



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

Environmental geochemistry, source, and health risk assessment of the potentially toxic elements in the urban soils of Shahrood, Semnan Province

Zahra Shakeri¹, Giti Forghani Tehrani^{2*}

1. M.Sc. Student, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

2. Associate Professor, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

Article info

Article history

Received: 28 November 2023

Accepted: 24 December 2023

Keywords:

Potentially toxic elements, urban soils, pollution, Shahrood.



Abstract

The present study aims to investigate the environmental geochemistry, source, and health risk of potentially toxic elements in urban soils of Shahrood, Semnan Province. For this purpose, the total concentration of major and trace elements in 26 topsoil samples was determined using an ICP-MS device. The average concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn are 7.9, 0.1, 7.4, 77.5, 59.8, 448.9, 0.8, 31.5, 35.7 and 104.1 mg/kg, respectively. On the basis of the geochemical indices (i.e., enrichment factor, geoaccumulation index, single-factor analysis, nemerow integrated pollution index, and potential ecological risk index), the studied soils are polluted with potentially toxic elements, especially As, Pb and Cu, and the most polluted sites are located in the northern parts of the city. Statistical analyses (cluster analysis and principle component analysis) indicate that Co and Mn are mainly from natural sources, while Cr, Mo, Ni, Zn, Cu, As, Cd and Pb are probably from anthropogenic sources (especially industrial inputs and traffic). The health risk assessment shows that there is a non-carcinogenic risk of Pb for children through the ingestion route. The carcinogenic risk of As, Cr and Ni for children through the ingestion route is higher than the reference value (1×10^{-4}). In conclusion, the pollution of the studied soils with As, Pb, Cu, Cr and Ni must be considered as a concern in the study area.

Introduction

Soil pollution is a major negative outcome of urbanization development which is mainly due to the transportation, industrial activities and waste disposal. Therefore, urban soils are considered a major sink of various organic and inorganic pollutants which may affect the health status of local residents. Even very low concentrations of soil's potentially toxic elements (PTEs) may eventually accumulate in the human body through exposure routes such as ingestion, dermal contact and

inhalation; therefore, the high soil content of such pollutants must be considered a major threat for human health (Yang et al., 2020; Wang et al., 2022).

The present study aims to assess the concentration and health risk of PTEs in urban soils of Shahrood, a medium-sized city in NE Iran, and to determine the level of urban soil pollution using common geochemical indices.

Material and methods

26 urban topsoil samples (0-5 cm depth) were collected by stainless steel shovel. The

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.2.106461>

***Corresponding author:** Giti Forghani Tehrani; E-mail: forghani@shahroodut.ac.ir

How to cite this article: Shakeri, Z., Forghani Tehrani, G., 2023. Environmental geochemistry, source, and health risk assessment of the potentially toxic elements in the urban soils of Shahrood, Semnan Province. Kharazmi Journal of Earth Sciences 9 (2), 1-25. <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.2.106461>



samples were dried for 72 h at room temperature and after removing the pebbles, they were passed through a 2 mm sieve (10 mesh) to measure the physicochemical properties, and through a 0.063 mm sieve (230 mesh) to determine the content of elements. To measure the total concentration of major and trace elements, the soil samples were digested by a mixture of concentrated acids ($\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$) on a sand bath. The concentrations of the target elements in the digested samples were measured by an ICP-MS device. The soil pollution level was assessed by using geochemical indices (e.g., enrichment factor or EF, geo-accumulation index or I_{geo} , single-factor pollution index or P_i , and potential ecological risk index or PERI; Müller, 1969, Hakanson, 1980; Loska et al., 1997; Kowalska et al., 2018). The probable health risks of PTEs were assessed based on the method provided by the United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1989). In this method, the non-carcinogenic and carcinogenic risks of the target elements through three major exposure routes (i.e., ingestion, inhalation and dermal contact) were assessed by calculating the average daily dose (ADD) for each element.

Results and discussion

The average concentrations of Cd, Co, Fe, Mn, Mo, and Ni in the soil samples are lower than their corresponding values in the World Soil Average (WSA) composition (Kabata-Pendias, 2011), while the average concentrations of As, Cr, Cu, Pb and Zn are higher than the WSA composition. Despite the non-normal distribution of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb and Zn, other elements including Mn, Co, Sc, Ti, Al and Zr follow a normal distribution, indicating the anthropogenic source of the first group of the elements. While the soil samples are not

enriched or slightly enriched ($\text{EF} \leq 2$) in Co, Ni, Mn, Fe, Mo, and Cr, they are moderately enriched in Cd, Cu and Zn ($2 < \text{EF} \leq 5$) and significantly enriched ($5 < \text{EF} \leq 20$) in As and Pb. On the basis of Müller's classification (Müller, 1969), the soil samples are not polluted ($I_{\text{geo}} \leq 0$) with Mo, Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Cd, Cu and Zn, non-polluted to moderately polluted ($0 < I_{\text{geo}} \leq 1$) with Pb, and moderately polluted ($1 < I_{\text{geo}} \leq 2$) with As. Based on the classification of the single-factor pollution index, the soil samples are unpolluted ($P_i < 1$) with Cd, Co, Fe, Mn, Mo and Ni, while the samples are classified as slightly polluted ($1 \leq P_i < 2$) with As, Cr, Pb and Zn, and moderately polluted ($2 \leq P_i < 3$) with Cu. The highest P_i values of As, Cr, Cu, Pb and Zn are recorded in samples collected from high traffic areas. The values of Potential Ecological Risk Index (PERI) of Co, Cr, Fe, Mn, Ni and Zn are < 150 (low level of pollution), while the PERI values of As, Cu, and Pb vary between 150 and 300 (moderate level of pollution). Based on the PERI values, the potential ecological risk of Cd in the studied soils is significant ($300 < \text{PERI} \leq 600$).

The human health risk assessment shows that the Hazard Quotient (HQ) values (non-carcinogenic risk) of the studied elements for all exposure routes are higher for child age group, and the difference between the HQ values of adults and children is more significant for the ingestion exposure route. For all elements and for both age groups, the importance of exposure routes follows the order of: Ingestion $>$ Dermal contact $>$ Inhalation.

The average value of Pb HQ through the ingestion and dermal contact routes for children is very close to 1. Moreover, the HQ values of Pb for children through the ingestion route are > 1 in 25 % of sampling sites,

indicating the non-carcinogenic risk of Pb through ingestion for children. The values of the hazard index (HI) for children through the ingestion route in 50% of sampling sites are > 1 , indicating that ingestion of soils in the study area is associated with non-carcinogenic risks for children.

The highest carcinogenic risk of PTEs is recorded for the ingestion route, and children are at much higher risk than adults. The carcinogenic risk (CR) of As, Cr, and Ni through the ingestion pathway for children is higher than the permissible amount (1×10^{-4}). For both age groups, the carcinogenic risk of As, Cr and Ni through inhalation, the carcinogenic risk of Pb through inhalation and dermal contact, and the carcinogenic risk of Cd through ingestion, inhalation and dermal contact routes are lower than the reference value of 1×10^{-6} . The carcinogenic risk of As, Cr, and Ni for adults through the dermal contact route and the carcinogenic risk of Pb for children through the ingestion route are in the acceptable range (1×10^{-6} – 1×10^{-4}).

Conclusions

The present study shows that urbanization plays a pivotal role in enhancing the concentration of PTEs, especially As, Pb and Cu in the soils of the study area. Health risk assessment indicates that for child age group, there is a carcinogenic risk of As, Cr and Ni, and a non-carcinogenic risk of Pb through ingestion. Therefore, it is necessary to induce environmental management measures to reduce the adverse impacts of toxic elements on the health of residents in the study area.

References

- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research* 14(8), 975-1001.

Kabata-Pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants. 4rd ed, CRC Press. Boca Raton., 534 p.

Kowalska, J.B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Zaleski, T., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental Geochemistry and Health* 40(6), 2395-2420.

Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., Kwapuliński, J., 1997. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution* 93(1), 347-365.

Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 109-118.

USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. USEPA, Washington DC.

Wang, J., Gao, P., Li, M.Y., Ma, J. Y., Li, J. Y., Yang, D. L., Cui, L. D., Xiang, P., 2022. Dermal bioaccessibility and cytotoxicity of heavy metals in urban soils from a typical plateau city: Implication for human health. *Science of the Total Environment* 155544.

Yang, P., Drohan, P.J., Yang, M., Li, H., 2020. Spatial variability of heavy metal ecological risk in urban soils from Linfen, China, *Catena* 190, 104554.

CRediT authorship contribution statement

Zahra Shakeri

Software, Formal analysis, Investigation

Giti Forghani Tehrani

Conceptualization, Methodology, Data curation, Writing (original draft, review and editing), Supervision



ژئوشیمی زیست محیطی، منشأ و ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی در خاک شهری شاهرود، استان سمنان زهره شاکری^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۲. دانشیار، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۰۷ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۰۳	هدف از انجام این پژوهش، بررسی ژئوشیمی زیست محیطی، منشأ و خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی در خاکهای شهری شاهرود، استان سمنان است. به این منظور غلظت عناصر اصلی و جزئی در ۲۶ نمونه خاک سطحی توسط دستگاه ICP-MS اندازه گیری شد. میانگین غلظت کل عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، کروم، مس، منگنز، مولیبدن، نیکل، سرب، و روی به ترتیب ۷/۹، ۰/۱، ۷/۴، ۵۹/۸، ۴۴۸/۹، ۰/۸، ۳۱/۵، ۳۵/۷، و ۱۰۴/۱ میلی گرم بر کیلوگرم است. نتایج حاصل از محاسبه ضرایب ژئوشیمیایی (ضریب غنی شدگی، ضریب زمین انباشت، شاخص تک عاملی، شاخص آلودگی یکپارچه نمرو و شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه) نشان می دهد که نمونه های خاک نسبت به عناصر بالقوه سمی به ویژه آرسنیک، سرب و مس آلوده اند و بیشترین آلودگی در مناطق شمالی شهر مشاهده می شود. تحلیل خوشه ای و تحلیل مؤلفه اصلی نشان می دهد که منشأ احتمالی عناصر کبالت و منگنز طبیعی می باشد در حالی که عناصر کروم، مولیبدن، نیکل، روی، مس، آرسنیک، کادمیم و سرب از منشأ انسانی (به ویژه فعالیت های صنعتی و ترافیک) وارد خاک شده اند. ارزیابی خطر سلامتی نشان می دهد که بلع سرب برای کودکان با خطر غیر سرطان زایی همراه است. خطر سرطان زایی عناصر آرسنیک، نیکل و کروم از طریق مسیر بلع برای کودکان بیشتر از مقدار استاندارد (1×10^{-4}) است. با توجه به نتایج به دست آمده، آلودگی خاک منطقه به عناصر سرب، آرسنیک، مس، کروم و نیکل باید مورد توجه قرار گیرد.
واژه های کلیدی عناصر بالقوه سمی، خاک شهری، آلودگی، شاهرود.	



