation using natural and synthetic leaves. *Urban Forestry & Urban Greening* 2018; 30: 98-107.
7. Balali-Mood M, Naseri K, Tahergorabi Z, Khazdair MR, Sadeghi M. Toxic mechanisms of five heavy metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front Pharmacol* 2021; 12: 643972.
8. Huang Y, Chen Q, Deng M, Japenga J, Li T, Yang X, et al. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China. *J Environ Manage* 2018; 207: 159-168.
9. Martin JAR, Gutiérrez C, Torrijos M, Nanos N. Wood and bark of *Pinus halepensis* as archives of heavy metal pollution in the Mediterranean Region. *Environ Pollut* 2018; 239: 438-447.
10. Birke M, Rauch U, Hofmann F. Tree bark as a bioindicator of air pollution in the city of Stassfurt, Saxony-Anhalt, Germany. *J Geochem Explor* 2018; 187: 97-117.
11. Gholizadeh A, Taghavi M, Moslem A, Neshat AA, Najafi ML, Alahabadi A, et al. Ecological and health risk assessment of exposure to atmospheric heavy metals. *Ecotoxicol Environ Saf* 2019; 184: 109622.
12. Alahabadi A, Ehrampoush MH, Miri M, Aval HE, Yousefzadeh S, Ghaffari HR, et al. A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air. *Chemosphere* 2017; 172: 459-467.
13. Yousaf M, Mandiwana KL, Baig KS, Lu J. Evaluation of *Acer rubrum* Tree Bark as a Bioindicator of Atmospheric Heavy Metal Pollution in Toronto, Canada. *Wat Air And Soil Poll* 2020; 231(8): 1-9.
14. Moreira TCL, de Oliveira RC, Amato LFL, Kang C-M, Saldiva PHN, Saiki M. Intra-urban biomonitoring: source apportionment using tree barks to identify air pollution sources. *Environ Int* 2016; 91: 271-275.
15. Esfandiari M, Sodaiezadeh H, Mokhtari M. Accumulation of heavy metals in moncell Pine (*Pinus eldarica*) leaves and bark at distinctive distances of Yazd highway green belt. *Forest and Wood Products* 2019; 72(1): 9-20.
16. Miri M, Allahabadi A, Ghaffari HR, Fathabadi ZA, Raisi Z, Rezai M, et al. Ecological risk assessment of heavy metal (HM) pollution in the ambient air using a new bio-indicator. *Environ Sci Pollut Res Int* 2016; 23(14): 14210-14220.
17. Lagudu URK, Raja S, Hopke PK, Chalupa DC, Utell MJ, Casuccio G, et al. Heterogeneity of coarse particles in an urban area. *Environ Sci Technol* 2011; 45(8): 3288-3296.
18. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res* 1980; 14(8): 975-1001.

19. Guo W, Liu X, Liu Z, Li G. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environ Sci* 2010; 2: 729-736.
20. Zhai Y, Chen H, Xu B, Xiang B, Chen Z, Li C, et al. Influence of sewage sludge-based activated carbon and temperature on the liquefaction of sewage sludge: yield and composition of bio-oil, immobilization and risk assessment of heavy metals. *Bioresour Technol* 2014; 159: 72-79.
21. Serbula S, Kalinovic T, Ilic A, Kalinovic J, Steharnik M. Assessment of airborne heavy metal pollution using *Pinus* spp. And *Tilia* spp. *Aerosol Air Qual Res* 2013; 13(2): 563-573.
22. Nath B, Birch G, Chaudhuri P. Assessment of sediment quality in *Avicennia marina*-dominated embayments of Sydney Estuary: the potential use of pneumatophores (aerial roots) as a bio-indicator of trace metal contamination. *Sci Total Environ* 2014; 472: 1010-1022.
23. Qingjie G, Jun D, Yunchuan X, Qingfei W, Liqiang Y. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *J China Univ Geosci* 2008; 19(3): 230-241.
24. Baycu G, Tolunay D, Özden H, Günebakan S. Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul. *Environ Pollut* 2006; 143(3): 545-554.
25. Sawidis T, Chettri M, Papaioannou A, Zachariadis G, Stratis J. A study of metal distribution from lignite fuels using trees as biological monitors. *Ecotoxicol Environ Saf* 2001; 48(1): 27-35.
26. Huang H, Yuan X, Zeng G, Zhu H, Li H, Liu Z, et al. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresour Technol* 2011; 102(22): 10346-10351
27. Norouzi S, Khademi H, Cano AF, Acosta JA. Using plane tree leaves for biomonitoring of dust borne heavy metals: a case study from Isfahan, Central Iran. *Ecological Indicators* 2015; 57: 64-73.
28. Celik A, Kartal AA, Akdoğan A, Kaska Y. Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinia pseudo-acacia* L. *Environ Int* 2005; 31(1): 105-112.
29. Günthardt-Goerg MS, Vollenweider P. Linking stress with macroscopic and microscopic leaf response in trees: new diagnostic perspectives. *Environ Pollut* 2007; 147(3): 467-488
30. Lu X, Wang L, Li LY, Lei K, Huang L, Kang D. Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China. *J Hazardous Mater* 2010; 173(1-3): 744-749.
31. Werkenthin M, Kluge B, Wessolek G. Metals in European roadside soils and soil solution—A review. *Environ Pollut* 2014; 189: 98-110.
32. Qing X, Yutong Z, Shenggao L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicol Environ Saf* 2015; 120: 377-385.
33. Islam S, Ahmed K, Masunaga S. Potential ecological risk of hazardous elements in different land-use urban soils of Bangladesh. *Sci Total Environ* 2015; 512-513: 94-102.
34. Cao S, Duan X, Zhao X, Ma J, Dong T, Huang N, et al. Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China. *Sci Total Environ* 2014; 472: 1001-1009.