

تعیین عوامل انسانی و طبیعی آلودگی برخی فلزات سنگین در اراضی مرکزی استان زنجان (مطالعه بر اساس آنالیز چندمتغیره)

علی افشاری^{۱*} - حسین خادمی^۲ - پریسا علمداری^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۱/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۰۸

چکیده

مطالعه حاضر با هدف بدست آوردن اطلاعات مقدماتی از وضعیت آلودگی برخی عناصر سنگین و منابع آلاینده‌ها با استفاده از آنالیز چندمتغیره در خاک‌های اراضی مرکزی استان زنجان انجام گرفت. برای این منظور تعداد ۲۴۱ نمونه خاک سطحی (۱۰-۰ سانتی‌متر) در مرداد ماه ۱۳۹۱ برداشت گردید. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی به همراه غلظت کل برخی فلزات سنگین اندازه‌گیری گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، غلظت کل کادمیم ۳۳۸-۴/۱۱ (۰/۲۴-۴/۱۱) مس، ۱۱/۳-۳۵۲/۵، سرب ۴۰/۰-۱۳۵۷/۵، روی ۸۶/۳-۱۳۵۳/۸، نیکل ۱۲/۸-۸۶/۸، کروم ۶۷/۷-۷/۰، کبالت ۷/۰-۳۵/۷، منگنز ۱۷۶۱-۳۳۸ و آهن ۲۷۵۴۶-۸۴۳۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم اندازه‌گیری گردید. آنالیز چندمتغیره (تجزیه به مؤلفه‌های اصلی، آنالیز خوشه‌ای و همبستگی) دو منبع مختلف فلزات را جدا کرد. عناصر سرب، روی، مس و کادمیم در یک گروه قرار گرفتند که با توجه به منابع مختلف و نتایج حاصل شده، متأثر از فعالیت‌های انسانی فرض شدند. عناصر آهن، کروم، کبالت، منگنز و نیکل در گروه دیگر جای گرفتند که به نظر می‌رسد از منابع زمین‌شناختی مشتق می‌شوند. با توجه به نتایج به دست آمده، کنترل ورودی‌های با منشا انسانی در منطقه ضروری است.

واژه‌های کلیدی: آلودگی انسانی، نقشه‌های کریجینگ، تجزیه مؤلفه‌های اصلی، تحلیل خوشه‌ای

مقدمه

آبی شهرستان زنجان (عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متر)، نشان دادند بیشتر مناطق مورد مطالعاتی (بیش از ۷۰ درصد) با زیادبود و سمیت روی و مس کل همراه است. ایشان بیشترین مقدار روی کل را در اراضی اطراف کارخانجات و معادن سرب و روی و ذوب فلزات و بیش بود مس را علاوه بر مناطق فوق در اراضی شالیزاری حاشیه رودخانه قزل‌اوزن که دارای شرایط غرقابی می‌باشد، گزارش کردند. همچنین خامس و اسدی (۱۴) در بررسی پسماندهای سمی و خطرناک ناشی از فعالیت صنایع سرب و روی در زنجان گزارش نمودند سالانه میزان ۲۵۹ هزار تن فیلتر کیک لیچ (حاوی ۰/۰۴ درصد کادمیم، ۲/۵۸ درصد سرب و ۸/۹ درصد روی)، ۱۲ هزار تن فیلتر کیک گرم (حاوی ۰/۰۸ درصد کادمیم، ۰/۲۳ درصد سرب و ۱۹/۳ درصد روی) و ۶ هزار تن فیلتر کیک سرد (حاوی ۰/۰۴ درصد کادمیم، ۰/۵۴ درصد سرب و ۴۱/۱ درصد روی) که حاوی فلزات خطرناک Cd، Pb و Zn هستند توسط صنایع وابسته به سرب و روی تولید می‌شود که در محوطه باز، بعضاً در مسیل‌ها و دره‌ها و مجاورت رودخانه‌ها یا بر روی سفره‌های آب زیرزمینی منطقه تجمع می‌شوند که می‌توانند در اثر باد مقدار زیادی از این پسماندها به محیط اطراف پخش و یا همراه با بارش-های جوی به سطح خاک و یا آب‌های سطحی و زیرزمینی برسند.