مقدمه

و نقل (احتراق مشتقات سوخت های فسیلی، فرسایش قطعات خودرو و لاستیک ها، نشت بنزین و روغن موتور)، فعالیت های صنعتی و دفع زباله در این محیط ها می تواند به آلودگی شدید خاک ها منجر شود (Cachada et al., 2012). خاک در مناطق شهری محل اصلی ته نشین شدن آلاینده های آلی و غیر آلی است و می تواند به طور مستقیم و غیرمستقیم بر سلامتی ساکنان شهرها اثر بگذارد. در سال های اخیر عناصر بالقوه سمی به عنوان یکی از

طی دهه های اخیر، گسترش شهرنشینی و فعالیت های مرتبط با آن (مانند فعالیت واحدهای صنعتی و کشاورزی در حومه شهرها، گسترش مراکز تجاری، خدماتی، بیمارستانی، و ترافیک)، جامعه بشری را با مسائل زیست محیطی گوناگونی مواجه ساخته است (Isikli et al., 2003; Morton et al., 2009). آلودگی خاک از پیامدهای مهم توسعه شهرنشینی است؛ فرایندهای حمل

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.2.106461>

*نویسنده مسئول: گیتی فرقانی تهرانی forghani@shahroodut.ac.ir

استناد به این مقاله: شاکری، ز.، فرقانی تهرانی، گ. (۱۴۰۲) ژئوشیمی زیست محیطی، منشأ و ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی در خاک شهری شاهرود، استان سمنان، ایران. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۹، شماره ۲، صفحه ۱ تا ۲۵.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2023.9.2.106461>



در خاک وجود دارد. هدف از این مطالعه، ارزیابی غلظت، تعیین منشأ احتمالی و بررسی خطر سلامتی سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های شهری شاهرود، با استفاده از اندازه‌گیری غلظت کل این عناصر در نمونه‌های خاک، محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی و محاسبات آماری می‌باشد. تاکنون مطالعاتی در این زمینه در ایران و سایر نقاط جهان انجام شده است. برای مثال خان و همکاران (Khan et al., 2016) با ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمّی در روی خاک‌های شهری پاکستان نشان دادند که مسیر اصلی در معرض قرار گیری این آلاینده‌ها، بلع و سپس تماس پوستی است. تحقیقات انجام شده بر روی خاک شهری جنوب هند (Adimalla et al., 2020) نیز نشان می‌دهد که کودکان در منطقه مورد مطالعه در معرض خطر بسیار بیشتری نسبت به بزرگسالان قرار دارند. سامانی مجد و همکاران (Samani Majd et al., 2007) نشان دادند که خاک حاشیه خیابان‌های اصفهان به عناصر بالقوه سمّی سرب و کادمیم آلوده است. حمزه و همکاران (Hamzeh et al., 2009) نشان دادند که غلظت سرب در خاک‌های شهر کرمان در اثر ترافیک و رشد فعالیت‌های اقتصادی و صنعتی افزایش یافته است. بررسی خاک سطحی شهرستان آران و بیدگل نشان می‌دهد که بیشترین غلظت فلزات کادمیم، سرب و روی در محدوده شهرک صنعتی، کوره‌های آجرپزی و مناطق شهری است (Ravankhah et al., 2015). تحقیقات انجام شده بر روی خاک‌های حاشیه جاده‌های برون شهری همدان نشان می‌دهد که خاک سطحی تحت تاثیر ترافیک بوده و عناصر روی، سرب و نیکل، از احتراق سوخت‌های فسیلی، پارگی و ساییدگی رزین تایرها، خوردگی باتری و قطعات فلزی وارد خاک شده‌اند (Hoseini and Sobhanardakani, 2021).

مهم‌ترین آلاینده‌های غیرآلی خاک به‌شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. این عناصر به‌دلیل خصوصیات همچون ماندگاری زیاد در خاک و عدم تجزیه در اثر فرایندهای طبیعی، باعث نابودی بافت خاک و تغییر ویژگی‌های خاک شده و با ورود به زنجیره غذایی، سلامت جوامع را به خطر می‌اندازند (Adimalla et al., 2020; Anwar et al., 2020). قرار گرفتن در معرض عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های آلوده شهری می‌تواند عوارض جبران‌ناپذیری را برای سلامت ساکنان شهرها ایجاد نماید (Yang et al., 2020). زیرا دریافت برخی از این عناصر مانند آرسنیک، کروم و نیکل از طریق مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری مانند بلع، تماس پوستی و استنشاق، حتی در مقادیر کم، می‌تواند در دراز مدت به بروز بیماری‌های خطرناک در انسان منجر شود (Wang et al., 2022). برای مثال سرب یک عنصر غیر ضروری می‌باشد و حتی در مقدار کم نیز برای سلامتی انسان‌ها خطرناک است و می‌تواند باعث بروز عوارضی همچون آسیب به مغز، کلیه‌ها، ریه، مغز استخوان، سقط جنین، ناتوانی در یادگیری، اختلالات عصبی، کم خونی، و افزایش فشار خون شود در موارد مسمومیت حاد، حتی به اغما و مرگ منجر شود (Khan et al., 2016; Debnath et al., 2019; Khalid et al., 2019).

شهرستان شاهرود با وسعت حدود ۵۱ هزار کیلومتر مربع و جمعیت ۲۱۸ هزار نفر (سرشماری سال ۱۳۹۵)، دومین قطب جمعیتی و اقتصادی استان سمنان به شمار می‌رود و با توجه به موقعیت جغرافیایی و نیز قرار گرفتن در مسیر تهران- مشهد، شرایط رو به رشدی را داراست. با توجه به وجود زمین‌های کشاورزی و باغ‌ها در اطراف محدوده شهری، قرارگیری شهرک صنعتی در غرب شهر شاهرود، فعالیت صناعی همچون کارخانه قند و کارخانه سیمان شاهرود، و افزایش میزان تردد وسایل نقلیه در سال‌های اخیر، احتمال افزایش غلظت عناصر بالقوه سمّی

آب و هوای منطقه مورد مطالعه

با توجه به آمار هواشناسی سال ۱۴۰۰، جهت اصلی باد غالب شاهرود شمالی و شمال شرقی و بیشینه سرعت باد گزارش شده ۲۷ متر بر ثانیه است (شکل ۱). بر اساس

داده‌های هواشناسی، مقادیر حداقل، حداکثر و میانگین درجه حرارت سالیانه به ترتیب ۷، ۲۰، و ۱۴/۲ درجه سانتی‌گراد، و متوسط بارندگی سالیانه ۱۱۷/۴ میلی‌متر است. با محاسبه ضریب خشکی دمارتن (I)، منطقه مورد مطالعه دارای آب و هوای خشک ($I=4.8$) می‌باشد.

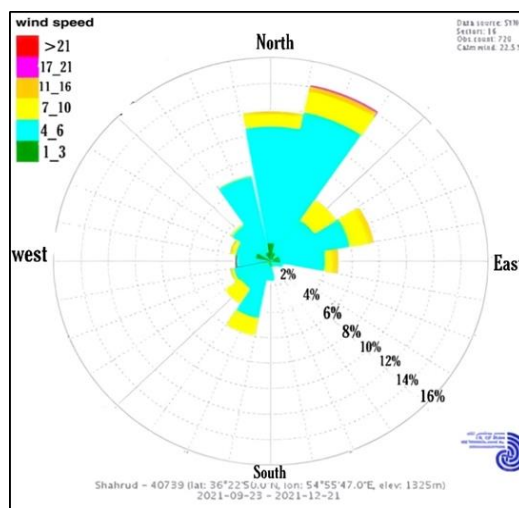


Fig. 1. Shahrood rose wind showing the prevalent wind directions

شکل ۱- گلباد شاهرود و جهت‌های باد غالب

زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

شهر شاهرود بر روی نهشته‌های جوان کواترنری و در مرز دو زون ساختاری البرز شرقی و ایران مرکزی قرار گرفته است. از دیدگاه زمین‌شناسی، بخش شمال این شهرستان در زون البرز شرقی واقع شده است و در آن توالی کاملی از سنگ‌های پرکامبرین تا کواترنری برونزد دارد. بارزترین رخنمون‌های زمین‌شناسی در حاشیه شهر

شامل توالی‌های شیلی و ماسه‌سنگی سازند شمشک، آهک‌های مارنی و ماسه‌ای سازند دلیچای و آهک‌های ضخیم‌لایه تا توده‌ای سازند لار می‌باشد. بخش جنوبی منطقه، به زون ایران مرکزی تعلق داشته و از شیل-مارن ژئوسدار، ماسه‌سنگ و کنگلومرا (سازند قرمز بالایی) تشکیل شده است. بخش مرکزی، توسط رسوبات جوان مخروط‌افکنه‌ای پوشیده شده است و شهرستان شاهرود روی این آبرفت‌ها قرار گرفته است (شکل ۲).

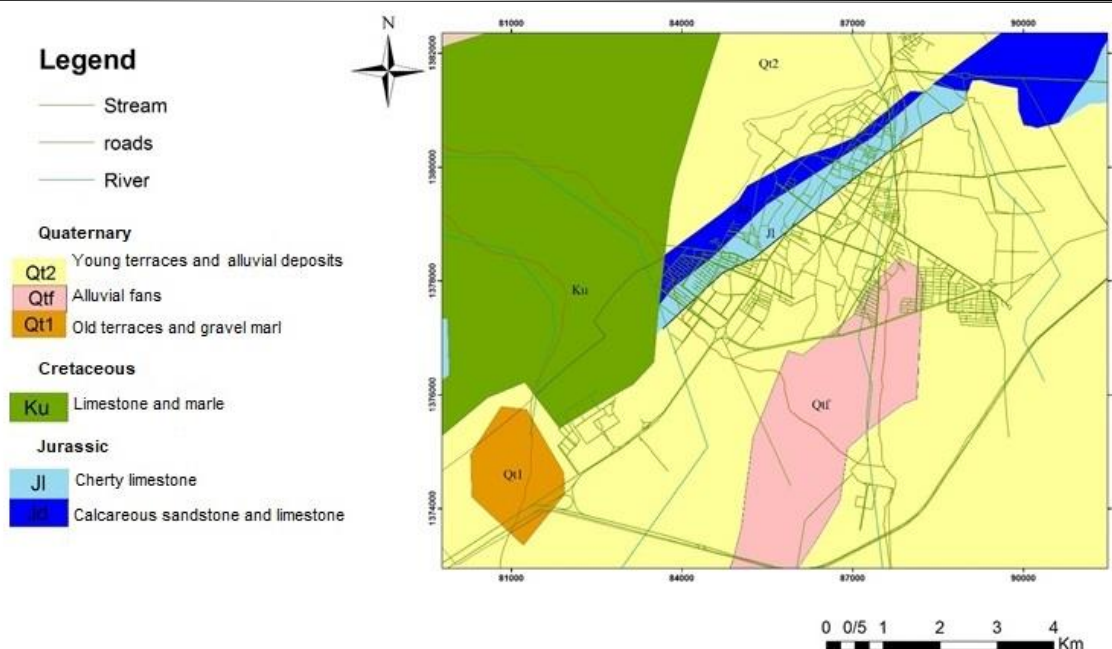


Fig. 2. The geological map of the study area

شکل ۲- نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری به دست آمد. نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق خشک شده و پس از خارج کردن سنگریزه‌ها، از الک ۲ mm (۱۰ مش) برای پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک و از الک ۰/۰۶۳ mm (۲۳۰ مش) برای آزمایش ICP-MS عبور داده شدند. در شکل ۳ موقعیت مکانی ایستگاه‌های نمونه‌برداری آورده شده است.

