

ارزیابی غلظت، خطر سلامتی، و منشاء عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های اطراف نیروگاه حرارتی شهید رجایی قزوین

روزبه طهماسبی بیرگانی^۱ و گیتی فرقانی تهرانی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲- استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

نویسنده مسئول: *forghani@shahroodut.ac.ir

نوع مقاله: کاربردی

پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۱۳

دریافت: ۱۴۰۲/۳/۸

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های پیرامون نیروگاه سیکل ترکیبی شهید رجایی واقع در فاصله ۲۵ کیلومتری شهرستان قزوین می‌باشد. بدین منظور تعداد ۲۵ نمونه خاک سطحی (عمق ۰ تا ۱۰ سانتی‌متر، در هر ایستگاه حدود ۱ کیلوگرم) برداشت گردید و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها (خشک کردن در دمای آزمایشگاه و غربال کردن نمونه‌ها با استفاده از الک ۶۳ میکرون)، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی (شامل بافت، pH، مقدار ماده آلی، کربنات کلسیم و ظرفیت تبادل کاتیونی) اندازه‌گیری شد. غلظت عناصر بالقوه سمّی (PTEs) پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که میانگین غلظت عناصر بالقوه سمّی به صورت $Cd > Sb > As > Co > Ni > Pb > Cr > Cu > V > Mn$ کاهش می‌یابد. محاسبه ضریب غنی‌شدگی نشان می‌دهد که خاک‌های منطقه نسبت به عناصر Cu, Cr, Cd دارای غنی‌شدگی کم و نسبت به عناصر Zn, Sb, Pb دارای غنی‌شدگی قابل توجه هستند. ضرایب همسبستگی، آنالیز خوشه‌ای، و تحلیل مؤلفه اصلی نشانگر منشأ فعالیت صنعتی برای عناصر Ni, Cu, Pb و منشأ کشاورزی (کاربرد کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها) برای As و Cd در خاک منطقه است. همچنین، بیشترین غلظت عناصر Cu, Ni, Pb, Zn در نمونه‌های خاک برداشت شده در فواصل نزدیک به نیروگاه و در جهت باد غالب (شمال و جنوب‌شرق نیروگاه) مشاهده می‌شود، بنابراین این عناصر احتمالاً از فعالیت نیروگاه وارد خاک شده‌اند. ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی، نشانگر خطر سرطانزایی As, Cr, Ni برای کودکان از مسیر بلع است. خطر سرطانزایی عناصر As, Cr, Ni, Pb, Cd از طریق تمام مسیرها، برای گروه سنی کودکان بیشتر از بزرگسالان است.

واژه‌های کلیدی: عناصر بالقوه سمّی، آلودگی، خاک، ارزیابی خطر سلامتی

۱- پیشگفتار

سخت‌افزاری و نرم‌افزاری صنایع شیمی، پتروشیمی و پتروپالایشگاه‌ها، از سایر خوراک‌های پسماندی با ترکیبات پیچیده مانند منابع زیست‌توده^۱ برای تولید گازهای سنتزی^۲ نیز استفاده می‌شود (فیور و همکاران، ۲۰۲۰). برآورد شده است که در نیروگاه‌های کشور، روزانه بیش از ۲۰ میلیون لیتر مازوت برای تولید انرژی الکتریکی استفاده می‌شود (برزگر خالقی و همکاران، ۲۰۱۶)، که بدلیل اقتصادی بودن استفاده از مازوت می‌باشد. در سال‌های اخیر، استفاده بی‌رویه از سوخت‌های ارزان مانند مازوت در پالایشگاه‌ها در مقایسه با سوخت‌هایی همچون گاز طبیعی، ورود این آلاینده‌های خطرناک به محیط‌زیست را به شدت افزایش داده است (الهاجری و همکاران، ۲۰۱۹). مازوت یا

نیروگاه‌های گازی و حرارتی که طی فرآیند تبدیل انرژی فسیلی به انرژی الکتریکی برق تولید می‌کنند، یکی از منابع مهم آلودگی محیط‌زیست به شمار می‌روند زیرا در فرآیند تولید انرژی الکتریکی، میزان قابل توجهی از مواد آلاینده آلی و غیرآلی خطرناک به خاک، آب و هوا وارد می‌شود (مجاور و همکاران، ۲۰۲۱). مقدار و نوع آلاینده‌های ناشی از فعالیت نیروگاه‌ها، به تکنولوژی ساخت و سطح پیچیدگی طراحی نیروگاه بستگی دارد. در ایران و سایر نقاط جهان، نیروگاه‌ها معمولاً از سوزاندن و احتراق گاز طبیعی، مازوت و زغال‌سنگ به عنوان منبع انرژی استفاده می‌کنند، هرچند طی سال‌های اخیر، با افزایش توان تکنولوژیکی

² syngases

¹ Biomass

آتشفشانی سبزرنگ)، گسترش فراوانی در منطقه دارد (شکل ۱). ارتفاع نیروگاه حرارتی شهید رجایی قزوین از سطح دریا ۱۲۸۹ متر است. نیروگاه شهید رجایی، برق مورد نیاز دو استان البرز و قزوین را تأمین می‌کند. همچنین بر اساس اطلاعات بدست از مرکز آمار ایران در سال ۱۳۹۷، جمعیت تقریبی شهری و روستایی در محدوده ۲۵ کیلومتری نیروگاه ۱۸۵۵۰۰ نفر برآورد شده است. بر اساس داده‌های اداره کل هواشناسی استان قزوین، میانگین دمای سالانه، متوسط مقدار بارش سالانه، میانگین حداکثر رطوبت نسبی، و حداقل میزان رطوبت نسبی به ترتیب ۱۹/۵ درجه سانتی‌گراد، ۳۱۶/۸ میلی‌متر، ۶۸ و ۳۱/۷ درصد است. با توجه به شاخص خشکی دما-رطوبت برای منطقه (۱۰/۷۳)، آب و هوای منطقه از نوع نیمه‌خشک است. بر اساس میانگین آمار وزش باد در کل سال و با توجه به گلباد استان (شکل ۲)، جهت وزش باد غالب از جنوب به شمال و از شمال غرب به جنوب شرق است.

۳- روش انجام تحقیق

به منظور بررسی غلظت فلزات بالقوه سمی در خاک اطراف نیروگاه شهید رجایی قزوین و یافتن منابع احتمالی آلودگی (انسانزاد و طبیعی)، ۲۵ نمونه خاک سطحی (۱۰-۰ سانتی‌متر) با استفاده از بیلچه فولادی ضد زنگ برداشت گردید (شکل ۳) و در کیسه‌های پلی‌اتیلنی زیپ‌دار ریخته شد. هر یک از نمونه‌های خاک، به صورت مرکب و با فرض یک مربع به ابعاد ۱×۱ متر برداشت شد، به نحوی که از هر ۴ رأس و مرکز مربع حدود ۴۰۰ گرم خاک برداشت گردید و بعد از ترکیب آن‌ها نمونه مرکب حاصل شد. پس از خشک شدن نمونه‌ها در دمای اتاق، قطعات چوبی و پلاستیکی موجود در نمونه‌ها با استفاده از پنس جدا گردید و سپس هر نمونه از الک ۶۳ میکرون (۲۳۰ مش) عبور داده شد (پوپک، ۲۰۱۷). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک تأثیر زیادی در جذب و تحرک عناصر بالقوه سمی دارد (ویولانته و همکاران، ۲۰۱۰). ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها در آزمایشگاه آب و زیست‌محیطی دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شد. برای تعیین بافت خاک، از آزمایش هیدرومتری استفاده شد (الفاکی و همکاران، ۲۰۱۶). pH نمونه‌های خاک با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (متد AZ8601، ۱۹۹۸، ۹۰۴۵) به وسیله‌ی دستگاه pH متر مدل

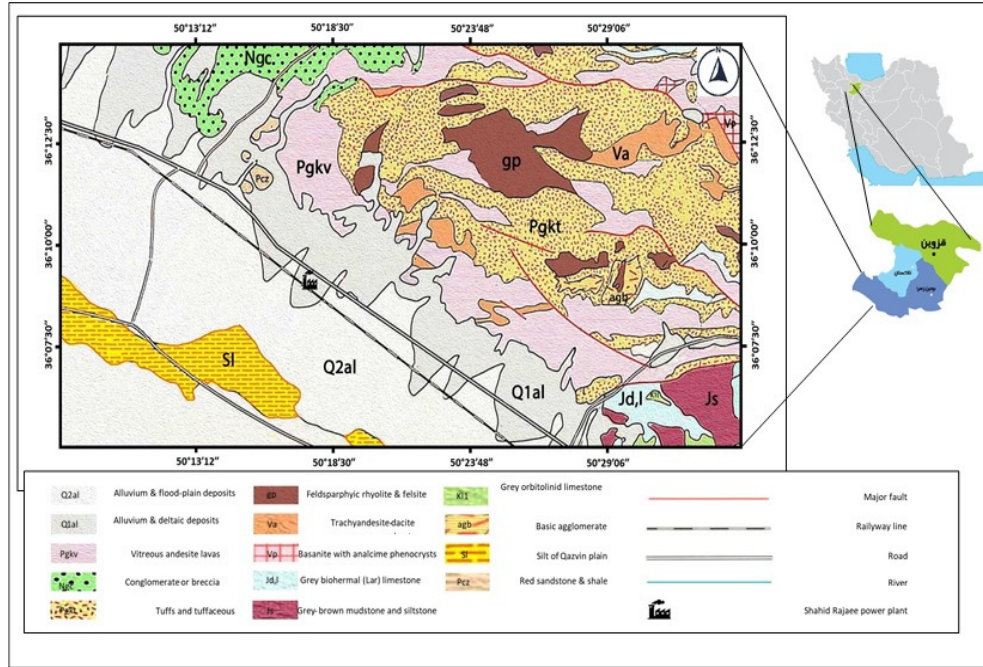
نفت کوره، یکی از هیدروکربن‌های نفتی است که در مراحل پالایش نفت خام با مقادیر زیاد سولفور بدست می‌آید. سوزندان نفت کوره (مازوت) علاوه بر ورود مقادیر زیادی از گازهای سمی بخصوص دی‌اکسید گوگرد (SO_2)، اکسیدهای نیتروژن (NO_x)، و دی‌اکسید کربن (CO_2)، باعث ورود انواع آلاینده‌های آلی (هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای) و غیرآلی (عناصر بالقوه سمی) به محیط اطراف نیروگاه و آلودگی خاک، محصولات زراعی و آب‌های زیرزمینی می‌شود (الهاجری و همکاران، ۲۰۱۹). مواجهه با گازهای سمی و آلاینده‌های عنصری و آلی، میزان خطرات احتمالی تنفسی و سلامت انسانی ناشی از قرار گرفتن در معرض آلاینده‌های خطرناک را در میان ساکنان اطراف نیروگاه‌ها افزایش می‌دهد (کومار یاداو، ۲۰۲۱). در میان آلاینده‌های نیروگاهی مختلف خاک، عناصر بالقوه سمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. عناصر بالقوه سمی به دلیل خطر ایجاد سرطان، کاهش رشد و تکامل، آسیب به اندام‌ها و سیستم‌های عصبی، تهدید کننده‌ی جدی سلامت انسان و جانداران به شمار می‌روند (ویکتور و همکاران، ۲۰۰۶). از مهم‌ترین عناصر بالقوه سمی در اطراف نیروگاه‌ها می‌توان به Zn ، Ni ، Cr ، Cd ، As ، Pb اشاره کرد (علی و همکاران، ۲۰۱۹). هدف از انجام این پژوهش، بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک‌های پیرامون نیروگاه شهید رجایی و ارزیابی ریسک سلامتی این آلاینده‌ها برای جمعیت‌های انسانی ساکن در منطقه با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده (۱۹۸۹) می‌باشد. با توجه به اثرات منفی سوزاندن مازوت در نیروگاه‌ها بر کیفیت محیط‌زیست پیرامون این مراکز، انجام پژوهشی در این راستا در خاک اطراف نیروگاه شهید رجایی ضروری به نظر می‌رسد.

