

## پهنه‌بندی توزیع مکانی سرب، روی و کادمیم و ارزیابی آلودگی خاک‌های منطقه انگوران، استان زنجان

سماهه عبداللهی<sup>۱</sup> - محمدمیر دلاور<sup>۲\*</sup> - پرویز شکاری<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۴/۱۸

### چکیده

آلودگی منابع خاک به عناصر سنگین و اثرات مخرب و دراز مدت آن بر طبیعت و سلامت انسان از نگرانی‌های متخصصین علوم محیطی در عصر حاضر است. هدف از انجام این تحقیق پهنه‌بندی توزیع مکانی فلزات سنگین در خاک سطحی (صفر تا ۱۰ سانتی‌متر)، با استفاده از ۳۱۵ نمونه با فواصل ۵۰۰ متری در یک الگوی شبکه‌بندی منظم در منطقه انگوران استان زنجان است. مقادیر کل و قابل جذب سرب، روی و کادمیم برای نمونه‌ها با استفاده از HNO<sub>3</sub> و DTPA-TEA استخراج و اندازه‌گیری شدند. میانگین غلظت کل سرب، روی و کادمیم ۱۰۹/۹۶، ۱۶۵/۵۷ و ۶/۰۲ و برای شکل قابل جذب به ترتیب ۴۶/۳۶، ۶۱/۵۴ و ۲/۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. داده‌ها دارای توزیع چولگی مثبت و مقادیر پرت و دور از مرکز بودند. رویکرد Box-Cox برای نرمال‌سازی داده‌ها استفاده شد. همبستگی مثبت قوی بین سه فلز سنگین مشاهده شد. نتایج نشان داد که مدل کروی بهترین نتیجه را برای توصیف تغییرپذیری مکانی سرب، روی و کادمیم داشته است. دامنه تأثیر برای تغییرنماهای سرب، روی و کادمیم به ترتیب ۴۸۰۰، ۳۹۸۷ و ۴۸۴۵ متر بود. استفاده از روش کریجینگ معمولی نتایج مطلوبی در برآورد غلظت فلزات سنگین در مناطق نمونه‌برداری نشده داشت. نتایج نقشه‌های کریجینگ نشان داد که غلظت فلزات سنگین در اطراف کارخانه‌های تولیدی افزایش یافته و با افزایش فاصله غلظت آن‌ها کاهش می‌یابد. بر اساس نقشه‌های کریجینگ غلظت کل و قابل جذب فلزات سنگین یک الگوی مکانی قوی در جنوب شرق و مرکز منطقه مورد مطالعه را نشان داد. این نقشه‌ها اطلاعات بر ارزشی درخصوص ارزیابی آلودگی فراهم می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی خاک، تغییرات مکانی، تبدیل گر Box-Cox، کریجینگ معمولی

### مقدمه

تخریب خاک، اثرات مخرب زیست محیطی و ایجاد تغییراتی در خواص آن باعث برهم زدن چرخه بیوشیمیایی اکوسیستم شود (۲۴). سرب، روی و کادمیم از مهم‌ترین و قدیمی‌ترین آلاینده‌های فلزی هستند که توسط فعالیت‌های انسان وارد طبیعت شده و باعث ایجاد آسیب‌های جدی و اختلال در سلامتی انسان می‌شوند (۲۱). انجام توصیه‌های مدیریتی و جلوگیری از تجمع و حذف این عناصر سنگین در خاک مستلزم تعیین الگوی تغییرات مکانی این عناصر آلوده کننده است. یکی از شیوه‌های مورد استفاده در دهه‌های اخیر برای بررسی پراکنش آلودگی، استفاده از زمین‌آمار است (۱، ۲، ۳، ۱۲، ۲۰ و ۲۹). زمین‌آمار یکی از روش‌های آماری است که علاوه بر توصیف تغییرات مکانی و زمانی داده‌ها، قادر به تهیه نقشه‌های کمی پراکنش آلودگی با حداقل واریانس ممکن است (۱۶). از طرف دیگر امکان نمونه‌برداری از تمامی نقاط برای ارزیابی وضعیت آلودگی خاک وجود ندارد، بنابراین استفاده از راهکاری مناسب به منظور تعمیم نتایج حاصل از نقاط اندازه‌گیری شده به سایر نقاط ضروری است (۴ و ۱۶).

فلزات سنگین به‌طور طبیعی از هواذیدگی مواد مادری، فرآیندهای خاک‌سازی و فعالیت‌های انسان وارد محیط زیست می‌شوند (۷). استفاده از کودها، کمپوست، افزودن لجن فاضلاب، فعالیت‌های شهری، عملیات معدن‌کاوی، فرآیندهای صنعتی و ترافیک از مهم‌ترین منابع غیر طبیعی ورود فلزات سنگین به خاک به‌شمار می‌روند (۱۸). آلودگی خاک به آلاینده‌ها و فلزات سنگین یک مشکل عمده زیست محیطی محسوب می‌شود و بر سلامت انسان، موجودات زنده، تولیدات کشاورزی و زیست بوم تأثیر می‌گذارد (۲۸). ورود بیش از حد فلزات سنگین به خاک‌ها می‌تواند با ایجاد اثرات منفی از قبیل

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد و استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

(\*) نویسنده مسئول: (Email: adelavar443@yahoo.com)

۳- استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی کرمانشاه

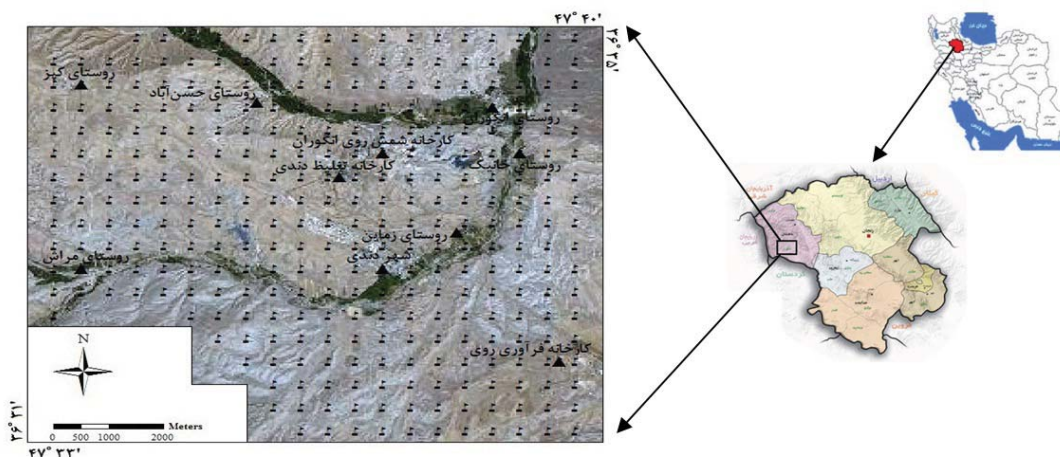
غنی و دارای پراکندگی فراوان معادن سرب و روی کشور است، که عملیات استخراج، تغلیظ و حمل و نقل مواد معدنی در آن به‌شدت انجام می‌گیرد. بررسی منابع توسط نویسندگان نشان داد در این منطقه هیچ‌گونه مطالعه‌ای درخصوص پراکنش مکانی فلزات سنگین در خاک انجام نگرفته است، حال آن‌که با توجه به تعدد مراکز صنعتی سرب و روی از یک طرف و وجود فعالیت‌های کشاورزی و توسعه اراضی شهری از طرف دیگر، تعیین آلودگی خاک‌های سطحی و منابع آب در این منطقه بسیار حائز اهمیت است. این مطالعه در راستای بررسی تغییرپذیری مکانی سرب، روی و کادمیم در خاک‌های این مناطق و همچنین تعیین نواحی آلوده و بحرانی انجام گرفته است. اطلاعات به‌دست آمده از این تحقیق می‌تواند به‌منظور انجام توصیه‌های مدیریتی صحیح از قبیل تمهیدات لازم جهت جلوگیری از توسعه فیزیکی شهر و اراضی مسکونی به‌سوی این مناطق، جلوگیری از انجام فعالیت‌های کشاورزی و دامداری در آن‌ها، اصلاح خاک‌های آلوده با استفاده از تکنیک‌های مختلف از جمله گیاه پالایی و نیز تهیه نقشه‌های کاربردی برای نشان دادن مقدار پراکنش آلودگی در منطقه مورد استفاده قرار گیرد.