خاک همیشه برای زندگی انسان و سلامتی آن مهم بوده است مشروط بر آنکه بتواند به عنوان منبعی سالم برای تولید غذا به کار رود (۲۷). غلظت‌های بالای عناصر سنگین در خاک‌ها برای سلامتی انسان مضر شناخته شده است زیرا می‌تواند به راحتی از طریق گرد و غبار یا تماس مستقیم یا از طریق زنجیره غذایی (۲۳) به انسان انتقال یابد. به علاوه، نتیجه ورود درازمدت فلزات به خاک، کاهش توان باردهی خاک خواهد بود (۲۳). عناصر سنگین معمولاً در خاک ارتباطات پیچیده‌ای با هم دارند. عوامل طبیعی از قبیل غلظت عناصر سنگین در سنگ‌ها و مواد مادری، فرآیندهای مختلف تشکیل خاک و فاکتورهای انسانی تعیین کننده فراوانی نسبی غلظت عناصر سنگین در خاک هستند (۲۳).

اسماعیلی و همکاران (۱۰) با بررسی میزان آلودگی اراضی زراعی

۱ و ۲- به ترتیب دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، استاد خاک‌شناسی، دانشکده

کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

(Email: a.afshari66@yahoo.com)

*-نویسنده مسئول:

۳- استادیار گروه خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

منطقه مطالعاتی را می‌پوشاند (شکل ۲).

نمونه‌برداری و تجزیه‌های آزمایشگاهی

نمونه‌برداری در مرداد ماه سال ۱۳۹۰ و بر اساس روش شبکه-بندی انجام گرفت. اراضی شهری که اصولاً تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی هستند در ابعاد $1/5 \times 1/5$ کیلومتر و اراضی کشاورزی و مراتع در ابعاد 3×3 کیلومتر شبکه‌بندی شدند. در داخل هر شبکه یک نمونه و در مجموع تعداد ۲۴۱ نمونه خاک سطحی (عمق ۱۰-۰ سانتی‌متر) برداشت گردید (شکل ۱).

عصاره‌گیری خاک‌ها با استفاده از اسید نیتریک ۵ نرمال (۲۴) انجام گرفت و غلظت کل عناصر Fe, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Pb و Co توسط دستگاه جذب اتمی مدل Perkin-Elmer: AA 200 و غلظت کادمیم کل با دستگاه جذب اتمی مجهز به کوره گرافیتی مدل Rayleigh: WF-1E در نمونه‌ها تعیین شد. همچنین EC و pH در عصاره ۲:۱ خاک به آب، درصد رس، سیلت و شن (روش پیپت)، مواد آلی (روش والکی-بالاک)، آهنک (تیتراسیون اسید و باز) و ظرفیت تبادل کاتیونی (روش عصاره‌گیری با استات سدیم ۱ نرمال) در نمونه‌های خاک اندازه‌گیری شد (۷).

مقایسه میانگین پارامترها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت پذیرفت. برای دسته‌بندی فلزات از تجزیه به مؤلفه‌های اصلی (PCA) و تجزیه خوشه‌ای (CA) استفاده گردید. در PCA برای داشتن یک ساختار ساده و تفسیر بهتر نتایج تجزیه، چرخش داده‌ها از نوع واریماکس^۵ صورت گرفت. برای انجام تجزیه و تحلیل خوشه‌ای ابتدا داده‌ها استاندارد شدند و از روش الگوریتم وارد و فاصله اقلیدوسی برای تحلیل خوشه‌ای و رسم دندروگرام استفاده شد. به منظور نشان دادن هر چه بهتر مناطق آلوده و در معرض آلودگی به فلزات سنگین اقدام به تهیه نقشه‌های پراکنش سه مؤلفه تفکیک شده از نتایج PCA شد. مدل‌های تئوری نیم‌تغییرنمای مناسب برای هر یک از مؤلفه‌ها محاسبه شده و از روش میان‌یابی کریجینگ در محیط نرم‌افزاری ArcGIS 9.3 استفاده شد. محاسبات کلیه پارامترهای آماری با کمک نرم‌افزار SPSS 16.0 صورت گرفت.