۲۶ نمونه خاک سطحی شهری (عمق ۵-۰ cm) به صورت تصادفی و توسط بیلچه فولادی ضد زنگ جمع‌آوری شد (شکل ۲). در هر ایستگاه نمونه‌برداری، ۵ جزء نمونه به وزن حدود ۲۰۰ گرم برداشت شد و پس از مخلوط کردن جزء نمونه‌ها یک نمونه کلی در هر ایستگاه

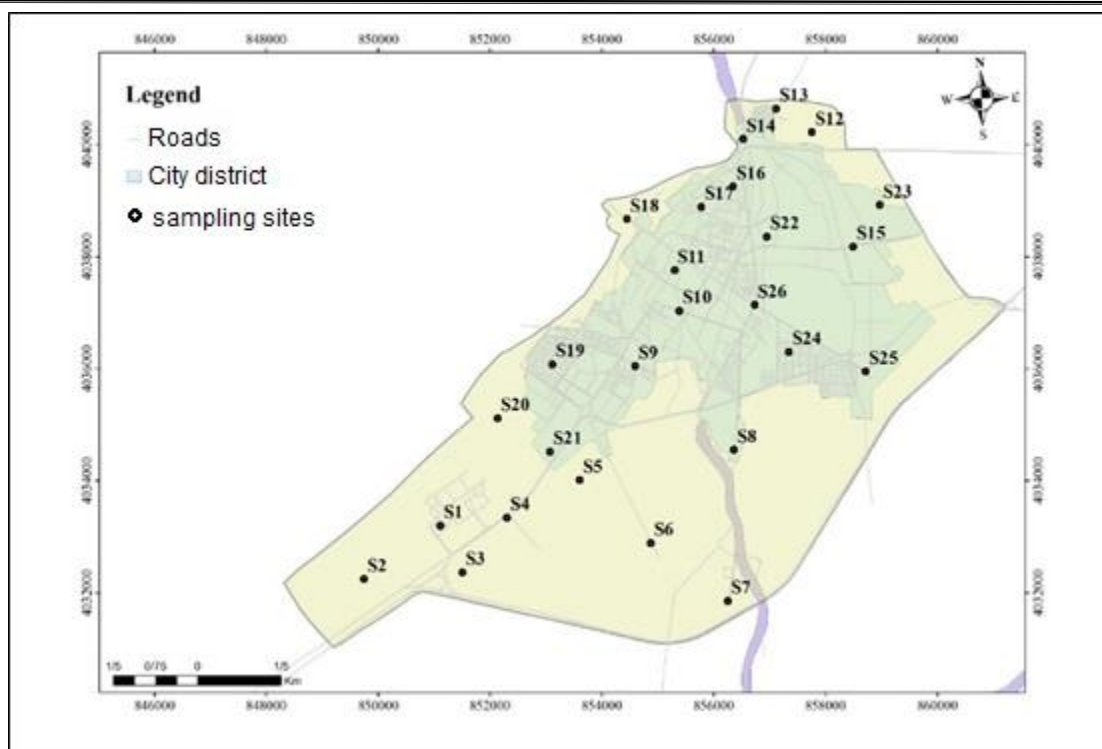


Fig 3. Location of soil sampling station

شکل ۳- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک

نمونه‌ها توسط مخلوط چهار اسید غلیظ ($\text{HF}+\text{HCl}+$) بر روی حمام شن هضم شدند و غلظت عناصر اصلی و جزئی در محلول‌های حاصل از هضم نمونه‌ها، توسط دستگاه ICP-MS آزمایشگاه زراعت اندازه‌گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای عناصر آرسنیک، کادمیم و مولیبدن $0/1$ میلی‌گرم بر کیلوگرم، عنصر اسکاندیم $0/5$ میلی‌گرم بر کیلوگرم، عناصر کبالت، کروم، مس، نیکل، سرب و روی 1 میلی‌گرم بر کیلوگرم، عناصر منگنز و زیرکینیم 5 میلی‌گرم بر کیلوگرم، عنصر تیتانیوم 10 میلی‌گرم بر کیلوگرم و عناصر آلومینیم و آهن 100 میلی‌گرم بر کیلوگرم است. برای ارزیابی صحت داده‌ها، از مواد مرجع و نمونه‌های تهی، و برای ارزیابی دقت، از چهار بار اندازه‌گیری هر عنصر در هر نمونه و بدست آوردن انحراف استاندارد نسبی استفاده شد:

$$\text{RSD} = (\text{S} / \text{Xm}) \times 100 \quad (1)$$

ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک بر روی تحرک، زیست‌دسترس‌پذیری و تمرکز فلزات در خاک تاثیر می‌گذارد (Kelm et al., 2009). مهم‌ترین ویژگی‌های خاک که در مطالعات زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارند شامل pH، ماده آلی، کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) می‌باشد. pH خاک با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA Test Method, 1998, Method 9045)، مقدار ماده آلی از طریق اندازه‌گیری مقدار کربن آلی در نمونه‌ها با استفاده از روش تیتراسیون توسط محلول فروآمونیم سولفات (Chopin and Alloway, 2007)، و درصد کربنات نمونه‌ها توسط محلول‌های اسیدی و با روش تیتراسیون برگشتی (Rocco et al. 2016) تعیین شد. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها بر اساس روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1998) تعیین شد. برای تعیین غلظت عناصر بالقوه سمی،

طبیعی در مقدار زمینه است. این ضریب با تفکیک نوسانات طبیعی موجود در غلظت یک عنصر در محیط، تغییرات اندک ناشی از اثرات انسان‌زاد را نمایان می‌سازد (Shomali and khodaverdilo, 2012). با استفاده از شاخص آلودگی تک‌عاملی (Single Factor Pollution Index, P_i) شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی، ارزیابی می‌شود (Li et al., 2011):

$$P_i = \frac{C_n}{B_n} \quad (4)$$

C_n غلظت عنصر در نمونه خاک و B_n غلظت عنصر در ماده زمینه (ترکیب میانگین خاک‌های جهانی، Kabata-Pendias, 2011) است. با استفاده از شاخص آلودگی تک عاملی، شاخص آلودگی یکپارچه نمر (Nemerow Integrated Pollution Index, NIPI) محاسبه شد (Kowalska et al., 2018):

$$NIPI = \sqrt{\frac{Pi_{ave}^2 + Pi_{max}^2}{2}} \quad (5)$$

Pi_{ave}^2 مربع متوسط مقدار P_i و P_{max}^2 مربع حداکثر مقدار P_i در هر ایستگاه است. با استفاده از این شاخص می‌توان ریسک آلودگی ایستگاه‌های نمونه‌برداری مختلف را با یکدیگر مقایسه نمود.

از شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه (Potential Ecological Risk Index, PERI) برای ارزیابی درجه خطر اکولوژیکی عناصر بالقوه سمی در خاک استفاده می‌شود (Hakanson, 1980):

$$PERI = \sum_{i=1}^m E_r^i \quad (6)$$

$$E_r^i = T_r^i \times C_f^i \quad (7)$$

E_r^i خطر اکولوژیکی بالقوه هر عنصر، T_r^i فاکتور سمیت بیولوژیکی و C_f^i شاخص تک عاملی آلودگی هر عنصر است. مقدار T_r^i عناصر آهن، منگنز و روی ۱، کروم

در این رابطه، RSD انحراف استاندارد نسبی، S انحراف معیار و X_m میانگین داده‌ها است. مقدار انحراف استاندارد نسبی برای عناصر مورد مطالعه، کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد، بنابراین دقت داده‌ها مطلوب است. میانگین درصد بازیابی عناصر در نمونه‌ها بیشتر از ۹۹ درصد می‌باشد.

ارزیابی شدت آلودگی خاک

ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor, EF) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود (Loska et al, 1997):

$$EF = \frac{\left(\frac{m}{n}\right)_{sample}}{\left(\frac{m}{n}\right)_{background}} \quad (2)$$

در این رابطه، m غلظت عنصر مورد نظر در نمونه و n غلظت عنصر بهنجارکننده است. عنصر بهنجارکننده، عنصری است که توزیع آماری نرمال دارد و تغییرات اندکی در محیط داشته و تحت تأثیر عوامل انسان‌زاد وارد محیط نمی‌شود. معمولاً عناصر آلومینیم، زیرکیم، اسکاندیم، تیتانیم، آهن و منگنز به عنوان عنصر بهنجارکننده مورد استفاده قرار می‌گیرند (Bourennane et al., 2010). در این مطالعه آلومینیم به عنوان عنصر بهنجارکننده و ترکیب پوسته میانگین (Bowen, 1979) به عنوان ماده زمینه مورد استفاده قرار گرفت، زیرا در نمونه‌های مورد مطالعه، توزیع این عنصر دارای بیشترین شباهت به حالت نرمال است و تغییرات اندکی در محیط دارد.

برای ارزیابی غلظت و آلودگی فلزات در محیط خاک، ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index, I_{geo}) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Müller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 B_n} \right) \quad (3)$$

C_n غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونه خاک و B_n مقدار زمینه عنصر مورد مطالعه (ترکیب پوسته میانگین) است. ضریب ۱/۵ برای به حداقل رساندن تاثیر نوسانات

کودکان (۱)، و ABS ضریب جذب پوستی (برای کودکان و بزرگسالان ۰/۰۰۱)، می‌باشد. پس از محاسبه ADD از سه مسیر بلع، استنشاق و تماس پوستی، ضریب خطر غیر سرطان‌زایی (Hazard Quotient, HQ) برای هر عنصر از مسیرهای مختلف از رابطه زیر بدست آمد (Yakamercan et al., 2021):

$$HQ_i = \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (11)$$

RfD_i دوز مرجع (Reference Dose) روزانه هر عنصر از طریق مسیرهای در معرض قرارگیری است و واحد آن میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز می‌باشد (جدول ۱). $HQ < 1$ نشانگر عدم احتمال اثرات منفی بر سلامت و $HQ > 1$ نشانگر احتمال اثرات منفی بر سلامت است (Soltani-Gerdefaramarzi et al., 2021). از مجموع مقادیر HQ عناصر مختلف در یک ایستگاه، شاخص خطر (Hazard Index, HI) به دست می‌آید:

$$HI = \sum_i HQ_i \quad (12)$$

i تعداد عناصر مورد مطالعه است. $HI < 1$ نشانگر عدم احتمال بروز اثرات منفی بر سلامت و $HI > 1$ نشانگر احتمال بروز اثرات منفی بر سلامت است. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC)، آرسنیک، کروم (شش ظرفیتی)، کادمیم و نیکل را به عنوان سرطان‌زا (گروه ۱) و سرب را به عنوان سرطان‌زای احتمالی (گروه ۲B) معرفی کرده است (IARC, 2016). بنابراین خطر بروز سرطان از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی این سه عنصر برای دو گروه خردسال و بزرگسال با استفاده از روابط زیر محاسبه شد (Yakamercan et al., 2021):

$$CR = \sum ADD_i \times SF_i \quad (13)$$

$$TCR = \sum_1^3 CR \quad (14)$$

۲، مس، نیکل، کبالت و سرب ۵، آرسنیک ۱۰ و کادمیم ۳۰ است (Hakanson, 1980).