## مواد و روش‌ها

### تشریح منطقه مورد مطالعه

کارخانه سرب و روی شرکت کالمین در استان زنجان مجاور شهر دندی و در منطقه انگوران قرار دارد. این مجتمع یکی از مراکز مهم فرآوری‌های تولیدی کنسانتره سرب، روی و شمش روی در کشور است. منطقه مورد مطالعه در موقعیت ۳۶ درجه و ۳۱ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۳۵ دقیقه عرض شمالی و ۴۷ درجه و ۳۳ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۴۰ دقیقه طول شرقی واقع شده است.

فانگ و همکاران (۱۴) تغییرات مکانی فلزات سنگین سرب و روی را در خاک‌های منطقه نانجینگ چین مورد بررسی قرار دادند و منشأ اصلی عناصر سرب و روی را فعالیت‌های انسانی از جمله ترافیک سنگین و دود خروجی از خودروها گزارش کردند. مورا و همکاران (۲۲) غلظت برخی از عناصر آلاینده را در نمونه‌های خاک سطحی شهر ترسینای برزیل اندازه‌گیری و گزارش دادند منشأ آلودگی سرب و روی عمدتاً به فعالیت‌های انسانی نظیر استفاده از کودهای شیمیایی و انتشار دود خودروها مرتبط است. یانگ و همکاران (۲۸) در بررسی توزیع هشت عنصر آلوده کننده در اراضی حاشیه شهر مگو چین، دلیل اصلی آلودگی کادمیم را فعالیت‌های انسانی دانستند. چاویانگ و همکاران (۱۰) توزیع مکانی غلظت تعدادی از فلزات سنگین را در خاک‌های منطقه ذوب و استخراج آلومینیوم شوپکوشان چین مورد بررسی قرار داده و منبع عمده آلودگی سرب را ذرات معلق حاصل از دودکش کارخانه و منشأ آلودگی کادمیم را تخلیه فاضلاب کارخانه‌ها در منطقه معرفی کردند. شای و همکاران (۲۵) در بررسی توزیع مکانی برخی از عناصر سنگین در خاک‌های سطحی منطقه شانگهای چین، منبع اصلی ورود سرب، روی و کادمیم را به خاک عمدتاً فعالیت‌های انسان به‌خصوص فرآیندهای صنعتی و آلاینده‌های ترافیکی گزارش کردند. هوکر و ناتانیل (۱۵) نقشه آلودگی و نقشه خطر عنصر سرب را در اطراف شهر ولور همپتون انگلستان با استفاده از تخمین گر کریجینگ معمولی تهیه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که منشأ اصلی آلودگی در منطقه فعالیت‌های صنعتی، صنایع ریخته‌گری، دفع ضایعات ریخته‌گری و دود خروجی آگروز خودروها است. لیو و همکاران (۱۹) با استفاده از تخمین گر کریجینگ معمولی تغییرات مکانی روی، سرب و کادمیم را در منطقه هانگ زونگ چین مورد بررسی و گزارش نمودند که دخالت‌های انسان در طبیعت عامل تعیین کننده‌ای در تغییرات مکانی این عناصر در خاک است. منطقه دندی، واقع در ۹۰ کیلومتری غرب استان زنجان از مناطق



شکل ۱- موقعیت منطقه مورد مطالعه و الگوی نمونه‌برداری

پارامترهای ورودی برای درون‌یابی مکانی توسط تخمین‌گر کریجینگ آماده گردید. این تابع عبارت است از متوسط مجذور اختلافات بین دو مشاهده در دو موقعیت مکانی واقع در فضای نمونه‌برداری که توسط آرایه  $h$  از هم جدا شده‌اند (معادله ۱):

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

در این معادله،  $Z(x_i)$  مقدار متغیر اندازه‌گیری شده در نقطه  $x_i$  و  $Z(x_i + h)$  مقدار متغیر اندازه‌گیری شده در نقطه  $x_{i+h}$  و  $N(h)$  جفت نمونه‌های جدا شده توسط  $h$  هستند. برای اعتبارسنجی تخمین‌های انجام گرفته از روش جک‌نایف<sup>۴</sup> استفاده شد و صحت تخمین‌ها بر مبنای حداقل بودن شاخص‌های آماری میانگین خطای تخمین<sup>۵</sup> (معادله ۲) و جذر میانگین مربع خطا<sup>۶</sup> (معادله ۳) بررسی شد:

$$MEE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [Z(x_i) - Z^*(x_i)] \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [(Z(x_i) - Z^*(x_i))^2]} \quad (3)$$

$Z(x_i)$  و  $Z^*(x_i)$  به ترتیب مقدار واقعی و مقدار برآورد شده و  $n$  تعداد مشاهده‌ها است.

یک تخمین‌گر خوب بایستی دارای میانگین خطای تخمین صفر یا نزدیک به صفر باشد و جذر میانگین مربع خطای تخمین حتی‌الامکان حداقل مقدار عددی را داشته باشد. هر چه این دو مقدار کوچک‌تر باشند دقت روش بیش‌تر است (۴). بعد از کنترل اعتبار پارامترهای تخمین‌گر کریجینگ اقدام به پهنه‌بندی و تهیه نقشه‌های کریجینگ گردید. توصیف آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ و تغییرنمای همه متغیرها و مقادیر اثر قطعه‌ای<sup>۷</sup>، حد آستانه<sup>۸</sup> و دامنه تأثیر<sup>۹</sup> حاصل از مدل‌سازی در محیط نرم‌افزاری Variowin نسخه ۲/۲ و GeoEas نسخه ۱/۲/۱ محاسبه و در محیط نرم‌افزاری Surfer نسخه ۸ ترسیم شد.