۲- منطقه مورد مطالعه

نیروگاه حرارتی و سیکل ترکیبی شهید رجایی با ظرفیت تقریبی ۲۰۴۰ مگاوات، در فاصله ۲۵ کیلومتری از مرکز استان قزوین، و در مجاورت بزرگراه تهران-قزوین، در ۵۰ درجه و ۱۷ دقیقه طول شرقی و ۳۶ درجه و ۹ دقیقه عرض شمالی واقع شده است. از نظر زمین‌شناسی، منطقه در زون البرز واقع شده است و سازندهای دوران سوم زمین‌شناسی (به ویژه سازند کرج متشکل از گدازه‌ها و توف‌های

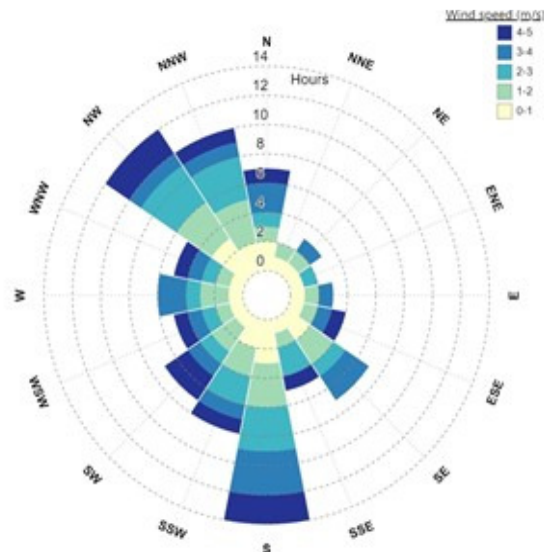
استات یک مولار در $pH=7$ و سپس تعیین غلظت سدیم در محلول با استفاده از دستگاه نورسنج شعله‌ای تعیین شد. کانی‌شناسی ۵ نمونه انتخابی خاک، توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران بررسی شد.

اندازه‌گیری شد. درصد کربنات کلسیم نمونه‌ها با استفاده از روش تیتراسیون برگشتی توسط محلول هیدروکسید سدیم، و مقدار ماده آلی خاک با استفاده از روش تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات (بون، ۱۹۷۶) اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق محاسبه جذب و رهاسازی یون‌های آمونیم در یک محلول آمونیم-



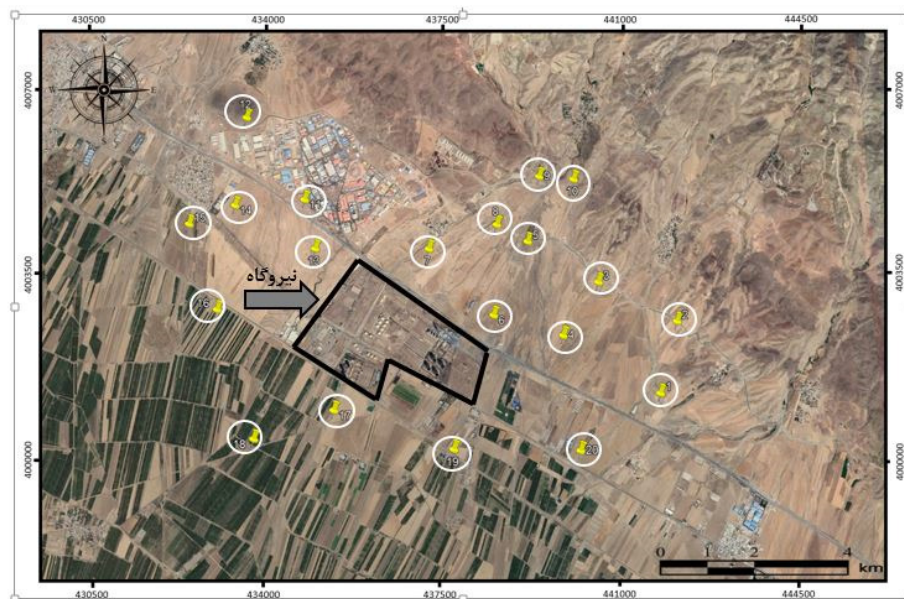
شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۲۵۰۰۰۰ قزوین)

Fig. 1. Geological map of the study area (1:250000 geological map of Qazvin)



شکل ۲. گلباد استان قزوین

Fig. 2. Wind rose diagram of Qazvin province



شکل ۳. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک

Fig. 3. The location of sampling sites

در دسترس قرار می‌گیرند (به استثنای عناصری که تشکیل اکسی‌آنیون می‌دهند)، و با افزایش pH، تحرک عناصر بالقوه سمی به شدت کاهش می‌یابد (سیبولو و همکاران، ۲۰۱۸). مقادیر pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه با کمینه و بیشینه ۷/۳ و ۸/۳ و میانگین ۷/۹، در محدوده‌ی خنثی تا قلیایی قرار دارد (جدول ۱). کمترین مقادیر این پارامتر مربوط به ایستگاه‌های ۷، ۱۱ و ۱۴ می‌باشد که می‌تواند به علت نزدیک بودن به نیروگاه و قرار داشتن در جهت باد غالب باشد. یکی از تأثیرات احتمالی فعالیت نیروگاه بر pH خاک اطراف این است که می‌تواند با گسیل گازهای آلاینده شامل اکسیدهای گوگرد (SO_x) و نیتروژن (NO_x) باعث کاهش نسبی pH خاک شود (شارما و همکاران، ۲۰۱۸). درصد کربنات کلسیم نمونه‌های خاک منطقه در بازه ۱۵ تا ۳۵ درصد (میانگین ۲۶/۲ درصد) متغیر است. حضور مقادیر زیاد کربنات کلسیم در نمونه‌های خاک، pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها را توجیه می‌کند.

ماده آلی موجود در خاک می‌تواند به عنوان عاملی مهم برای جذب برخی فلزات مانند Cu، Pb، Ni و Cr باشد که ناشی از حضور گروه‌های عاملی مانند گروه کربوکسیلیک ($-COOH$) و یا گروه‌های آمینی ($-NH_2$) در ماده آلی است که با فلزات به صورت شیمیایی پیوند برقرار می‌کنند (راشد، ۲۰۱۰). مقدار ماده آلی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه در محدوده ۰/۱۳ تا ۱/۸۰ درصد (میانگین

به منظور اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمی، ۱ گرم خاک عبور داده شده از الک ۶۳ میکرون (مش ۲۳۰)، به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین شده و پس از هضم اسیدی قوی توسط مخلوط $HF+HClO_4+HNO_3+HCl$ ، غلظت عناصر اصلی و جزئی هر نمونه توسط دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک و نیز تعیین منشأ عناصر، از شاخص‌های ژئوشیمیایی شامل ضریب غنی‌شدگی (EF) و شاخص زمین‌انباشت (I_{geo}) استفاده شد. منشأ احتمالی عناصر با استفاده از آنالیزهای آماری شامل ضریب همبستگی، آنالیز خوشه‌ای و تحلیل مؤلفه اصلی بررسی شد.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

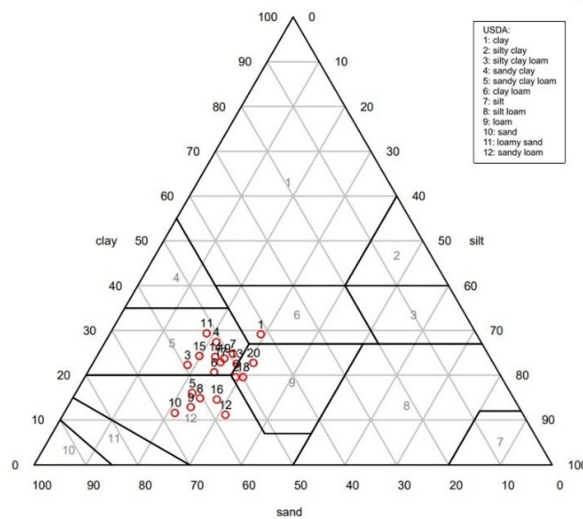
در جدول ۱، ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه و در شکل ۴، مثلث طبقه‌بندی بافت خاک برای نمونه‌های خاک سطحی ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، بافت خاک در بیشتر نمونه‌های برداشت شده لومی رسی ماسه‌ای و لومی ماسه‌ای است. pH خاک بر زیست‌فراهمی (دسترسی ریشه گیاه به عناصر) و تحرک فلزات تأثیر فراوانی دارد. در خاک‌های با pH اسیدی، عناصر بالقوه سمی معمولاً بیشتر

مناطق کشاورزی است (هاینس، ۲۰۰۵). در خاک‌های کشاورزی، ماده آلی خاک می‌تواند در اثر تجزیه ریشه گیاهان و سایر اندام‌های گیاهی نیز افزایش یابد.