ارزیابی خطر سلامتی (Health Risk Assessment)

خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی بر اساس روش ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا (USEPA, 1989) ارزیابی شد. در این روش، خطر سرطان‌زایی و غیر سرطان‌زایی از سه مسیر بلع، استنشاق و تماس پوستی با استفاده از محاسبه مقدار متوسط دوز روزانه (Average Daily Dose, ADD) محاسبه می‌شود (Soltani-Gerdefaramarzi et al., 2021):

$$ADD_{ing} = \frac{C \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (8)$$

$$ADD_{inh} = \frac{C \times R_{inh} \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT} \quad (9)$$

$$ADD_{derm} = \frac{C \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (10)$$

C غلظت عنصر در نمونه (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، R_{ing} نرخ بلع (میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰۰)، CF ضریب تبدیل (کیلوگرم بر میلی‌گرم، برای بزرگسالان و کودکان $10^{-6} \times 1$)، EF فراوانی در معرض قرارگیری (روز بر سال، برای کودکان و بزرگسالان ۳۶۵)، ED طول دوره در معرض قرارگیری (سال، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۲۴)، BW متوسط وزن بدن (کیلوگرم، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۱۵ و ۵۵/۹)، AT زمان متوسط (روز، برای کودکان و بزرگسالان $365 \times ED$)، R_{inh} نرخ استنشاق (متر مکعب بر روز، ۷/۶ و ۲۰ برای کودکان و بزرگسالان)، PEF فاکتور گسیل ذره (متر مکعب بر روز، برای بزرگسالان و کودکان $10^9 \times 1/36$)، SA مساحت سطحی پوست در معرض غبار (سانتی‌متر مکعب، برای کودکان و بزرگسالان به ترتیب ۱۸۰۰ و ۵۰۰۰)، SL ضریب چسبندگی غبار به پوست (میلی‌گرم بر سانتی‌متر مکعب، برای بزرگسالان و

تجزیه و تحلیل‌های آماری در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار SPSS 26 انجام گرفت. تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis, PCA) با کاهش ابعاد مجموعه داده‌هایی که در آن تعداد زیادی متغیر مرتبط با یکدیگر وجود دارد، شباهت‌ها و تفاوت‌های داده‌ها را نشان می‌دهد (Mishra et al., 2017) و از آن برای تعیین منشأ عناصر بالقوه سمی استفاده می‌شود زیرا عناصری که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، معمولاً دارای منشأ یکسان می‌باشند (Křibek et al., 2010). آنالیز خوشه‌ای (Cluster Analysis) نیز یک روش آماری است که نمونه‌ها را بر اساس شباهت ژئوشیمیایی گروه‌بندی می‌کند (El Yaouti, 2009). به عبارتی در هر خوشه مجموعه‌ای از متغیرها قرار می‌گیرد که بین آنها حداکثر شباهت و با متغیر متعلق به خوشه‌های دیگر حداکثر تفاوت وجود داشته باشد (Hasana et al., 2018).

در این معادلات CR خطر سرطان‌زایی (Cancer Risk)، SF فاکتور شیب (Slope Factor) سرطان‌زایی (جدول ۱) و TCR مجموع خطر سرطان‌زایی (Cancer Risk) هر عنصر از سه مسیر مختلف بلع، استنشاق و تماس پوستی است. اگر مقدار خطر سرطان‌زایی (CR) و خطر سرطان‌زایی کل (TCR) کمتر از 1×10^{-6} باشد، نشان دهنده خطر سرطان‌زایی ناچیز یا عدم وجود خطر سرطان‌زایی است. مقدار خطر سرطان‌زایی بزرگتر از 1×10^{-4} نشانگر محدوده غیرقابل تحمل برای انسان و احتمال بروز عوارض سرطانی است (Adimalla et al., 2020).

تحلیل آماری داده‌ها

به منظور بررسی نحوه ارتباط عناصر با یکدیگر، تعیین منشأ آنها و همچنین تأثیر عوامل طبیعی و انسان‌زاد بر تمرکز عناصر بالقوه سمی، از روش‌های آماری چند متغیره (شامل آنالیز مؤلفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای) استفاده شد.

جدول ۱- پارامترهای دوز مرجع (R/D) و فاکتور شیب (SF) برای ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی

Table 1. The Reference Dose (R/D) and Slope Factor (SF) values for health risk assessment of potentially toxic elements

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
R/D (mg kg ⁻¹ day ⁻¹)											
Ingestion	3×10 ⁻⁴	1×10 ⁻³	2×10 ⁻²	3×10 ⁻³	4×10 ⁻²	7×10 ⁻¹	1.4×10 ⁻¹	5×10 ⁻³	2×10 ⁻²	5×10 ⁻⁴	3×10 ⁻¹
Inhalation	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁵	5.7×10 ⁻⁶	8×10 ⁻⁶	4×10 ⁻²	7×10 ⁻¹	5×10 ⁻⁵	4×10 ⁻²	2×10 ⁻²	3.52×10 ⁻³	3×10 ⁻¹
Dermal Contact	3×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻²	3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²	7×10 ⁻¹	1.4×10 ⁻¹	5×10 ⁻³	2×10 ⁻²	5.25×10 ⁻⁴	6×10 ⁻²
SF (mg kg ⁻¹ day ⁻¹)											
Ingestion	1.5	15	-	5×10 ⁻¹	-	-	-	-	1.7	0.0085	-
Inhalation	15.1	6.1	-	4.2	-	-	-	-	9×10 ⁻¹	0.0085	-
Dermal Contact	3.66	3.8×10 ⁻¹	-	2	-	-	-	-	4.25	0.0085	-

نتایج و بحث

بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های خاک

در جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌های خاک شامل pH، مقدار ماده آلی، درصد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) ارائه شده است. pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه از ۷ تا ۸/۱ (میانگین ۷/۵) متغیر است. بر اساس رده‌بندی استاندارد وزارت کشاورزی ایالات متحده آمریکا (USDA, 1999)، pH نمونه‌های خاک شهری شاهرود در محدوده خنثی (۶/۶-۷/۳) تا قلیایی زیاد (۷/۹-۸/۴) متغیر است. در pH‌های قلیایی تحرک و انحلال‌پذیری بیشتر فلزات کاهش یافته و کمپلکس‌های پایدار عناصر در خاک تجمع می‌یابند، در حالی که انحلال‌پذیری و تحرک عناصر شبه‌فلزی و فلزاتی که گونه‌های اکسی‌انیونی تشکیل می‌دهند در pH قلیایی افزایش می‌یابد (Hooda, 2010; Kabata-Pendias, 2011). بنابراین با توجه به pH قلیایی خاک منطقه مورد مطالعه، احتمالاً تحرک عناصر آرسنیک، کروم و مولیبدن زیاد است و باید مورد توجه قرار گیرد. ماده آلی خاک در انتقال بیوشیمیایی، تجمع ذرات خاک و انحلال مواد معدنی نقش دارد. مقدار ماده آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۰/۳ تا ۲/۱ درصد (میانگین ۱/۱ درصد) متغیر است. عناصر بالقوه سمی با ترکیبات آلی هومیکی، کمپلکس‌های پایدار تشکیل داده و این فرایند، نقش مهمی در نگهداری و تجمع عناصر و کاهش تحرک آنها در خاک ایفا می‌کند (Bradl, 2005). کربنات یکی از اجزای اصلی خاک در مناطق خشک و نیمه‌خشک است و با خنثی کردن اسیدیته خاک، افزایش سطح pH و واکنش با آلاینده‌ها برای تشکیل ترکیبات نامحلول به جلوگیری از انتقال آلاینده‌ها در خاک کمک می‌کند (Ouhadi et al., 2011). میزان کربنات کلسیم نمونه‌های خاک بین ۲۵/۵

تا ۸۵ درصد (میانگین ۵۱/۳ درصد) درصد تغییر می‌کند. مقدار بالای کربنات در نمونه‌های خاک با pH خنثی تا قلیایی آنها مطابقت دارد. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک است که بر تحرک عناصری چون کلسیم، منیزیم، پتاسیم، آهن و منگنز تأثیر می‌گذارد. مقدار CEC با میزان ماده آلی، pH، رس‌ها و شرایط خاک تغییر می‌کند. همچنین خاک‌هایی که دارای CEC بیشتری هستند، توانایی بیشتری در نگهداری عناصر بالقوه سمی دارند (Sparks, 1995). بر اساس رده‌بندی متسون (Metson, 1956) نمونه‌های خاک منطقه عمدتاً در رده CEC متوسط (۲۵-۱۲ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم) قرار می‌گیرند که با توجه به pH خنثی تا قلیایی و مقدار نسبتاً کم ماده آلی در نمونه‌ها، قابل توجه است زیرا افزایش pH و ماده آلی، باعث افزایش میزان بارهای منفی کلوئیدهای خاک، و در نتیجه باعث افزایش CEC خاک خواهد شد (Hankanson and Jansson, 1983).

جدول ۲- پارامترهای فیزیکی-شیمیایی خاک‌های شهری شاهرود

Table 2. Physico-chemical parameters of the Shahrood Urban soils

Sampling station	pH	OM (%)	Carbonate (%)	CEC (meq/100g)
1	8.0	1.3	39.5	15.4
2	7.7	1.1	31.5	16.6
3	7.1	1.6	31.5	17.2
4	7.7	1.4	35.0	-
5	7.6	1.1	34.5	14.6
6	8.1	0.8	28.2	18.2
7	8.0	0.6	84.0	-
8	7.6	0.4	70.0	6.0
9	7.6	0.9	85.0	-
10	7.0	0.6	25.5	-
11	7.2	1.7	53.0	-
12	8.0	1.6	80.5	-
13	7.5	1.0	38.5	-
14	7.5	2.1	28.5	-
15	7.2	0.7	48.0	21.5
16	7.5	1.2	44.0	-
17	7.5	1.8	56.5	-
18	7.2	0.8	66.5	-
19	7.8	0.7	72.5	-
20	7.6	0.3	76.5	-
21	7.5	1.7	56.5	-
22	7.2	0.9	83.5	16.3
23	7.4	0.6	54.0	15.1
24	7.4	2.0	35.0	15.4
25	7.2	1.3	31.5	-
26	7.1	1.3	46.5	-

غلظت عناصر اصلی و جزئی

در جدول ۳ آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در نمونه‌های خاک ارائه شده است. میانگین غلظت عناصر کادمیم، کبالت، آهن، منگنز، مولیبدن و نیکل در نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از غلظت این عناصر در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی است، در حالی که میانگین غلظت عناصر آرسنیک، کروم، مس، سرب و روی در مقایسه با این استاندارد بیشتر است. با توجه به مقادیر کشیدگی، چولگی، و ضریب تغییرات داده‌ها (جدول ۳)، توزیع عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم، مس، آهن، مولیبدن، نیکل، سرب و روی نرمال نبوده، در حالی که

توزیع عناصر منگنز، کبالت، و عناصر زمین‌زاد اسکاندیم، تیتانیم، آلومینیم و زیرکیم به حالت نرمال نزدیک است. توزیع عنصر آلومینیم دارای بیشترین شباهت به توزیع نرمال است. در شکل ۴، توزیع ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در خاک منطقه مورد مطالعه نشان داده شده است. با توجه به جدول ۳، میانگین غلظت عناصر آرسنیک، کروم، مس، سرب و روی در نمونه‌های مورد مطالعه بیشتر از غلظت این عناصر در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (WSA) است و غلظت آرسنیک در تمام نمونه‌های خاک در مقایسه با این استاندارد بیشتر است. با توجه به زیاد بودن غلظت این عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه و اثرات سوء این آلاینده‌ها بر سلامت ساکنان مناطق شهری، آلودگی خاک شهر شاهرود به عناصر بالقوه سمی باید مورد توجه قرار گیرد. از منابع ورود آرسنیک، مس، سرب و روی به خاک استفاده از کودها است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; McCauley et al., 2009; Taghipour et al., 2013). از سوی دیگر احتراق سوخت وسایل نقلیه و فرسایش لاستیک در ورود عناصر آرسنیک، روی، سرب و مس به خاک مناطق شهری نقش دارد (Yang et al., 2002; Chirenje et al., 2003). استهلاک بخش‌های فلزی خودروها در ورود عناصر کروم، سرب و روی به محیط شهری مؤثر است (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Ajmone-Marsan and Biasioli, 2010). بنابراین غلظت بالای عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های برداشت شده می‌تواند ناشی از کاربرد کود در فضاهای سبز و ترافیک در مناطق پر تردد (به ویژه در شمال شهر که ورودی اصلی مشهد به شاهرود است) باشد.