نزدیک‌ترین روستا به معدن، روستای قلعه‌جوق با جمعیت حدود پانصد نفر و نزدیک‌ترین شهر به آن، دندی با جمعیت بیش از دو هزار نفر است. انگوران در ناحیه‌ای کوهستانی و در ارتفاع متوسط ۲۹۵۰ متری از سطح دریا قرار گرفته و دارای اقلیم نیمه خشک سرد است. مهم‌ترین واحدهای ژئومورفیک در منطقه شامل فلات و دشت‌های آبرفتی دامنه‌ای است. بر اساس اطلاعات هواشناسی ایستگاه سینوپتیک شهرستان ماهنشان متوسط بارندگی در پنج سال اخیر (۱۳۹۰-۱۳۸۶) ۲۲۰ میلی‌متر و حداقل و حداکثر دما به ترتیب ۱۸- و ۳۸/۵ درجه سلسیوس است. شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه و نقاط نمونه‌برداری شده را نشان می‌دهد.

### نمونه‌برداری خاک و تجزیه‌های آزمایشگاهی

بر اساس الگوی نمونه‌برداری شبکه‌ای منظم که معمول‌ترین شیوه در انجام مطالعات زمین‌آماري محسوب می‌شود، موقعیت جغرافیایی تعداد ۳۱۵ نقطه مطالعاتی در مساحت ۱۰۰۰۰ هکتار با فواصل ۵۰۰ متر در راستای طولی و عرضی، درون محدوده مورد مطالعه مشخص شد. پس از یافتن موقعیت جغرافیایی نقاط با استفاده از دستگاه موقعیت‌یاب جهانی<sup>۱</sup>، از لایه سطحی هر نقطه در عمق صفر تا ۱۰ سانتی‌متر نمونه‌ای مرکب، متشکل از پنج نمونه در یک محدوده ۲۰×۲۰ متر تهیه شد. برای هر نقطه نوع کاربری، نوع کشت و وضعیت فیزیوگرافی ثبت گردید. کاربری‌های عمده شامل مناطق صنعتی، شهری، کشاورزی، باغ‌ها و مراتع است. نمونه‌های خاک پس از هوا خشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری، برای اندازه‌گیری عناصر سنگین به آزمایشگاه انتقال داده شدند. مقادیر کل و قابل جذب عناصر سنگین سرب، روی و کادمیم با اسید نیتریک و DTPA-TEA<sup>۲</sup> عصاره‌گیری و غلظت آن‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین شد (۲۳).

### تجزیه و تحلیل داده‌ها

مهم‌ترین ویژگی‌های آماری داده‌ها شامل میانگین، حداکثر، حداقل، میانه، انحراف معیار، چولگی و کشیدگی غلظت کل و قابل جذب عناصر سنگین مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به چولگی شدید داده‌های اولیه نرمال‌سازی داده‌های خام از طریق تبدیل‌گر لگاریتم و Box-Cox انجام شد (۸). برای تجزیه و تحلیل ساختار تغییرات مکانی متغیرهای مورد نظر از تابع تغییرنما<sup>۳</sup> استفاده و

- 4- Jack Knifing
- 5- Mean Estimation Error (MEE)
- 6- Root Mean Squared Error (RMSE)
- 7- Nugget effect
- 8- Sill
- 9- Range

- 1- Global Positioning System
- 2- Diethylene Triamine Penta-acetic Acid-triethanol amine (DTPA-TEA)
- 3- Variogram

## نتایج و بحث

برای انجام مطالعات آمار توصیفی نتایج خام پنج داده مربوط به نقاط واقع در محدوده کارخانه‌های کالسمین و فرآوری سرب و روی به دلیل عدم کاربری کشاورزی و شهری و همچنین مقادیر خیلی بالا در منطقه حذف گردید. غلظت عناصر سنگین در این پنج داده بسیار بیش‌تر از حد مجاز عناصر مورد مطالعه است. جدول ۱ توصیف آماری ویژگی‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

بالا بودن ضریب تغییرپذیری غلظت‌های کل و قابل جذب عناصر سرب، روی و کادمیم احتمالاً به دلیل تفاوت در نوع کاربری اراضی در منطقه مطالعاتی، نحوه دفن پسماندها و زباله‌های صنعتی و وضعیت هیدولوژیکی و زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه است. اختلاف زیاد مقادیر میانگین و میانه داده‌ها و همچنین بزرگ بودن ضرایب چولگی و کشیدگی مربوط به داده‌های کل و قابل جذب سرب، روی و کادمیم نشان دهنده غیر نرمال بودن توزیع داده‌ها است. بررسی هیستوگرام‌های داده‌های اندازه‌گیری شده مؤید غیر نرمال بودن داده‌ها و چولگی شدید آن‌ها به راست است. با توجه به این‌که نرمال بودن داده‌ها در تجزیه تحلیل‌های زمین‌آماري نتایج مطلوب‌تری را در پی خواهد داشت (۴)، اقدام به نرمال‌سازی توزیع داده‌ها با استفاده از تبدیل‌گرهای لگاریتم و Box-Cox گردید.

با بررسی نتایج به‌دست آمده مشاهده شد که غلظت کل و قابل جذب عناصر مورد بررسی در منطقه روند مشابهی داشته و لذا پهنه‌بندی و تهیه نقشه‌های پراکنش عناصر آلوده کننده فقط برای داده‌های غلظت کل ارائه گردید. انجام آزمون نرمالیته کولموگروف-

اسمیرینوف حاکی از ناکارآمدی تبدیل‌گر لگاریتم و کارایی تبدیل‌گر Box-Cox برای نرمال‌سازی توزیع داده‌ها است (جدول ۲). مقایسه هیستوگرام‌های مربوط به داده‌های حاصل از این دو تبدیل‌گر به‌عنوان مثال برای عنصر سرب در شکل ۲ نشان داده شده است. در ادامه تمامی مراحل تجزیه و تحلیل زمین‌آماري، بر روی داده‌های نرمال شده با استفاده از تبدیل‌گر Box-Cox انجام گرفت. ضریب همبستگی پیرسون بین غلظت عناصر سنگین نرمال شده با تبدیل‌گر Box-Cox محاسبه شد. بر این اساس ضرایب همبستگی برای دو عنصر سرب و روی ۰/۹۷۵، برای سرب و کادمیم ۰/۸۹۷ و برای عنصر روی و کادمیم ۰/۹۰۳ تعیین شد. همبستگی قوی و مثبت بین عناصر آلوده کننده در سطح اطمینان یک درصد حاکی از آن است که با افزایش مقدار سرب در منطقه مقدار روی و کادمیم افزایش و با کاهش مقدار سرب مقدار روی و کادمیم نیز کاهش یافته است. این روند بین عناصر روی و کادمیم نیز وجود دارد، از آن‌جا که بیش‌تر ترکیبات حاوی عنصر روی، دارای ناخالصی‌های عنصر کادمیم هستند همبستگی به‌دست آمده قابل استنباط است (۲۱). ضریب همبستگی بالا بین عناصر سرب، روی و کادمیم نشان می‌دهد که احتمالاً بخش اعظمی از تغییرات این سه عنصر در خاک توسط عوامل مشابه‌ای نظیر عملیات معدن‌کاوی و استخراج این مواد در منطقه کنترل می‌شود.