نتایج و بحث

پارامترهای آماری عناصر سنگین و خصوصیات فیزیکوشیمیایی

آمار توصیفی غلظت کل عناصر سنگین و خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌های آنالیز شده به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

گلچین و همکاران (۱۳) بالاترین میزان آلودگی در اطراف کارنجات و مراکز صنعتی در زنجان را مربوط به فلزات سرب، روی و کادمیم گزارش کردند. ایشان فعالیت کارخانه‌ها و پساب خروجی از آن را عامل اصلی در بالا بردن غلظت این فلزات در اطراف مراکز صنعتی دانستند.

بیشتر مطالعات انجام گرفته در استان زنجان در رابطه با آلودگی فلزات سنگین از قبیل؛ مطالعه در اطراف کارخانه سرب و روی زنجان (۲۰ و ۲۱) و شهرک تخصصی روی زنجان (۳ و ۴)، بیشتر آلودگی‌های عناصر سنگین را مربوط به فلزات سرب، روی و کادمیم گزارش کرده‌اند. منطقه مطالعاتی از نظر تمرکز فعالیت‌های صنعتی و سطح تولیدات کشاورزی در کشور و همچنین تراکم بالای جمعیتی را پوشش می‌دهد. مطالعه حاضر با هدف بررسی وضعیت کلی آلودگی و توزیع عناصر سنگین در خاک‌های سطحی و تعیین منابع احتمالی آلودگی با استفاده از آنالیز چندمتغیره در بخشی از خاک‌های سطحی استان زنجان انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

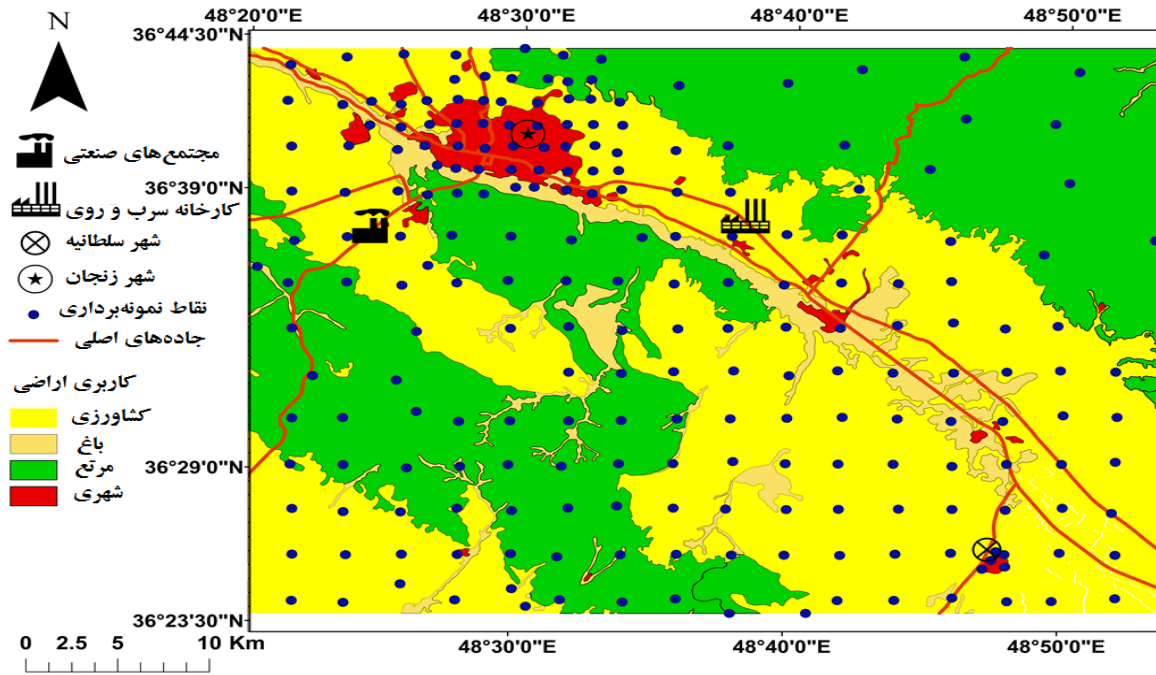
منطقه مطالعاتی

منطقه مورد مطالعه قسمتی از اراضی مرکزی استان زنجان است. استان زنجان به لحاظ طبیعی منطقه‌ای کوهستانی است که فلات زنجان نیز نامیده می‌شود. میانگین ارتفاع استان بیش از ۱۵۰۰ متر از سطح دریا است. تعداد روزهای یخبندان در طول سال ۱۱۵ روز و متوسط بارندگی سالانه ۳۳۰ تا ۳۶۰ میلی‌متر است. قسمت شمالی منطقه مورد مطالعه دارای رژیم رطوبتی تپیک زریک^۱ و رژیم حرارتی فریجید^۲ و شهر زنجان و قسمت‌های پایین‌تر دارای رژیم رطوبتی دری‌زریک^۳ و رژیم حرارتی مزیک^۴ می‌باشد.

