

## ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی حومه شهرستان گرگان به فلزات سنگین و ذرات میکروپلاستیک

رضا محمدی راد<sup>۱</sup> و گیتی فرقانی تهرانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه صنعتی شهرورد، شهرورد، ایران

۲- استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم‌زمین، دانشگاه صنعتی شهرورد، شهرورد، ایران

\* forghani@shahroodut.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: ۱۴۰۲/۲/۱۱ پذیرش: ۱۴۰۱/۵/۳

### چکیده

هدف اصلی این پژوهش ارزیابی غلظت، شدت آلودگی، منشاء و خطر سلامتی فلزات سنگین و ذرات میکروپلاستیک در خاک‌های کشاورزی حومه شهرستان گرگان می‌باشد. به این منظور، ۲۱ نمونه خاک سطحی کشاورزی (عمق ۰-۳۰ سانتی‌متر) برداشت شد. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک، غلظت فلزات سنگین، مقدار و خصوصیات ذرات میکروپلاستیک با استفاده از روش‌های استاندارد بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه غالباً لوم رسی-شنی و لوم شنی، pH نمونه‌ها کمی قلیایی تا متوسط قلیایی، میانگین درصد کربنات و ماده آلی نمونه‌ها به ترتیب ۱۹/۸ و ۱/۲، و میانگین ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها ۱۸/۷ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم می‌باشد. میانگین غلظت عناصر مس، روی، کروم، منگنز، کربنات، آهن، نیکل و آنتیموان در نمونه‌های خاک، از میانگین خاک‌های جهانی بیشتر است، و میانگین غلظت عناصر آرسنیک، سرب و کادمیم کمتر از این استاندارد می‌باشد. خطر سلامتی غیرسرطان‌زاوی کروم از سه راه مواجهه بلع، استنشاق و تماس پوستی نسبت به دیگر عناصر مورد مطالعه بیشتر، و خطر غیرسرطان‌زاوی همه عناصر در رده سنی کودکان بیشتر از بزرگسالان است. همچنین فلز کروم در کودکان و بزرگسالان دارای بیشترین ریسک سرطان‌زاوی است. ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های خاک به شکل‌های رشته‌ای، قرصی، صفدهای و کروی حضور دارند و ذرات با اندازه بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ میکرومتر بیشترین فراوانی را دارا می‌باشند. بر اساس نتیجه IR-FT، ذرات میکروپلاستیک عمده‌اً از پلیمر پلی‌اتیلن که مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی است تشکیل شده‌اند. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، فعالیت کشاورزی مهم‌ترین منبع آلودگی خاک حومه شهرستان گرگان می‌باشد و می‌تواند به بروز خطرات سلامتی در ساکنان منطقه منجر شود.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، میکروپلاستیک، آلودگی خاک، گرگان

متعدد (۱۹۸۹) قرار دارند و شامل عناصر فلزی با وزن اتمی بیشتر از ۴۰/۰۴ گرم بر مول و جرم مخصوص بیش از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب هستند (مینگ-هو، ۲۰۰۵). گرچه مقادیری از فلزات سنگین به طور طبیعی در خاک یافت می‌شود، اما فعالیت‌های انسانی باعث تشدید و برهمن خوردن چرخه ژئوشیمیایی این عناصر و انتشار گستردگی و مخرب آن‌ها در محیط‌زیست می‌شود (گربزبیس، ۲۰۰۲). این عناصر بر خلاف آلاینده‌های آلی دچار تخریب و تجزیه میکروبی و شیمیایی نمی‌شوند و ماندگاری زیادی در محیط دارند و غلظت آن‌ها به تدریج در زنجیره غذایی افزایش می‌یابد (کریچیکوا و همکاران، ۲۰۰۶). یکی از مهم‌ترین عوامل انسانی که باعث ورود فلزات سنگین به خاک می‌شود فعالیت کشاورزی (شامل استفاده از کودهای

پیشگفتار همگام با پیشرفت و توسعه فناوری و افزایش جمعیت، آلودگی‌های زیستمحیطی در نقاط مختلف جهان به ویژه در حومه مناطق شهری، رشد چشمگیری داشته است. خاک از یک سوبه عنوان مهم‌ترین منبع ذخیره آلاینده‌های مختلف عمل می‌کند و از سوی دیگر، از لحاظ تولید مواد غذایی بسیار حائز اهمیت است. در سال‌های اخیر، آلودگی خاک کشاورزی به انواع آلاینده‌ها (به ویژه فلزات سنگین و ذرات میکروپلاستیک) به عنوان یک تهدید زیستمحیطی مورد توجه قرار گرفته است (ریان و همکاران، ۲۰۰۹؛ ریلینگ و همکاران، ۲۰۱۷؛ ایسو به و همکاران، ۲۰۱۹؛ هو و همکاران، ۲۰۲۱). فلزات سنگین، در زمرة آلاینده‌های الوبیت‌دار فهرست شده آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات

حومه شهر گرگان، ارزیابی غلظت فلزات سنگین و شدت آلودگی خاک به این عناصر، و ارزیابی مقدار و ویژگی‌های ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های خاک منطقه است.

### روش انجام تحقیق نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از بررسی نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ (زمین‌شناسی منطقه (شکل ۱) و نقشه کاربری اراضی، از ۲۱ ایستگاه، نمونه خاک برداشت شد (شکل ۲). در هر ایستگاه نمونه‌برداری، دو نمونه خاک سطحی (یک نمونه برای پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت فلزات سنگین، و یک نمونه برای بررسی میکروپلاستیک‌ها) از افق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری خاک برداشت شد. برای ارزیابی فلزات سنگین، از بیلچه پلاستیکی و کیسه‌های پلاستیکی، و برای بررسی ذرات میکروپلاستیک، از بیلچه فولادی ضد زنگ و فویل‌های آلومینیومی استفاده شد. نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت ۳ روز خشک شدند. برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین، هر نمونه از الک ۱۰ مش (۵ میلی‌متر) عبور داده شد. بخش عبور کرده از الک با استفاده از هاون دستی سرامیکی پودر شد و سپس از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) عبور داده شد. برای بررسی ذرات میکروپلاستیک، نمونه‌های خشک شده از الک فولادی ضد زنگ با اندازه منافذ ۵ میلی‌متر (به دلیل اینکه اندازه ذرات میکروپلاستیک کمتر از ۵ میلی‌متر است) عبور داده شدند. ذرات چوب و زائدات در هر نمونه، توسط پنس فولادی تمیز به دقت از نمونه‌ها حذف گردید.

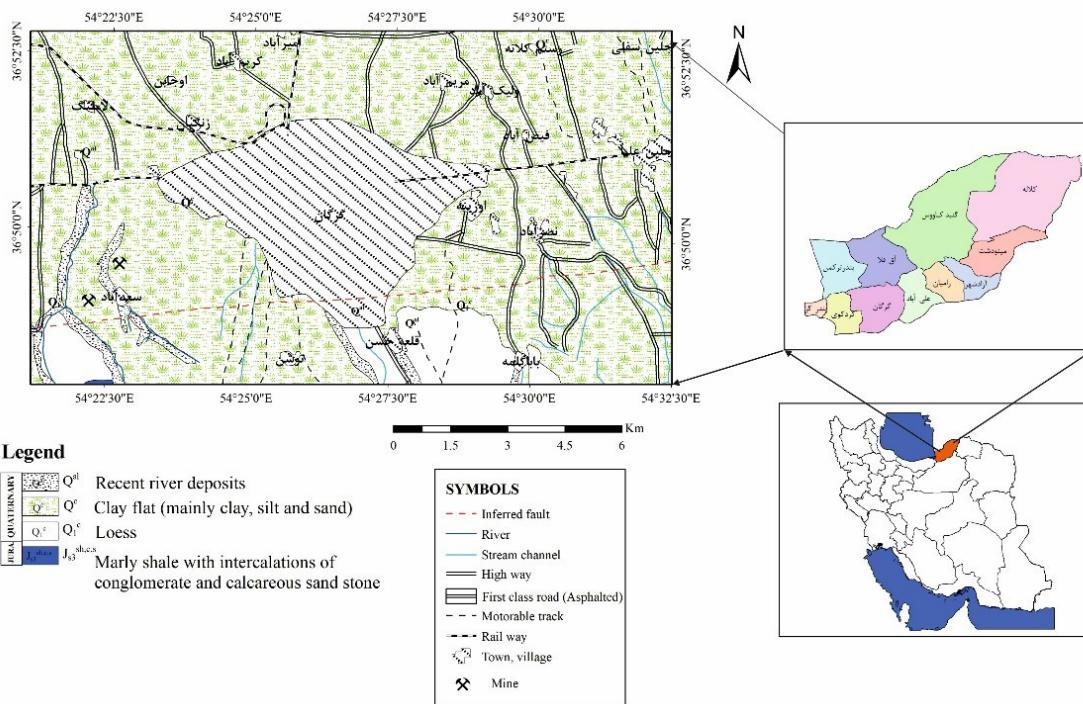
### ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها

برای تعیین بافت خاک از روش الک کردن و هیدرومتری استفاده شد. pH نمونه‌های خاک، با استفاده از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (۱۹۸۹)، متد ۹۰۴۵D و از نسبت محلوط یک به یک آب-خاک و با استفاده از دستگاه pH متر کالیبره شده (مدل AZ8601) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری درصد کربنات از روش تیتراسیون برگشتی (سازمان غذا و کشاورزی ملل متحد، ۱۹۷۴)، و برای تعیین میزان ماده آلی از روش والکی و بلک (۱۹۳۴) استفاده شد. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها بر اساس روش ۹۰۸۱A سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (۱۹۹۸) اندازه‌گیری شد. کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه‌های خاک مورد مطالعه، توسط دستگاه XRD مدل Philips-Xpert Pro مورد بررسی قرار گرفت.

آلی و غیرآلی، آفت‌کش‌ها، کاربرد لجن، فاضلاب، آبیاری با پساب‌های آلوده و مالچ‌پاشی) است.

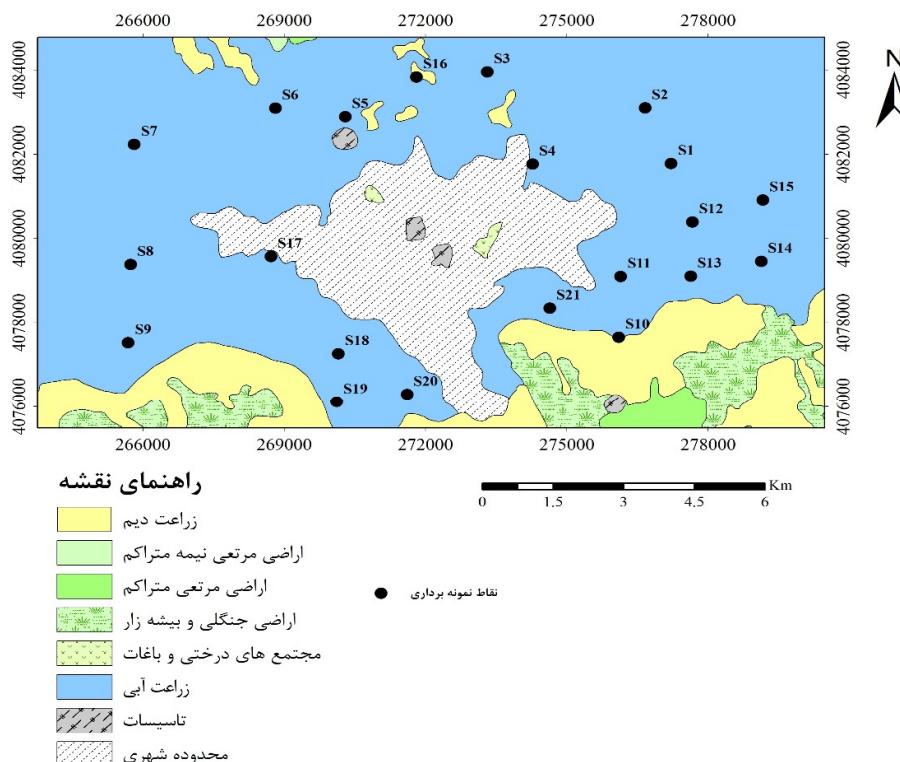
ذرات میکروپلاستیک از آلاینده‌های نوظهور و مهم خاک هستند. این ترکیبات، توسط دیارتمان زیست‌محیطی سازمان ملل متحد به عنوان یکی از ده آلاینده مهم زیست‌محیطی معرفی شده‌اند (هی و همکاران، ۲۰۱۸؛ کی و همکاران، ۲۰۲۰). ذرات میکروپلاستیک شامل پلیمرهای آلی مشتق شده از ترکیبات نفتی بوده و از قطعات کوچک (کمتر از ۵ میلی‌متر) الایافی (فیبری) و گرانولی تشکیل شده‌اند (ریان و همکاران، ۲۰۰۹) و به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح ویژه بزرگ و خاصیت آبگریزی قوی، حاوی فلزات سنگین نیز می‌باشند؛ بنابراین حضور آن‌ها، کیفیت و بهره‌وری خاک را به شدت کاهش می‌دهد. به دلیل این که اندازه ذرات میکروپلاستیک از اندازه منافذ خاک کوچک‌تر است، این ذرات تحت نیروی گرانش ذرات از طریق منافذ خاک به سمت لایه‌ها و اعماق مختلف خاک مهاجرت می‌کنند و باعث آلودگی منابع آب زیرزمینی می‌شوند (هلمبرگ و همکاران، ۲۰۲۰). فرآیند شستشوی ذرات میکروپلاستیک علاوه بر خصوصیات ذرات مانند اندازه، شکل و تراکم آن‌ها، تابع تخلخل خاک نیز هست (یان و همکاران، ۲۰۲۱). برخی از منابع ورود میکروپلاستیک به خاک شامل کاربرد لجن، فاضلاب (مینتنیگ، ۲۰۱۷؛ کورادینی، ۲۰۱۹)، آبیاری با فاضلاب (میسون، ۲۰۱۶)، کاربرد کمپوست و کودهای ارگانیک (ویتمن و همکاران، ۲۰۱۸)، کاربرد مالچ در کشاورزی (ستینمنز و همکاران، ۲۰۱۶)، فرسودگی و فرسایش تایر (کل و همکاران، ۲۰۱۷) و بارش‌های جوی (دریس و همکاران، ۲۰۱۵) است. میکروپلاستیک‌ها از طریق مسیرهای بلع، استنشاق گردوبغار و تماس پوستی به بدن انسان وارد شده و باعث بروز اثرات منفی بر سلامت افراد می‌شوند (پراتا، ۲۰۱۸).