ارزیابی شدت آلودگی خاک

از ضریب غنی‌شدگی می‌توان برای تعیین منشأ طبیعی و انسان‌زاد آلودگی استفاده کرد (Adamo et al.,

آهن، مولیبدن و کروم فاقد غنی‌شدگی یا دارای غنی‌شدگی اندک ($EF \leq 2$)، نسبت به عناصر کادمیم، مس و روی دارای غنی‌شدگی متوسط ($2 < EF \leq 5$) و نسبت به عناصر سرب و آرسنیک دارای غنی‌شدگی قابل توجه ($5 < EF \leq 20$) می‌باشند (شکل ۵).

2005). مقدار میانگین ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌ها برای عناصر به صورت زیر کاهش می‌یابد:

$$As (12.4) > Pb (6.2) > Zn (3.4) > Cu (2.8) > Cd (2.7) > Cr (1.9) > Mo (1.4) > Fe (1.2) > Mn (1.0) > Ni (0.9) > Co (0.9)$$

با توجه به رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000)،

نمونه‌های خاک نسبت به عناصر کبالت، نیکل، منگنز،

جدول ۳- آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک شهری شاهرود

Table 3. Descriptive statistics of the elements concentration in the urban soils of shahrood

Element	Min.	Max.	Mean	C.V.	Kurtosis	Skewness	Mean Crust ¹	World Soil Average ²
Al	25290	34045	35684	0.1	0.4	-0.3	82000	40000
As	4.6	53.1	7.9	1.2	24.7	4.9	1.5	6.83
Cd	0.1	0.5	0.1	0.7	16	3.9	0.11	0.41
Co	6.3	8.8	7.4	0.1	-0.5	-0.03	20	11.3
Cr	46	311	77.5	0.6	21.8	4.5	100	59.5
Cu	26	167	59.8	0.7	0.8	1.4	50	38.9
Fe	17868	29749	21444	0.1	5.6	1.6	41000	50000
Mn	390	545	448.9	0.1	0.5	1.1	950	488
Mo	0.1	6	0.8	1.4	12.2	3.1	1.5	1.1
Ni	27	70	31.5	0.3	20.7	4.3	80	29
Pb	15	138	35.7	0.9	4.3	2.1	14	27
Sc	4.9	8.4	6.9	0.1	0.7	-0.5	16	11.7
Ti	2258	3414	2949	0.1	0.4	-0.8	6000	7038
Zn	27	278	104.1	0.6	2.2	1.8	75	70
Zr	59	89	76.2	0.1	-0.7	-0.3	190	267

¹ Bowen (1979)

² Kabata-Pendias (2011)

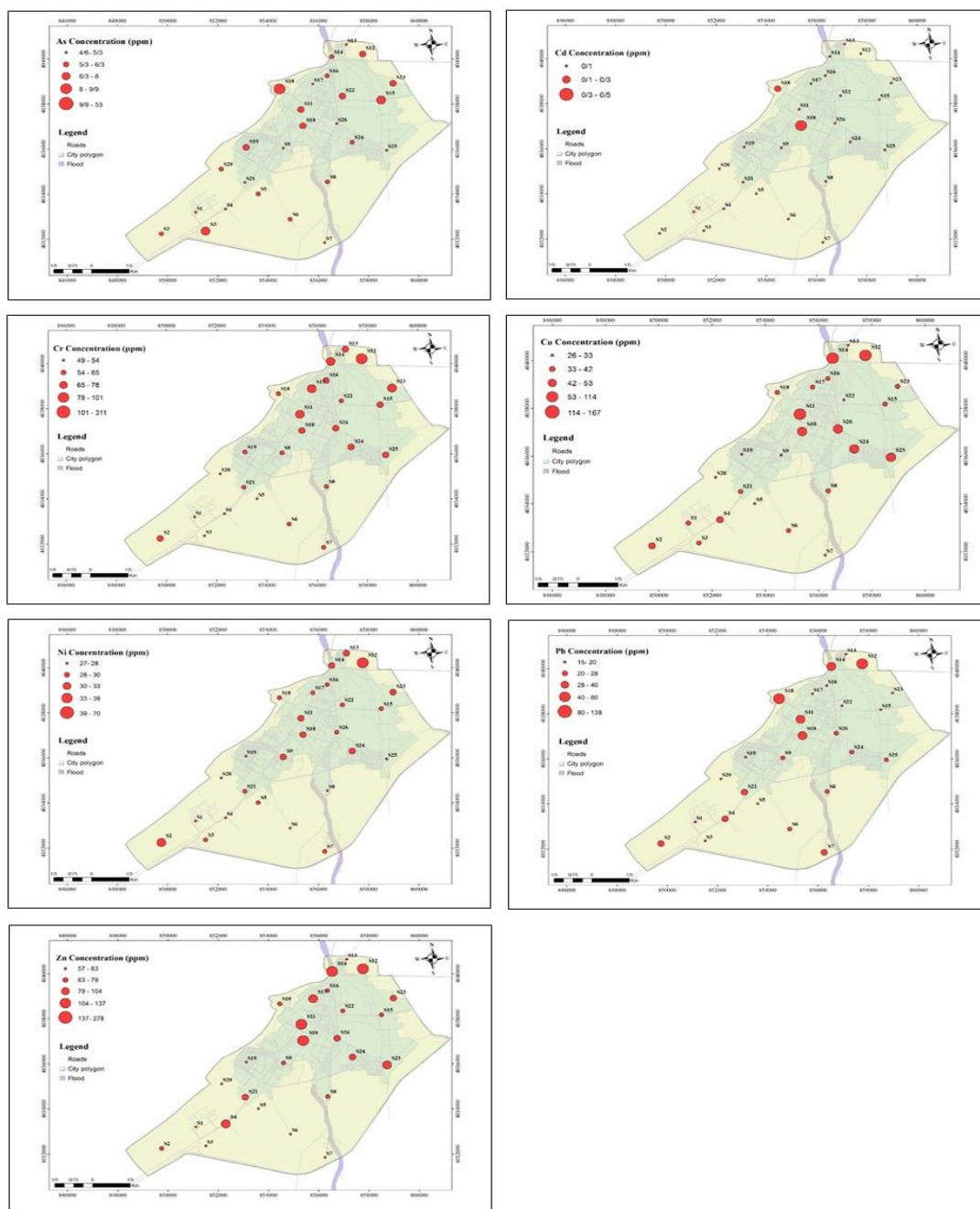
($I_{geo} \leq 1$) و نسبت به عنصر آرسنیک در رده آلودگی متوسط ($1 < I_{geo} \leq 2$) قرار می‌گیرند. درصد قرارگیری عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه در رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت در شکل ۶ آورده شده است. از ۱۰۰٪ نمونه‌های برداشت شده ۶۵٪ نسبت به آرسنیک، ۱۵٪ نسبت به سرب، ۱۵٪ نسبت به مس، ۱۵٪ نسبت به روی، ۴٪ نسبت به کادمیم و ۴٪ نسبت به کروم در رده غیر آلوده تا آلودگی متوسط، ۳۱٪ نسبت به آرسنیک، ۱۵٪ نسبت به سرب و ۴٪ نسبت به کادمیم در رده آلودگی متوسط، ۴٪ نسبت به سرب در رده آلودگی متوسط تا

از ضریب زمین‌انباشت برای تعیین شدت آلودگی و تفکیک خاک‌های آلوده از غیر آلوده استفاده می‌شود (Bhuiyan et al., 2010). مقدار میانگین ضریب زمین‌انباشت در نمونه‌ها به صورت زیر کاهش می‌یابد:

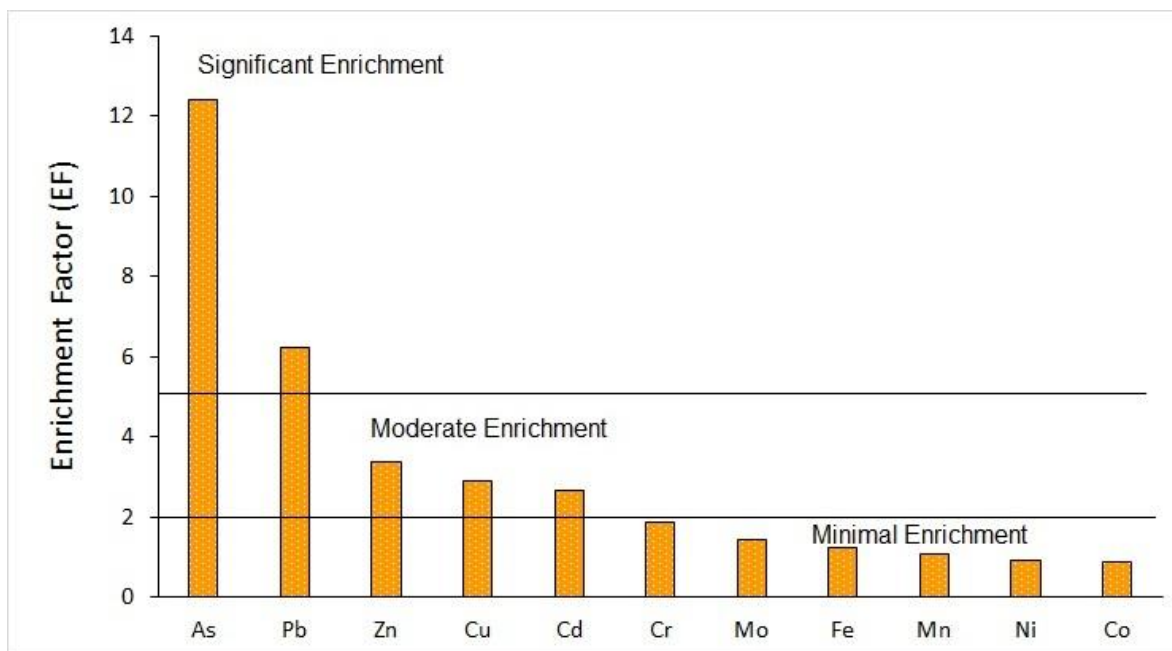
$$As (1.5) > Pb (0.4) > Zn (-0.3) > Cu, Cd (-0.6) > Cr (-1.1) > Fe (-1.5) > Mn (-1.7) > Ni, Co (-2) > Mo (-2.6)$$

بر اساس رده‌بندی مولر (Müller, 1969)، نمونه‌ها نسبت به عناصر مولیبدن، کبالت، نیکل، منگنز، آهن، کروم، کادمیم، مس و روی در رده غیر آلوده ($I_{geo} \leq 0$)، نسبت به عنصر سرب در رده غیر آلوده تا آلودگی متوسط

شدید و ۴٪ نسبت به آرسنیک در رده آلودگی شدید تا بی‌نهایت قرار دارند.