۰/۹۵ درصد) متغیر است. بیشترین مقدار ماده آلی در نمونه‌های خاک کشاورزی اطراف نیروگاه مشاهده می‌شود که ناشی از کاربرد انواع کودهای مختلف در خاک‌های

جدول ۱. پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه
Table 1. Physico-chemical parameters of the studied soils

نمونه	pH	ماده آلی (%)	کربنات کلسیم (%)	CEC (meq/100g)
۱	۷/۸	۱/۷۳	۲۷/۵	۱۲/۴
۲	۷/۹	۱/۰۶	۲۵/۰	۱۱/۵
۳	۸/۰	۰/۲۰	۱۵/۰	۱۱/۹
۴	۸/۱	۰/۲۰	۱۷/۵	۱۲/۷
۵	۸/۰	۰/۱۳	۱۵/۰	۱۲/۱
۶	۸/۲	۰/۲۶	۲۵/۰	۲۰/۱
۷	۷/۶	۱/۸۰	۲۵/۰	۱۸/۲
۸	۸/۳	۰/۹۰	۳۲/۵	۱۲/۱
۹	۷/۹	۰/۲۶	۲۷/۵	۱۰/۱
۱۰	۷/۸	۰/۵۳	۳۵/۰	۱۶/۶
۱۱	۷/۳	۱/۲۶	۱۷/۵	۱۷/۰
۱۲	۷/۸	۱/۶۰	۳۰/۰	۱۵/۹
۱۳	۷/۷	۱/۲۰	۳۵/۰	۱۷/۵
۱۴	۷/۵	۱/۰۰	۲۲/۵	۲۱/۲
۱۵	۸/۰	۰/۳۳	۲۷/۵	۱۵/۱
۱۶	۷/۷	۰/۴۶	۳۰/۰	۱۳/۸
۱۷	۷/۸	۱/۵۳	۳۲/۵	۱۲/۸
۱۸	۷/۹	۱/۰۶	۲۵/۰	۱۷/۳
۱۹	۷/۹	۱/۸۰	۳۲/۵	۱۸/۱
۲۰	۸/۰	۱/۶۰	۲۷/۵	۱۷/۲
میانگین	۷/۹	۰/۹۵	۲۶/۲	۱۵/۸
حداقل	۷/۵	۰/۱۳	۱۵/۰	۱۰/۱
حداکثر	۸/۳	۱/۸۰	۳۵/۰	۲۱/۲

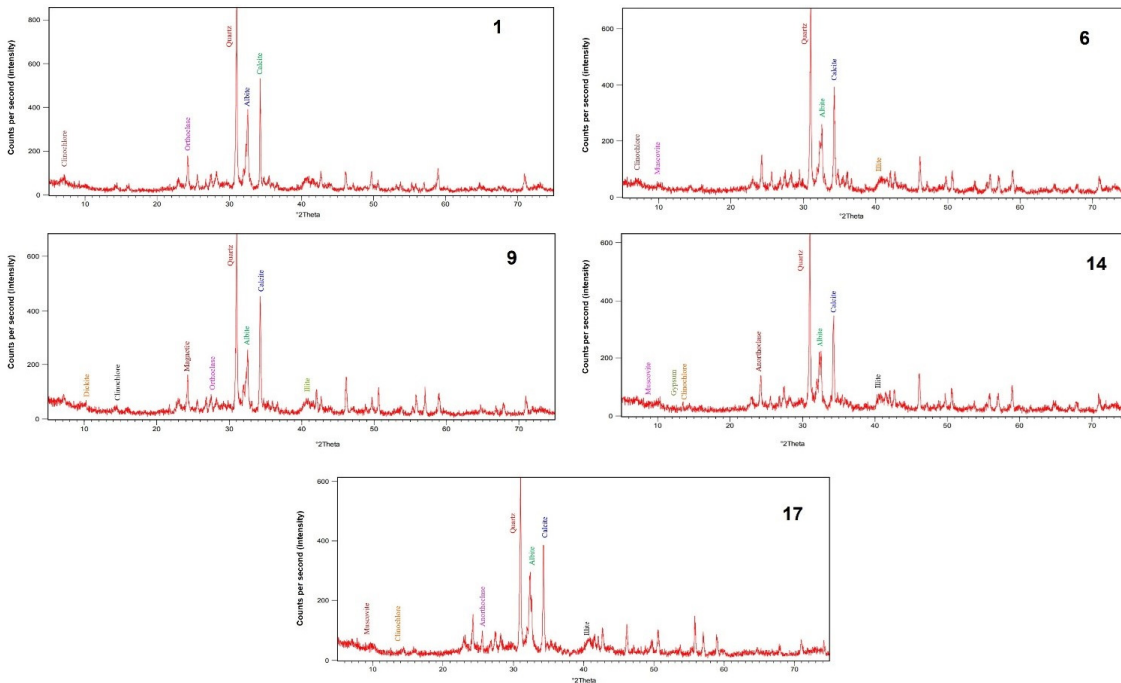


شکل ۴. بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه با استفاده از مثلث طبقه‌بندی بافت خاک (وزارت کشاورزی ایالات متحده آمریکا، ۱۹۹۹)

Fig. 4. Texture of the studied soils using the triangle of the soil texture (USDA, 1999)

بیشتری نیز دارند، مشاهده می‌شود. از طرفی با توجه به نتایج آنالیز XRD (شکل ۵)، کانی‌های اصلی موجود در خاک شامل کوارتز، آلپیت، کلسیت و کلینوکلر است که ظرفیت تبادل کاتیونی کمی دارند (چنگ و حیدری، ۲۰۱۷). کم بودن ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، باعث کاهش جذب فلزات سنگین توسط فاز جامد خاک و تجمع آن‌ها در محلول خاک می‌شود که این امر باعث افزایش زیست‌فراهمی فلزات می‌شود (نوووامسکی و همکاران، ۱۹۹۳).

ظرفیت تبادل کاتیونی یا CEC یکی از ویژگی‌های شیمیایی مهم خاک است که بیانگر توانایی خاک برای تبادل کاتیون‌های مختلف موجود در فاز جامد با محلول خاک است. بنابراین قابلیت خاک برای جذب عناصر بالقوه سمّی، به طور مستقیم با ظرفیت تبادل کاتیونی خاک در ارتباط است (اسپارک، ۲۰۰۳). با توجه به رده‌بندی کیفی ظرفیت تبادل کاتیونی، نمونه‌های خاک مورد مطالعه ظرفیت تبادل کاتیونی کم تا متوسط دارند. بیشترین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی، در نمونه‌های برداشت شده از مناطق کشاورزی اطراف نیروگاه که مقدار ماده آلی



شکل ۵. طیف‌های XRD نمونه‌های انتخابی خاک
Fig. 5. XRD spectra of the selected soil samples

جدول ۲، عناصر Zn، Cr، V، As، Pb به دلیل چولگی بالا، واریانس زیاد، و ضریب تغییرات بیشتر از ۰/۵، فاقد توزیع نرمال هستند. معمولاً عناصری که دارای منشأ طبیعی نیستند، توزیع آن‌ها در خاک از حالت نرمال پیروی نکرده و ضریب تغییرات بیشتری نسبت به سایر عناصر دارای منشأ طبیعی دارند (سنگ و وانگ، ۲۰۱۹).

۴-۳- ارزیابی شدت آلودگی خاک

ضریب غنی‌شدگی برای یک عنصر در خاک به صورت نسبت غلظت آن عنصر در نمونه خاک مورد مطالعه به

۴-۲- غلظت عناصر بالقوه سمّی

در جدول ۲، آمار توصیفی غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک در مقایسه با مقادیر استاندارد جهانی آورده شده است. مقایسه میانگین غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های مورد مطالعه با ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (کاباپندپاس، ۲۰۱۱) نشان می‌دهد که غلظت عناصر Co، Cu، Cr، Mn، Ni، Pb، Sb، V و Zn بیشتر از غلظت آن‌ها در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی است. همچنین حداکثر غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک برداشت شده از اطراف نیروگاه مشاهده می‌شود. با توجه به

شد و از ترکیب میانگین پوسته‌ای، به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. شکل ۶، تغییرات ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی را در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. در ایستگاه‌های ۷، ۱۱، ۱۳ و ۱۷ ضریب غنی‌شدگی عناصر Pb، Zn، Cd، Cu، و As بیشتر از ایستگاه‌های دیگر است که می‌تواند به منشأ انسان‌زاد این عناصر در نمونه‌های خاک اشاره داشته باشد. روند تغییر مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی برای عناصر بالقوه سمی در خاک‌های محدوده مورد مطالعه به صورت زیر است:

$$Sb > Pb > Zn > As > Ni > Co > Cu > V > Mn > Fe > Cr > Cd$$

با توجه به رده‌بندی ساترلند برای ضرایب غنی‌شدگی (ساترلند، ۲۰۰۰)، خاک‌های منطقه مورد مطالعه نسبت به عناصر مورد مطالعه دارای غنی‌شدگی کم (Cu، Cr، Cd) تا قابل توجه (Zn و Sb، Pb) هستند.