شهرستان گرگان یکی از قطب‌های کشاورزی مهم شمال کشور است. با توجه به کاربرد کودهای آلی و غیرآلی، کمپوست، جامدات زیستی، آبیاری مزارع با آب آلوده، کاربرد آفت‌کش‌ها، مالچ‌پاشی و دفع پساب آلوده و احتراق سوخت وسایل نقلیه کشاورزی، احتمال آلوده شدن خاک‌های کشاورزی به فلزات سنگین و ذرات میکروپلاستیک وجود دارد. هدف از انجام این پژوهش، بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌های کشاورزی



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه برگرفته از نقشه‌های زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ گرگان و علی‌آباد کتول

Fig. 1. Geological map of the study area (after 1:100000 geological map of Gorgan and Ali-Abad-e-Katool)



شکل ۲. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک

Fig. 2. Location of the soil sampling sites

کیلوگرم، و برای عنصر کادمیم  $0/1$  میلی‌گرم بر کیلوگرم است. دقت و صحت داده‌ها با استفاده از سه بار اندازه‌گیری عناصر در هر نمونه و تجزیه نمونه‌های استاندارد آزمایشگاهی کنترل شد. به منظور ارزیابی کمی شدت آلودگی خاک‌ها و تعیین منشاء عناصر از شاخص‌های رئوشیمیایی شامل ضریب غنی‌شدگی و ضریب زمین‌انباشت استفاده شد. از روش سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده، برای ارزیابی خطر سلامتی فلزات سنگین استفاده شد. در جدول ۱، توصیف پارامترهای مورد استفاده ارائه شده است.

اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین و ارزیابی آلودگی خاک غلظت فلزات سنگین، پس از هضم اسیدی قوی نمونه‌ها (مخلوط فلوریدریک اسید، پرکلریک اسید، نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید) بر روی حمام شن، و با استفاده از دستگاه Perkin Elmer ELAN 9000 ICP-OES (مدل ICP-OES) (مدل Perkin Elmer ELAN 9000) دستگاه برای عناصر اندازه‌گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای عناصر نیکل، سرب، کبالت، کروم، مس و روی  $1$  میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آلومینیم و آهن  $100$  میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آرسنیک، آنتیموان و اسکاندیم  $0/5$  میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر تیتانیم  $10$  میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر منگنز و زیرکنیم  $5$  میلی‌گرم بر

جدول ۱. فرمول‌های مورد استفاده در ارزیابی ریسک سلامتی

Table 1. Equations for health risk assessment

شاخص	فرمول	توصیف شاخص
ADD <sup>1</sup> <sub>Ing</sub>	$C_{soil} \times R_{ing} \times CF \times EF \times ED$	-
	$BW \times AT$	
ADD <sub>Inh</sub>	$C_{soil} \times R_{inh} \times EF \times ED$	-
	$PEF \times BW \times AT$	
ADD <sub>Derm</sub>	$C_{soil} \times SA \times CF \times SL \times ABS \times EF \times ED$	-
	$BW \times AT$	
HQ <sup>2</sup>	$\frac{ADD}{RfD}$	عدم احتمال خطر غیرسرطان‌زایی احتمال خطر غیرسرطان‌زایی
		HQ>1 HQ<1
HI <sup>3</sup>	$\sum_1^3 HQ_i$	عدم احتمال خطر غیرسرطان‌زایی احتمال خطر غیرسرطان‌زایی
		HI<1 HI>1
CR <sup>4</sup>	$\sum_1^3 ADD \times SF$	عدم احتمال خطر سرطان‌زایی محدوده قابل قبول احتمال خطر سرطان‌زایی
		CR < $1 \times 10^{-6}$ $1 \times 10^{-4} < CR < 1 \times 10^{-6}$ CR > $1 \times 10^{-4}$

جدول ۲. توصیف پارامترهای روابط ارزیابی ریسک سلامتی

Table 2. Description of parameters of health risk assessment

پارامتر	تعریف	واحد	مقدار در کودکان	مقدار در بزرگسالان
$C_{soil}$	غلظت فلزات سنگین در خاک	mg/kg	-	-
$R_{ing}$	نرخ بلع خاک	mg/kg	۲۰۰	۱۰۰
$CF$	فاکتور تبدیل	Kg/mg	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۱
$EF$	فرابانی تماس	Days/year	۳۵۰	۳۵۰
$ED$	مدت زمان تماس	years	۷۰	۶
$BW$	متوسط وزن یک شخص	Kg	۷۰	۱۵
$AT$	متوسط زمان	Days	۲۱۹۰	۸۷۶۰
$R_{inh}$	نرخ تنفسی	$m^3/day$	۲۰	۷/۶
$PEF$	ضریب انتشار ذرات	$m^3/kg$	$1/36 \times 10^{-9}$	$1/36 \times 10^{-9}$
$SA$	مساحت سطح پوست در معرض خاک	$cm^2$	۵۷۰۰	۲۸۰۰
$SL$	ضریب چسبندگی پوست	$mg/cm^2$	۰/۰۷	۰/۰۲
$ABS$	ضریب جذب پوستی برای عناصر	-	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱
$HQ$	ریسک غیرسرطان‌زایی	-	-	-
$ADD$	خطر سلامتی	-	-	-
$RfD$	دوز مرتع فلزات	$mg/kg/day$	-	-
$SF$	ضریب شبیه سرطان	-	-	-

<sup>1</sup> Average Daily Dose<sup>2</sup> Hazard Quotient<sup>3</sup> Hazard Index<sup>4</sup> Cancer Risk

استاندارد طیف‌های پلیمری، شناسایی شد (پینون-کولین و همکاران، ۲۰۱۸).

### نتایج و بحث

در جدول ۳، مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه ارائه شده است. pH نمونه‌های خاک در گستره ۷/۸ تا ۸/۵ تغییر می‌کند. براساس رده‌بندی استاندارد انجمن علوم خاک ایالات متحده، pH نمونه‌ها در رده کمی قلیایی تا بسیار قلیایی قرار می‌گیرد. خاصیت قلیایی نمونه‌های خاک به دلیل رخمنون واحدهای کربناته و لایه‌های آهکی (سازاند لار) در منطقه (شکل ۱) و اصلاح خاک کشاورزی با آهک است. pH قلیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه نشانگر تحرک و زیست‌فراهمی کم فلزات (به استثنای عناظر کروم، آنتیموان و آرسنیک) است. بافت خاک نقش مهمی در تحرک و انباشت عناظر در خاک دارد (فضل ولی‌بور، ۲۰۲۲) و معنکس کننده مقادیر نسبی ذرات ماسه، سیلت و رس می‌باشد. در نمونه‌های مورد مطالعه مقدار ماسه بین ۶۰ تا ۷۹ درصد، مقدار سیلت بین ۴ تا ۱۶ درصد، و مقدار رس بین ۱۴ تا ۲۸٪ متغیر است. بر اساس رده‌بندی استاندارد خاک کشاورزی ایالات متحده، بافت بیشتر نمونه‌های خاک مورد مطالعه ماسه‌ای- رسی- لومی و تعداد کمی از آن‌ها ماسه‌ای- لومی است (شکل ۳). اجزای دانه‌ریز خاک به علت دارا بودن بار سطحی منفی، مساحت سطحی زیاد، پایداری شیمیایی و واکنش‌پذیری زیاد می‌توانند بسیاری از کاتیون‌های فلزی چندظرفیتی و تک‌ظرفیتی را از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی جذب نمایند و باعث انباشت و نگهداری این کاتیون‌های فلزی در خاک شوند (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱). میزان کربنات کلسیم نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۱۰ تا ۳۷/۵ درصد تغییر می‌کند. خاک مناطق مرطوب و معتدل به دلیل بارندگی زیاد و شسته شدن کربنات در عمق‌های زیاد خاک، مقدار درصد کربنات کمتری دارند. علاوه بر اقلیم، ترکیب سنگ‌شناختی و زمین‌شناسی منطقه نیز بر مقدار کربنات کلسیم خاک تأثیر می‌گذارد (سونگور و همکاران، ۲۰۱۵). همچنین فعالیت کشاورزی می‌تواند باعث افزایش مقدار کربنات کلسیم خاک شود. درصد نسبتاً زیاد کربنات کلسیم نمونه‌های خاک مورد مطالعه ناشی از زمین‌شناسی منطقه و فعالیت کشاورزی است و با pH خنثی تا قلیایی نمونه‌ها همخوانی دارد.

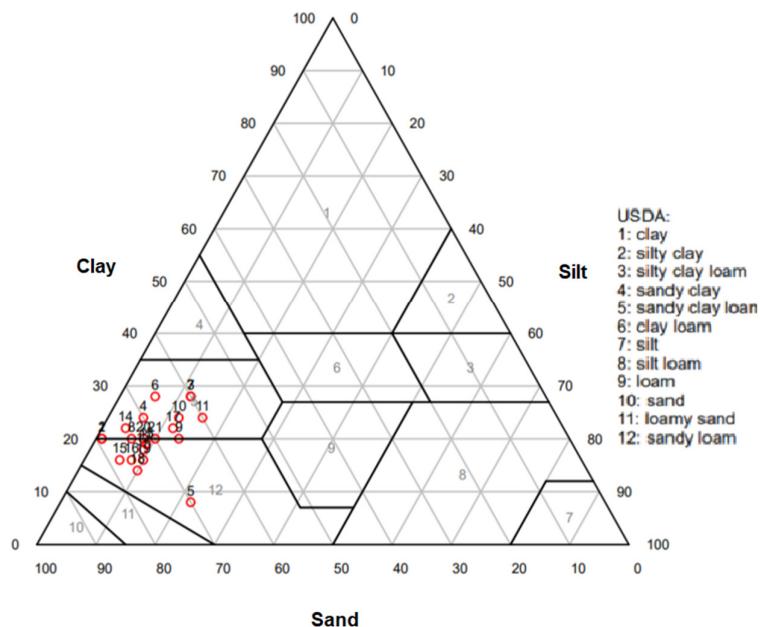
### بررسی و شناسایی ذرات میکروپلاستیک

برای جداسازی ذرات میکروپلاستیک از نمونه‌های خاک از روش جداسازی چگالی استفاده شد. ابتدا ماده آلی به روش زیر حذف شد: ۱۵ گرم از نمونه‌های خاک رد شده از الک ۵ میلی‌متر با ۳۵ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ۳۰ درصد به مدت ۸ روز در آزمایشگاه قرار داده شد. سپس هر نمونه با استفاده از پمپ خلاء از کاغذ فیلتر ۲ میکرون رد شد و کاغذ فیلتر با آب مقطر شست و شو داده شد. کاغذهای فیلتر جهت حذف رطوبت موجود در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، در آون قرار داده شدند. پس از خشک شدن کاغذهای فیلتر، نمونه‌ها به دقت توسط اسپاتول فولادی به ظروف فالکون (سانتریفیوژ) منتقل شده و به هر نمونه ۵۰ میلی‌لیتر کلریدروی ( $\text{ZnCl}_2$ ) با چگالی ۱/۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب اضافه شد. سپس نمونه به مدت ۲۰ ثانیه با دست تکان داده شد و به مدت ۵ دقیقه در لرزاننده (دستگاه شیکر) با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه قرار گرفت. به منظور تهذیش شدن خاک، ظروف فالکون به مدت ۲ ساعت در جای ثابت قرار داده شد. پس از گذشت ۲ ساعت، به منظور جدا شدن کامل بخش جامد و محلول سطحی، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده شدند. سپس محلول شفاف سطحی سانتریفیوژ شده، از فیلتر ۲ میکرون (کاغذ صافی) عبور داده شد و مراحل اضافه کردن کلریدروی، استفاده از دستگاه شیکر، سانتریفیوژ و فیلتر کردن نیز دو بار دیگر و با استفاده از همان فیلتر قبلی تکرار شد. در نهایت، فیلترها در دمای اتاق خشک شدند و مواد باقی‌مانده بر روی کاغذهای فیلتر توسط پنس به درون ظروف پتري‌دیش (شیشه ساعت) منتقل گردید. شمارش تعداد کل ذرات میکروپلاستیک در زیر میکروسکوپ با کاغذ لگاریتمی صورت گرفت، سپس اندازه، شکل و رنگ ذرات میکروپلاستیک توسط مطالعه میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت. ذرات میکروپلاستیک شناسایی شده توسط میکروسکوپ با پنس جدا شده، و توسط دستگاه FT-IR (مدل Rayleigh, WQF-510A) به روش کیفی تجزیه و تحلیل شدند. اندازه‌گیری در حالت بازتاب در محدوده طیف مادون قرمز  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  با ۱۰ اسکن در وضعی  $4 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد و نوع پلیمر بر اساس فرکانس جذب شیمیایی خاص و از مقایسه طیف بدست آمده با منابع