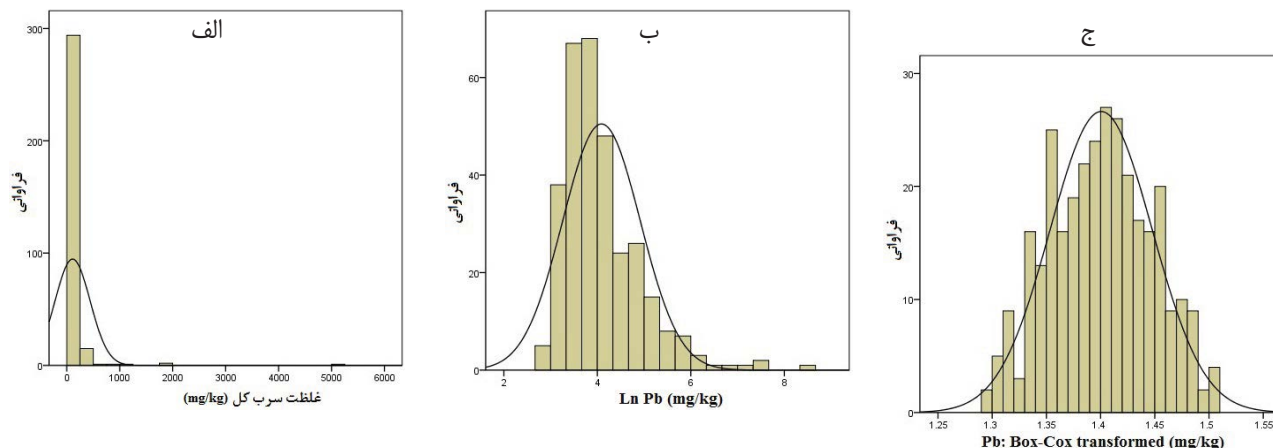
بررسی غلظت عناصر سرب، روی و کادمیم در کاربری‌های متفاوت نشان داد میانگین غلظت این سه عنصر در اراضی دارای کاربری صنعتی به‌طور معنی‌داری بیش‌تر از سایر کاربری‌ها است (شکل ۳).

جدول ۱- توصیف آماری داده‌های اولیه مقادیر کل و قابل جذب عناصر سنگین در خاک

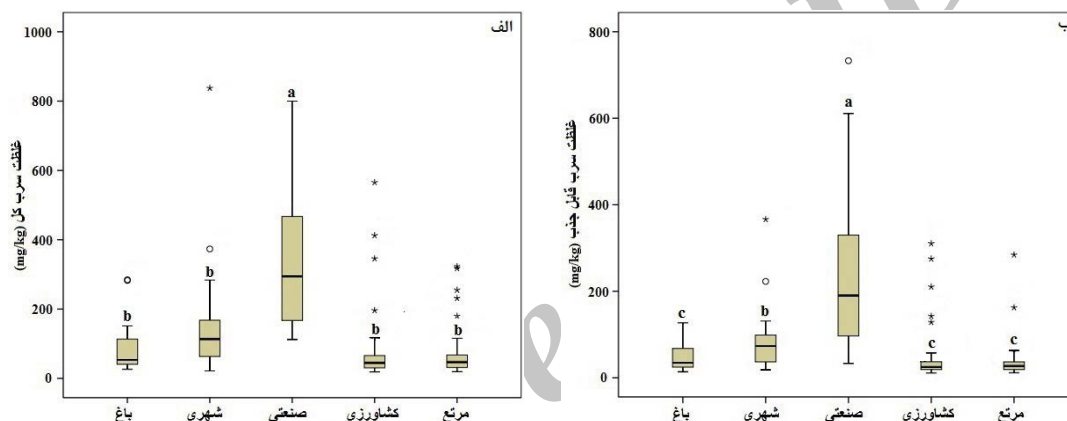
متغیر	غلظت کل			غلظت قابل جذب		
	سرب	روی	کادمیم	سرب	روی	کادمیم
میانگین ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	۷۸/۰۴	۱۱۵/۰۷	۳/۷۲	۴۶/۳۶	۶۱/۵۴	۲/۶۳
میانه	۴۹/۹۵	۴۵/۷۵	۲/۰۴	۲۸/۱۴	۲۸/۲۷	۱/۲۶
حداقل ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	۱۹	۱۷	۱	۱۱	۱۱/۴۸	۰/۱۱
حداکثر ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	۸۲۸	۹۴۲	۳۱	۳۶۶/۲	۶۴۸/۴۶	۲۹/۱۸
ضریب تغییرات (%)	۱۱۳	۱۴۳	۱۱۸	۱۱۶/۹۱	۱۴۳/۷۷	۱۴۱/۴۴
انحراف معیار	۸۸/۳۶	۱۶۴/۸۹	۴/۴۲	۵۴/۲۰	۸۸/۴۸	۳/۷۲
چولگی	۴/۰۳	۲/۶۷	۳/۱۱	۳/۶۴	۳/۳۹	۳/۲۸
کشیدگی	۲۲/۷۸	۷/۴۳	۱۲/۴۶	۱۵/۱۱	۱۳/۵۵	۱۶/۲۶

جدول ۲- چولگی، کشیدگی و سطوح معنی‌داری آزمون کولموگروف-اسمیرینوف داده‌های خام، تبدیل‌گرهای لگاریتمی و Box-Cox (غلظت کل عناصر سنگین)

متغیر	داده‌های خام			تبدیل‌گر لگاریتمی			تبدیل‌گر Box-Cox		
	چولگی	کشیدگی	K-Sp	چولگی	کشیدگی	K-Sp	چولگی	کشیدگی	K-Sp
سرب	۱۱/۵	۱۵۶/۶۵	۰/۰۰	۱/۶۴	۴/۲۲	۰/۰۰	۰/۰۵	-۰/۶۱	۰/۶۳
روی	۱۱/۰۸۵	۱۵۰/۸	۰/۰۰	۱/۳	۱/۴۲	۰/۰۰	۰/۱۶	-۰/۹۵	۰/۰۶۱
کادمیم	۱۶/۸۵	۲۹۳/۱۱	۰/۰۰	۰/۹۹	۲/۳۹	۰/۰۱۵	-۰/۰۶	-۰/۴	۰/۲۷۵



شکل ۲- توزیع فراوانی داده‌های اولیه مربوط به غلظت کل عنصر سرب (الف)، تبدیل گرلگاریتمی (ب) و تبدیل گر Box-Cox (ج)



شکل ۳- نمودار جعبه‌ای مقایسه میانگین غلظت عنصر سرب کل (الف) و غلظت سرب قابل جذب (ب) در کاربری‌های مختلف میانگین‌های دارای حروف مشترک در سطح ۵ درصد اختلاف معنی‌دار ندارند.