شکل ۴- توزیع ژئوشیمیایی عناصر بالقوه سمی در خاک شهری شاهرود
Fig. 4. The geochemical distribution of potentially toxic elements in the urban soils of Shahrood



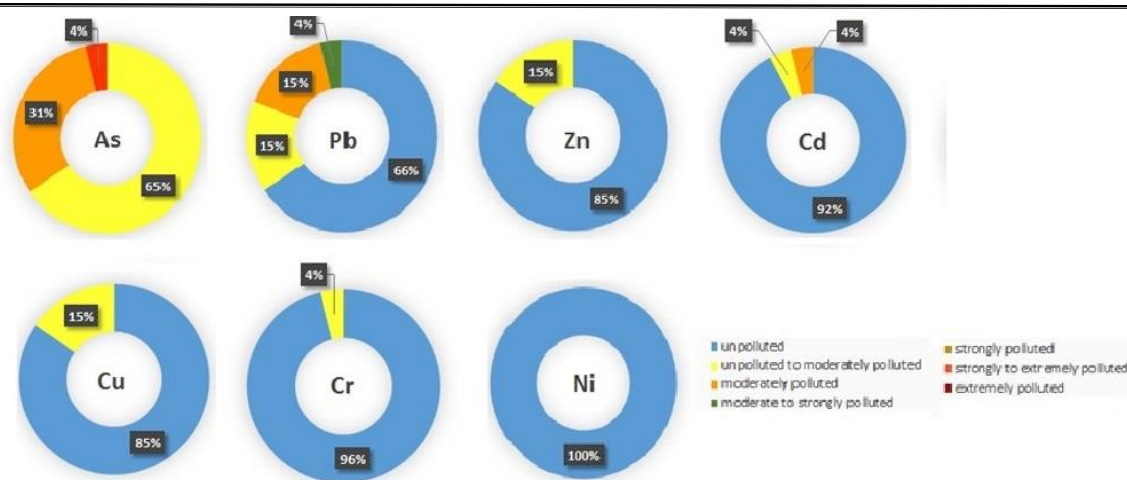
شکل ۵- مقادیر میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های شهری شاهرود

Fig. 5. The average values of potentially toxic elements enrichment factors in the urban soils of Shahrood

ایستگاه‌های ۱، ۶، ۷، ۱۳، ۱۶ و ۲۲ در رده آلودگی متوسط ($2 < NIPI \leq 3$) و ایستگاه‌های ۵، ۸، ۹ و ۲۰ در رده آلودگی کم ($1 < NIPI \leq 2$) قرار می‌گیرند (شکل ۷). با توجه به نتایج به دست آمده، نمونه‌های برداشت شده از حاشیه خیابان‌ها (نمونه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۷ و ۲۶)، فضاهای سبز (نمونه‌های ۱۶، ۱۸، ۱۹ و ۲۴)، پایانه‌های مسافری (نمونه‌های ۱۴ و ۲۱) و مناطق صنعتی و تجاری (نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴) دارای آلودگی زیاد و متوسط می‌باشند. نمونه‌های برداشت شده از مناطق مسکونی (نمونه‌های ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۳، ۲۰، ۲۲، ۲۳ و ۲۵) تغییرات زیادی را نشان می‌دهد. نمونه‌های ۱۳ و ۲۵ به دلیل نزدیکی به خیابان‌های پردر آلودگی بیشتری را دارا می‌باشند.

بر اساس رده‌بندی شاخص آلودگی تک‌عاملی (Li et al., 2011)، نمونه‌های خاک شهری شاهرود نسبت به عناصر کادمیم، کبالت، آهن، منگنز، مولیبدن و نیکل، فاقد آلودگی ($P_i < 1$)، نسبت به عناصر آرسنیک، کروم، سرب و روی دارای آلودگی کم ($1 \leq P_i < 2$) و نسبت به عنصر مس دارای آلودگی متوسط ($2 \leq P_i < 3$) هستند. بیشترین مقدار آلودگی برای عناصر آرسنیک، کروم، مس، سرب و روی در نمونه‌های برداشت شده از مناطق پرتراфик و پایانه‌های مسافری مشاهده می‌شود.

بر اساس رده‌بندی شاخص آلودگی یکپارچه نمره (Soltani-Gerdefaramarzi et al., 2021)، ایستگاه‌های ۲، ۳، ۴، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۴، ۱۵، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۱، ۲۳، ۲۴، ۲۵ و ۲۶ در رده آلودگی زیاد ($NIPI > 3$)،

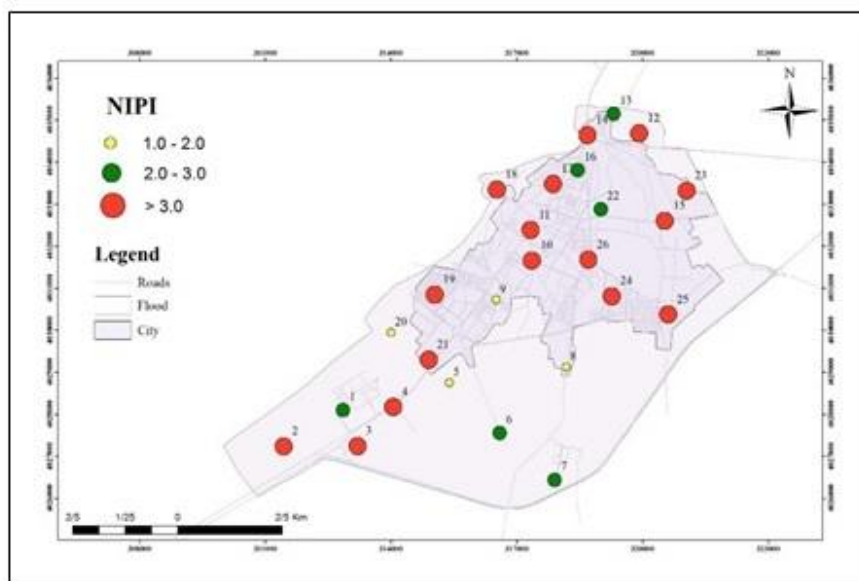


شکل ۶- درصد عناصر بالقوه سمّی در رده‌بندی ضریب زمین‌انباشت

Fig. 6. The percentage of potentially toxic elements in geoaccumulation index classification

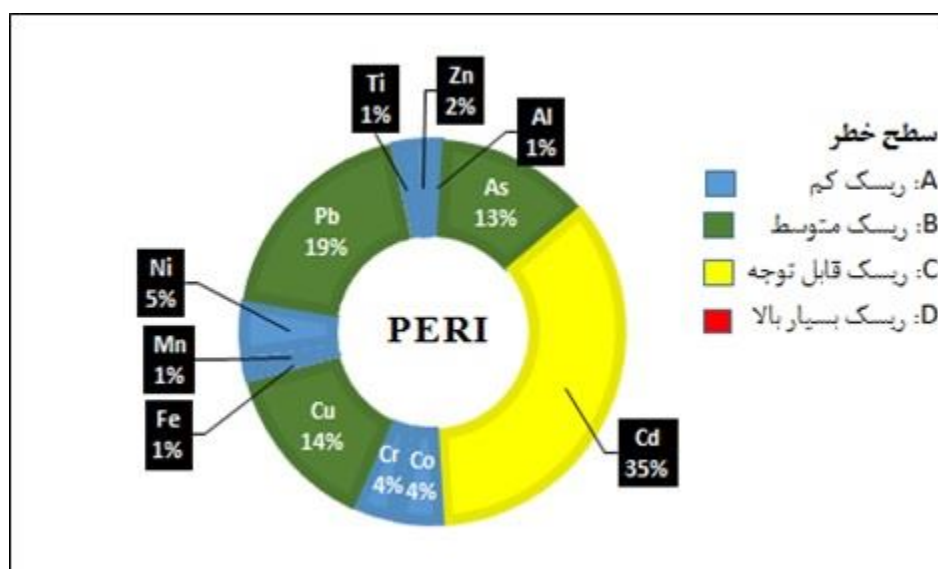
آلودگی C قرار دارند و این ۳۵٪ نمونه‌هایی هستند که از حاشیه خیابان‌ها و فضاهای سبز برداشت شده‌اند. ۱۹٪ نمونه‌ها نسبت به سرب، ۱۴٪ نمونه‌ها نسبت به مس و ۱۳٪ نمونه‌ها نسبت به آرسنیک در رده آلودگی B قرار دارند که این نمونه‌ها هم عمدتاً از حاشیه خیابان‌ها و فضاهای سبز برداشت شده‌اند. ایستگاه‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۴ و ۱۸ که در شمال شهر واقع هستند، آلودگی بیشتری را نسبت به عناصر بالقوه سمّی نشان داده‌اند.