جدول ۳. پارامترهای فیزیکوشیمیابی نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Table 3. Physico-chemical parameters of the studied soil samples

Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	CEC (meq/100g)	CaCO <sub>3</sub> (%)	OM (%)	pH	نمونه
۷۹	۰/۶۰	۲۰/۴۰	۶/۳	۲۵/۰	۱/۶	۸/۱	S1
۷۹/۶۰	۰/۴۰	۲۰	۴/۱	۲۵/۰	۱/۹	۸/۲	S2
۶۰	۱۲	۲۸	۲۵/۷	۱۲/۵	۲/۰	۸/۴	S3
۷۰	۶	۲۴	۱۷/۴	۱۵/۰	۱/۵	۷/۹	S4
۷۰	۸	۲۲	۱۱/۴	۱۷/۵	۱/۸	۸/۲	S5
۶۶	۶	۲۸	۶/۶	۲۵/۰	۱/۵	۷/۸	S6
۶۰	۱۲	۲۸	۷/۷	۲۷/۵	۱/۰	۸/۲	S7
۷۴	۶	۲۰	۲۵/۴	۱۲/۵	۱/۵	۸/۳	S8
۶۶	۱۴	۲۰	۵/۸	۱۰/۰	۱/۲	۸/۲	S9
۶۴	۱۲	۲۴	۴/۹	۱۵/۰	۰/۷	۸/۲	S10
۶۰	۱۶	۲۴	۵/۵	۲۲/۵	۰/۹	۸/۱	S11
۷۳	۹	۱۸	۲۹/۵	۳۰/۰	۱/۰	۸/۲	S12
۷۲	۹	۱۹	۲۹/۵	۳۲/۵	۱/۲	۸/۰	S13
۷۴	۴	۲۲	۱۶/۹	۳۷/۵	۱/۰	۸/۲	S14
۷۸	۶	۱۶	۲۹/۹	۳۵/۳	۱/۵	۸/۳	S15
۷۶	۸	۱۶	۱۳/۲	۳۰/۰	۱/۱	۸/۵	S16
۶۶	۱۲	۲۲	۳۲/۷	۱۷/۵	۱/۰	۸/۳	S17
۷۶	۱۰	۱۴	۲۹/۲	۱۰/۰	۰/۴	۸/۴	S18
۷۴	۱۰	۱۶	۳۰/۹	۱۵/۰	۱/۰	۸/۱	S19
۷۲	۸	۲۰	۳۰/۲	۱۱/۰	۰/۸	۸/۱	S20
۷۰	۱۰	۲۰	۳۱/۶	۱۰/۰	۰/۵	۸/۳	S21



شکل ۳. بافت نمونه‌های خاک مورد مطالعه بر روی مثلث رده‌بندی بافت USDA

Fig. 3. soil samples texture on the USDA classification triangle

مربوط به منشاء آن‌ها در واحدهای لسی و دگرگونی ناحیه‌ای با درجه کم تا متوسط محدوده مورد مطالعه باشد. کانی‌های کوارتز و آلبیت می‌تواند از واحدهای دگرگونی و لس‌های منطقه منشاء گرفته باشد که عمدتاً از کوارتز، فلدسپار، کلسیت، دولومیت، میکا، کانی‌های آهن و منیزیم‌دار و مواد رسی تشکیل شده‌اند (بل، ۲۰۰۷). منشاء احتمالی کانی کلینوکلر ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) از هوازدگی سنگ‌های دگرگونی (شیسته‌های گرگان) است. حضور کانی‌های فلدسپاتی ارتوکلاز و آنورتوکلاز در نمونه‌های خاک، احتمالاً مرتبط به واحدهای سنگی است که در نواحی جنوبی منطقه رخنمون دارند. علاوه بر این حضور این کانی‌ها در نمونه‌های خاک با مشخصات بافتی نمونه‌های خاک (لوم رسی-شنبی/لوم شنبی) سازگار است.

### غلظت عناصر اصلی و جزئی

در جدول ۵، آمار توصیفی غلظت عناصر اصلی و جزئی در ۲۱ نمونه خاک مورد مطالعه ارائه شده است. میانگین غلظت (mg/kg) عناصر اصلی و جزئی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

> Zn (۹۴/۱)	> Cu (۶۸/۱)
> Fe (۳۳۴۲۲/۶)	> Mn (۶۳۹/۷)
> As (۴/۰)	> Sb (۰/۸)
> Cd (۰/۲)	> Al (۶۸۰۰۶/۱)
> Ni (۳۸/۲)	> Co (۱۳/۰)
> Cr (۵۲/۹)	> Sc (۱۱/۳)
	> Pb (۸/۹)

در شکل ۴، توزیع مکانی فلزات سنگین مورد مطالعه در مقایسه با ترکیب میانگین خاک جهانی (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱) نشان داده شده است.

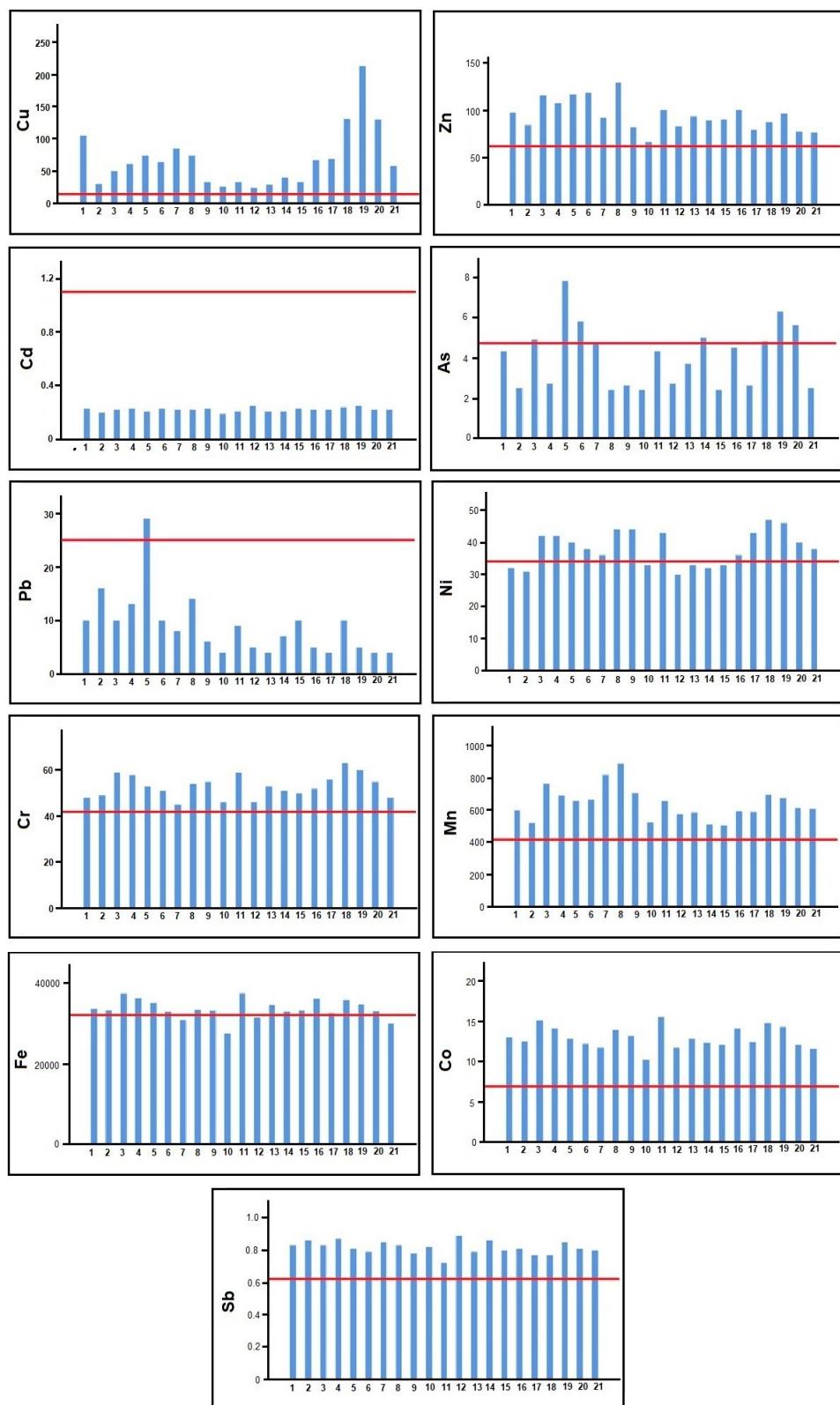
مواد آلی خاک شامل اسیدهای هومیک، رس‌های آلی و اسیدهای پوشانده شده با مواد آلی بوده، و به دلیل تشکیل کمپلکس‌های قوی با برخی فلزات سنگین اهمیت زیادی دارند (برادل، ۲۰۰۵). مقدار ماده آلی موجود در نمونه‌های خاک مورد مطالعه در گستره  $0/4$  تا  $2$  درصد (میانگین  $1/2$  درصد) متغیر است. استفاده از کودهای حیوانی و کمپوست (کودهای آلی) در خاک‌های کشاورزی، از دلایل افزایش مقدار ماده آلی در نمونه‌های خاک منطقه است. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های شیمیایی خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۱</sup> می‌باشد که در جذب و رهاسازی عناصر مغذی (غذایی) مورد نیاز گیاه و برآورد پتانسیل خطر فلزات سنگین و آلایندهای آلی کاتیونی نقش مؤثری دارد (مانربیکو و همکاران، ۱۹۹۱). ظرفیت تبادل کاتیونی خاک به میزان حضور ماده آلی، رس‌ها، نمک‌های سدیم پتانسیم، هیدروکسیدهای آهن و منگنز بستگی دارد. علاوه بر این، با افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، زیست فراهمی عناصر افزایش می‌یابد (نووزامسکی و همکاران، ۱۹۹۳). ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین  $4/17$  تا  $32/69$  (میانگین  $18/78$ ) می‌باشد که ظرفیت تبادل کاتیونی خاک می‌باشد. ظرفیت میلی‌اکی‌والان بر  $100$  گرم متغیر است. در نتیجه، ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های خاک مورد مطالعه در رده متوسط است. نتایج حاصل از تجزیه طیف‌سنجدی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها عمدتاً مرتبط با حضور کانی کلینوکلر می‌باشد. نتایج آنالیز XRD (جدول ۴) نشان می‌دهد که فازهای کانیایی موجود در نمونه‌های خاک کشاورزی شامل کانی‌های سیلیکاتی (کوارتز، فلدسپات‌ها و کانی رسی کلینوکلر) و کانی‌های کربناتی (کلسیت و دولومیت) است. حضور کانی‌های کوارتز و مسکوویت در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌تواند

جدول ۴. کانی‌شناسی چهار نمونه خاک انتخابی

Table 4. Mineralogy of four selected soil samples

نمونه	کانی‌ها
۱	کوارتز، کلسیت، آلبیت، مسکوویت، دولومیت، آنورتوکلاز، کلینوکلر
۶	کوارتز، کلسیت، آلبیت، دولومیت، مسکوویت، کلینوکلر
۱۰	کوارتز، کلسیت، آلبیت، کلینوکلر، ارتوکلاز، مسکوویت، دولومیت
۱۸	کوارتز، کلسیت، آلبیت، مسکوویت، کلینوکلر، آنورتوکلاز

<sup>۱</sup> Cation Exchange Capacity, CEC



شکل ۴. تغییرات غلظت فلزات سنگین در ایستگاه‌های نمونه‌برداری در مقایسه با ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (کاباتا‌پندیاس، ۲۰۱۱) مقادیر بر حسب میلی گرم بر کیلوگرم.