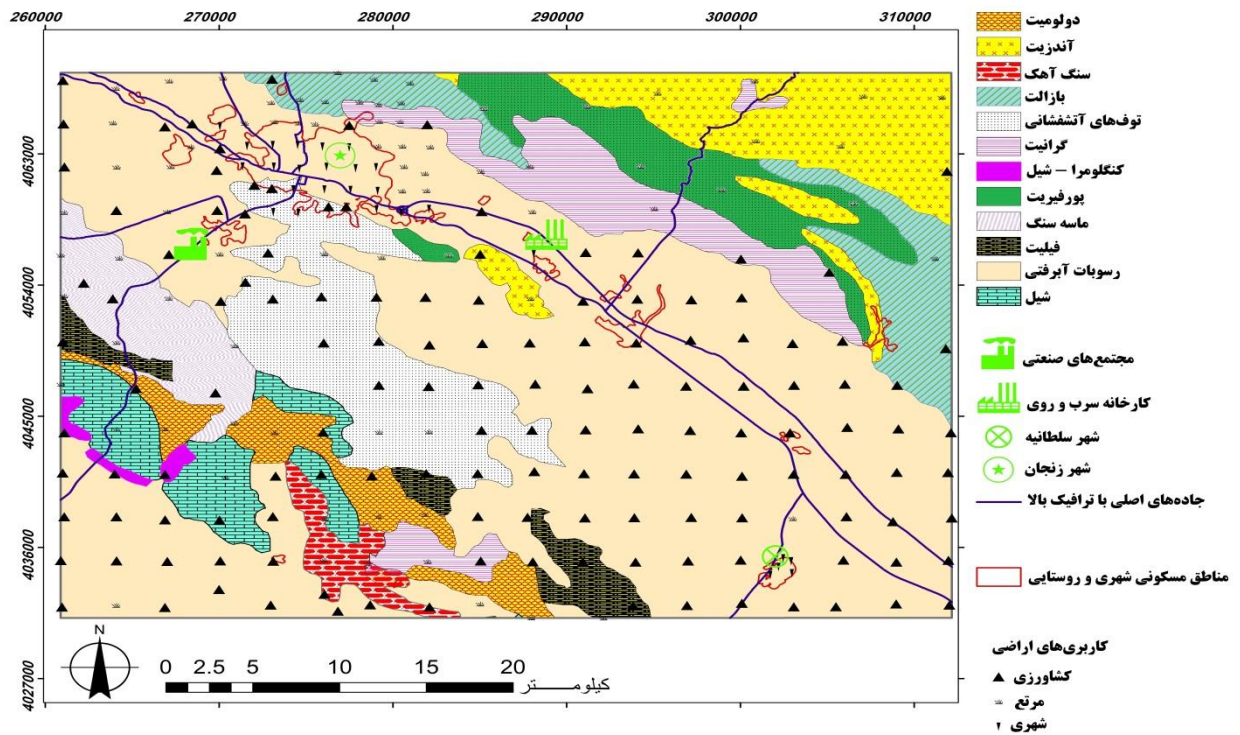
قسمت اعظم منطقه مطالعاتی زیر کشت محصولات کشاورزی است و در مراتب بعدی مراتع طبیعی و اراضی شهری و صنعتی واقع شده است. منطقه مطالعاتی با مساحتی بالغ بر ۲۰۰۰ کیلومتر مربع، بین مدارهای ۲۰° ۳۶' تا ۴۱° ۳۶' عرض شمالی و ۱۹° ۴۸' تا ۵۳° ۴۸' طول شرقی قرار گرفته است. مواد مادری غالب منطقه مورد مطالعه شامل سنگ‌های آذرین (دوره ایوسن-کامبرین) از قبیل آندزیت، گرانیت، پورفیریت، بازالت (قسمت شمال شرقی) و ... و سنگ‌های رسوبی (دوره ژوراسیک-کرتاسه) از قبیل شیل، کنگلومرا-شیل، سنگ آهنک، ماسه سنگ، دولومیت (قسمت جنوب غربی) و ... می‌باشد. همچنین مواد مادری آبرفتی (دوره کوآترنری) بخش اعظم