غلظت آن در یک نمونه خاک مرجع محاسبه می‌شود (باربری، ۲۰۱۶):

$$EF = \frac{\frac{M_{Sample}}{N_{Sample}}}{\frac{M_{Background}}{N_{Background}}} \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه M_{sample} غلظت عنصر مورد نظر در نمونه خاک، N_{sample} غلظت عنصر بهنجارکننده (Ti) در نمونه خاک، $M_{Background}$ غلظت عنصر مورد نظر در ماده زمینه یا نمونه مرجع (ترکیب پوسته میانگین) و $N_{Background}$ غلظت عنصر بهنجارکننده در ماده زمینه یا نمونه مرجع است (گرفت و همکاران، ۲۰۱۱). در این پژوهش عنصر تیتانیوم (Ti) به علت تغییرپذیری کم و توزیع نرمال نسبت به عناصر دیگر، به عنوان عنصر مرجع یا بهنجارکننده انتخاب

جدول ۲. آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Table 2. Descriptive statistics of the major and trace elements in the studied soils

عناصر	خاک‌های جهانی	میانگین	حداقل	حداکثر	انحراف معیار	ضریب تغییرات	چولگی	کشیدگی	واریانس	میانه
Al	۸۱۰۰۰	۶۹۸۳۲/۹	۵۹۷۱۶/۰	۷۵۹۳۰/۰	۴۳۲۸/۰۰	-۰/۰۶	-۰/۷۸	-۰/۱۴	۱۸۷۳۱۵۳۶/۳۱۰	۷۱۱۷۹/۰۰
As	۶/۸	۴/۸	۲/۴	۱۶/۹	۳/۳۴	-۰/۹۱	۲/۶۷	۸/۸۴	۱۱/۱۷۰	۳/۶۵
Co	۱۱/۳	۱۳/۷	۱۲/۰	۱۶/۰	۱/۰۴	-۰/۰۷	۰/۱۳	۰/۲۴	۱/۰۸۰	۱۳/۸۰
Cd	۰/۴۱	۰/۳	۰/۲	۰/۸	۰/۱۲	-۰/۴۳	۰/۵۱	۱۳/۹۰	۰/۰۱۰	۰/۲۸
Cu	۳۸/۹	۷۲/۰	۴۱/۰	۱۳۲/۰	۲۸/۳۷	-۰/۴۴	۱/۱۶	۰/۲۴	۸۰۴/۸۴۰	۶۳/۵۰
Cr	۵۹/۵	۶۰/۰	۳۳/۰	۸۰/۰	۱۱/۲۵	-۰/۱۸	-۱/۵۶	۶/۰۲	۱۲۶/۶۳۰	۶۲/۰۰
Fe	۴۰۰۰۰	۳۷۳۲۵/۱	۳۲۵۴۲/۰	۴۱۶۰۶/۰	۱۸۱۱/۳۲	-۰/۰۴	-۰/۳۶	۲/۶۶	۳۲۸۰۸۹۷/۸۱۰	۳۷۵۴۳/۵۰
Mn	۴۸۸	۷۴۵/۰	۵۹۱/۰	۹۲۳/۰	۹۲/۸۱	-۰/۱۲	۰/۳۵	-۰/۷۵	۸۶۱۴/۲۰	۷۲۶/۵۰
Ni	۲۹	۴۳/۸	۱۵/۰	۷۴/۰	۱۱/۴۸	-۰/۲۶	۰/۱۷	۳/۰۲	۱۳۱/۸۵۰	۴۳/۰۰
Pb	۲۷	۴۴/۲	۱۰/۰	۱۸۶/۰	۴۵/۶۸	۲/۲۸	۲/۰۱	۴/۱۷	۲۰۸۶/۸۰	۲۰/۰۰
Sc	۱۱/۷	۱۲/۸	۱۰/۳۰	۱۵/۷	۱/۲۴	-۰/۰۷	۰/۲۵	۱/۰۹	۱/۵۴۰	۱۲/۸۵
Sb	۰/۶۷	۰/۸۶	۰/۷۷	۰/۹	۰/۰۵	-۰/۰۶	۰/۶۴	۰/۲۶	۰/۰۰۳	۰/۸۵
Ti	۷۰۳۸	۴۸۶۳/۵	۳۹۹۵/۰	۵۵۶۲/۰	۳۶۵/۷۰	-۰/۰۷	-۰/۴۴	۰/۵۹	۱۳۳۷۳۲/۹۹۷	۴۹۰۶/۰۰
V	۱۲۹	۱۳۶/۷	۱۱۷/۰	۲۲۰/۰	۲۱/۵۶	-۰/۱۶	۳/۲۷	۱۲/۶۴	۴۶۴/۸۲۹	۱۳۲/۰۰
Zn	۷۰	۲۱۲/۴	۹۸/۰	۴۱۷/۰	۱۰۲/۶۸	۰/۶۰	۰/۹۶	-۰/۴۶	۱۰۵۴۳/۷۳۴	۱۶۹/۵۰
Zr	۲۶۷	۱۰۳/۰	۹۱/۰	۱۳۰/۰	۸/۳۲	-۰/۰۸	۱/۴۰	۴/۳۷	۶۹/۲۲۱	۱۰۵/۰۰

ضریب ۱/۵ نیز برای تصحیح تاثیر لیتولوژی و تغییرات سنگ‌شناختی در طول زمان می‌باشد. مقادیر میانگین ضرایب زمین‌انباشت عناصر مورد مطالعه در شکل ۷ نشان داده شده است. روند کلی تغییرات ضرایب زمین‌انباشت در نمونه‌ها به صورت زیر است:

$$Sb > Cd > Zn > As > Ni > Pb > Cu > V > Mn > Fe > Cr > Co$$

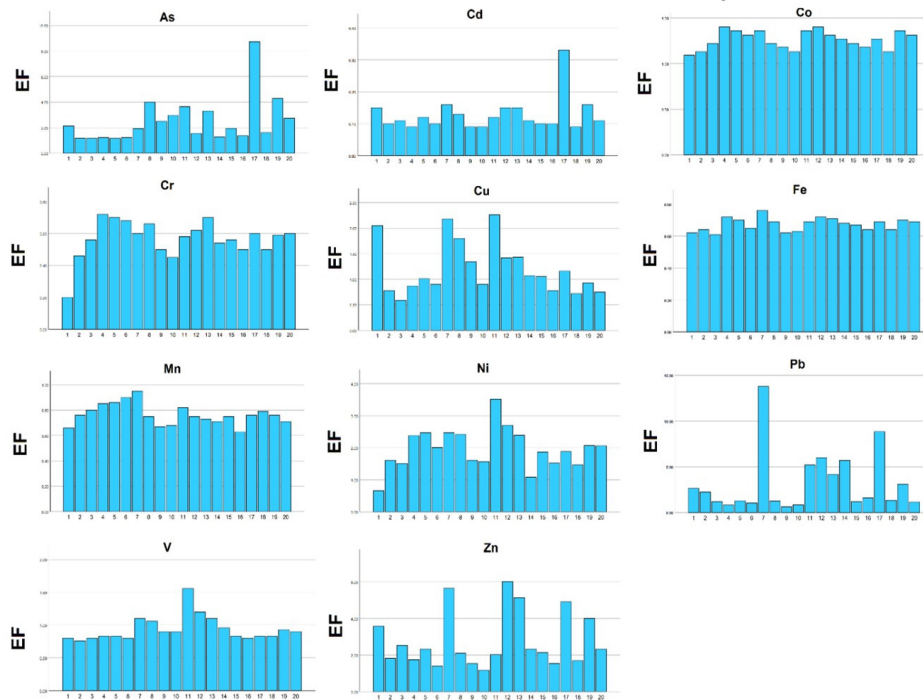
برای تعیین شدت آلودگی و تفکیک خاک‌های آلوده از غیرآلوده از ضریب زمین‌انباشت استفاده شد (ودپل، ۱۹۹۵):

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n) \quad \text{رابطه ۲}$$

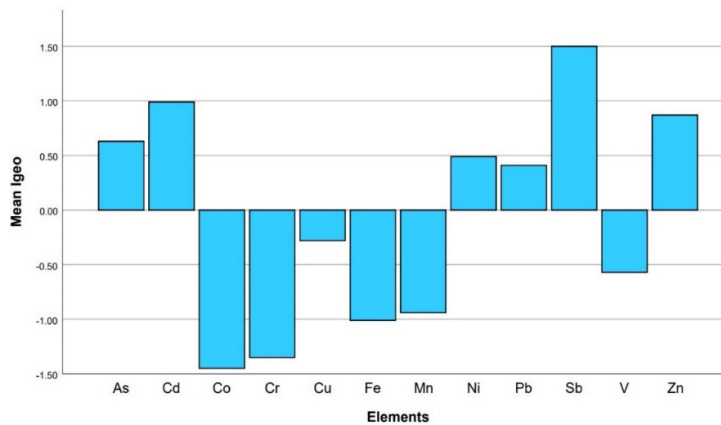
C_n غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه خاک، B_n غلظت عنصر مورد مطالعه در ماده زمینه (پوسته میانگین) و

رده بدون آلودگی تا آلودگی متوسط ($0 < I_{geo} < 1$)، و نسبت به عنصر Sb در رده آلودگی متوسط ($1 < I_{geo} < 2$) قرار می‌گیرند.

بر اساس نتایج بدست آمده و بر طبق رده‌بندی مولر، نمونه‌ها نسبت به عناصر Cu و Cr در رده بدون آلودگی ($I_{geo} < 0$)، نسبت به عناصر As، Ni، Cr، Cd، Pb و Zn در



شکل ۶. ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک
Fig. 6. Enrichment factor values of the studied elements in soil sampling sites.



شکل ۷. میانگین ضرایب زمین‌انباشت عناصر مورد مطالعه
Fig. 7. The average values of the geoaccumulation index of the studied elements

غیرسرطان‌زایی) ناشی از حضور عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک، از مدل ارزیابی ریسک سلامتی آرژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا (۱۹۸۹) برای گروه‌های سنی مختلف (بزرگسالان و کودکان) استفاده شد. در این مدل فرض می‌شود که سه مسیر اصلی مواجهه

۴-۴- ارزیابی ریسک سلامتی عناصر بالقوه سمّی
با توجه به اینکه عناصر بالقوه سمّی می‌توانند بر سلامت انسان‌ها تاثیر منفی بگذارند، ارزیابی خطرات سلامتی ناشی از آنان، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در این مطالعه به منظور بررسی میزان ریسک سلامتی (سرطان‌زایی یا

نمونه خاک است. سایر پارامترهای مورد استفاده در روابط فوق، در جدول ۳ آورده شده است. برای محاسبه ریسک‌های غیر سرطانزایی از روابط زیر استفاده شد (آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا، ۱۹۹۸):

$$HQ = \frac{ADD}{RfD} \quad \text{رابطه ۶}$$

$$HI = \sum HQ \quad \text{رابطه ۷}$$

در این روابط، HQ ضریب خطر، HI شاخص خطر، و RfD بیانگر دوز مرجع هر عنصر می‌باشد که در جدول ۴ ارائه شده است (کینگ و همکاران، ۲۰۱۵). مقدار HQ کمتر از یک به معنی عدم تاثیرات مضر عنصر بر سلامتی انسان و مقدار HQ بیشتر از یک نشان‌دهنده افزایش احتمال وقوع اثرات زیان بار برای سلامتی افراد است.