Fig. 4. The variations of heavy metal concentrations in sampling sites in comparision with the World Soil Average composition (Kabata-Pendias, 2011). Values in mg/kg.

جدول ۵. آمار توصیفی غلظت عناصر در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (مقادیر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

Table 5. Descriptive statistics of elements concentrations (mg/kg) in the studied soils

عنصر	میانگین	حداقل	حداکثر	میانه
Al	۶۸۰۰/۱	۶۰۴۱۹	۷۵۸۱۴	۶۷۲۱۱
Fe	۳۳۴۲۲/۶	۲۷۴۰۶	۳۷۳۳۱	۳۳۰۷۳
Ti	۴۴۷۰/۳	۳۲۲۶	۵۲۱۰	۴۵۷۷
Mn	۶۳۹/۷	۵۰۵	۸۸۷	۶۱۳
Zn	۹۴/۱	۶۶	۱۲۹	۹۲
Zr	۸۳/۳	۵۴	۱۰۹	۸۹
Cu	۶۸/۱	۲۴	۲۱۳	۶۱
Cr	۵۲/۹	۴۵	۶۳	۵۳
Ni	۳۸/۲	۳۰	۴۷	۳۸
Co	۱۳/۰	۱۰/۲	۱۵/۵	۱۲/۸
Sc	۱۱/۳	۱۰	۱۲/۸	۱۱/۱
Pb	۸/۹	۴	۲۹	۸
As	۴/۰	۲/۴	۷/۸	۴/۳
Sb	۰/۸	۰/۷۲	۰/۸۹	۰/۸۱
Cd	۰/۲	۰/۱۹	۰/۲۵	۰/۲۲

حال افزایش ورود آن در حد مقادیر سُمّی، برای سلامت انسان مضر است.

روی: فلز روی به طور طبیعی در تمام خاک‌ها با غلظت زمینه طبیعی بین ۱ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم حضور دارد (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱). فعالیت‌های انسانی از طریق بارش‌های جوی، کوددهی و کاربرد لجن فاضلاب، باعث افزایش غلظت این فلز در خاک‌های سطحی می‌شود (آلوبی، ۲۰۱۲). انحلال‌پذیری این فلز در خاک توسط واکنش‌های جذب کنترل می‌شود. روی به صورت ( $Zn^{2+}$ ) در بیشتر خاک‌ها دارای تحرک و زیست‌فرامه‌ی زیادی است. ماده آلی و رس خاک قادر به جذب و نگهداری بالای این فلز در خاک در شرایط خنثی و قلیایی هستند (آلوبی، ۲۰۱۲). به طور کلی این فلز در غلظت‌های زیاد توسط واکنش‌های تبادل یونی، بر روی کانی‌های رسی جذب می‌شود. کمبود روی در رژیم غذایی انسان اغلب با خاک‌های دارای کمبود روی مرتبط است که عمدتاً در خاک‌های کربناتی مشاهده می‌شود (آلوبی، ۲۰۱۲). روی در کودهای سوپرفسفات، آمونیاک، NPK، کودهای حیوانی، سوموم و آفتکش‌ها وجود دارد و باعث ورود این فلز به زمین‌های کشاورزی می‌شود. در خاک‌های رسی و آلی نسبت به خاک‌های ماسه‌ای، غلظت بیشتری از این فلز یافت می‌شود (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱). غلظت روی در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۶۶ تا ۱۲۹ (میانگین ۹۴/۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر نموده‌اند. میانگین غلظت این فلز میانگین خاک‌های جهانی (۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است. غلظت بالای مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌تواند به دلیل استفاده از کودهای آلی (حیوانی) در منطقه باشد. مس یک عنصر ضروری برای همه موجودات زنده و گیاهان می‌باشد، با این

مس: مس یکی از فلزات به نسبت فراوان در لیتوسفر می‌باشد و غلظت طبیعی آن در خاک بین ۲ تا ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است، که به زمین‌شناسی منطقه بستگی دارد. از فعالیت‌های انسانی که باعث ورود مس به داخل خاک می‌شود می‌توان به بارش‌های جوی و فعالیت‌های کشاورزی (کاربرد کودها، آفتکش‌ها، لجن فاضلاب و حشره‌کش‌ها) اشاره کرد. این فلز در خاک یا در ساختار بلوری کانی‌ها قرار دارد و یا جذب فاز جامد خاک (کربنات‌ها و مواد آلی) می‌شود؛ به طور کلی مس بیشتر در حالت دوظرفیتی ( $Cu^{2+}$ ) تمایل بیشتری به جذب مواد آلی دارد (آلوبی، ۲۰۱۲). در بیشتر شرایط محیطی، انحلال‌پذیری مس در خاک توسط فرآیند جذب کنترل می‌شود و در خاک‌های قلیایی، این فلز به صورت فاز کربناتی تهمنشین می‌شود (آلوبی، ۲۰۱۲). علاوه بر مقدار  $H^+$ ، بافت خاک نیز با مقدار مس ارتباط نزدیکی دارد به طوری که خاک‌های لومی نسبت به خاک‌های ماسه‌ای غلظت بیشتری از این فلز را دارا می‌باشند (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱). غلظت مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۲۶ تا ۲۱۳ (میانگین ۶۸/۱) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. میانگین غلظت این فلز از میانگین خاک‌های جهانی (۱۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است. غلظت بالای مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌تواند به دلیل استفاده از کودهای آلی (حیوانی) در منطقه باشد. مس یک عنصر ضروری برای همه موجودات زنده و گیاهان می‌باشد، با این

کشاورزی می‌توان به کاربرد کودهای شیمیایی (غیرآلی)، کودهای آلی، آهک، آفتکش‌ها (حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها)، خشک‌کننده‌ها، ضدغونی‌کننده‌های خاک، فضولات دامی و جامدات زیستی مانند کمپوست و لجن، فاضلاب اشاره کرد (آلوبی، ۲۰۱۲). علاوه بر این، آفتکش‌های سدیم آرسنات و دیوکسید آرسنیک بسیار سُمّی و خطرناک هستند و در طولانی مدت باعث تجمع آرسنیک در خاک می‌شوند (عطافر و همکاران، ۲۰۱۰). از سوی دیگر، منبع دیگر آرسنیک در خاک، حضور کانی‌های اولیه آن است که از مواد مادر خاک حاصل شده‌اند. کانی‌های ثانویه هیدروکسید آهن، اکسیدهای آهن و سولفیدها که طی هوازدگی کانی‌های اولیه تشکیل می‌شوند به عنوان جاذب‌های سطحی آرسنیک عمل می‌کنند (آلوبی، ۲۰۱۲). جذب سطحی آرسنیک توسط این جاذب‌ها باعث تشکیل کمپلکس‌های اکسی‌آئیونی می‌شود که تحرک این فلز در شرایط قلیایی را به شدت افزایش می‌دهد. غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۲/۴ تا ۷/۸ (میانگین ۴/۰) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. ایستگاه ۵ دارای بیشترین غلظت آرسنیک می‌باشد که به دلیل نزدیکی این ایستگاه با مرکز صنعتی راه‌آهن (انبار گندم) است. غلظت این عنصر در بیشتر نمونه‌های مورد مطالعه از میانگین خاک‌های جهانی (۴/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کمتر است. با این وجود، با توجه به pH قلیایی خاک‌های مورد مطالعه، حتی تمرکز اندک آرسنیک در خاک می‌تواند با پیامدهای سلامتی و زیستمحیطی منفی همراه باشد.

**سرب:** میانگین غلظت سرب در خاک‌های غیرآلوده (زمینه) ۱۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (نریاگو، ۱۹۷۸). یکی از مهم‌ترین عوامل تجمع سرب در خاک، جذب توسط ماده آلی است. سرب تمایل زیادی به همراهی با ماده هومیک، اکسیدهای آهن و منگنز، و کانی‌های رسی دارد (آلوبی، ۲۰۱۲). pH بر روی میزان جذب سرب در خاک تأثیر می‌گذارد، و تحرک و زیستفراهمی این فلز در pH قلیایی کاهش می‌یابد (برادل، ۲۰۰۵). غلظت سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۴ تا ۲۹ (میانگین ۸/۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. ایستگاه ۵ بیشترین غلظت سرب را نشان می‌دهد که مرتبط با نزدیکی واحد صنعتی راه‌آهن (انبار گندم) است. میانگین غلظت این فلز از میانگین خاک‌های جهانی (۲۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم)

از میانگین خاک‌های جهانی (۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است. غلظت زیاد روی در نمونه‌های مورد مطالعه می‌تواند به دلیل استفاده از کودهای حیوانی و شیمیایی در منطقه باشد.

**کادمیم:** کادمیم به طور طبیعی در خاک در غلظت‌های بین ۰/۱ تا ۰/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم وجود دارد (کاباتاپندیاس و مخرجی، ۲۰۰۷). کادمیم به آسانی از طریق جذب توسط محصولات غذایی در دسترس انسان قرار می‌گیرد. آلدگی زنجیره غذایی با این فلز باعث اثراتی منفی بر سلامت بویژه اثر منفی بر عملکرد کلیه در انسان شده است. کادمیم در محلول خاک به صورت یون فلزی آزاد ( $Cd^{2+}$ ) حضور دارد. واکنش‌های اکسایش و کاهش و تشکیل گونه‌های کمپلکس بر تحرک، انحلال‌پذیری و زیستفراهمی کادمیم در خاک‌ها تأثیر می‌گذاردند. از منابع انتشار ورود کادمیم به خاک می‌توان به کاربرد کودهای فسفاته و بارش‌های جوی اشاره کرد که غلظت کادمیم در خاک را بین ۰/۰ تا ۰/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیشتر از سطوح پیش‌صنعتی افزایش داده‌اند (آلوبی، ۲۰۱۲). کادمیم یکی از عناصر موجود در کودهای فسفاته می‌باشد و زمانی که یون‌های فلزی آزاد و کمپلکس شده در این نوع از کودها به خاک مزارع اضافه می‌شوند، از طریق واکنش‌های جذب و تبادل یونی توسط سطوح سطوح خاک (مواد آلی و رس‌ها) جذب می‌شود و در خاک تجمع می‌یابد. غلظت‌های زیاد کادمیم در محلول خاک می‌تواند به علت واجذب از ماتریکس خاک باشد و در pH‌های اسیدی خاک رخ می‌دهد (آلوبی، ۲۰۱۲). غلظت کادمیم در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۰/۰ تا ۰/۲۵ (میانگین ۰/۲۲) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. میانگین غلظت این فلز از میانگین خاک‌های جهانی (۱/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) کمتر است. پایین بودن غلظت و تحرک کم کادمیم در منطقه مورد مطالعه را می‌توان به pH قلیایی خاک و حضور کربنات‌ها در خاک نسبت داد. تغییرات غلظت این عنصر هم یکنواخت است که نشانگر منشاء یکنواخت آن در محیط (عمدتاً طبیعی) است.

**آرسنیک:** غلظت آرسنیک در خاک‌های غیرآلوده بین ۰/۱ تا ۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر می‌باشد، در حالی که در خاک‌های نزدیک به معادن و کوره‌های ذوب و مراکز صنعتی می‌تواند به مقادیر بیشتر برسد (ریمن و همکاران، ۲۰۰۹). از منابع انسانزد انتشار آرسنیک در خاک‌های

عنصر است. یکی از منابع کروم در خاک‌های کشاورزی استفاده از کودهای فسفاتی می‌باشد، زیرا این نوع کودها در ترکیب خود مقادیر زیادی از کروم را دارند (کتابات پندیاس، ۲۰۱۱). از سوی دیگر، به دلیل pH قلیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه، احتمال تجمع کروم در محلول خاک وجود دارد، زیرا کروم در pHهای قلیایی، اکسی‌آئیون تشکیل می‌دهد که در این شرایط تحرک و زیست‌فراهی کروم بسیار افزایش می‌یابد. در pHهای اسیدی، تحرک و زیست‌فراهی کروم کمتر است (هودا، ۲۰۱۰).

منگنز: منگنز یکی از فراوان‌ترین عناصر در لیتوسفر می‌باشد به طوری که ترکیبات منگنز از مهم‌ترین اجزاء خاک هستند. منگنز در خاک به صورت انحلال‌پذیر می‌تواند با لیگاند‌های بی‌کربنات، کلر و هیدروکسیل کمپلکس تشکیل دهد و باعث افزایش pH خاک شود (آلسوی، ۲۰۱۲). در افق‌های سطحی خاک که مواد آلی زیادی وجود دارد کمپلکس‌های منگنز-ماده آلی تشکیل می‌شود به طوری که با افزایش مقادیر ماده آلی غلظت منگنز نیز افزایش می‌یابد. غلظت منگنز در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۵۰۵ تا ۸۸۷ (میانگین ۶۳۹/۶) میلی‌گرم برکیلوگرم متغیر می‌باشد و مقدار آن در تمام نمونه‌ها، بیشتر از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (۴۱۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است. ایستگاه ۸ دارای بیشترین غلظت منگنز می‌باشد. منشاء انسانزاد منگنز استفاده از کودهای شیمیایی است که به عنوان عنصر ریزمغذی به خاک اضافه می‌شود (دومینیگو، ۲۰۰۹).