- 1- Typic Xeric
- 2- Frigid
- 3- Dry Xeric
- 4- Mesic

5- Varimax
6- Ward



شکل ۱- منطقه مطالعاتی، موقعیت نمونه برداری و کاربری های اراضی
Figure 1- The study area, sampling location and land uses



شکل ۲- نقشه زمین شناسی منطقه مطالعاتی به همراه نقاط نمونه برداری شده
Figure 2- Geological map of the study area with the sampled

مقدار میانگین غلظت کل عناصر سنگین برای سرب ۸۹/۶، روی ۱۸۷/۰، کادمیم ۰/۹۷، مس ۴۰/۳، نیکل ۴۸/۳، کبالت ۲۴/۶، کروم

ارتباط بین عناصر سنگین و خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک

ارتباط بین عناصر سنگین می‌تواند اطلاعات جالب توجهی را از منابع ورودی و گذرگاه‌های آنها و سطح آلودگی یکسان‌شان عرضه نماید (۶، ۱۲، ۲۳ و ۲۹). همبستگی بین عناصر برای تأیید برخی وابستگی‌ها بین فلزات که در آنالیزهای قبلی آشکار نشده‌اند مفید گزارش شده است (۶). جدول ۲ ارتباط بین فلزات را در خاک‌های سطحی منطقه مطالعاتی نشان می‌دهد. ارتباط مثبت و معنی‌دار بین مس، کادمیم، سرب و روی دیده می‌شود که بالاترین ضریب همبستگی بین مس با کادمیم ($r^2=0/51$) و سرب با روی ($r^2=0/42$) در $P<0/01$ بدست آمد. سان و همکاران (۲۳) در خاک‌های شهری منطقه استوایی سنگ‌یانگ (چین) بین عناصر سرب، روی، مس و کادمیم ارتباط مثبت و معنی‌داری را گزارش کردند.

۲۳/۶، منگنز ۶۳۷/۷ و آهن ۱۶۷۴۵/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. بهمنی و همکاران (۳ و ۴) در ارزیابی زمین‌آماری غلظت کل روی و کادمیم در خاک سطحی منطقه صنعتی شهرک تخصصی روی زنجان، مقدار کل روی را با حداقل، حداکثر و میانگین به ترتیب ۰/۴، ۸۴۰۰ و ۲۷۸/۷۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و مقدار کل کادمیم را به ترتیب ۰/۳، ۷/۵۸ و ۱/۲۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. مقادیر متوسط کربنات کلسیم معادل و ماده آلی به ترتیب ۱۹/۰۱ درصد و ۱/۶۴ درصد، میانگین pH ۷/۳۷ و EC ۰/۴۷ دسی‌زیمنس بر متر بدست آمد. متوسط توزیع اندازه ذرات برای رس ۱۹/۴۷ درصد، سیلت ۴۱/۸۳ درصد و شن ۳۸/۷۰ درصد محاسبه شد و بافت خاک بر طبق مثلث بافت خاک (۲۸) Loam برآورد گردید.

جدول ۱- غلظت عناصر سنگین و خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک‌های سطحی در منطقه مطالعاتی.

Table1- Concentrations of heavy metals and physicochemical properties in surface soil in the study area