بر اساس نتایج به دست آمده (شکل ۸) و رده‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه (Hakanson, 1980)، خطر اکولوژیکی بالقوه عناصر کبالت، کروم، آهن، منگنز، نیکل و روی پایین ($PERI < 150$ ، رده A)، خطر اکولوژیکی بالقوه عناصر آرسنیک، مس و سرب متوسط ($150 < PERI \leq 300$ ، رده B) و خطر اکولوژیکی عنصر کادمیم قابل توجه ($300 < PERI \leq 600$ ، رده C) است. با توجه به شکل ۸، ۳۵٪ از نمونه‌ها نسبت به کادمیم در رده



شکل ۷- توزیع مقادیر شاخص آلودگی یکپارچه نمرو در محدوده مورد مطالعه

Fig. 7. Distribution of Nemerow Integrated Pollution Index (NIPI) values in the study area



شکل ۸- درصد عناصر بالقوه سمّی در رده‌بندی شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه

Fig. 8. The percentage of potentially toxic elements in the Potential Ecological Risk Index (PERI) classification

ارزیابی خطر سلامتی

ارزیابی خطر سلامتی غیرسرطانی

در جدول ۴ مقادیر میانگین HQ و HI ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای تمام عناصر مورد مطالعه و برای تمام مسیرها، مقدار HQ گروه سنی کودکان بیشتر از مقدار این پارامتر برای گروه سنی بزرگسالان است و تفاوت بین دو گروه سنی، در مورد مسیر بلع شاخص‌تر از مسیرهای تماس پوستی و استنشاق است. در مورد همه عناصر و برای هر دو گروه سنی، اهمیت مسیرهای مختلف در معرض قرارگیری به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

بلع < تماس پوستی < استنشاق

روند کاهش میانگین مقدار HQ برای گروه‌های سنی کودکان و بزرگسالان از طریق سه مسیر در معرض قرارگیری به صورت زیر تغییر می‌کند:

مسیر بلع: $Pb > As > Cr > Mn > Fe > Cu > Ni > Co > Zn > Mo > Cd$

مسیر تماس پوستی: $Fe > Pb > As > Cr > Cd > Cu > Mn > Zn > Ni > Mo > Co$

مسیر استنشاق: $Cr > Mn > Co > As > Pb > Cd > Fe > Cu > Ni > Zn > Mo$

بنابراین مسیرهای در معرض قرارگیری بلع، تماس پوستی و استنشاق بیشترین اهمیت را به ترتیب برای عناصر

سرب، آهن و کروم دارا می‌باشند. میانگین مقادیر HQ برای عناصر بالقوه سمّی روی، کادمیم، کبالت، مس، منگنز، کروم، نیکل، مولیبدن، آرسنیک و آهن برای هر دو گروه بزرگسالان و کودکان کمتر از یک است و بنابراین هیچگونه خطر غیر سرطانی از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی وجود ندارد. با این وجود، میانگین HQ عنصر سرب برای کودکان از طریق مسیر بلع و تماس پوستی به ۱ بسیار نزدیک است. همچنین مقدار HQ عنصر سرب برای کودکان از طریق مسیر بلع، در ایستگاه‌های ۲، ۱۰، ۱۱، ۱۴، ۱۶ و ۱۹ (مناطق پرتراфик و فضاهای سبز) بیشتر از ۱ است و بنابراین بلع سرب برای این گروه سنی با خطرات غیرسرطان‌زایی همراه می‌باشد. در فضاهای سبز کودکان بیشتر در معرض آلودگی سرب قرار می‌گیرند، که از اثرات منفی آن می‌توان به رشد ضعیف سلول‌های خاکستری مغز و در نتیجه کاهش بهره‌دهی اشاره کرد (Karimi et al., 2016). مقدار شاخص خطر (HI) برای کودکان از طریق مسیر بلع، در ۵۰ درصد ایستگاه‌های نمونه‌برداری (ایستگاه‌های ۲، ۴، ۷، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۴، ۱۷، ۱۹، ۲۱، ۲۴ و ۲۶) بیشتر از ۱ است، بنابراین بلع خاک محیط شهری توسط کودکان با خطرات غیرسرطان‌زایی همراه است.

جدول ۴- مقادیر میانگین ضریب خطر (HQ) و شاخص خطر (HI) عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های شهری شاهرود

Table 4. The average values of Hazard Quotient (HQ) and Hazard Index (HI) of potentially toxic elements in urban soils of Shahrood

	HQ										HI	
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn	
Ingestion												
Children	3.4E-01	1.2E-03	4.8E-03	3.3E-01	2.5E-02	3.3E-02	4.1E-02	2.1E-03	2.0E-02	9.2E-01	4.4E-03	1.3E+00
Adults	3.7E-02	1.2E-04	5.1E-04	3.5E-02	2.1E-02	3.5E-03	4.4E-03	2.3E-04	2.2E-03	9.8E-02	4.8E-04	1.6E-01
Inhalation												
Children	8.0E-06	9.0E-07	1.3E-04	9.7E-04	1.9E-07	3.1E-06	9.0E-04	2.1E-09	1.6E-07	1.0E-06	3.5E-08	2.0E-03
Adults	4.5E-06	5.1E-07	7.4E-05	5.5E-04	1.1E-07	1.7E-06	5.1E-04	1.2E-09	8.9E-08	5.7E-07	2.0E-08	1.1E-03
Dermal Contact												
Children	9.5E-04	3.2E-04	5.9E-06	9.3E-04	2.3E-04	9.6E-04	1.2E-04	6.0E-06	5.7E-05	2.4E-03	6.2E-05	4.2E-03
Adults	1.5E-04	4.9E-05	2.6E-06	1.4E-04	3.5E-05	1.5E-04	1.8E-05	9.1E-08	8.6E-06	3.7E-04	9.5E-06	6.4E-04

ارزیابی خطر سلامتی سرطان‌زایی

در جدول ۵ مقادیر میانگین خطر سرطان‌زایی (CR) عناصر آرسنیک، کروم، نیکل، سرب و کادمیم ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین خطر سرطان‌زایی عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه، از طریق مسیر بلع، و سپس به ترتیب مسیرهای تماس پوستی و استنشاق می‌باشد و کودکان بیشتر از بزرگسالان در معرض خطر قرار دارند. خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک، کروم و نیکل از طریق مسیر بلع برای گروه سنی کودکان بیشتر از مقدار مجاز (1×10^{-4}) است و بنابراین کودکان در معرض خطرات سرطان‌زایی مرتبط با دریافت این عناصر از طریق مسیر بلع هستند. مقدار خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک، کروم و نیکل از طریق مسیر تنفس، مقدار خطر

سرطان‌زایی عنصر سرب از طریق مسیرهای تنفس و تماس پوستی، و خطر سرطان‌زایی عنصر کادمیم برای هر دو گروه سنی و برای تمام مسیرها کمتر از حد استاندارد (1×10^{-6}) است. مقدار خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک، کروم، نیکل برای گروه بزرگسالان از طریق مسیر تماس پوستی، و برای عنصر سرب از طریق بلع برای کودکان در محدوده قابل قبول (1×10^{-4} - 1×10^{-6}) می‌باشد. مقدار خطر سرطان‌زایی کل (TCR) برای عناصر مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

$$\text{Ni } (8 \times 10^{-4}) > \text{Cr } (6 \times 10^{-4}) > \text{As } (2 \times 10^{-4}) > \text{Pb } (4.3 \times 10^{-6}) > \text{Cd } (5 \times 10^{-7})$$

با توجه به مقادیر TCR، خطرات سرطان‌زایی مرتبط با عناصر نیکل، کروم و آرسنیک در محدوده مورد مطالعه باید مورد توجه جدی قرار گیرد.

جدول ۵- مقادیر میانگین خطر سرطان‌زایی (CR) و خطر سرطان‌زایی کل (TCR) عناصر بالقوه سمی در خاک‌های شهری شاهرود
Table 5. Average values of Cancer Risk (CR) and Total Cancer Risk (TCR) of the carcinogenic elements in the urban soils of Shahrood

	CR				TCR	
	As	Cd	Cr	Ni	Pb	
Ingestion						
Children	1.5E-04	4.4E-07	5.0E-04	6.9E-04	3.9E-06	1.3E-03
Adults	1.6E-05	4.7E-08	5.3E-05	7.3E-05	4.2E-07	1.4E-04
Inhalation						
Children	2.9E-09	5.7E-11	3.3E-08	2.8E-09	3.04E-11	3.8E-08
Adults	1.75E-09	3.2E-11	1.8E-08	1.6E-09	1.7E-11	2.2E-08
Dermal contact						
Children	4.3E-06	1.2E-09	5.6E-06	4.8E-06	1.1E-08	1.5E-05
Adults	6.6E-07	1.9E-10	8.5E-07	7.3E-07	1.7E-09	2.2E-06

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

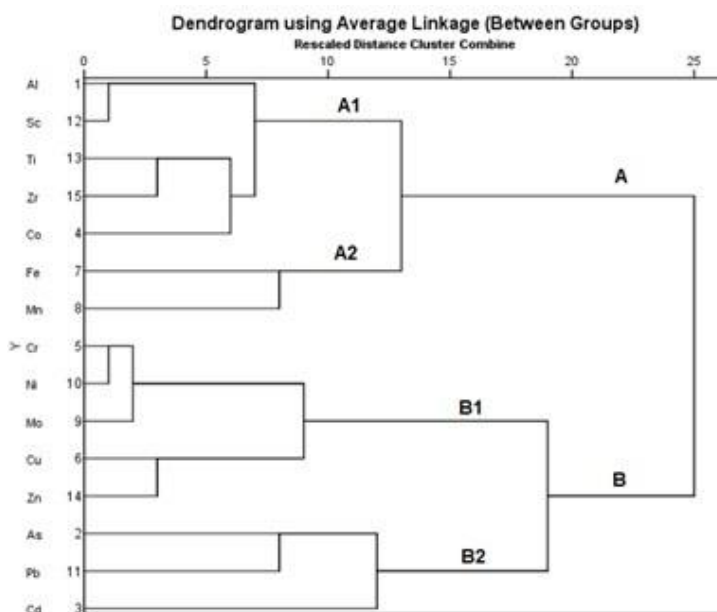
آنالیز خوشه‌ای

در شکل ۹ دندوگرام عناصر در خاک شهری شاهرود آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز خوشه‌ای می‌توان عناصر را به دو گروه اصلی تقسیم نمود. گروه اول (گروه A) به دو زیر گروه A₁ و A₂ تقسیم شده است. زیر گروه

A₁ شامل عناصر آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیم، زیرکونیم و کبالت می‌باشد و زیر گروه A₂ شامل عناصر آهن و منگنز است. آلومینیم و اسکاندیم با بیشترین شباهت تشکیل اولین خوشه را داده‌اند و عناصر تیتانیم، زیرکونیم، کبالت، آهن و منگنز به صورت سلسله مراتبی به خوشه اول متصل شده‌اند، در نتیجه این عناصر منشأ یکسانی دارند و در

گرفته‌اند. این عناصر منشأ مشترک دارند و مرتبط با فعالیت‌های انسان‌زاد مانند ترافیک، تعمیرگاه‌ها، آفت کش‌ها، مراکز تعویض روغنی و سوخت می‌باشند.

ارتباط با فرآیندهای طبیعی می‌باشند. گروه دوم یا گروه B هم به دو زیر گروه B₁ و B₂ تقسیم شده است. عناصر کروم، نیکل، مولیبدن، مس و روی در زیر گروه B₁ و عناصر آرسنیک، سرب و کادمیم در زیر گروه B₂ قرار



شکل ۹- دندوگرام آنالیز خوشه‌ای عناصر اصلی و جزئی در خاک شهری شاهرود

Fig. 9. Cluster analysis dendrogram of the major and trace elements in the urban soils of Shahrood

سوم، عناصر مس، آهن و روی قرار گرفته‌اند، بنابراین روی و مس منشأ مشترک دارند و غلظت این عناصر بیشتر تحت تأثیر عوامل انسانی (مانند فرسایش لاستیک و قطعات خودرو) می‌باشد. مؤلفه چهارم شامل عناصر آرسنیک، کادمیم و سرب می‌باشد که نشان‌دهنده اثر فعالیت‌های انسانی به ویژه حمل و نقل بر افزایش غلظت این عناصر در نمونه‌های خاک منطقه است.

تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

با توجه به نتایج تحلیل مؤلفه اصلی (جدول ۶)، عناصر در ۴ گروه قرار گرفته‌اند. در مؤلفه اول عنصر کبالت و منگنز، در کنار عناصر زمین‌زاد (آلومینیم، اسکاندیم، تیتانیوم و زیرکونیم) قرار گرفته و دارای مقادیر ویژه بیشتر از ۰/۵ می‌باشند که نشان‌دهنده منشأ زمین‌زاد کبالت و منگنز می‌باشد. در مؤلفه دوم عناصر کروم، مولیبدن و نیکل بیشترین بارگذاری را نشان می‌دهند. می‌توان گفت که این عناصر منشأ مشترک داشته و احتمالاً از عوامل انسانی به خصوص ترافیک منشأ گرفته‌اند زیرا یکی از منابع ورود نیکل و کروم احتراق سوخت وسایل نقلیه است (Ajmone-Marsan and Biasioli, 2010). در مؤلفه

غیر سرطان‌ی عنصر سرب برای کودکان از طریق مسیر بلع وجود دارد. ارزیابی خطر سلامتی سرطان‌زایی نشان می‌دهد که خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک، کروم و نیکل برای کودکان از طریق مسیر بلع بیشتر از میزان قابل قبول (10^{-4}) می‌باشد. نتایج تحلیل‌های آماری نشان می‌دهد که عناصر کبالت، آهن و منگنز منشأ مشترک و زمین‌زاد دارند و عناصر کروم، نیکل، مولیبدن، مس، روی، آرسنیک، سرب و کادمیم منشأ مشترک و مرتبط با فعالیت‌های انسانی مانند ترافیک و فعالیت‌های صنعتی دارند. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که شهرنشینی در افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی خاک به ویژه آرسنیک، سرب، مس، نیکل و کروم نقش داشته و این عوامل می‌تواند به بروز خطرات سلامتی خصوصاً برای کودکان منجر شود، بنابراین اعمال تمهیدات مدیریت زیست‌محیطی برای کاهش اثرات سوء این عناصر بر سلامت افراد منطقه ضروری است.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود برای فراهم کردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌دارند. همچنین از هیأت تحریریه محترم نشریه و داوران مقاله قدردانی می‌شود.

References

- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere* 61(6), 800-809.
- Adimalla, N., Chen, J., Qian, H., 2020. Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: A case study from an urban region

جدول ۶- مؤلفه‌های استخراج شده توسط روش تحلیل مؤلفه اصلی

Table 6. The extracted components by the principle component analysis

	1	2	3	4
Al	0.876	-0.297	-0.175	-0.132
As	0.016	-0.052	-0.177	0.890
Cd	-0.100	-0.054	0.172	0.783
Co	0.921	0.249	0.076	0.093
Cr	-0.146	0.931	0.244	-0.001
Cu	-0.119	0.365	0.865	0.074
Fe	0.466	0.362	0.677	-0.019
Mn	0.776	0.114	0.335	-0.073
Mo	-0.070	0.896	0.345	0.041
Ni	-0.100	0.969	0.132	0.038
Pb	-0.128	0.418	0.347	0.797
Sc	0.899	-0.285	-0.180	-0.130
Ti	0.902	-0.240	0.012	-0.010
Zn	-0.262	0.478	0.801	0.136
Zr	0.791	-0.103	0.101	-0.065

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که در شمال شهر شاهرود که ترافیک بیشتری دارد (ورودی آزادراه مشهد به شاهرود) و فعالیت‌های صنعتی و خدماتی (شامل تعمیرگاه‌های وسایل نقلیه سبک و سنگین و جایگاه‌های سوخت) در حال انجام است، غلظت عناصر بالقوه سمی به ویژه آرسنیک، سرب، و مس افزایش یافته است. نتایج حاصل از ارزیابی ریسک سلامتی نشان می‌دهد که خطر

- of South India. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 194, 110406.
- Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., 2010. Trace elements in soils of urban areas. *Water, Air, and Soil Pollution* 213(1), 121-143.
- Anwar, S., A., Naz, M.Y., Ashraf Malik, A., 2020. Evaluation of inorganic contaminants emitted from automobiles and dynamics in soil, dust, and vegetation from major highways in Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 32494-32508.

- Bhuiyan, M.A., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B., Suzuki, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* 173(1-3), 384-392.
- Bourennane, H., Douay, F., Sterckeman, T., Villanneau, E., Ciesielski, H., King, D., Baize, D., 2010. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma* 157(3-4), 165-174.
- Bowen H.J.M., 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York, 333 p.
- Bradl, H.B., 2005. *Heavy metals in the Environment*. Academic Press, New York, Cakmack, I. *Plant and Soil* 247, 3-24.
- Cachada, A., Pato, P., Rocha-Santos, T., da Silva, E. F., Duarte, A. C., 2012. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Science of the Total Environment* 430, 184-192.
- Chirenje, T., Ma, L.Q., Chen, M., Zillioux, E.J., 2003. Comparison between background concentrations of arsenic in urban and non-urban areas of Florida. *Advances in Environmental Research* 8(1), 137-146.
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 182(1), 245-261.
- Debnath, B., Singh, W.S., Manna, K., 2019. Sources and toxicological effects of lead on human health. *Indian Journal of Medical Specialities* 10(2), 66.
- El Yaouti, F., El Mandour, A., Khattach, D., Benavente, J. and Kaufmann, O., 2009. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): a geostatistical, geochemical, and tomographic study. *Applied Geochemistry* 24(1), 16-31.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research* 14(8), 975-1001.
- Hamzeh, M.A., Mirzaee, M., Mozaffari, M.H., 2009. Concentrations of Pb, Zn, Cu and Cd and their distribution in the urban environment of Kerman, Iran. *Journal of Environmental Science and Technology* 11(3), 161-177. In Persian.
- Hasan, M., Kausar, D., Akhter, G., Shah, M.H., 2018. Evaluation of the mobility and pollution index of selected essential/toxic metals in paddy soil by sequential extraction method. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147, 283-291.
- Hooda, P.S., 2010. *Trace elements in soils*. 1rd Ed, Blackwell Publishing Ltd.
- Hosseini, N.S., Sobhanardakani, S., 2021. Evaluation of the Impact of Traffic Volume on Pollution and Potential Ecological Risk of Zn, Pb, and Ni in Suburban Roadside Soils in Hamedan, Iran. *Iranian Journal of Soil Research* 35, 119-135. In Persian
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2016. <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. "Trace elements from soil to human". Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 561.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. 4rd ed, CRC Press. Boca Raton., 534 p.
- Karimi, M., Tayebi, L., Sobhanardakani, S., 2016. Pb and Cd in medicinal plants (Case study: Shirazi thyme, sweet violet, pennyroyal and jujube). *Journal of Kermanshah University of Medical Sciences*, 20(3).
- Kelm, U., Helle, S., Matthies, R., Morales, A., 2009. Distribution of trace elements in soils surrounding the El Teniente porphyry copper deposit, Chile: the influence of smelter emissions and a tailings deposit. *Environmental Geology* 57(2), 365-376.
- Khalid, N., Noman, A., Aqeel, M., Masood, A., Tufail, A., 2019. Phytoremediation potential of *Xanthium strumarium* for heavy metals contaminated soils at roadsides. *International*

- Journal of Environmental Science and Technology 16, 2091–2100.
- Khan, M.I., Mukherjee, K., Shoukat, R., Dong, H., 2017. A review on pH sensitive materials for sensors and detection methods. *Microsystem Technologies* 23(10), 4391–4404.
- Kowalska, J.B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Zaleski, T., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental Geochemistry and Health* 40(6), 2395–2420.
- Kříbek, B., Majer, V., Veselovský, F., Nyambe, I., 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt Mining District: a topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration* 104(3), 69–86.
- 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.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., Kwapuliński, J., 1997. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution* 93(1), 347–365.
- McCauley, A., Jones, C., Jacobsen, J., 2009. Commercial fertilizers and soil amendments. *Nutrient Management Module No. 10*, 4449–4410.
- Metson, A.J., 1957. Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Science*, 83(3), 245.
- Mishra, S.P., Sarkar, U., Taraphder, S., Datta, S., Swain, D., Saikhom, R., Panda, S., Laishram, M., 2017. Multivariate statistical data analysis-principal component analysis (PCA). *International Journal of Livestock Research* 7(5), 60–78.
- Morton-Bermea, O., Hernández-Álvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano, R., Beramendi-Orosco, L.E., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration* 101(3), 218–224.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 109–118.
- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Rafiee, F., Goodarzi, A.R., 2011. Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils. *Applied Clay Science* 52(3), 228–234.
- Ravankhah, N., Mirzaei, R., Masoum, S., 2015. Evaluation of Geoaccumulation Index, Contamination Factor, and Principal Component Analysis for Estimating Soil Contamination. *Iranian Journal of Health and Environment* 8(3), 345–356. In Persian.
- Rocco, C., Duro, I., Di, R.S., Fagnano, M., Fiorentino, N., Vetromile, A., Adamo, P., 2016. Composite vs. discrete soil sampling in assessing soil pollution of agricultural sites affected by solid waste disposal. *Journal of Geochemical Exploration* 170, 30–38.
- Samani Majd, S., Taebi, A., Afyooni, M., 2007. Pb and Cd contamination of urban street soils. *Journal of Environmental Studies* 43, 1–10. In Persian.
- Shomali, A.R., Khodaverdilo, H., 2012. Contamination of soils and plants along Urmia-Salmas highway (Iran) to some heavy metals. *Journal of Water and Soil Science* 22, 157–172.
- Soltani-Gerdefaramarzi, S., Ghasemi, M., Gheysouri, M., 2021. Pollution, human health risk assessment and spatial distribution of toxic metals in urban soil of Yazd City, Iran. *Environmental Geochemistry and Health* 43(9), 3469–3484.
- Sparks, D.L. (1995). "Environmental soil chemistry". Elsevier Science. (USA). 99–115.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39(6), 611–627.
- Taghipour, H., Mosaferi, M., Armanfar, F., Gaemmagami, S.J., 2013. Heavy metals pollution in the soils of suburban areas in big cities: a case study. *International Journal of*

- Environmental Science and Technology 10(2), 243-250.
- USDA, 1999 Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, Handbook No. 436. Soil Survey Staff, Washington, DC.
- USEPA, 1998. Test methods for evaluating solid waste, Method 9045D. EPA, Washington, D.C.
- USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. USEPA, Washington DC.
- USEPA, 1998. Test methods for evaluating solid waste. Method 9081A, Washington,
- Wang, J., Gao, P., Li, M.Y., Ma, J. Y., Li, J. Y., Yang, D. L., Cui, L. D., Xiang, P., 2022. Dermal bioaccessibility and cytotoxicity of heavy metals in urban soils from a typical plateau city: Implication for human health. Science of the Total Environment 155544.
- Yakameran, E., Ari, A., Aygün, A., 2021. Land application of municipal sewage sludge: human health risk assessment of heavy metals. Journal of Cleaner Production 319, 128568.
- Yang, P., Drohan, P.J., Yang, M., Li, H., 2020. Spatial variability of heavy metal ecological risk in urban soils from Linfen, China, Catena 190, 104554.
- Yang, X.E., Long, X.X., Ni, W.Z., Ye, Z.Q., He, Z.L., Stoffella, P.J., Calvert, D.V., 2002. Assessing copper thresholds for phytotoxicity and potential dietary toxicity in selected vegetable crops. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 37(6), 625-635.