آهن: کاربرد کمپوست و لجن فاضلاب (پسماندهای آلی) در خاک مزارع سبب افزایش غلظت عنصر آهن به عنوان عنصر ریزمغذی در خاک و بهبود ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک و رشد گیاه می‌شود (باران و همکاران، ۲۰۰۱). آهن موجود در خاک به مواد آلی خاک متصل شده و با تشکیل ترکیباتی به نام کلیت<sup>۲</sup>، به صورت محلول در می‌آید و به افق‌های زیرین آشوبی می‌شود. کلیت‌های منتقل شده، در افق‌های زیرین خاک ناپایدار می‌شوند و آهن جدا شده از کلیت، به صورت اکسید آهن تهنشین می‌شود (ایبای، ۲۰۰۴). غلظت آهن در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۲۷۴۰۶ تا ۳۷۳۳۱ (میانگین ۳۳۴۲۲/۵) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. غلظت آهن در بیشتر

کمتر است که نشان‌دهنده تحرک کم سرب در نمونه‌های خاک مورد مطالعه می‌باشد. با اینحال توزیع سرب در منطقه یکنواخت نیست که نشان می‌دهد در برخی ایستگاه‌ها، عوامل انسانزاد بر تمرکز این عنصر نقش داشته‌اند.

نیکل: غلظت نیکل در خاک‌های مناطق مختلف به زمین‌شناسی منطقه و بافت خاک بستگی دارد به طوری که غلظت این عنصر در خاک‌های رسی نسبت به خاک‌های ماسه‌ای و درشت بیشتر است (مک‌گرات و لولان، ۱۹۹۲). فعالیت‌های انسان به ویژه کاربرد لجن فاضلاب و استفاده از کودهای فسفاته و کودهای آلی، باعث افزایش قابل توجه غلظت نیکل در خاک می‌شود (آزانس ثبت مواد سمی و بیماری‌ها، ۲۰۰۵؛ فرانکو و همکاران، ۲۰۰۶). غلظت نیکل در نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۳۱ تا ۴۷ (میانگین ۳۸/۲) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. ایستگاه ۱۸ بیشترین غلظت نیکل را نشان می‌دهد که می‌تواند نشانگر منشاء انسانی این عنصر در این ایستگاه باشد. غلظت این فلز در بعضی نمونه‌ها بیشتر از میانگین خاک‌های جهانی (۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است.

کروم: متوسط غلظت کروم در پوسته زمین برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد (امسلی، ۲۰۰۱). خاک‌های ماسه‌ای و هیستوسول‌های غنی از ماده آلی معمولاً غلظت‌های کمی از کروم را نشان می‌دهند (به ترتیب ۴۷ و ۱۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم). یکی از منابع حضور کروم در خاک، هوازدگی سنگ مادر می‌باشد. کروم در خاک بیشتر به صورت نامحلول  $(\text{Cr(OH})_3)$  و حالت ۳ ظرفیتی حضور دارد و در این شرایط، جذب کلوفیدهای خاک می‌شود (بارلت و کیمبل، ۱۹۷۶). در خاک‌های خنثی تا قلیایی کروم به صورت  $(\text{Cr(OH})_3)$  حضور دارد و با فلزات قلیایی رسوب می‌کند، در حالی که در خاک‌های به شدت اسیدی کروم به صورت  $(\text{Cr(H}_2\text{O})_3^{+6})$  حضور دارد (ریچی و اسپوسيتو، ۱۹۹۵). غلظت کروم در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۴۵ تا ۶۳ (میانگین ۵۲/۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم در تغییر است. ایستگاه ۱۸ بیشترین غلظت کروم را نشان می‌دهد. غلظت این فلز در تمام نمونه‌ها از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است. از سوی دیگر، توزیع غلظت کروم در منطقه مورد مطالعه نسبتاً یکنواخت است که نشانگر یک منشاء واحد برای این

<sup>2</sup> Chelate

<sup>۱</sup> STSDR

است. ایستگاه ۱۲ نسبت به نمونه‌های دیگر دارای بیشترین غلظت آنتیموان است که احتمالاً مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی و حمل و نقل (ناشی از نزدیکی ایستگاه به جاده اصلی) است. میانگین غلظت آنتیموان از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (۰/۶۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم) اندکی بیشتر است. به طورکلی در نمونه‌های مورد مطالعه آنتیموان احتمالاً دارای منشاء انسان‌زاد بوده و غلظت آن در اثر فعالیت‌های کشاورزی (استفاده از کودهای شیمیایی) اندکی افزایش یافته است. علاوه بر این، pH قلیابی خاک می‌تواند در تحرک و زیست‌فرآهمی آنتیموان نقش داشته باشد، زیرا این عنصر نیز در H<sub>pH</sub>های قلیابی تشکیل اکسی‌آنیون داده و از افق‌های سطحی خاک شسته شده و تحرک و زیست‌فرآهمی زیادی در خاک‌های قلیابی دارد.

**ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک ضریب غنی‌شدگی (EF):** ضریب غنی‌شدگی یکی از مهم‌ترین شاخص‌های ژئوشیمیایی است که از آن برای ارزیابی شدت آلودگی خاک به فلزات سنگین استفاده می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده و با توجه به مقادیر میانگین، روند کلی تغییرات ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه در نمونه‌های خاک به صورت زیر است (شکل ۵ الف):

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

عناصر آهن، کبات، کروم، منگنز، سرب و روی در نمونه‌های مورد مطالعه دارای ضریب غنی‌شدگی کمتر از ۲ هستند که مطابق با رده‌بندی ساترلندر (۲۰۰۰) غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی کم می‌باشند. عناصر آرسنیک، کادمیم، مس و آنتیموان غنی‌شدگی متوسط را نشان می‌دهند.

**ضریب زمین‌انباست (geo):** برای ارزیابی شدت آلودگی فلزی در محیط خاک از ضریب زمین‌انباست که توسط مولر (۱۹۶۹) پیشنهاد شده، استفاده شد. میانگین ضریب زمین‌انباست عناصر مورد مطالعه، در شکل ۵ ب ارائه شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار میانگین ضریب زمین‌انباست عناصر مورد مطالعه، به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

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

بر اساس نتایج بدست آمده و مطابق با رده‌بندی مولر،

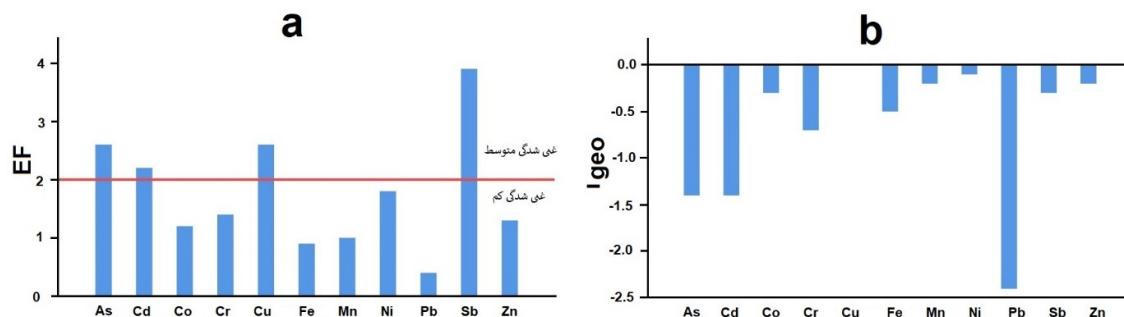
نمونه‌ها، از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (۳۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) اندکی بیشتر است. ایستگاه ۱۱ دارای بیشترین غلظت فلز آهن می‌باشد که می‌تواند مرتبط با زمین‌شناسی منطقه (هوازدگی سنگ مادر) باشد. به طورکلی به دلیل گسترش واحدهای آذرین نفوذی در نواحی جنوبی منطقه، غلظت‌های زیاد آهن در نمونه‌ها قابل توجیه است (کاباتاپندیاس و مخرجی، ۲۰۰۷).

**کبات:** کبات در محیط‌زیست به ندرت مورد توجه و نگرانی قرار گرفته است، ولی کمبود آن در خاک کشاورزی باعث بروز اختلال در سلامتی نشخوارکنندگان می‌شود (آندروروود و ساتل، ۱۹۹۹). غلظت کبات در سنگ‌های آذرین التراپازیک و بازیک (سرپانتین و بازلات) نسبت به سنگ‌های آذرین اسیدی (گرانیت) بیشتر است و یکی از منابع طبیعی حضور کبات در خاک، هوازدگی سنگ‌های مافیک است (لوینسون، ۱۹۷۴). غلظت کبات در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۱۰/۲ تا ۱۵/۵ (میانگین ۱۲/۹) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. ایستگاه ۱۱ دارای بیشترین غلظت کبات می‌باشد که همانند فلز آهن احتمالاً مرتبط با زمین‌شناسی منطقه (هوازدگی سنگ مادر) است. غلظت کبات در تمامی نمونه‌ها از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (۶/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است. در افق‌های سطحی خاک که مواد آلی زیادی وجود دارد کمپلکس‌های کبات-ماده آلی وجود دارد، و با افزایش مقادیر ماده آلی غلظت کبات نیز افزایش می‌باید. یکی از مهم‌ترین منابع حضور کبات در خاک استفاده از کودهای فسفاته در مزارع کشاورزی می‌باشد ولی نرخ رها و آزاد شدن کبات به خاک کند و تدریجی است (یوره و بروو، ۱۹۸۲).

**آنتیموان:** آنتیموان یکی از مهم‌ترین شبه‌فلزاتی است که در محیط‌های ژئوشیمیایی به صورت ۳ و ۵ ظرفیتی وجود دارد (فیلا و همکاران، ۲۰۰۲). غلظت این عنصر در پوسته زمین بین ۰/۲ تا ۰/۳ متری است و در خاک‌های غیرآلود (زمینه) گستره غلظت آن بین ۰/۳ تا ۰/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند (کاباتاپندیاس، ۲۰۱۱). غلظت آنتیموان در خاک به ترکیب سنگ مادر اولیه (والد) بستگی دارد. آنتیموان در محیط خاک تحرک و زیست‌فرآهمی کمتری نسبت به مس و آرسنیک دارد (فلین و همکاران، ۲۰۰۳). غلظت آنتیموان در نمونه‌های مورد مطالعه بین ۰/۷ تا ۰/۹ (میانگین ۰/۸) میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر

مس و نیکل نسبت به بقیه عناصر دارای ضریب زمین‌اباشت بیشتری می‌باشند.

نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به عناصر روی، منگنز، آنتیموان، کبات، آهن، کروم، آرسنیک، کادمیم، سرب، مس و نیکل در رده بدون آلودگی قرار گرفته‌اند. عناصر



شکل ۵. میانگین ضرایب غنی‌شدگی (الف) و زمین‌اباشت (ب) عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک  
Fig. 5. The average values of enrichment factor (a) and geoaccumulation index in the soil samples

محیط‌زیست آمریکا، اگر مقدار شاخص خطر (HI) بزرگ‌تر از یک باشد نشان دهنده احتمال بروز بیماری‌های غیرسرطانی در انسان است و در صورتی که مقدار این شاخص کوچک‌تر و مساوی یک باشد نشان دهنده عدم و یا کاهش احتمال بروز بیماری‌های غیرسرطانی است (لی و همکاران، ۲۰۱۴). با توجه به این که مقدار شاخص برای همه فلزات مورد مطالعه کمتر از یک می‌باشد، احتمال بروز بیماری‌های غیرسرطانی برای دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان وجود ندارد. علاوه بر ریسک غیرسرطانی، ریسک سرطانزایی عناصر سرطانزایی کادمیم، کروم، نیکل، و سرب محاسبه گردید. نتایج به دست آمده (جدول ۷) نشان می‌دهد که فلز نیکل از طریق مسیر بلع نسبت به سایر فلزات در دو گروه سنی کودکان و بزرگسال از بیشترین ریسک سرطانزایی برخوردار می‌باشد. همچنین ریسک کل سرطانزایی فلز نیکل در دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان CR بیشتر از  $1 \times 10^{-4}$  است، که نشان‌گر وجود خطر سرطان در ارتباط با این عنصر است. خطر سرطانزایی سایر فلزات در بازه مجاز میان  $1 \times 10^{-4}$  و  $1 \times 10^{-6}$  قرار دارد. همچنین ریسک سرطانزایی فلزات مورد مطالعه از طریق استنشاق برای هر دو گروه سنی کمتر از  $1 \times 10^{-6}$  می‌باشد که نشان می‌دهد، ریسک سرطانزایی عناصر از این مسیر قابل اغماض می‌باشد.