متغیر Variable	واحد Units	حداقل Min	حداکثر Max	میانگین mean	انحراف معیار Standard deviation	چولگی Skewness	کشدگی Kurtosis	ضریب تغییرات (%) CV (%)
روی Zn	(mg kg ⁻¹)	86.3	1353.8	187.0	156.8	4.3	23.0	84
سرب Pb	(mg kg ⁻¹)	40.0	1357.5	89.6	99.6	9.3	111.1	111
مس Cu	(mg kg ⁻¹)	11.3	352.5	40.3	31.1	5.4	44.9	77
کادمیم Cd	(mg kg ⁻¹)	0.24	4.11	0.97	0.81	1.83	2.87	84
نیکل Ni	(mg kg ⁻¹)	12.75	86.75	48.29	14.28	0.31	-0.38	30
کروم Cr	(mg kg ⁻¹)	7.0	67.7	23.6	9.2	1.4	3.2	39
کوبالت Co	(mg kg ⁻¹)	17.0	35.7	24.6	3.5	0.3	0.2	14
آهن Fe	(mg kg ⁻¹)	8437.5	27546.9	16745.0	3738	0.22	-0.08	22
منگنز Mn	(mg kg ⁻¹)	338.7	1761.2	637.7	169.7	0.5	0.0	24
pH		6.92	7.80	7.37	0.19	-0.29	-0.27	2
EC	(dS m ⁻¹)	0.12	4.24	0.47	0.69	3.9	16.37	146
CEC	(cmol(+) kg ⁻¹)	8.84	27.27	19.01	4.35	-0.09	-0.71	22
ماده آلی OM	(%)	0.39	6.80	1.64	1.39	2.2	4.4	84
آهک CaCO ₃	(%)	1.90	44.90	18.97	9.31	0.42	0.27	49
سیلت Silt	(%)	19.95	74.01	41.83	12.60	0.38	-0.39	30
شن Sand	(%)	8.30	73.40	38.70	16.26	0.08	-0.95	42
رس Clay	(%)	2.04	36.95	19.47	8.27	0.04	-0.66	42

برای تعیین و درک بهتر فلزات با ورودی‌های منابع لیتوژنیک و آنتروپوژنیک، ارتباط بین فلزات و برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک انجام شد (جدول ۳). ارتباط بین جزء رس و سیلت با آهن، کروم، کبالت، منگنز و نیکل مثبت و با سرب، روی، مس و کادمیم منفی است. ظرفیت تبادل کاتیونی ارتباط مثبت با آهن، کروم، کبالت، منگنز و نیکل و ارتباط منفی با سرب، روی، مس و کادمیم نشان داد. کربنات کلسیم معادل و pH روابط پیچیده‌ای در خاک دارند (جدول ۳). ارتباط مثبت و معنی‌دار $P < 0.01$ بین EC و ماده آلی با عناصر سرب، روی، مس و کادمیم دیده شد در حالیکه این ارتباط با عناصر نیکل، کبالت، کروم، منگنز و آهن منفی بود. بالاترین ضریب همبستگی بین ماده آلی با مس ($r^2 = 0.52$) و کادمیم ($r^2 = 0.54$) و بین EC با مس ($r^2 = 0.59$)، کادمیم ($r^2 = 0.65$) و روی ($r^2 = 0.61$) وجود دارد. شای و همکاران (۲۵) فعالیت‌های انسانی را باعث افزایش مقدار ماده آلی مناطق شهری گزارش کردند. در منابع اشاره شده است که ماده آلی ظرفیت قوی برای جذب و نگهداشت آلودگی‌های فلزی دارد و بیشترین همبستگی را با عناصر سرب، روی، مس و کادمیم نشان داده است (۱۷ و ۱۲).

ارتباط مثبت و معنی‌دار بین کروم، کبالت، نیکل، آهن و منگنز وجود دارد که بالاترین ضریب همبستگی بین کروم با نیکل ($r^2 = 0.74$) و بین آهن با کبالت ($r^2 = 0.64$) و منگنز و آهن ($r^2 = 0.59$) دیده می‌شود. ضریب همبستگی بالا بین فلزات با منابع آلودگی یکسان و مشترک دیده می‌شود (۶ و ۱۶). علاوه بر آن، عناصر سرب، روی، مس و کادمیم با عناصر کروم، کبالت، منگنز، آهن و نیکل ارتباط منفی و معنی‌دار نشان دادند، که بالاترین ضریب همبستگی منفی بین عناصر مس با کبالت ($r^2 = -0.35$) و کادمیم و کبالت ($r^2 = -0.34$) در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد مشاهده شد. لی و همکاران (۱۷) در خاک‌های مشتق شده از رسوبات آبرفتی در شانگ-های (چین)، بالاترین ضریب همبستگی عناصر را بین مس و کادمیم ($r^2 = -0.88$)، مس و سرب ($r^2 = -0.83$) و سرب و کادمیم ($r^2 = -0.87$) در سطح احتمال ۰/۰۱ درصد گزارش کردند. دراگوئیک و همکاران (۱۲) در خاک‌های غیرآلوده منطقه پریوری (صربستان) بالاترین ضریب همبستگی را برای روی و سرب ($r^2 = -0.70$) گزارش کردند. نتایج مشابهی توسط لی و فنگ (۱۶) در خاک‌های منطقه صنعتی وینان (شمال غرب چین) گزارش شده است.