با عناصر بالقوه سمی شامل تنفس، بلع و تماس پوستی می‌باشد و علاوه بر مسیر مواجهه، عواملی همچون نوع عنصر، غلظت عنصر، و مدت زمان در معرض قرار گرفتن بر میزان خطر سلامتی ناشی از این آلاینده‌ها مؤثر است (پاتریک، ۲۰۰۶). برای محاسبه‌ی متوسط دوز دریافتی روزانه (ADD)، از روابط زیر استفاده شد (آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا، ۱۹۹۸):

$$ADD_{ing} = \frac{C_{soil} \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{رابطه ۳}$$

$$ADD_{inh} = \frac{C_{soil} \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad \text{رابطه ۴}$$

$$ADD_{derm} = \frac{C_{soil} \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{رابطه ۵}$$

در روابط فوق، ADD_{ing} ، ADD_{inh} ، و ADD_{derm} به ترتیب متوسط دوز دریافتی روزانه از طریق بلع، تنفس و تماس پوستی می‌باشند. C_{soil} نشان‌دهنده‌ی غلظت عنصر در

جدول ۳. پارامترهای مورد استفاده در محاسبه دوز دریافتی روزانه برای مسیره‌های بلع، استنشاق، و تماس پوستی (کینگ و همکاران، ۲۰۱۵؛ آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا، ۱۹۹۸).

Table 3. The parameters applied in the calculation of the Average Daily Dose for ingestion, inhalation, and dermal contact routes (Qing et al, 2015; USEPA, 1998)

پارامتر	تعریف	واحد	مقدار در کودکان	مقدار در بزرگسالان
R_{ing}	نرخ بلع خاک	mg/day	۲۰۰	۱۰۰
R_{inh}	نرخ تنفس یا استنشاق خاک	m ³ /day	۷/۶۳	۱۲/۸
EF	فراوانی در تماس بودن با خاک	days/year	۳۵۰	۳۵۰
ED	مدت زمان در تماس بودن با خاک	years	۶	۲۴
BW	متوسط وزن بدن	kg	۱۵	۵۶
AT	متوسط زمان	days	۶ × ۳۶۵	۲۴ × ۳۶۵
CF	فاکتور تبدیل	kg/mg	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۰۱
PEF	فاکتور انتشار ذرات	m ³ /kg	۱/۳۶ × ۱۰ ^۹	۱/۲۴ × ۱۰ ^۹
SA	مساحت سطح پوست در تماس با خاک	cm ²	۱۶۰۰	۴۳۵۰
SL	فاکتور چسبندگی خاک به پوست	mg/cm day	۰/۲	۰/۰۷
ABS	فاکتور جذب پوستی خاک	-	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱

$HI_{children}: Cr > As > Pb > Cd > Ni > Sb > Cu > Zn$

$HI_{adults}: Cr > As > Pb > Cu > Cd > Ni > Sb > Zn$

ریسک سرطان‌زایی (CR) برای عناصر Cr، Pb، Cd، As، و Ni از طریق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$CR = \sum ADD \times SF \quad \text{رابطه ۸}$$

در این رابطه، SF ضریب شیب سرطان است که مقدار آن برای عناصر Cr، Pb، Ni و As در جدول ۴ ارائه شده است. اگر مقدار ریسک سرطان‌زایی کمتر از 1×10^{-6} باشد، خطر سرطان بصورت ناچیز خواهد بود، و چنانچه این مقدار بیشتر از 1×10^{-4} باشد، خطر ابتلا به سرطان وجود دارد.

ضریب خطر (HI) یا ریسک غیرسرطانی برای عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه در جدول ۵ برای هر دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان ارائه شده است. براساس نتایج بدست آمده، ضریب خطر همه عناصر مورد مطالعه از طریق مسیر تنفس (HQ_{inh}) و تماس پوستی (HQ_{derm})، در کودکان بیشتر از بزرگسالان است، در نتیجه، کودکان نسبت به بزرگسالان در معرض خطر غیرسرطانزایی بیشتری قرار دارند. با توجه به شاخص خطر (HI) بدست آمده برای هر فلز، ریسک غیرسرطانی عناصر مورد مطالعه برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب زیر است:

سرطانزایی Cd از مسیر بلع و خطر سرطانزایی Cr از طریق مسیر تماس پوستی، در محدوده قابل قبول است. در گروه بزرگسالان، خطر سرطانزایی ناشی از تماس پوستی با عنصر Cr بیشتر از کودکان است و در محدوده قابل قبول قرار دارد. از سوی دیگر، برای بزرگسالان، بلع عناصر As و Ni و Cr در محدوده قابل قبول قرار دارد.

در صورتی که میزان ریسک سرطانزایی بین دو عدد یاد شده قرار گیرد، خطر سرطان در محدوده قابل قبول در نظر گرفته می‌شود (وو و همکاران، ۲۰۱۵). بر اساس نتایج جدول ۶ و مقایسه آن با محدوده‌های تعریف شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (۱۹۹۸)، در گروه کودکان، خطر سرطانزایی ناشی از بلع عناصر بالقوه سمی As، Cr، و Ni وجود دارد. برای گروه سنی کودکان، خطر

جدول ۴. مقادیر RfD و SF عناصر مورد مطالعه (کینگ و همکاران، ۲۰۱۵).Table 4. RfD and SF values of the target elements (Qing et al., 2015)

عنصر	RfD_{ing} (mg/kg day)	RfD_{inh} (mg/kg day)	RfD_{derm} (mg/kg day)	SF_{ing}	SF_{inh}	SF_{derm}
As	3×10^{-4}	$1/2 \times 10^{-4}$	$1/9 \times 10^{-2}$	$1/5 \times 10^{-6}$	$15/1$	$3/66$
Cd	1×10^{-2}	1×10^{-2}	1×10^{-5}	$6/1 \times 10^{-6}$	$1/8 \times 10^{-2}$	$6/1$
Cu	4×10^{-2}	4×10^{-2}	$1/2 \times 10^{-2}$			
Cr	3×10^{-2}	$2/8 \times 10^{-5}$	6×10^{-5}	$0/5 \times 10^{-6}$	$2/0$	$4/2$
Ni	2×10^{-2}	2×10^{-2}	$5/4 \times 10^{-2}$	$1/7 \times 10^{-6}$	$4/25$	$0/9$
Pb	$3/5 \times 10^{-2}$	$3/5 \times 10^{-2}$	$5/2 \times 10^{-4}$	$1/5 \times 10^{-9}$	$1/5 \times 10^{-9}$	$1/5 \times 10^{-9}$
Zn	3×10^{-1}	3×10^{-1}	6×10^{-2}			

جدول ۵. مقدار دوز متوسط روزانه (ADD)، ضریب خطر (HQ) و شاخص خطر غیرسرطانی (HI) برای فلزات سنگین مورد مطالعه در کودکان و بزرگسالان

Table 5. The values of Average Daily Dose (ADD), HQ, and HI for the studied elements for children and adults

کودکان							
عنصر	ADD_{ing}	ADD_{inh}	ADD_{derm}	HQ_{ing}	HQ_{inh}	HQ_{derm}	HI
As	6.21E-05	1.73E-09	1.74E-07	2.07E-01	1.45E-05	9.15E-05	2.07E-01
Cd	4.00E-06	1.12E-10	1.12E-08	4.00E-02	1.01E-06	1.12E-02	5.11E-02
Cr	2.72E-03	7.59E-08	7.61E-06	2.56E-01	7.66E-04	7.16E-04	2.57E-01
Cu	9.21E-04	2.57E-08	2.58E-06	2.30E-02	6.43E-07	2.15E-04	2.32E-02
Ni	5.60E-04	1.56E-08	1.57E-06	2.80E-02	7.82E-07	7.84E-05	2.81E-02
Pb	5.65E-04	1.58E-08	1.58E-06	1.88E-01	4.49E-06	3.01E-03	1.91E-01
Sb	1.10E-05	3.08E-10	3.09E-08	2.76E-02	7.71E-07	6.18E-06	2.76E-02
Zn	2.72E-03	7.59E-08	7.61E-06	9.05E-03	2.53E-07	1.27E-04	9.18E-03
بزرگسالان							
عنصر	ADD_{ing}	ADD_{inh}	ADD_{derm}	HQ_{ing}	HQ_{inh}	HQ_{derm}	HI
As	6.65E-06	1.96E-08	2.65E-08	2.22E-02	8.15E-06	1.40E-05	2.22E-02
Cd	4.28E-07	1.26E-09	1.71E-09	4.28E-03	6.03E-07	1.71E-03	5.99E-03
Cr	2.91E-04	8.56E-07	1.16E-06	2.70E-02	4.32E-04	1.09E-04	2.75E-02
Cu	9.86E-05	2.90E-07	3.94E-07	1.97E-02	3.63E-07	3.28E-05	1.98E-02
Ni	6.00E-05	1.76E-07	2.39E-07	3.00E-03	4.41E-07	1.20E-05	3.01E-03
Pb	6.05E-05	1.78E-07	2.42E-07	2.02E-02	2.53E-06	4.60E-04	2.06E-02
Sb	1.18E-06	3.48E-09	4.72E-09	2.96E-03	4.35E-07	9.43E-07	2.96E-03
Zn	2.91E-04	8.56E-07	1.16E-06	9.70E-04	1.43E-07	1.94E-05	9.90E-04

۵- تحلیل آماری داده‌ها

۵-۱- ضریب همبستگی

با استفاده از ضریب همبستگی می‌توان روابط میان عناصر مختلف را بررسی نمود، میزان تغییرات غلظت یک عنصر را بر اساس تغییرات غلظت عنصر دیگر پیش‌بینی کرد و به منشأ احتمالی و عوامل مؤثر بر تمرکز آن‌ها در نمونه‌های خاک پی‌برد (زیائو و همکاران، ۲۰۱۶). به طور کلی، همبستگی قوی و مثبت عناصر، نشان‌دهنده منشأ مشترک و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه آن‌ها می‌باشد. در جدول ۷ ضرایب همبستگی پیرسون در سطح اطمینان ۰/۰۱ و ۰/۰۵ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، در سطح اطمینان ۰/۰۱، عناصر زمین‌زاد Al، Sc، Ti و Zr دارای همبستگی مثبت می‌باشند. Mn و Fe همبستگی مثبت قوی با Sc و Ti دارند و Co و Cr نیز با عناصر Fe،

Mn، Sc و Ti دارای همبستگی مثبت هستند. بنابراین، در خاک‌های مورد مطالعه Co و Cr احتمالاً دارای منشأ زمین‌زاد بوده و با آلومینوسیلیکات‌های خاک (مانند رس‌ها) و یا اکسیدها همراه هستند. در سطح اطمینان ۰/۰۱، Cd با As، Pb و Zn همبستگی دارد، و در سطح اطمینان ۰/۰۵، Sb با Cd و Pb همبستگی دارد. از سوی دیگر این عناصر با زمین‌زاد همبستگی نشان نمی‌دهند، بنابراین منشأ عناصر Cd، As، Pb، Zn و Sb احتمالاً از فعالیت‌های انسانی است. در سطح اطمینان ۰/۰۱، Ni دارای همبستگی با Cr و V بوده، و نیز با Cu همبستگی دارد، اما هیچ یک از این عناصر با عناصر زمین‌زاد همبستگی ندارند و همبستگی مثبتی نیز بین Cu و Pb در سطح اطمینان ۰/۰۱ مشاهده می‌شود؛ بنابراین عناصر V، Ni و Cu دارای هر دو منشأ انسانی و طبیعی هستند.