#### بررسی دوز در معرض قرارگیری روزانه (خطر سلامت انسانی)

به منظور ارزیابی خطر سلامتی (سرطانزایی و غیرسرطانزایی) در اثر مواجهه با فلزات سنگین در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، از مدل ارزیابی خطر ارائه شده توسط آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده (۱۹۸۹) استفاده شد. در این ارزیابی، هر دو نوع خطر سلامتی یعنی خطر سرطانزایی و غیرسرطانزایی، از راههای مواجه اصلی با فلزات (شامل بلع<sup>۱</sup>، استنشاق<sup>۲</sup> و تماس پوستی<sup>۳</sup> مدنظر قرار گرفته و متوسط دوز جذب روزانه فلزات<sup>۴</sup> محاسبه می‌گردد. در جدول ۶ مقدار ضریب خطر (HQ) که در واقع بیانگر ریسک غیرسرطانزایی برای فلزات مورد مطالعه می‌باشد، برای دو گروه سنی کودکان و بزرگسالان ارائه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مقدار ضریب خطر تمامی عناصر بررسی شده، برای رده سنی کودکان بیشتر از رده سنی بزرگسالان است که ناشی از فیزیولوژی‌خاص کودکان و حساسیت بیشتر آن‌ها نسبت به آن‌لاینده‌های محیطی است. بر اساس نتایج بدست آمده، میانگین مقادیر ضریب خطر برای فلزات مورد مطالعه، برای هر دو گروه سنی بدست آمده به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:  $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$  بنابراین کروم از لحاظ ریسک غیرسرطانی در درجه اول اهمیت قرار دارد. بر اساس استاندارد سازمان حفاظت

<sup>3</sup> Dermal Contact

<sup>4</sup> Average Daily Dose, ADD

<sup>1</sup> Ingestion

<sup>2</sup> Inhalation

جدول ۶. میانگین دوز متوسط روزانه (ADD)، ضریب خطر (HQ) و شاخص خطر (HI) برای فلزات مورد مطالعه (کودکان و بزرگسالان)

Table 6. The mean values of Average Daily Dose (ADD), Hazard Quotient (HQ), and Hazard Index (HI) of the studied elements (for children and adults)

عنصر	کودکان									
	ADD <sub>ing</sub>	ADD <sub>inh</sub>	ADD <sub>derm</sub>	Rf/D <sub>ing</sub>	Rf/D <sub>inh</sub>	Rf/D <sub>derm</sub>	HQ <sub>ing</sub>	HQ <sub>inh</sub>	HQ <sub>derm</sub>	HI
Cd	۲/۸E-۰۶	۷/۹E-۱۱	۷/۹E-۰۹	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۲/۸E-۰۳	۷/۹E-۰۸	۷/۹E-۰۴	۳/۶E-۰۳
Cr	۶/۷E-۰۴	۱/۹E-۰۸	۱/۹E-۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۶	۲/۷E-۰۱	۹/۴E-۰۴	۲/۱E-۰۲	۲/۵E-۰۱
Cu	۸/۷E-۰۴	۲/۴E-۰۸	۲/۴E-۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴۰۲	۰/۰۱۲	۲/۷E-۰۲	۶/۰E-۰۷	۲/۰E-۰۴	۲/۷E-۰۲
Ni	۴/۹E-۰۴	۱/۳E-۰۸	۱/۳E-۰۶	۰/۰۲	۰/۰۲۰۶	۰/۰۰۵۴	۲/۴E-۰۲	۶/۶E-۰۷	۲/۵E-۰۴	۲/۴E-۰۲
Pb	۱/۱E-۰۴	۳/۱E-۰۹	۳/۱E-۰۷	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۳۵۲	۰/۰۰۰۵۲۵	۳/۲E-۰۲	۶/۰E-۰۷	۶/۰E-۰۴	۳/۸E-۰۲
Zn	۱/۲E-۰۳	۳/۷E-۰۸	۳/۷E-۰۶	۰/۳	۰/۳	۰/۰۶	۴/۰E-۰۳	۱/۱E-۰۷	۵/۶E-۰۵	۴/۰E-۰۳

عنصر	بزرگسالان									
	ADD <sub>ing</sub>	ADD <sub>inh</sub>	ADD <sub>derm</sub>	Rf/D <sub>ing</sub>	Rf/D <sub>inh</sub>	Rf/D <sub>derm</sub>	HQ <sub>ing</sub>	HQ <sub>inh</sub>	HQ <sub>derm</sub>	HI
Cd	۳/۰E-۰۷	۴/۴E-۱۱	۱/۲E-۰۹	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۳/۰E-۰۴	۴/۴E-۰۸	۱/۲E-۰۴	۴/۲E-۰۴
Cr	۷/۲E-۰۵	۱/۰E-۰۸	۲/۹E-۰۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۶	۲/۴E-۰۲	۵/۳E-۰۴	۴/۸E-۰۲	۲/۹E-۰۲
Cu	۹/۳E-۰۵	۱/۳E-۰۸	۳/۷E-۰۷	۰/۰۴	۰/۰۴۰۲	۰/۰۱۲	۲/۳E-۰۳	۳/۴E-۰۷	۳/۰E-۰۵	۲/۳E-۰۳
Ni	۵/۲E-۰۵	۷/۷E-۰۹	۲/۰E-۰۹	۰/۰۲	۰/۰۲۰۶	۰/۰۰۵۴	۲/۶E-۰۳	۳/۷E-۰۷	۲/۸E-۰۵	۲/۶E-۰۳
Pb	۱/۲E-۰۵	۱/۸E-۰۹	۴/۸E-۰۸	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۳۵۲	۰/۰۰۰۵۲۵	۳/۵E-۰۳	۵/۱E-۰۷	۹/۲E-۰۵	۱/۲E-۰۳
Zn	۱/۳E-۰۴	۱/۹E-۰۸	۵/۱E-۰۷	۰/۳	۰/۳	۰/۰۶	۴/۳E-۰۴	۶/۳E-۰۸	۸/۵E-۰۶	۴/۴E-۰۴

جدول ۷. مقدار میانگین خطر سرطان‌ای (CR) برای عناصر سرطانزا

Table 7. The average values of Carcinogenic Risk (CR) for the carcinogenic elements

عنصر	CR <sub>ing</sub>	CR <sub>inh</sub>		CR <sub>derm</sub>		CR <sub>T</sub>		CR <sub>T</sub>	
	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان	بزرگسالان	کودکان
Cd	۳/۷E-۰۴	۴/۰E-۰۵	۱/۰E-۰۸	۵/۹E-۰۹	۱/۰E-۰۶	۱/۶E-۰۷	۳/۷E-۰۴	۴/۰E-۰۵	۴/۰E-۰۵
Cr	۷/۱E-۰۳	۷/۶E-۰۴	۱/۹E-۰۷	۱/۱E-۰۷	۱/۹E-۰۵	۳/۰E-۰۶	۷/۱E-۰۳	۷/۶E-۰۴	۷/۶E-۰۴
Ni	۹/۳E-۰۳	۱/۰E-۰۳	۲/۶E-۰۷	۱/۴E-۰۷	۲/۶E-۰۵	۲/۹E-۰۶	۹/۳E-۰۳	۱/۰E-۰۳	۱/۰E-۰۳
Pb	۲/۰E-۰۴	۲/۱E-۰۵	۵/۶E-۰۹	۳/۷E-۰۹	۵/۶E-۰۷	۸/۵E-۰۸	۲/۰E-۰۴	۲/۱E-۰۵	۲/۱E-۰۵

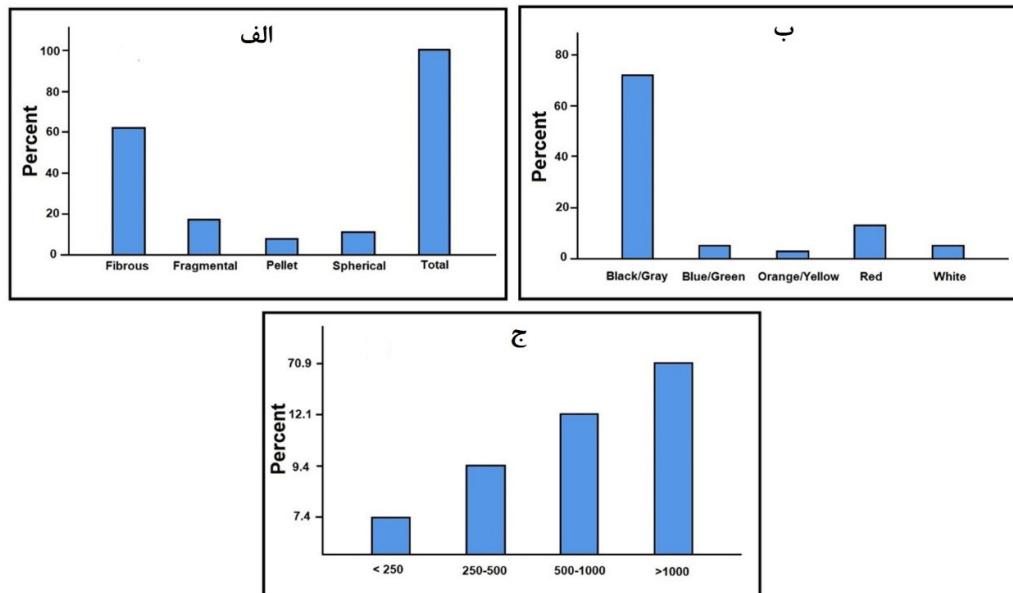
کروی حضور دارند (شکل ۶ الف). بیشتر ذرات میکروپلاستیک دارای شکل‌های رشتہ‌ای، صفحه‌ای و کروی می‌باشند. فراوانی ذرات میکروپلاستیک فیبری در خاک‌های کشاورزی می‌تواند مرتبط با کاربرد مالچ‌های پلاستیکی و آبیاری با فاضلاب باشد، زیرا در اثر شستن لباس‌ها در لباسشویی، ذرات میکروپلاستیک فیبری جدا و وارد سیستم‌های تصفیه فاضلاب شده، و در نهایت از طریق کاربرد فاضلاب در آبیاری وارد محیط خاک می‌شوند. در نمونه‌های مورد مطالعه، ذرات میکروپلاستیک به رنگ‌های قرمز، نارنجی، زرد، سبز، آبی، سفید، مشکی مات و خاکستری حضور دارند. به طور کلی، رنگ ذرات میکروپلاستیک می‌تواند نشانگر منشاء آن‌ها باشد، ولی به

### فراوانی و توزیع ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های خاک

به طور کلی تعداد ۱۴۸ قطعه میکروپلاستیک با میانگین ۷/۱ در هر ۱۵ گرم از نمونه‌های خاک مورد مطالعه استخراج گردید. بیشترین تعداد میکروپلاستیک مربوط به ایستگاه‌های ۲، ۳، ۶ و ۲۱ است که به دلیل فعالیت‌های گستره‌ده کشاورزی می‌باشد. از دلایل دیگر فراوانی ذرات میکروپلاستیک در ایستگاه ۲، نزدیکی به جاده و همچنین نزدیکی به کارخانه تولید دام است که یکی از مراکز تولید ذرات میکروپلاستیک در مزارع کشاورزی می‌باشد. ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های مورد مطالعه به شکل‌های فیبری یکنواخت و نازک، چندوجهی یا قرصی، صفحه‌ای و

پلاستیکی) است، در حالی که ذرات با اندازه‌های ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرومتر و بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ میکرومتر احتمالاً مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی از جمله کاربرد مالج پاشی، کودهای آلی و کاربرد لجن فاضلاب هستند (ماهون و همکاران، ۲۰۱۷؛ گوبی و همکاران، ۲۰۲۱). هرچه اندازه ذرات میکروپلاستیک کوچک‌تر باشد به دلیل سطح ویژه بزرگ و خاصیت آب گریزی قوی سطحی، به راحتی می‌توانند حاوی آلاینده‌های سمی جذب شده از محیط اطراف مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAH<sub>s</sub>) و فلزات سنگین باشند و یک خطر جدی برای کاهش کیفیت خاک محسوب می‌شوند (هونگ و همکاران، ۲۰۱۷). با توجه به شکل ۶ ج، بیشترین درصد فراوانی ذرات میکروپلاستیک (۷۰/۹۵ درصد) مربوط به ذرات با اندازه بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ میکرومتر، و کمترین درصد فراوانی (۷/۴۳ درصد) مربوط به ذرات با اندازه کمتر از ۲۵۰ میکرومتر می‌باشد، بنابراین منشأ احتمالی این ذرات در خاک عمدتاً فعالیت کشاورزی است.

دلیل اینکه رنگ دائمی و ثابت نیست و در طول فرآیندهای اضافه کردن پرآکسید هیدروژن به نمونه‌ها (حذف مواد آلی)، در فرآیند آماده‌سازی نمونه ممکن است دچار تغییر شود، بنابراین بحث در مورد رنگ میکروپلاستیک برای استنباط منشاء و ترکیب آن‌ها با احتیاط همراه است (یوآن و همکاران، ۲۰۱۹). به طور کلی در نمونه‌های مورد مطالعه، ذرات میکروپلاستیک با رنگ مشکی و خاکستری فراوان‌تر هستند (شکل ۶ ب)، که احتمالاً نشانگر منشأ مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی است (کامپاناله و همکاران، ۲۰۱۹). بررسی اندازه ذرات میکروپلاستیک توسط میکروسکوپ نشان می‌دهد که این ذرات براساس اندازه به چهار رده شامل ذرات با اندازه کمتر از ۲۵۰ میکرومتر، ۲۵۰ تا ۵۰۰ میکرومتر، ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرومتر، و بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ میکرومتر تقسیم‌بندی می‌شوند. منشاء احتمالی ذرات با اندازه‌های کمتر از ۲۵۰ میکرومتر و ۵۰۰ تا ۲۵۰ میکرومتر، کاربرد کمپوست، بارش‌های جوی و سایر محصولات پلاستیکی (کیسه‌های پلاستیکی و ظروف



شکل ۶. توزیع ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های خاک بر اساس شکل (الف)، رنگ (ب)، و اندازه ذرات (ج).