جدول ۲- ضریب همبستگی (اسپیرمن) بین عناصر سنگین در منطقه مورد مطالعه

Table2- The correlation coefficient (Spearman) between heavy metals in the study area

	Cu	Cd	Zn	Pb	Ni	Cr	Co	Fe	Mn
Cu	1								
Cd	0.509**	1							
Zn	0.339**	0.470**	1						
Pb	0.261**	0.423**	0.424**	1					
Ni	-0.128*	-0.259**	-0.078	-0.237**	1				
Cr	-0.159*	-0.269**	-0.091	-0.221**	0.737**	1			
Co	-0.351**	-0.337**	-0.164*	-0.174**	0.487**	0.587**	1		
Fe	-0.329**	-0.208**	-0.041	-0.256**	0.451**	0.599**	0.641**	1	
Mn	-0.204**	-0.018	0.095	-0.142*	0.238**	0.281**	0.362**	0.593**	1

** معنی داری در سطح ۱ درصد، * معنی داری در سطح ۵ درصد.

جدول ۳- ضریب همبستگی (پیرسون) بین عناصر سنگین مورد بررسی و برخی خصوصیات خاک

Table3- Correlation coefficients (Pearson) between the studied heavy metals and some soil properties

	Cu	Cd	Zn	Pb	Ni	Cr	Co	Mn	Fe
CaCO ₃	0.231**	0.212	0.189	0.045	0.12	-0.024	0.065	-0.252*	-0.246*
EC	0.589**	0.649**	0.614**	0.371**	-0.243*	-0.214	-0.345**	-0.294*	-0.108
pH	-0.471**	-0.383**	-0.331**	-0.273*	0.242*	0.107	0.288*	-0.063	-0.153
CEC	-0.116	-0.242*	-0.166	0.238*	0.389**	0.392**	0.411**	0.171	0.115
OM	0.521**	0.541**	0.467**	0.291*	-0.074	-0.014	-0.179	0.028	0.22
Silt	-0.048	-0.208	-0.114	-0.217	0.417**	0.557**	0.375**	0.114	0.155
Sand	0.045	0.267*	0.185	0.246*	-0.597**	-0.651**	-0.410**	-0.228*	-0.323**
Clay	-0.094	-0.260*	-0.369**	-0.302**	0.370**	0.223	0.058	0.111	0.334**

** معنی داری در سطح ۱ درصد، * معنی داری در سطح ۵ درصد.

فعالیت‌های کشاورزی منطقه معرفی کردند. کراییک و همکاران (۱۵) نتایج حاصل از تجزیه عامل‌ها در منطقه معدن کاوی در زامبیا را در پنج عامل گزارش کردند که ۶۹/۴ درصد از تغییرات پارامترهای مورد بررسی را توجیح می‌کرد. عامل اول شامل عناصر سرب، روی، آرسنیک و کروم بود. عامل دوم شامل آهن، نیکل، کروم و وانادیم بود. عامل سوم شامل مس، جیوه، کبالت و گوگرد بود. عامل چهارم شامل pH، کربن، نیکل و کبالت بود. عامل پنجم شامل جیوه و ماده آلی بود که به ترتیب ۱۷/۷، ۱۶/۵، ۱۳/۷ و ۹/۹ درصد از کل واریانس را توجیح می‌کرد. ایشان عوامل ۱، ۳ و ۴ را متأثر از فعالیت‌های انسانی از قبیل ذوب مواد و معدن کاوی و عوامل ۲ و ۵ را به ترتیب متأثر از مواد مادری و کربن آلی خاک دانستند.