جدول ۳- مقادیر مجموع مربعات خطا و ضریب تبیین برای مدل‌های مختلف

مدل گوسی		مدل نمایی		مدل کروی		متغیر
RSS	R <sup>2</sup>	RSS	R <sup>2</sup>	RSS	R <sup>2</sup>	
۷/۷۹۶E-۰۹	۰/۹۹۷	۴/۴۲۵E-۰۸	۰/۹۸۴	۴/۲۶۹E-۰۹	۰/۹۹۹	سرب
۶/۶۵۲E-۰۹	۰/۹۹۸	۶/۲۰۰E-۰۸	۰/۹۸	۵/۰۴۵E-۰۹	۰/۹۹۸	روی
۴/۰۶۶E-۰۴	۰/۹۹۶	۸/۵۰۹E-۰۴	۰/۹۹۲	۱/۱۲۷E-۰۴	۰/۹۹۹	کادمیم

که احتمالاً به واسطه کاربرد کودهای فسفاته حاوی کادمیم در این مناطق است. وضعیت توزیع سرب، روی و کادمیم قابل جذب در منطقه روند نسبتاً مشابهی با مقادیر کل این عناصر در منطقه مطالعاتی دارد. مقادیر قابل جذب کادمیم در مناطق صنعتی و شهری در سطح پنج درصد اختلاف معنی‌دار دارد. بر اساس نتایج به‌دست آمده ۵۰ درصد سرب کل، ۲۵ درصد سرب قابل جذب، ۲۵ درصد روی کل، ۱۴ درصد روی قابل جذب، ۶۸ درصد کادمیم کل و ۴۶ درصد کادمیم قابل جذب غلظتی بیش از حد مجاز دارند (۵، ۱۷ و

انجام فعالیت‌های صنعتی و استخراج معادن سرب و روی به همراه دود ناشی از وسایل حمل و نقل سنگین عامل اصلی افزایش غلظت سرب در این منطقه است. بالا بودن غلظت سرب و روی کل در مناطق شهری به سایش تاپراتومبیل‌ها و عبور و مرور وسایل نقلیه مرتبط است (۱۱، ۲۱، ۲۲ و ۲۵). در مورد عنصر کادمیم مناطق صنعتی و شهری بیش‌ترین میزان کادمیم کل را داشته و تفاوت میانگین آن‌ها در سطح پنج درصد معنی‌دار نیست. با این حال کاربری باغ نسبت به مرتع و اراضی کشاورزی دارای اختلاف معنی‌داری است

منطقه مورد مطالعه است. اثر قطعه‌ای نسبی<sup>۴</sup> (نسبت اثر قطعه‌ای بر حد آستانه) مشخص‌کننده درجه همبستگی مکانی هر ویژگی است. براساس تقسیم‌بندی کامباردلا و همکاران (۹) ویژگی‌های مورد مطالعه دارای کلاس همبستگی مکانی متوسط هستند. سایر محققین نیز در خصوص توزیع مکانی عناصر آلوده کننده کلاس همبستگی مکانی متوسط را گزارش کرده‌اند (۱، ۲، ۳ و ۵). همبستگی مکانی متوسط متغیرهای مورد بررسی حاکی از تأثیر فاکتورهای انسانی شامل عملیات مدیریتی، تولید محصولات صنعتی، اضافه کردن پسماندهای صنعتی به‌صورت روباز در منطقه و حمل و نقل وسایل نقلیه در منطقه مورد مطالعه است. این نتایج با یافته‌های محققین دیگر مطابقت دارد (۵، ۱۵، ۱۹، ۲۲، ۲۵ و ۲۸). مقادیر ایده‌آل برای میانگین خطای تخمین و جذر میانگین مربع خطا به ترتیب صفر و یک است (جدول ۴). کوچک بودن مقادیر این دو شاخص برای ویژگی‌های مورد بررسی بیانگر اربب بسیار کم و صحت بالای تخمین‌های انجام گرفته توسط تخمین‌گر کریجینگ معمولی<sup>۵</sup> است.

نتایج پژوهش‌های مختلف توسط سایر محققان مؤید این نکته است که استفاده از تخمین‌گر کریجینگ معمولی دقت بالایی در برآورد توزیع مکانی عناصر سنگین و برخی از ویژگی‌های خاک دارد. نتایج به‌دست آمده در این تحقیق با نتایج سایر محققین هماهنگی دارد (۶، ۱۰ و ۲۷). نتایج اعتبار سنجی متقابل<sup>۶</sup> بین مقادیر داده‌های واقعی و تخمینی با تبدیل‌گر Box-Cox برای عناصر سرب و روی در شکل ۵ نشان داده شده است. ارتباط خطی بسیار خوب بین داده‌های واقعی و تخمینی به‌خوبی مشاهده می‌شود.

برای ارزیابی تغییرات مکانی آلودگی و پهنه‌بندی عناصر آلوده کننده اطلاعات پنج نقطه‌ای که در محاسبه تغییرنا حذف شده بودند، مجدداً وارد اطلاعات شده و محاسبه‌های کریجینگ معمولی برای محاسبه فاکتور وزن دهی در درون‌یابی مکانی با استفاده از روش کریجینگ بلوکی با ابعاد ۲۰۰۰ × ۲۰۰۰ متر استفاده گردید. محاسبه مقادیر تخمینی با استفاده از مقادیر متوسط هر بلوک در رأس شبکه انجام گرفت. این عملیات متوسط‌گیری باعث کاهش خطای تخمین می‌شود (۲۰). برای تهیه نقشه تغییرات مکانی، داده‌های تخمینی که بر مبنای داده‌های حاصل از تبدیل‌گر Box-Cox به‌دست آمده بودند با انجام عملیات تبدیل معکوس<sup>۷</sup> به داده‌های اولیه تبدیل شدند.

(۲۱). با مطالعه مقادیر کل و قابل جذب عناصر سنگین و ارتباط آن‌ها با وضعیت کاربری در منطقه می‌توان دلایل احتمالی بالا بودن غلظت این عناصر را به عملیات صنعتی، فعالیت‌های حمل و نقل مواد معدنی و نیز کاربرد انواع کودهای حاوی این عناصر در اراضی کشاورزی و باغی مرتبط دانست. امینی و همکاران (۵) دلیل بالا بودن غلظت کادمیم در خاک را تشکیلات زمین‌شناسی، فعالیت‌های کشاورزی از قبیل استفاده از کود، کمپوست، لجن فاضلاب، سموم و آفت‌کش‌ها عنوان کردند. زیانگ دونگ و همکاران (۲۶) عامل کنترل‌کننده غلظت عناصر سرب، روی و کادمیم را در مناطق شهری، دخالت‌های انسان در طبیعت و فعالیت‌های صنعتی گزارش کردند.

بررسی تغییرنماهای رویه‌ای<sup>۱</sup> غلظت عناصر سرب، روی و کادمیم نشان داد که ناهمسانگردی مشخصی برای این ویژگی‌ها وجود ندارد (اشکال به دلیل حجم زیاد ارائه نشده است). با توجه به همسانگرد بودن متغیرهای مورد بررسی، تغییرنماهای همه‌جهته<sup>۲</sup> عناصر مورد نظر تهیه شد. برای توصیف الگوی تغییرات مکانی ویژگی‌های مورد بررسی مدل‌های مختلفی بر تغییرنماهای موجود برازش داده شد و بر مبنای کم‌ترین میزان مجموع مربعات خطا<sup>۳</sup> مدل کروی بهترین مدل برازش داده شده بر غلظت کل این سه عنصر انتخاب گردید (جدول ۳). مدل کروی یکی از معمول‌ترین مدل‌ها در بررسی تغییرپذیری مکانی خصوصیات خاک است (۶، ۱۳ و ۲۰).