جدول ۶. مقادیر خطر سرطانزایی (CR) عناصر مورد مطالعه

Table 6. Carcinogenic Risk (CR) of the studied elements

عنصر	CR _{inh}		CR _{derm}		CR _{ing}	
	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان
As	2.61E-08	1.47E-08	6.36E-07	9.71E-08	9.31E-04	1.00E-05
Cd	1.69E-09	9.51E-10	4.09E-08	6.25E-07	5.99E-5	6.42E-6
Cr	1.15E-06	6.46E-07	2.78E-05	4.25E-05	4.07E-4	4.37E-5
Ni	2.36E-07	1.33E-07	5.74E-06	8.76E-06	8.40E-04	9.00E-04
Pb	1.23E-13	6.93E-13	7.78E-9	1.19E-8	1.76E-06	1.88E-06

جدول ۷. ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر مورد مطالعه

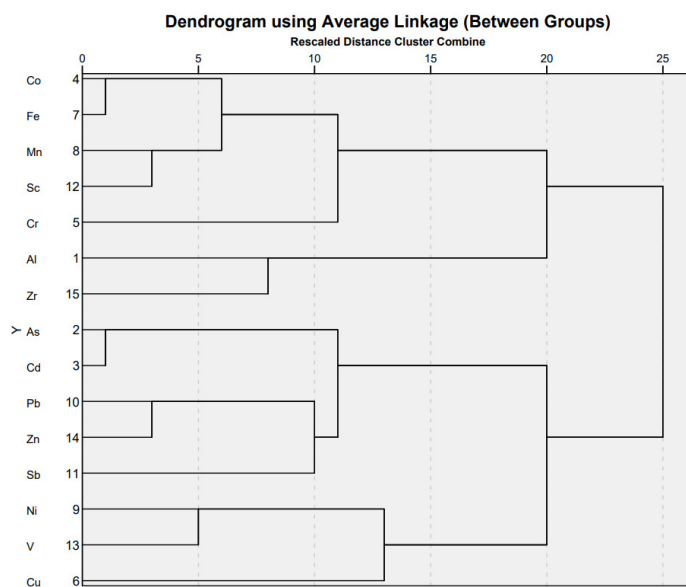
Table 7. Pearson correlation coefficients of the studied elements

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sc	Ti	V	Zn	Zr
Al	۱															
As	-۰/۱۹۶	۱														
Cd	-۰/۰۸۳	۰/۸۳۳**	۱													
Co	۰/۳۳۰	-۰/۱۲۵	-۰/۰۵۸	۱												
Cr	-۰/۰۸۵	-۰/۰۱۶	-۰/۰۹۴	۰/۶۸۸**	۱											
Cu	-۰/۳۹۹	۰/۱۷۲	-۰/۱۶۲	-۰/۳۲۳	-۰/۴۰۶	۱										
Fe	۰/۳۸۴	-۰/۱۳۴	-۰/۰۵۴	۰/۸۵۷**	۰/۴۲۲	۰/۲۳۰	۱									
Mn	۰/۳۹۳	-۰/۲۲۷	-۰/۰۹۰	۰/۷۴۲**	۰/۵۱۵*	-۰/۱۴۲	۰/۷۴۶**	۱								
Ni	-۰/۲۴۲	۰/۰۳۲	-۰/۱۰۲	۰/۳۹۷	۰/۶۲۷**	۰/۱۹۳	۰/۱۸۹	۰/۲۴۳	۱							
Pb	-۰/۳۰۹	۰/۳۳۸	۰/۵۸۳**	-۰/۱۱۷	-۰/۰۹۰	۰/۴۸۹*	-۰/۰۳۱	۰/۰۱۷	۰/۲۵۶	۱						
Sb	-۰/۴۸۷*	۰/۰۴۳	۰/۴۵۷*	-۰/۲۰۹	-۰/۰۸۷	۰/۱۲۷	-۰/۲۷۸	-۰/۱۵۸	-۰/۱۴۳	۰/۴۳۱*	۱					
Sc	۰/۷۳۹**	-۰/۳۱۸	-۰/۲۲۷	۰/۵۶۵**	۰/۱۳۹	-۰/۱۶۳	۰/۵۶۳**	۰/۷۶۶**	-۰/۱۵۱	-۰/۳۴۸	-۰/۳۶۶	۱				
Ti	۰/۶۳۰**	-۰/۱۶۸	-۰/۱۵۴	۰/۴۸۰*	-۰/۰۱۷	-۰/۳۱۷	۰/۶۳۳**	۰/۵۲۹*	-۰/۳۶۹	-۰/۴۳۴	-۰/۴۴۱*	۰/۷۵۴**	۱			
V	-۰/۲۳۴	۰/۰۹۷	-۰/۰۹۳	۰/۰۶۸	-۰/۰۵۱	۰/۵۶۴**	-۰/۰۳۶	۰/۰۳۴	۰/۶۹۱**	۰/۲۸۱	-۰/۲۰۲	-۰/۱۳۱	-۰/۱۹۰	۱		
Zn	-۰/۴۲۲	۰/۳۲۹	۰/۶۳۷**	-۰/۱۸۵	-۰/۱۶۱	۰/۳۱۸	-۰/۲۷۰	-۰/۲۰۳	-۰/۰۰۷	۰/۷۴۷**	۰/۵۵۴*	-۰/۴۲۲	۰/۵۴۹**	۰/۰۱۵	۱	
Zr	۰/۵۷۶**	-۰/۰۱۰	-۰/۰۸۳	-۰/۲۴۰	۰/۸۰۳**	۰/۱۲۸	-۰/۰۱۳	-۰/۱۳۸	۰/۶۶۲**	-۰/۱۷۵	-۰/۳۴۹	۰/۳۴۱	۰/۵۰۲**	-۰/۱۵۸	۰/۱۶۲	۱

۵-۲- تحلیل خوشه‌ای داده‌ها (C.A)

تحلیل خوشه‌ای یکی از کاربردی‌ترین روش‌های آماری است که برای دسته‌بندی داده‌ها به گروه‌هایی با ویژگی‌های مشابه، استفاده می‌شود. در این روش، داده‌ها به چندین گروه (یا خوشه) با ویژگی‌های مشابه تقسیم می‌شوند، به طوری که داده‌های هر گروه شباهت زیادی با یکدیگر داشته باشند و اختلاف زیادی با داده‌های گروه‌های دیگر داشته باشند (جیائو و همکاران، ۲۰۱۵). معمولاً اولین خوشه مشابه‌ترین داده‌ها را شامل می‌شود. بر اساس شکل ۸، اولین خوشه، شامل عناصر Co، Mn، Fe، Cr و Sc است و در فواصل بیشتر عناصر Al و Zr به آنان پیوند خورده‌اند.

می‌توان چنین استنباط نمود که این عناصر همگی از منشأ طبیعی حاصل شده‌اند. زیرخوشه دوم شامل دو زیرگروه اصلی است: زیرگروه اول شامل عناصر As، Cd، Pb، Zn و Sb بوده و زیرگروه دوم نیز شامل عناصر Ni، V و Cu است. با توجه به این که ترافیک و فعالیت کشاورزی (کاربرد کودها و آفت‌کش‌ها) در ورود عناصر زیرگروه اول نقش دارند، و نیروگاه‌ها به دلیل مصرف سوخت‌های فسیلی از منابع ورود V به محیط هستند، می‌توان استنباط کرد که خوشه دوم عمدتاً از منابع انسان‌زاد حاصل شده است: منشأ عناصر زیرگروه اول از ترافیک و فعالیت کشاورزی، و منشأ عناصر زیرگروه دوم فعالیت نیروگاه است.



شکل ۸. دندوگرام تحلیل خوشه‌ای عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Fig. 8. Cluster analysis dendrogram of the major and trace elements in the studied soils

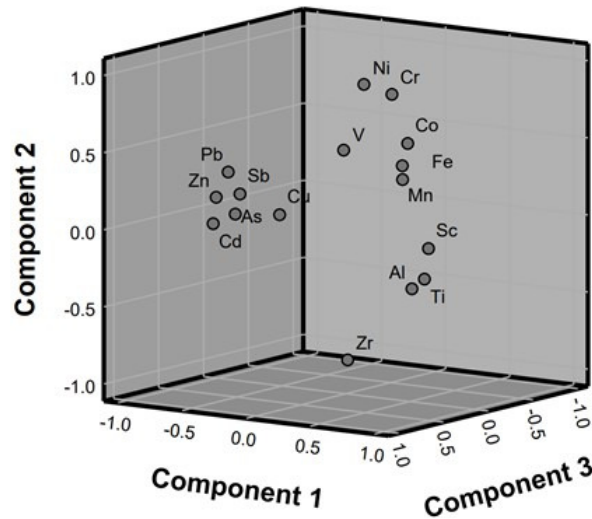
۵-۳- تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

تحلیل مؤلفه اصلی یک روش آماری مهم برای تجزیه و تحلیل داده‌هاست که از آن برای کاهش ابعاد داده‌ها و یافتن الگوهای مهم در مجموعه داده‌ها استفاده می‌شود. با استفاده از این روش، تعداد زیادی متغیر مستقل که با هم دارای همبستگی هستند، به تعداد کمتری متغیر تبدیل می‌شوند که این متغیرهای کمتر به عنوان مؤلفه‌های اصلی شناخته می‌شوند. با کاهش تعداد متغیرها، پیچیدگی تحلیلی کاهش می‌یابد و امکان کار با داده‌ها افزایش می‌یابد (ژوو و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین، با استفاده از این روش تحلیلی، می‌توان الگوهای مهم در داده‌ها را شناسایی کرده و آن‌ها را به شکلی که قابل فهم باشد، نمایش داد. در این

پژوهش نیز از تحلیل مؤلفه اصلی برای پی‌بردن به عوامل اصلی ایجاد تفاوت در غلظت عناصر بالقوه سمی در منطقه مورد مطالعه استفاده شد. در شکل ۹، نتایج حاصل از آنالیز تحلیل مؤلفه اصلی بر روی عناصر مورد مطالعه آورده شده است. در جدول ۸، پنج فاکتور اصلی از تحلیل مؤلفه‌های اصلی ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی، گروه اول شامل عناصر زمین‌زاد Al، Sc، Ti، در کنار عناصر Co، Fe و Mn است. بنابراین، احتمالاً کبالت نیز دارای منشأ طبیعی بوده و بیشتر با اکسیدهای آهن و منگنز خاک همراه است. گروه دوم شامل عناصر Cr و Ni است. با توجه به نتایج حاصل از همبستگی عناصر و تحلیل خوشه‌ای، بخشی از این عناصر احتمالاً منشأ انسان‌زاد

Cu، V و Zr است، که نشانگر این است که بخشی از این عناصر دارای منشأ انسانی (فعالیت نیروگاه) بوده و بخشی از منابع طبیعی (حضور در سیلیکات‌ها) ناشی شده است. As در یک گروه مجزا قرار گرفته که نشان می‌دهد این عنصر عمدتاً از فعالیت کشاورزی حاصل شده است.