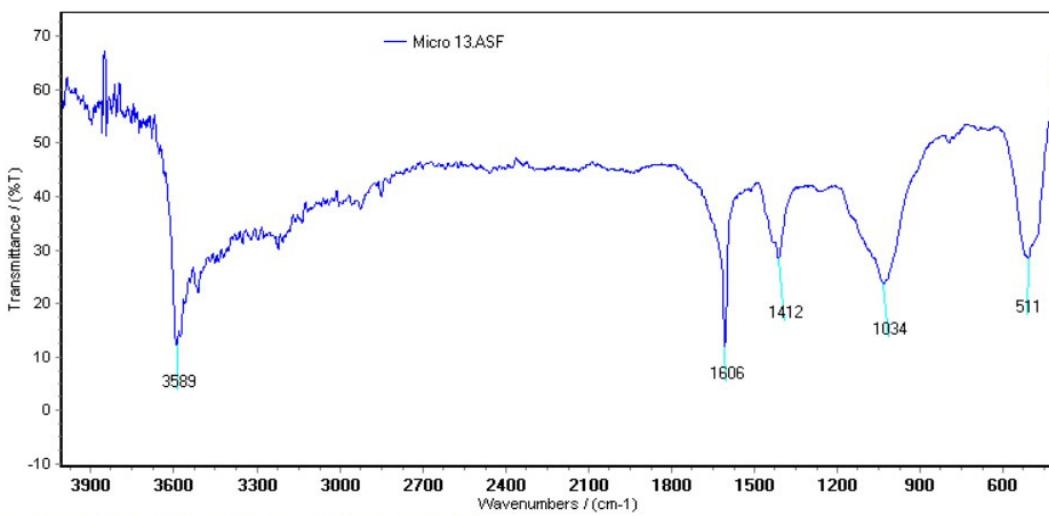
Fig. 6. Distribution of microplastic particles based on shape (a), color (b), and size (c) of the particles

انواع خاص گروههای عاملی می‌باشند. بر اساس ساختار پلیمری، ذرات میکروپلاستیک به چهار گروه شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و پلی‌وینیل‌کلراید طبقه‌بندی می‌شوند (آندرسون و همکاران، ۲۰۱۶). در نمونه‌های مورد مطالعه، فراوان‌ترین پلیمرها

نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) در شکل ۷ نشان داده شده است. به طور کلی برای هر نوع پلاستیک طیف مادون قرمز متفاوت می‌باشد. در طیف‌های بدست آمده یکسری باندهای جذبی مشخصی مشاهده می‌شود که مطابق با خمس و کشش مولکولی از

مربوط به گروه عاملی سولفات است. پیک  $1606\text{ cm}^{-1}$  یک پیک متوسط (C=C) است و نشان‌دهنده ارتعاش کششی مربوط به گروه عاملی الکن است. پیک  $3589\text{ cm}^{-1}$  یک پیک متوسط تیز با ترکیب (O-H) است و نشان‌دهنده ارتعاش کششی مربوط به گروه عاملی الکل است (گورسی و اسپلز، ۲۰۰۲). بنابراین شدیدترین پیک در طیف  $511\text{ cm}^{-1}$  و ضعیفترین پیک در طیف  $3589\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که هر دو نشان‌دهنده ارتعاش کششی است.

میکروپلاستیک پلی‌اتیلن است که احتمالاً مرتبط با فعالیت‌های کشاورزی از جمله مالچ‌پاشی، و کاربرد کودهای آلی است (هو و همکاران، ۲۰۲۱). پیک  $511\text{ cm}^{-1}$  یک پیک قوی با ترکیب (C-I) است که نشان‌دهنده ارتعاش کششی مربوط به گروه عاملی با ترکیب هالیدی است. پیک  $1034\text{ cm}^{-1}$  یک پیک قوی با ترکیب (S=O) است که نشان‌دهنده ارتعاش کششی مربوط به گروه عاملی با گروه عاملی با ترکیب سولفوکسید است. پیک  $1412\text{ cm}^{-1}$  نیز یک پیک قوی با ترکیب (S=O) می‌باشد که بیانگر ارتعاش کششی



شکل ۷. طیف FT-IR ذرات میکروپلاستیک در نمونه‌های خاک مورد مطالعه

Fig. 7. FT-IR spectrum of microplastic particles in the studied soil samples

رده متوسط (میانگین ۱۸/۸ میلی‌اکی‌والان بر  $100\text{ گرم}$ ) است که با ترکیب کانی‌شناسی خاک‌های منطقه انتطابی دارد. غلظت عناصر مس، روی، کروم، منگنز، کبات و آنتیموان در همه نمونه‌ها، و غلظت عناصر نیکل، آهن، آرسنیک، و سرب در برخی نمونه‌ها، از میانگین خاک‌های جهانی بیشتر است که ناشی از کاربرد گسترده کودهای آلی، شیمیایی و کاربرد لجن فاضلاب در مزارع کشاورزی است. غلظت دو عنصر آرسنیک و کادمیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از میانگین خاک‌های جهانی کمتر است. با توجه به pH قلیایی خاک‌های مورد مطالعه، احتمالاً تحرک و زیست‌فرآهمی عناصر کروم، آرسنیک و آنتیموان در نمونه‌های خاک زیاد است و آلودگی خاک به این عناصر (به رغم غلظت نسبتاً کم آرسنیک و آنتیموان) باید مدنظر قرار گیرد. ارزیابی و بررسی خطر غیرسرطان‌زا ای عناصر از

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که بافت خاک در نمونه‌های مورد مطالعه غالباً لوم‌رسی-شنی و لوم‌شنی است که نشان‌دهنده قابلیت تهویه و زهکشی مناسب و جذب آلاینده‌ها توسط رس‌های خاک است. pH نمونه‌های خاک در محدوده کمی قلیایی تا متوسط قلیایی قرار دارد، که منعکس‌کننده زمین‌شناسی منطقه (سازندگانی کربناتی)، و همچنین اصلاح خاک کشاورزی با آهک است و مقدار بالای کربنات کلسیم (میانگین  $28/3$  درصد) نیز آن را توجیه می‌کند. نتایج آنالیز XRD نیز مؤید حضور کربنات‌ها در خاک است. مقدار ماده آلی در نمونه‌های مورد مطالعه بین  $۴/۰$  تا  $۲$  درصد (میانگین  $۱/۲$  درصد) متغیر است. حضور ماده آلی می‌تواند سبب جذب بیشتر فلزات سنگین به خاک شود. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها در

- Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M., Mahvi, A. H (2010) Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160: 83-89.
- ATSDR (2005) Toxicological profile of nickel. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Baran, A., Cayci, G., Kutuk, C., and Hartman, R (2001) The effect of grape marc as growing medium on growth of hypostases plant. *Bioresource Technology*, 78: 103-106
- Bell, F. G (2007) Engineering Geology, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 581p.
- Bradel, H. B (2005) Heavy metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Academic Press, New York., 6: 283p.
- Bartlett, R. J., Kimble, B. R (1976) Behavior of chromium in soils: Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, 8: 31-35.
- Campanale, C., Stock, F., Massarelli, C., Kochleus, Ch., Bagnuolo, G., Reifferscheid, G., Uricchio, V. F (2019) Microplastics and their possible sources: The example of Ofanto river in Southeast Italy, *Environmental Pollution*, Journal Preproof, 258: 113284.
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lawanga, E., Geissen, V (2019) Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment*, 671: 411-420.
- Domingo, J. L (2009) Vanadium: a review of the reproductive and development toxicology. *Reproductive Toxicology*, 10: 175-182.
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B (2015) Microplastic contamination in an urban area-a case study in greater Paris. *Environmental Chemistry*, 12: 592-599.
- Eby, N. G (2004) Principles of Environmental Geochemistry. Brooks Cole, New York., 528p.
- Emsley, J (2001) Chromium. Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements. Oxford: Oxford University Press.
- Fazel valipour, M. E (2022) Investigation of Heavy metals contamination and their origin in soil region JafarAbad, southwest of Kashmar, Khorasan Razavi province. *New Findings in Applied Geology*, 16 (32): 125-138.
- Filella, M., Belzile, N. A., Chen, Y. W (2002) Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Review*, 57: 125-176
- Flynn, H. C., Meharg, A. A., Bowyer, P. K., Paton, G. I (2003) Antimony bioavailability in mine soils. *Environmental Pollution*, 124: 93-100.
- Food and Agricultural Organization, FAO (1974) The Euphrates pilot irrigation project. Methods of soil analysis, Gadeb Soil Laboratory (A

مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی، نشانگر حساسیت بیشتر گروه سنی کودکان در مقایسه با بزرگسالان است. فلز نیکل با میانگین شاخص سلطانزایی  $9/3 \times 10^{-3}$  در کودکان و  $1/0 \times 10^{-3}$  در بزرگسالان از مسیر بلع، دارای بیشترین ریسک سلطانزایی در بین فلزات است. بر اساس نتایج حاصل از محاسبه شاخصهای ژئوشیمیابی، نمونه‌های مطالعه نسبت به عناصر آهن، کبالت، کروم، منگنز، سرب و روی فاقد غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی کم، و نسبت به عناصر آرسنیک، کادمیم، مس و آنتیموان غنی‌شدگی متوسط دارند. دو عنصر مس و نیکل دارای ضریب زمین‌انباشت بیشتری در مقایسه با سایر عناصر هستند. حضور ذرات میکروپلاستیک در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری نشانگر خطری جدی برای خاک‌های کشاورزی اطراف شهر گرگان است. میکروپلاستیک‌های رشته‌ای در خاک‌های مورد مطالعه، بیشترین فراوانی را نسبت به سایر انواع داشته و نشانگر منشاء کشاورزی (کاربرد مالچ‌های پلاستیکی و آبیاری با فاضلاب) است. رنگ بیشتر ذرات میکروپلاستیک شناسایی شده نیز مشکی و خاکستری، و اندازه ذرات میکروپلاستیک عمده‌ای از ۱۰۰ میکرومتر بزرگ‌تر است، که این شواهد نشانگر منشاء فعالیت کشاورزی برای این ذرات است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان می‌دهد که ذرات میکروپلاستیک شناسایی شده از نوع پلی‌اتیلن بوده، که نشانگر نقش کاربرد مالچ‌های پلاستیکی و کود آلی در ورود این ذرات به خاک است. نتایج این پژوهش نشانگر خطرات احتمالی سلامتی مرتبط با حضور فلزات سنگین و ذرات میکروپلاستیک در خاک‌های کشاورزی منطقه است.

## تشکر و سپاسگزاری

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

## References

- Alloway, B. J (2012) Heavy Metals in Soils, Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, 613p.
- Anderson, J. C., Park, B. J., Palace, V. P (2016) Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian ecosystems. *Environmental Pollution Bulletin*, 218: 269-280.