جدول ۴ پارامترهای درون‌یابی و معیارهای کنترل اعتبار کریجینگ برای عناصر مورد بررسی را نشان می‌دهد. بیش‌ترین مقدار اثر قطعه‌ای و حد آستانه در بین سه عنصر مورد بررسی، مربوط به غلظت عنصر کادمیم و کم‌ترین آن‌ها مربوط به غلظت کل سرب بود. اثر قطعه‌ای بزرگ‌تر نشان دهنده تغییرات تصادفی بیش‌تر است (۴). دامنه تأثیر تغییرنماها از ۳۹۸۷ متر برای عنصر روی تا ۴۸۴۵ متر برای عنصر کادمیم متغیر بود. این فاصله به‌مراتب بیش‌تر از فاصله نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه بوده و نشان می‌دهد که فاصله نمونه‌برداری مورد استفاده توانسته است الگوی تغییرات مکانی ویژگی‌های مورد بررسی را به‌خوبی نشان دهد. کامباردلا و همکاران (۹) اظهار داشتند که دامنه تأثیر متغیرهای خاک، تابعی از مقیاس مورد مطالعه، فاصله نمونه‌برداری و وضعیت چشم انداز منطقه مورد مطالعه است. به‌طور کلی هر چه دامنه گسترده‌تر باشد تعداد نمونه کم‌تری جهت تعیین نقاط نمونه‌برداری نشده لازم است. شکل ۴ تغییرنمای همه‌جهته عنصر سرب و مدل برازش داده شده به آن را نشان می‌دهد.

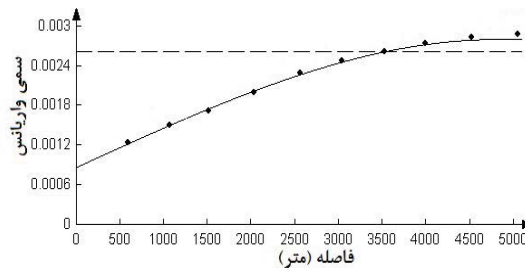
تغییرنماهای برازش داده شده بر غلظت کل عناصر شباهت زیادی با هم داشته و نشان دهنده یکسان بودن ساختار مکانی این عناصر در

4- Relative nugget effect  
5- Ordinary Kriging  
6-Cross validation  
7- Back-trasformation

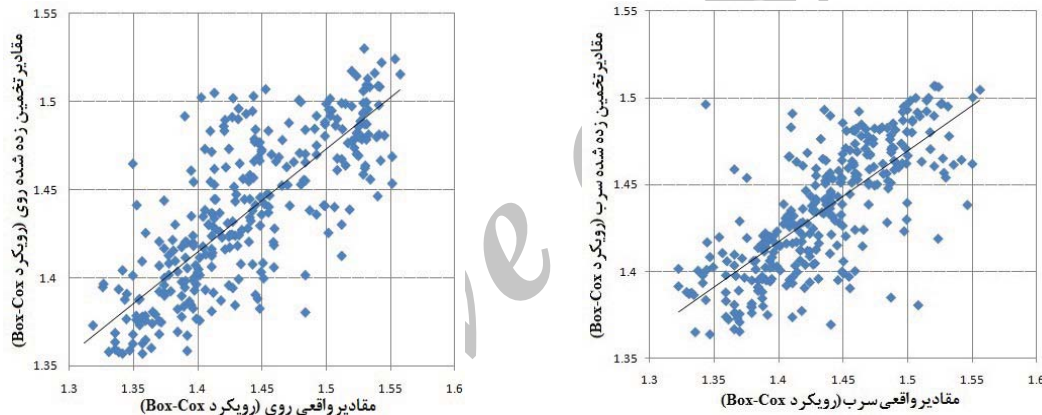
1- Surface Variogram  
2- Omnidirectional  
3- Root Sum Squared (RSS)

جدول ۴- پارامترهای درون یابی و معیارهای کنترل اعتبار کریجینگ برای عناصر مورد مطالعه

متغیر	اثر قطعه‌ای	حد آستانه	دامنه تأثیر (متر)	اثر قطعه‌ای نسبی (%)	کلاس همبستگی مکانی	میانگین خطای تخمین	جذر میانگین مربع خطا
سرب	۰/۰۰۰۸۷	۰/۰۰۲۸۱	۴۸۰۰	۳۱	متوسط	-۰/۰۰۰۰۲۵	۰/۰۳۲
روی	۰/۰۰۰۹۳	۰/۰۰۲۷۳	۳۹۸۷	۲۵	متوسط	-۰/۰۰۰۰۳۲۲	۰/۰۳۸
کادمیم	۰/۱۴	۰/۵۳	۴۸۴۵	۲۶	متوسط	-۰/۰۰۴۶۵	۰/۴۴۷



شکل ۴- تغییرنمای هم‌جهته و مدل برازش داده شده برای عنصر سرب



شکل ۵- نتایج اعتبار سنجی متقابل برای عناصر سرب و روی (داده‌های با رویکرد Box-Cox, n=۳۱۵)

نقشه‌های کریجینگ می‌توان الگوی پراکنش مکانی عناصر آلوده کننده را شناسایی و اطلاعاتی پیرامون عوامل مؤثر بر توزیع عناصر آلوده کننده به‌دست آورد. این نقشه‌ها اطلاعات بسیار مفیدی در راستای اجرای طرح‌های مدیریت خاص مکانی<sup>۱</sup> در منطقه مورد مطالعه ارائه می‌دهند.

خروجی دیگری که می‌توان از کریجینگ به‌دست آورد نقشه پراکنش خطای تخمین است. شکل ۸ نقشه خطای تخمین کریجینگ را برای عنصر سرب در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. با توجه به تأثیر تعداد نقاط نمونه‌برداری موجود در محدوده جست‌وجو بر کیفیت تخمین‌های انجام گرفته توسط تخمین‌گر کریجینگ معمولی کم‌ترین مقادیر خطای تخمین در قسمت‌های مرکزی منطقه مطالعاتی مشاهده

شکل ۶ پراکنش مکانی عنصر سرب را در منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد. نقشه‌های کریجینگ برای هر سه عنصر روند تقریباً مشابه‌ای را در منطقه نشان می‌دهند. براساس اطلاعات این نقشه‌ها می‌توان گفت توزیع غلظت عناصر سنگین در منطقه، الگوی تصادفی نداشته و دارای همبستگی مکانی هستند. بر اساس این نقشه‌ها غلظت سرب، روی و کادمیم در قسمت‌های جنوب شرقی، مرکز و شمال شرقی منطقه مورد مطالعه که کارخانه‌های فرآوری و تغلیظ سرب و روی وجود دارد، حداکثر و در قسمت‌های شمال غربی و جنوب غربی منطقه حداقل است. وجود معادن سرب و روی کالسمین و کارخانه‌های فرآوری این عناصر در قسمت جنوب شرقی و همچنین مراکز تخلیه مواد زائد و کنسانتره سرب و روی در بخش مرکزی منطقه مورد مطالعه مهم‌ترین دلایل بالا بودن غلظت این عناصر در این نواحی است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد با استفاده از