(فعالیت نیروگاه) دارند و این عناصر در ساختار سیلیکات‌های خاک نیز حضور دارند. گروه سوم شامل عناصر As، Pb، Zn، Sb و Cd است که این موضوع می‌تواند بیانگر وجود منشأ مشترک انسان‌زاد (حمل و نقل و کشاورزی) برای عناصر ذکر شده باشد. گروه چهارم شامل



شکل ۹. نمودار تحلیل مؤلفه اصلی نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Fig. 9. Principle component analysis diagram of the studied soils

جدول ۸ ماتریس مؤلفه‌های چرخشی عناصر مختلف در نمونه‌های مورد مطالعه

Table 8 Rotated components matrix of different elements in the studied soils

عنصر	۱	۲	۳	۴	۵
Al	۰/۷۱۶	-۰/۳۱۷	-۰/۲۸۶	۰/۱۳۲	۰/۰۸۲
As	-۰/۴۷۲	۰/۰۸۷	۰/۵۶۰	-۰/۰۳۶	۰/۶۳۷
Cd	-۰/۴۶۹	۰/۰۶۱	۰/۸۰۹	-۰/۰۶۶	۰/۲۷۶
Co	۰/۶۶۶	-۰/۶۱۷	-۰/۲۶۳	-۰/۰۳۴	۰/۰۲۶
Cr	۰/۲۹۲	۰/۸۴۶	-۰/۰۹۶	-۰/۳۷۷	۰/۱۲۵
Cu	-۰/۴۶۹	-۰/۰۱۲	۰/۰۶۹	۰/۷۴۶	-۰/۱۸۹
Fe	۰/۷۰۲	۰/۴۰۲	۰/۳۷۱	۰/۰۷۴	-۰/۰۴۳
Mn	۰/۶۷۵	-۰/۴۸۴	-۰/۳۳۶	۰/۱۰۱	-۰/۲۷۷
Ni	-۰/۰۶۰	۰/۸۴۷	-۰/۲۸۶	۰/۳۲۹	۰/۱۹۳
Pb	-۰/۵۸۶	۰/۳۳۶	۰/۴۷۴	۰/۲۹۵	-۰/۲۹۰
Sb	-۰/۵۹۶	۰/۱۷۱	۰/۳۲۹	-۰/۴۳۳	-۰/۲۴۴
Sc	۰/۸۴۳	-۰/۰۴۴	-۰/۲۸۳	۰/۱۶۰	-۰/۱۸۸
Ti	۰/۸۲۶	-۰/۲۴۰	۰/۳۰۴	۰/۰۷۰	۰/۱۰۰
V	-۰/۱۸۰	۰/۴۱۷	-۰/۲۳۲	۰/۷۷۲	۰/۲۰۵
Zn	-۰/۶۹۸	-۰/۱۵۷	۰/۴۴۹	-۰/۰۲۳	-۰/۳۴۲
Zr	۰/۲۳۷	-۰/۸۲۲	۰/۳۱۹	۰/۳۶۱	۰/۰۶۶

References

- Alhajeri, N., Al-Fadhli, F., Aly, A (2019) Unit-Based Emissions Inventory for Electric Power Systems in Kuwait: Current Status and Future Predictions. *Sustainability*, 11: 5758.
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I (2019) Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 1-14.
- Barbieri, M. J. J. G. G (2016) The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *Journal of Geology and Geophysics*, 5(1): 1-4.
- Barzegar Khaleghi, M. S., Shahsavan Markadeh, R., Ghassemi, H (2016) Thermodynamic evaluation of mazut gasification for using in power generation. *Petroleum Science and Technology*, 34: 531-538.
- Bohn, H. L (1976) Estimate of organic carbon in world soils. *Soil science society of America journal*, 40(3): 468-470.
- Cheng, K., & Heidari, Z (2017) A new method for quantifying cation exchange capacity in clay minerals. In *SPWLA 58th Annual Logging Symposium*.
- Cipullo, S., Snapir, B., Tardif, S., Campo, P., Prpich, G. and Coulon, F (2018) Insights into mixed contaminants interactions and its implication for heavy metals and metalloids mobility, bioavailability and risk assessment. *Science of The Total Environment*, 645: 662-673.
- Elfaki, J. T., Sulieman, M. M., Gafer, M. A. and Ali, M. E (2016) Hydrometer method against pipette method for estimating soil particle size distribution in some soil types selected from Central Sudan. *International Journal of Engineering Research*, 2(2): 25-41.
- Fiore, M., Magi, V., Viggiano, A (2020) Internal combustion engines powered by syngas. *Applied Energy*, 276: 115415.
- Ghrefat, H. A., Abu-Rukah, Y. and Rosen, M. A (2011) Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178: 95-109.
- Haynes, R. J (2005) Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: an overview. *Advances in Agronomy*, 85: 221-268.
- Jiao, X., Teng, Y., Zhan, Y., Wu, J. and Lin, X (2015) Soil heavy metal pollution and risk assessment in Shenyang industrial district, Northeast China. *PloS one*, 10(5), p.e 0127736.
- Kabata-Pendias, A. (2011) Trace elements in abiotic and biotic environments. Taylor & Francis. 468p.

۶- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که نمونه‌های خاک مورد مطالعه در برخی نقاط نسبت به فلزات Ni, As, Cr, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn بسیار آلوده هستند. بیشترین غلظت عناصر Ni, Cu, Pb و Zn در نمونه‌های خاک برداشت شده در فواصل نزدیک به نیروگاه و جاده، بیشتر در جهت شمال و جنوب شرق منطقه (نسبت به نیروگاه) مشاهده می‌شود که با جهت باد غالب انطباق دارد. بنابراین می‌توان افزایش غلظت این عناصر را به فعالیت‌های صنعتی (نیروگاه) و ترافیک نسبت داد. با بررسی‌های آماری صورت گرفته، As, Pb, Zn, Cd و Sb دارای منشأ انسان‌زاد هستند، در حالی که عناصر Fe, Mn, Co و Ni منشأ طبیعی دارند. عناصر Cr, Ni, V و Cu دارای هر دو منشأ طبیعی و انسان‌زاد هستند. محاسبه ضرایب ژئوشیمیایی نیز نشان می‌دهد که عناصر As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn در ایستگاه‌های نزدیک به نیروگاه و با کاربری صنعتی بیشترین میزان آلودگی‌های مربوط به فعالیت‌های انسانی را نشان می‌دهند. ارزیابی ریسک (خطر) سلامتی نشان داد که بالاترین ریسک غیرسرطانی برای کودکان و بزرگسالان مربوط به عنصر Cr است. مقادیر محاسبه شده خطر سرطان‌زایی (RI) نشان می‌دهد که در گروه کودکان، خطر سرطان‌زایی ناشی از بلع عناصر بالقوه سمی As, Cr, Ni وجود دارد. همچنین، خطر سرطان‌زایی ناشی از تماس پوستی با عنصر Cr در گروه بزرگسالان بیشتر از کودکان است و در محدوده قابل قبول قرار دارد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که فعالیت‌های صنعتی، ترافیک، و فعالیت کشاورزی در افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی خاک نقش دارند و این عوامل می‌تواند به بروز خطرات سرطانی و غیرسرطانی در جمعیت‌های انسانی ساکن در منطقه منجر شود، بنابراین اعمال تمهیدات مدیریت زیست‌محیطی برای کاهش اثرات سوء این عناصر بر سلامت افراد منطقه ضروری است.

۷- تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود به سبب فراهم آوردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌نمایند.

- indicators, 1996- 97, Agricultural Handbook No. 712.
- USEPA (1998) Risk assessment guidance for superfund (volume) human health evaluation manual. Washington. Office of solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, 1-89.
- Victor, A., Asaah, F., Akinlolu, F., Abimbola, E (2006) Heavy metal concentrations and distribution in surface soils of the Bassa industrial zone 1, Douala, Cameroon. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 31: 566–575.
- Violante, A. U. D. N., Cozzolino, V. U. D. N., Perelomov, L. P. S. U., Caporale, A. G. and Pigna, M. U. D. N (2010) Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3): 268-292.
- Wedepohl, K. H (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232.
- Wu, S., Peng, S., Zhang, X., Wu, D., Luo, W., Zhang, T., Zhou, S., Yang, G., Wan, H. and Wu, L. (2015) Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 148: 71-78.
- Xiao, C., Ye, J., Esteves, R. M. and Rong, C (2016) Using Spearman's correlation coefficients for exploratory data analysis on big dataset. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, 28(14): 3866-3878.
- Zhu, G. F., Su, Y. H. and Feng, Q (2008) The hydrochemical characteristics and evolution of groundwater and surface water in the Heihe River Basin, northwest China. *Hydrogeology Journal*, 16(1): 167-182.
- Kumar Yadav, A (2021) Human health risk assessment in opencast coal mines and coal-fired thermal power plants surrounding area due to inhalation. *Environmental Challenges*, 3: 100074.
- Mojaver, E., Sobhanardakani, S., Moattar, F., Jozi, S. A., Monavari, S. A (2021) Using a modified version of Airpacts model for estimating the damage posed by sulfur dioxide emission from power plants to urban and rural building façades (case study: Shahid Rajaei power plant, Qazvin Province, Iran). *Environmental Monitoring and Assessment*, 193: 432.
- Novozamsky, I., Lexmond, T. M., and Houba, V. J. G (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4): 47-58.
- Patrick, L (2006) Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment. *Alternative Medicine Review*, 11(1): 2-22.
- Popek, E. P (2017) *Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide*. 2nd Edition - Paperback ISBN: 9780128032022 9 7 8 - 0 - 1 2 - 8 0 3 2 0 2 - 2. eBook ISBN: 9780128032039.
- Qing, X., Yutong, Z. and Shenggao, L (2015) Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120: 377-385.
- Rashed, M. N (2010) Monitoring of environmental heavy metals in soil and dust within the vicinity of industrial area in relation to vehicular traffic. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 589-599.
- Sharma, P., Sharma, N., & Pathak, H (2018) Soil quality parameters as indicators of air pollution caused by thermal power plants: a review. *Journal of Environmental Management*, 207: 193-207.
- Sheng, Y. and Wang, Q (2019) Simultaneous variable selection and class fusion with penalized distance criterion based classifiers. *Computational Statistics & Data Analysis*, 133: 138-152.
- Sparks, D. L (2003) *Environmental soil chemistry: An overview*. *Environmental soil chemistry*, 2: 1-42.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., Tolosa, C. A., and Verloo, M. G (2000) Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii. *Journal of Environmental Quality*, 29(5): 1431-143.
- US Department of Agriculture (USDA) (1997) *Agricultural resources and environmental*