- source of microplastics in the environment. *International Journal of Environment Research and Public Health*, 14 (10): 1265.
- Levinson, A. A (1974) *Introduction to Exploration Geochemistry*. Applied Publication Limited, Calgary, 1965p.
- Li, Z., Ma, Z., Kuijp, T. J., Yuan, Z., Huang, L (2014) A review of soils heavy metal pollution form mines in china: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468-469: 843-53. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.090.
- Mahon, A. M., O'Connell, B., Healy, M. G., O'Connor, I., Officer, R., Nash, R., Morrison, L (2017) Microplastics in sewage sludge: effects of treatment. *Environmental Science and Technology*, 51 (2): 810-818.
- Manrique, L. A., Jones, C. A., Dyke, P. T (1991) Predicting Cation-Exchange Capacity from Soil Physical and Chemical Properties. *Soil Science Society America Journal*, 55(3): 787- 794.
- Mason, S. A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D. L (2016) Microplastic pollution is widely detected in us municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, 218: 1045-1054.
- McBride, M. B (2003) Toxic metals in sewage sludge-amended soils: Has promotion of beneficial use discounted the risks?. *Advaces in Environmental Research*, 8(1): 5-19.
- Ming-Ho, Y (2005) *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Chap. 12, CRC Press LLC, ISBN 1-56670-670-2, 2nd Edition, BocaRaton, USA.
- Mintenig, S. M., Int-Veen, I., Loder, M. G. J., Primpke, S., Gerdts, G (2017) Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Research*, 108: 365-372.
- Muller, G (1969) Index of geoaccumulation Mullein sediments of the Rhine river. *Geology*, 2: 108-118.
- 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.
- Nriagu, J. O (1978) *The biogeochemistry of lead* (pp. 18-88). Amsterdam: Elsevier.
- Pinon-Colin, T. D. J., Rodriguez-Jimenez, R., Pastrana-Corral, M. A., Rogel-Hernandez, E., Wakida, F. T (2018) Microplastics on sandy beaches of the Baja California Peninsula, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 131: 63-71.
- Prata, J. C (2018) Airborne microplastics: Consequences to human health? *Environmental Pollution*, 234: 115-126.
- laboratory manual). Food and Agriculture Organization, Rome, Italy.
- Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., Domingo, J. L (2006) Application of cattle manura as fertilizer in pastureland: estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartment model. *Environmental International*, 32: 724-732.
- Gorce, J. P and Spells, S. J (2002) Structural information from progression bands in the FTIR spectra of Long chain n-alkanes. *Polymer*, 43(14): 4043-4046.
- Grzebisz, W., Ciesla, L., Komisarek, J., Potarzycki, J (2002) Geochemical assessment of heavy metals pollution of urban soils. *Environmental Studies*, 11: 493-499.
- Gu, F., Guo, J., Zhang, W., Summers, P.A., Hall, P (2017) From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of the Total Environment*, 601-602: 1192-1207.
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., Lei, L (2018) Microplastics in soils: Analytical methods pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 109: 163-172.
- Helmburger, M. S., Tiemann, L. K., Grieshop, M. J (2020) Towards an ecology of soil microplastics. *Functional Ecology*, 34: 550-560.
- Hoda, P. S (2010) *Trace elements in soils*. 1rd ed, Blackwell Publishing Ltd, 579 p.
- Hong, S. H., Shim, W. J., Hong, L (2017) Methods of analyzing chemicals associated with microplastics: a review. *Analytical Methods*, 9: 1361-1368.
- Hu, C., Lu, B., Guo, W. S., Tang, X. Y., Wang, X. F., Xue, Y. H (2021) Distribution of microplastics in mulched soil in Xinjiang, China. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 14(2): 196-204.
- Isobe, A., Iwasaki, S. H., Uchiada, K., Tokai, T (2019) Abundance of non-conservative microplastics in the upper ocean from 1957 to 2066. *Nature Communications*, 10 (1): 1-13.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B (2007) *Trace elements from soil to human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg., 561p.
- Kabata-Pendias (2011) *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. CRC Press. Boca Raton., 413p.
- Kirpichtchikova, T. A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M. A., Jacquet, T (2006) Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS Spectroscopy, Chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (9): 2163-2190.
- Kole, P. J., Lohr, A. J., Van Belleghem, F., Ragas, A (2017) Wear and tear of tyres: a stealthy

- Weithmann, N., Moller, J. N., Loder, M. G. J., Piehl, S., Laforsch, C., Freitag, R (2018) Organic fertilizer as a vehicle for the entry of microplastic into the environment. *Science Advances*, 4(4).
- Yan, Y. Y., Zhu, F. X., Zhu, C. Y., Chen, Z. H., Liu, S. C., Wang, C., Gu, C (2021) Dibutyl phthalate release from polyvinyl chloride microplastics: influence of plastic properties and environmental factors. *Water Research*, 204: 117597.
- Yuan, W., Liu, X., Wang, W (2019) Microplastic abundance, distribution and composition in water, sediments, and wild fish from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170: 180–187.
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., Yan, C (2020) Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: a critical review. *Science of the Total Environment*, 703: 134722.
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., & Salminen, R (2009) Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry*, 24(7): 1147–1167.
- Ritchie, G. S. P., & Sposito, G (1995) Speciation in soils. In A. M. Ure & C. M. Davidson (Eds.), *Chemical speciation in the environment* (pp. 234–275). London: Blackie Academic & Professional.
- Ryan, P. G., Moore, C. J., Van Franeker, J. A., Moleney, C. L (2009) Monitoring the Abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transaction of the Royal Society B: Biological Sciences* 364, doi.org/10.1098/rstb.2008.0207.
- Rillig, M. C., Ziersch, L., Hempel, S (2017) Microplastic transport in soil by earthworms. *Scientific Reports*, 7(1362).
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Schaefer, M., Buchmann, C., David, Troger, J., Munoz, K., Foro, O., Schaumann, G. E (2016) Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation?. *Science of the Total Environment*, 550: 690-705
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., and Ozcan, H (2015) Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1): 1-15.
- Sutherland, R. A (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39: 611-627
- Ure, A. M., Berrow, M. L (1982) The elemental constituents of soils; in H. J. M. Bowen. *Environmental Chemistry*, 2: 194-204.
- Underwood, E. J. and Suttle, N. F (1999) *The Mineral Nutrition of Livestock*. 3rd Edition, CABI Publishing, Wallingford, Oxon, 283-292.
- USEPA (1989) The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation indexes (Igeo) to evaluate the soil contamination, *Journal of Geology* sics, 5 (237): 237-245.
- USEPA (1998) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D EPA, Washington, D.
- USEPA (1998) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.
- Walkley, A. Black, I. A (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37(1): 29-38.

## Assessment of soils pollution in suburb of Gorgan city to heavy metals and microplastics

**R. Mohammadi Rad<sup>1</sup> and G. Forghani Tehrani<sup>2\*</sup>**

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: 2023.5.1      Accepted: 2023.7.25**

### **Abstract**

The present study aims to evaluate the concentration, level of pollution, source, and health risk induced by heavy metals and microplastic particles in the agricultural soils of the Gorgan city suburb. For this purpose, 21 topsoil samples (0-30 cm) were collected. Soil's physicochemical parameters, concentration of heavy metals, and the quantity and general characteristic of microplastic particles (were investigated using standard methods. The obtained results show that the texture of the samples is clay-sand loam and sandy loam. PH of the samples is slightly alkaline to moderately alkaline, the average contents of carbonate and organic matter are 19.8 % and 1.2 %, respectively, and the average cation exchange capacity of the samples is 18.7 meq/100g. While the average concentration of Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, and Sb are higher than the world soil average composition, the average contents of As, Pb, and Cd are comparable or lower than the standard values. Human health risk assessment shows that among the studied elements, Cr has the highest carcinogenic and non-carcinogenic risks through ingestion, inhalation, and dermal contact routes, for both children and adults. Microplastics are present in all soil samples in the form of fibrous, pellet, fragmental and spherical, and most particles are bigger than 1000  $\mu\text{m}$ . FT-IR analysis indicates that micrometers are polymers that are mainly composed of polyethylene, pointing to the agricultural source of microplastics particles. The results of this study show that agricultural activity is the most important source of soil pollution in the suburbs of Gorgan city and can induce health risks to the residents of the study area.

**Keywords:** Heavy metals, Microplastic, Soil pollution, Gorgan

### **Introduction**

During the last decades, the rapid development of technology and enhancement in population has resulted in the pollution of different compartments of the environment. Although soil, as a major part of the whole ecosystem, has a vital role in the food production, it is also the most important sink of various pollutants. In recent years, the contamination of soil with various pollutants (especially heavy metals and microplastic particles) has been considered a major environmental threat. Heavy metals are amongst the priority pollutants listed by the US Environmental Protection Agency. Although heavy metals are the natural constituents of soils, anthropogenic activities (including agricultural practice) may enhance the level of heavy metals in soil which eventually may lead to some changes in the geochemical cycle of elements. Unlike organic pollutants, heavy metals are highly stable and may not be degraded by microbial and chemical processes,

and therefore, their concentration will gradually increase in the food chains.

Microplastic are small particles ( $< 5 \text{ mm}$ ) and are also considered one of the most important emerging environmental pollutants. Microplastic particles include organic polymers derived from petroleum compounds, and are composed of small (less than 5 mm) fibrous and granular pieces. Due to the small size, large specific surface area and strong hydrophobic properties, microplastics may also contain heavy metals; therefore, their input into the soil can greatly reduce the quality and productivity of the soil. The most significant sources of microplastic particles in agricultural soils include soil amendment with sewage sludge, irrigation with sewages, application of compost and organic fertilizers, and application of mulch in agriculture. Humans may uptake microplastic particles through ingestion, inhalation and dermal contact which may eventually result in adverse health impacts.

Agricultural activity is extensive in Gorgan suburb. Because of the vast application of organic and inorganic fertilizers and biosolids, irrigation of lands with urban sewages, use of pesticides, and mulching, the pollution of agricultural soils with heavy metals and microplastic particles is likely. The present study aims to investigate the concentration of heavy metals and microplastics in soils of Gorgan city suburb, to assess the level of soil pollution, and to study the probable health risks which may be induced by heavy metals through ingestion, inhalation, and dermal contact routes.

## Materials and Methods

### Sampling and sample preparation

21 soil samples were collected from agricultural lands around the Gorgan city. In each sampling site, two top soil samples (0-30 cm) were collected: one sample for analyzing heavy metal concentration (by a pre-cleaned PTFE shovel), and the other sample to investigate the microplastic particles (using a pre-cleaned stainless steel shovel). Polyethylene and aluminum foils were applied as containers for heavy metal and microplastic analyzes, respectively. The samples were dried for 3 days at room temperature. To measure the concentration of heavy metals, each sample was passed through a 10 mesh sieve. The sieved sample was then ground using hand ceramic mortar and pestle, and then passed through a 230 mesh sieve. To examine microplastic particles, the dried samples were passed through a 5 mm stainless steel sieve.

### Sample analysis

Physico-chemical properties of soils including pH, organic matter and carbonate content, cation exchange capacity (CEC), and soil mineralogy are important factors in accumulation of pollutants. The soil texture, pH, cation exchange capacity (CEC) and soil's carbonate and organic matter contents were determined using standard methods. The mineralogy of selected soil samples was studied by XRD analysis.

The total concentration of heavy metals in the samples was measured by an ICP-OES device (Model Perkin Elmer ELAN 9000) after soil digestion by  $\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$  mixture on a sand bath. The accuracy and precision of the data were checked by triple analyses of

each element in each sample, and analyzing the internal standard samples.

A separation method by a highly dense fluid ( $1.6 \text{ g/Cm}^3 \text{ ZnCl}_2$ ) was applied to extract microplastic particles from soil samples. The morphology, size, and color of the extracted microplastic particles were investigated using microscopic studies. The composition of microplastics was determined using an FT-IR device (Model WQF-510A).

## Results and discussion

pH values of the soil samples range between 7.8 to 8.5. The alkaline nature of the samples is due to the geology as well as soil amendment with carbonates. On the basis of the USDA classification, the studied soil samples are sandy clay-loam and sandy-loam. Carbonate calcium value in the studied samples changes between 10 and 37.5 %, which is in accordance with the alkaline nature of the samples. Organic matter can form strong chemical complexes with heavy metals. The organic matter of the soil samples ranges from 0.4 to 2 percent. Cation exchange capacity (CEC) is a significant soil property that influences the absorption and release of nutrients. CEC value of soils depends on the amount of organic matter, clays, sodium-potassium salts, and Fe-Mn oxy-hydroxides. Moreover, higher soil CEC, greater elements bioavailability. The cation exchange capacity of the studied soil samples varies between 4.2 and 32.7 meq/100g, which is in medium class of the CEC classification. XRD spectra showed the presence of silicates (quartz, feldspars, clinochlore) and carbonates (calcite and dolomite), which is controlled by the lithology of the study area (the outcrops of loess deposits and regional metamorphic rocks).

The concentration of Cu, Zn, Cr, Mn, Co, and Sb in all samples and the content of As, Ni, and Fe in most samples are higher than their respected values in world soil average composition. On the basis of statistical analyses (i.e. correlation coefficients, cluster analysis, and principle component analysis), As and Cu probably originate from the application of pesticides, Cd and Sb are likely from amendment of soils by chemical fertilizers and manure, Pb, Zn, and Mn are from traffic (in agricultural lands located near the crowded roads around the city), and Ni, Cr, Co, and Fe are from both natural (lithological unites) and anthropogenic sources. Human

health risk assessment shows that among the studied elements, Cr and As induce the highest non-carcinogenic risks through ingestion, inhalation, and dermal contact routes, especially for children. Ingestion is the most significant exposure route for all studied elements. Considering the adverse non-carcinogenic impacts of Cr and As on the human health, the pollution of the studied samples with these elements must be considered by local authorities. Ni has the highest carcinogenic risks for both children and adult age groups. Microplastics are detected in all soil samples in the form of gray-black fibrous particles mostly bigger than 1000  $\mu\text{m}$ . FT-IR analysis indicates that microplastic particles are polymers mainly composed of

polyethylene, pointing to the agricultural source of these pollutants.

### Conclusion

The results of this study show that agricultural activity is the most important source of soil pollution in the suburbs of Gorgan city and can induce health risks to the residents of the study area. Since pollutants may transfer from soil to crops, and polluted agricultural soil particles can be ingested by local population who are living in Gorgan suburb, the pollution of the soils in the study area must be seriously considered. Microplastics and heavy metals are major threats to human health, and therefore, it and is of highly importance to remove the soils pollutants and/ or mange the entry of these hazardous contaminants into the soils.