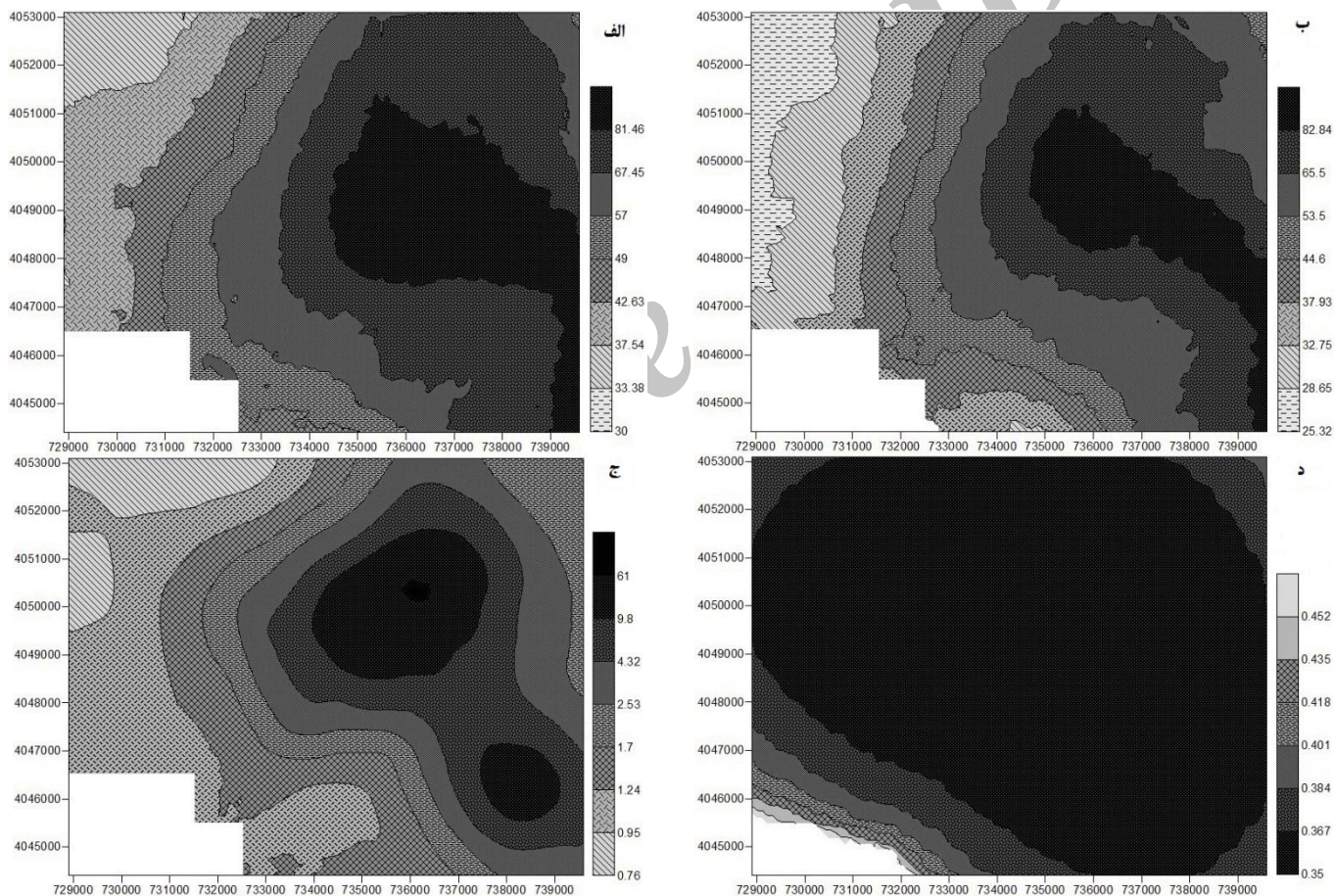
1- Site Specific Managment

مطالعات زمین‌آماري نشان داد که مدل کروي بهترین مدل برازش داده شده بر غلظت کل این عناصر است. دامنه تأثیر تغییرنماها از ۳۹۸۷ متر تا ۴۸۴۵ متر متغیر بود. این فاصله به‌مراتب بیش‌تر از فاصله نمونه‌برداری در منطقه بوده و نشان می‌دهد که الگوی نمونه‌برداری توانسته است تغییرات مکانی ویژگی‌های مورد بررسی را به‌خوبی نشان دهد. روش کریجینگ معمولی برای تخمین مقادیر سرب، روی و کادمیم در نقاط نمونه‌برداری نشده استفاده گردید. حداکثر مقادیر آلودگی در جنوب شرقی، مرکز و بخش‌هایی از شمال شرق منطقه است. نقشه‌های به دست آمده از مطالعات کریجینگ اطلاعات با ارزشی درخصوص ارزیابی آلودگی و تصمیم‌گیری‌های آینده فراهم می‌سازد.

می‌شود، جایی که تراکم نقاط نمونه‌برداری حداکثر است. در نقشه‌های خطای تخمین (شکل ۶) همان‌طور که مشاهده می‌شود در حواشی این نقشه‌ها واریانس خطای تخمین به‌دلیل اریب بودن تخمین‌ها نسبت به سایر نواحی بیش‌تر است، زیرا در این قسمت‌ها تنها نقاط موجود در یک طرف نمونه در تخمین به‌کار گرفته شده و در نتیجه نسبت به مناطق مرکزی تخمین اریب‌دار می‌شود.

## نتیجه‌گیری

این مطالعه برای بررسی تغییرات مکانی و وضعیت آلودگی عناصر سنگین خاک‌های اطراف کارخانه کالسمین انجام شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که عوامل مشابه‌ای نظیر عملیات معدن‌کاوی و استخراج آن‌ها تغییرات عناصر سنگین را در منطقه کنترل می‌کند.



شکل ۶- نقشه پراکنش مکانی عناصر سرب (الف)، روی (ب) و کادمیم (ج) حاصل از کریجینگ معمولی و نقشه پراکنش خطای تخمین عنصر سرب (د)

## منابع

- ۱- بقایی ا، خادمی ح. و محمدی ج. ۱۳۸۵. تجزیه و تحلیل زمین‌آماري تغییرات مکانی سرب و نیکل قابل جذب در اطراف دو قطب صنعتی منطقه اصفهان. مجله علوم کشاورزی و منابع طبیعی، ۴: ۱۳۳-۱۲۲.