Assessment of the concentration, health risk, and source of potentially toxic elements in soils around the Shahid Rajaei thermal power plant, Qazvin

R. Tahmasbi Birgani¹ and G. Forghani Tehrani^{2*}

1- M. Sc. student of Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

2- Assist. Prof., Dept. of Geology, Earth Sciences Faculty, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

* forghani@shahroodut.ac.ir

Received: 2023.5.29 Accepted: 2023.9.4

Abstract

This research aims to assess the concentration of potentially toxic elements (PTEs) in the soils around the Shahid Rajaei Combined Cycle Power Plant, located 25 km from Qazvin. For this purpose, 25 topsoil samples (0 to 10 cm) were collected, and after sample preparation, the physico-chemical parameters of the samples (including soil's texture, pH, organic matter, calcium carbonate and cation exchange capacity) were measured. The concentrations of PTEs were determined using an ICP-OES device after strong acid digestion. The obtained results indicate that the average concentration of PTEs decreases in the following order: Mn > Zn > V > Cu > Cr > Pb > Ni > Co > As > Sb > Cd. Enrichment factor values showed that the studied soils are slightly enriched in Cd, Cr and Cu, and are significantly polluted with Pb, Sb, and Zn. Correlation coefficient values, cluster analysis, and principal component analysis show that Cu, Ni, Pb, and Zn are mainly from industrial activities, while As and Cd are probably entered into the soil through agricultural practice (i.e., application of chemical fertilizers and pesticides). Indeed, the highest concentrations of Cu, Ni, Pb, and Zn are recorded in the soil samples collected close to the power plant station in the downwind direction (S-N and NW-SE), indicating that the power plant activity is a possible source of these elements in the studied soils. The health risk assessment of PTEs indicates that As, Cr and Ni cause a cancer risk to children through ingestion. The carcinogenic risks of As, Ni, Cr, Pb, and Cd through all the three exposure routes are higher for children than for adults.

Keywords: Potentially toxic elements, Pollution, Soil, Health risk assessment

Introduction

The production of electricity through the converting fossil energy into electrical energy in power plants is a major source of environmental anthropogenic pollution, due to the significant amounts of emitted dangerous organic and inorganic pollutants that finally enter into the soil, water resources, crops, and air. Power plants usually use natural gas, fuel oil and coal as energy sources. It has been estimated that in Iran, more than 20 million liters of fuel oil, as an economic fuel, are used daily in power plants to produce electrical energy, which enhanced the entry of dangerous pollutants into the environment. Fuel oil is one of the petroleum hydrocarbons obtained during the refining process of crude oil with large amounts of sulfur.

The entrance of large quantities of toxic gases (i. e. SO₂, NO_x, and CO₂) into the atmosphere, as well as the input of various organic (e. g. polycyclic aromatic hydrocarbons) and inorganic pollutants (i. e. potentially toxic

elements, PTEs) to the surrounding environment, may finally lead to sever pollution of environmental compartments. Exposure to such pollutants may induce adverse impacts on the health status of local residents. Among the various pollutants emitted during a power plant activity, PTEs are of crucial importance due to their negative impacts on human health, the most important of which include enhancing the cancer risks, reducing the rate of growth and development, inducing adverse impacts on the nervous system. As, Cd, Cr, Ni, Zn, and Pb are reported as the most significant PTEs which may enter the soils around the power plants.

The present study aims to investigate the concentration of PTEs in the soils around the Shahid Rajaei power plant and to assess the health risk of these pollutants for the human population living or working in the area. The power plant is located 25 km from Qazvin City, in the vicinity of the Tehran-Qazvin highway. Geologically, the study area is located in the

Alborz structural zone. The Karaj Formation consisting of lavas and green volcanic tuffs is widely exposed in the study area. On the basis of meteorological data, the average annual temperature, the average annual precipitation, and the average maximum and minimum humidity are 19.5 °C, 316.8 mm, 68 % and 31.7 %, respectively. Therefore, the aridity index of the study area is 10.73, pointing to the semi-arid climate. The prevailing wind directions are from south to north and from northwest to southeast.

Materials and methods

25 topsoil samples (0-10 cm) were collected using a stainless steel shovel. After drying the samples at room temperature, the wooden and plastic debris were removed using tweezers. Then, each sample was passed through a 63 μ (230 mesh) stainless steel sieve. Hydrometric test was used to determine soil texture. The pH of the soil samples was measured using the standard method of USEPA. The percentage of calcium carbonate and organic matter were measured by the back titration and titration methods, respectively. Cation exchange capacity (CEC) was determined by calculating the absorption and release of ammonium ions in a 1M ammonium acetate solution at pH=7 and then determining the sodium concentration in the solution using a flame photometer device. The mineralogy of 5 selected soil samples was investigated by the X-ray Diffraction (XRD) device. The total concentrations of potentially toxic elements were determined after hot acid digestion ($\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$) of 1 g sieved soil sample using an ICP-OES device. In order to quantitatively evaluate the soil's pollution intensity and to determine the possible source of elements, environmental indices including enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (I_{geo}) were calculated. Obtained data were statistically tested by correlation coefficient analysis, cluster analysis and principal component analysis.

Results and discussion

Texturally, the samples are mainly sandy clay loam and sandy loam types. The pH values of the studied soils ranged between 7.3 and 8.3 (with an average value of 7.9), pointing to the neutral to alkaline nature of the soils and was in accordance with the large amount of calcium carbonates (with an average value of 26.2 %).

The organic matter in the soil can be an important factor for the absorption of toxic elements (e. g. Cu, Pb, Ni and Cr), which is mainly due to the presence of carboxylic (-COOH) and/ or amine (-NH₂) functional groups in soil's organic matter. The amount of organic matter in the studied soil samples ranges from 0.13 to 1.80 % (average value of 0.95%). The agricultural soils contained higher organic matter values, which is probably due to the application of natural and chemical fertilizers. The studied samples were characterized as low to medium CEC soils, and agricultural soils which were characterized with higher organic matter values showed higher CEC. The results of XRD analysis showed that low CEC minerals (e. g. quartz, albite, calcite, and clinocllore) are the major phases that present in the soil samples. The low values of CEC may reduce the capacity of the soils to adsorb the elemental pollutants, which may enhance the risk of high element's concentration in soil solutions.

The average total concentrations of Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, V and Zn in the studied samples were higher than the world soil average concentration reported by Kabata-Pandias (2011). Moreover, the maximum concentrations of PTEs were detected in the soils where collected in the immediate vicinity of the power plant. The highest concentrations of Cu, Ni, Pb and Zn were recorded in samples collected near the power plant and the road, mostly in the prevailing wind direction. Considering the high values of skewness and kurtosis of Pb, As, V, Cr, and Zn regarding their coefficient variation higher than 0.5, these elements were not normally distributed, confirming their likely anthropogenic sources. The statistical analyses showed that while Co and Cr were mainly from natural sources, As, Cd, Pb, Zn and Sb were likely originated from transportation and agricultural activity. At least some parts of Cr, Ni, V and Cu may have entered the soils through the emissions of the power plant.

The decreasing trend of average EF values of PTEs was as follows:

$\text{Sb} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{V} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Cd}$

According to Sutherland's classification, there was a low enrichment of soils in Cd, Cr, Cu, while the soils were significantly enriched in Pb, Sb, and Zn.

The average I_{geo} values of PTEs in the studied soils decreased as follows:

$Sb > Cd > Zn > As > Ni > Pb > Cu > V > Mn > Fe > Cr > Co$

On the basis of Mueller's classification, the soils of the study area were not polluted with Cu and Cr ($I_{geo} < 0$), not polluted to moderately polluted with As, Ni, Cr, Cd, Pb and Zn ($0 < I_{geo} < 1$), and moderately polluted with Sb ($1 < I_{geo} < 2$).

Human health risk assessment results indicated that the hazard quotient (HQ) values of all studied elements through ingestion, inhalation and dermal contact routes were higher in children than in adults; thus children were at higher non-carcinogenic risks. On the basis of hazard index (HI) values, the non-carcinogenic risks of the studied elements for children and adults were as follows:

HI_{children}: $Cr > As > Pb > Cd > Ni > Sb > Cu > Zn$

HI_{adults}: $Cr > As > Pb > Cu > Cd > Ni > Sb > Zn$

The values of cancer risk (CR) of As, Cd, Cr, Pb, and Ni showed that there was a probable

cancer risk of As, Cr, and Ni for children through the ingestion route. For this age group, the cancer risk of Cd through the ingestion route and the cancer risk of Cr through the dermal contact route were within the acceptable range. For adults, the cancer risk of Cr through dermal contact route was higher than that of children and is within the acceptable range. Moreover, for adults, the cancer risks of As, Ni and Cr through the ingestion route were within the acceptable range.

Conclusion

The results of the present study showed that anthropogenic activity plays a pivotal role in enhancing the concentration of PTEs in the soils of the study area, which may increase the non-carcinogenic and carcinogenic health risks for local residents. Therefore, it is necessary to take the proper environmental management measures to reduce the adverse impacts of PTEs on the health of people living or working in the study area.