- ۲- تقی پور م.، خادمی ح. و ایوبی ش. ۱۳۸۹. تغییرات مکانی غلظت سرب و روی در خاک‌های سطحی و ارتباط آن با مواد مادری و نوع کاربری در بخشی از استان همدان. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، ۲۴: ۱۳۲-۱۴۴.
- ۳- دیانی د.، محمدی ج. و نادری م. ۱۳۸۸. تجزیه و تحلیل زمین‌آمار غلظت سرب، روی و کادمیم در خاک‌های حومه سپاهان شهر واقع در جنوب اصفهان. مجله آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، ۲۳: ۶۷-۷۶.
- ۴- محمدی ج. ۱۳۸۵. پدومتری آمار مکانی (ژئواستاتیک) جلد دوم. انتشارات پلک، ۴۵۳ صفحه.
- 5- Amini M., Afyuni M., Khademi H., Abbaspour K.C. and Schulin R. 2005. Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of central Iran. *Science of the Environment*, 347:64-77.
- 6- Ayoubi S., Zamani S.M. and Khormali F. 2007. Spatial variability of some soil properties for site specific farming in northern Iran. *International Journal of Plant Production*, 2:225-236.
- 7- Blaser P., Zimmermann S., Luster J. and Shotyk W. 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in swiss forest soils. *Science of The Total Environment*, 249:257-280.
- 8- Box G.E.P. and Cox D.R. 1962. An analysis of transformations. *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 26:211-252.
- 9- Cambardella C.A., Moorman T.B., Novak J.M., Parkin T.B., Karlen D.L., Turco R.F. and Konopka A.E. 1994. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. *Soil Science Society of American Journal*, 58:1501-1511.
- 10- Chaoyang W., Cheng W. and Linsheng Y. 2009. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Sciences*, 21:1230-1236.
- 11- Christoforidis A. and Stamatias N. 2009. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in kavalas region, Greece. *Geoderma*, 151:257-263.
- 12- Dayani M. and Mohammadi J. 2010. Geostatistical assessment of Pb, Zn and Cd contamination in near-surface soils of the Urban-Mining transitional region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*, 20:568-577.
- 13- Esfandiarpour Borujeni I., Mohammadi J., Salehi M.H., Toomanian N. and Poch, R.M. 2010. Assessing geopedological soil mapping approach by statistical and geostatistical methods: A case study in the Borujen region, Central Iran. *Catena*, 15:1-14.
- 14- Fang S.B., Hu H., Sun W.C. and Pan J.J. 2011. Spatial variations of heavy metals in the soils of vegetable-growing land along Urban-Rural Gradient of Nanjing, China. *Environmental Research and Public Health*, 8:1805-1816.
- 15- Hooker P.J. and Nathanail C.P. 2006. Risk-based characterization of lead in urban soils. *Chemical Geology*, 226:340-351.
- 16- Issak E.H. and Srivastava R.M. 1989. *An introduction to applied geostatistics*. Oxford University Press, New York.
- 17- Ji Y.Q., Feng Y.C., Wu J.H., Zhu T., Bai Z.P. and Duan C.Q. 2008. Using geo-accumulation index to study source profiles of soil dust in China, *Journal of Environmental Sciences*, 20:571-578.
- 18- Jing Y.D., He Z.L. and Yang X.E. 2007. Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Zhejiang University Science*, 8:197-207.
- 19- Liu X.M., Wu J. and Xu J. 2006. Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS. *Environmental Pollution*, 141:257-264.
- 20- McGrath D., Zhang C. and Carton O.T. 2004. Geostatistical analysis and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. *Environmental Pollution*, 127:239-248.
- 21- Mirsal I.A. 2008. *Soil pollution origin, monitoring & remediation*, 2<sup>th</sup>, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG.
- 22- Moura M.C.S., Moita G.C. and Neto J.M.M. 2010. Analysis and assessment of heavy metals in urban surface soils of Teresina, Piauí State, Brazil: a study based on multivariate analysis. *Comunicata Scientiae*, 1:120-127.
- 23- Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R. 1982. *Methods of soil analysis part 2 chemical and microbiological properties*, 2<sup>nd</sup> edition. Agronomy Monograph No.9. ASA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA.
- 24- Papa S., Bartoli G., Pellegrino A. and Fioretto A. 2010. Microbial activities and trace element contents in an urban soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 165:193-203.
- 25- Shi G., Chen Z., Xu Sh., Zhang J., Wang L., Bi C. and Teng J. 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. *Environmental Pollution*, 156:251-260.
- 26- Xiangdong L., Siu L. and Ewnzhong S. 2004. The study of heavy metal contamination in urban soil of Hong Kong using a GIS-base approach. *Environmental Pollution*, 129:113-124.
- 27- Xiaopeng Y. and Lingqing W. 2008. Spatial analysis and hazard assessment of mercury in soil around the coal-

- fired power plant: a case study from the city of Baoji, China. *Environmental Geology*, 53:1381-1388.
- 28- Yang Y., Jin Z., Bi X., Li F., Sun L., Liu J. and Fu Z. 2009. Atmospheric deposition carried Pb, Zn, and Cd from a zinc smelter and their effect on soil microorganisms. *Pedosphere*, 4:422-433.
- 29- Zhongping Y., Wenxi L., Yuqiao L., Xinhua B. and Qingchun Y. 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 108:27-38.

Archive of SID

## Spatial Distribution Mapping of Pb, Zn and Cd and Soil Pollution Assessment in Anguran Area of Zanjan Province

S. Abdollahi<sup>1</sup>- M.A. Delavar<sup>2\*</sup>- P. Shekari<sup>3</sup>

Received: 11-1-2012

Accepted: 4-11-2012

### Abstract

Soil contamination by heavy metals and its long-term detrimental effects on environment and human health is a present-day concern of environmental scientists. The aims of this paper is to present the results of spatial distribution mapping of heavy metals in topsoils (0-10 cm) using 315 georeferenced soil samples regularly spaced grid pattern with an interval of 500 meters from Anguran area located in the Zanjan province. Total and available forms of Pb, Zn, and Cd were extracted by HNO<sub>3</sub> and DTPA-TEA and measured for the samples. The average for total concentrations of Pb, Zn, and Cd were 109.96, 165.57 and 6.02 mg/kg and for available forms were 46.36, 61.54 and 2.63 mg/kg, respectively. The heavy metal concentration data tended to be positively skewed and outlying values were observed. The Box-Cox transformation technique was applied to normalize the data. Strong positive correlations were observed between the concentrations of heavy metals studied. The results showed that spherical model revealed the best result for describing the spatial variability of Pb, Zn, and Cd. The ranges of influence for variograms of Pb, Zn, and Cd were 4800m, 3987m and 4845m, respectively. The application of the Ordinary Kriging method showed a good performance for estimating heavy metals concentration in the areas not being sampled. The results based on the Kriging Maps showed that the concentration of heavy metals increased around the procreation factories, while decreased in longer distances from the factories. The Kriging Maps of total heavy metals concentration indicate a strong spatial pattern in the Southeast and Center of the study area. These maps can provide valuable information for assessing the pollution hazard.

**Keywords:** Soil pollution, Box-Cox transformation, Spatial mapping, Ordinary kriging

1,2- MSc Student and Assistant Professor, Department of Soil Science, Collage of Agriculture, University of Zanjan, Iran

(\*-Corresponding Author Email: adelavar443@yahoo.com)

3- Assistant Professor, Department of Soil Science, Collage of Agriculture, University of Razy, Kermanshah, Iran