فاکتور دوم و سوم به علت مقدار بالایشان در سطح خاکو مقدار بالای بار عاملی چرخش یافته این گروه در مؤلفه‌های ۲ و ۳ (جدول ۴) می‌تواند به عنوان مؤلفه آنتروپوژنیک تعریف شوند. همچنین وجود غلظت‌های بالای این گروه از عناصر در کاربری شهری نسبت به سایر کاربری‌های اراضی که دارای اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد و همبستگی مثبت و معنی‌دار این عناصر نسبت به هم، می‌تواند دلایل دیگر این امر باشد. نیعمی‌مردی و همکاران (۱۹) عناصری که دارای همبستگی بالا و مثبت باهم داشتند را دارای منابع یکسان دانستند. بعضی از عواملی که باعث آلودگی با منشا انسانی فلزات سنگین به خصوص سرب و روی می‌شود، فرونشست اتمسفری در خاک‌های نزدیک جاده‌هایی با ترافیک و حمل و نقل بالا، محل تجمع ضایعات جامد کارخانه‌ها، فرآیندهای تولید انرژی، ذوب فلزات و ساخت‌وساز ساختمانی است (۵، ۱۷ و ۲۵) که متأسفانه در کل منطقه به صورت فعال تا نیمه‌فعال شایع می‌باشد.

فرهمندکیا و همکاران (۱۱) در بررسی فلزات سنگین در ذرات راسب‌شونده از هوای شهر زنجان، میانگین ترسیب فلزات سنگین در ریزش‌های جوی برای سرب ۰/۰۸۲، روی ۰/۲۸۶، کادمیم ۰/۰۱۸ و کروم ۰/۰۰۹ میلی‌گرم بر مترمربع در روز گزارش کردند و اشاره داشتند که منابع صنعتی منتشرکننده فلزات سنگین نقش مستقیمی در ترسیب فلزات سنگین ریزش‌های جوی خشک و تر دارد و با توجه به ضرایب همبستگی، سرب و روی از یک منشا مشترک در منطقه پراکنده می‌شود. این محققین فعالیت کارخانه سرب و روی را عامل مهمی در افزایش غلظت سرب و روی در ذرات راسب‌شونده دانستند.

هر چند سرب، روی، مس و کادمیم به صورت کلی در منطقه دارای ورودی‌های منابع انسانی هستند اما با توجه به نتایج PCA، می‌توان منبع اصلی سرب و روی را حاصل فعالیت‌های شهری و صنعتی به خصوص کارخانه سرب و روی و مجتمع‌های صنعتی دانست و مس و کادمیم را علاوه بر فعالیت‌های شهری، منشا گرفته از فعالیت‌های کشاورزی فرض کرد.

در مطالعه دراگوئیک و همکاران (۱۲) در خاک‌های غیرآلوده منطقه پریوری (صربستان) بین ماده آلی و عناصر مس، منگنز، سرب و روی و بین ظرفیت تبادل کاتیونی و سرب و روی ارتباط مثبت و معنی‌دار مشاهده شد.

تجزیه به مؤلفه‌های اصلی (PCA)

PCA روش موثری برای تعیین تأثیرات انسانی در مقیاس‌های بزرگ می‌باشد (۱۶) و برای نشان دادن درجه آلودگی عناصر سنگین با توجه به منابع انسانی و سهم مواد مادری به کار می‌رود (۹ و ۲۷). نتایج PCA برای غلظت کل فلزات در خاک در جدول ۴ نشان داده شده است. عناصر سنگین در سه مؤلفه اصلی نسبت به هم گروه‌بندی شده‌اند که ۶۷ درصد از کل تغییرات داده‌ها را تخمین می‌زند. در بردارهای ویژه بعد از چرخش، PC اول (واریانس مؤلفه اول ۳۰ درصد) شامل نیکل، کروم، کبالت، منگنز و آهن است، در این مؤلفه مقدار بار عاملی چرخش یافته^۱ برای نیکل، کروم، کبالت، منگنز و آهن به ترتیب ۰/۸۴۰، ۰/۸۹۰، ۰/۷۲۰، ۰/۵۱۰ و ۰/۷۰۷ می‌باشد که بیشترین بار مؤلفه اول را تشکیل می‌دهد. PC دوم (واریانس مؤلفه دوم ۱۹ درصد) شامل روی و سرب به ترتیب با بار عاملی ۰/۸۵۴ و ۰/۸۲۸ و PC سوم (واریانس مؤلفه سوم ۱۸ درصد) با مس و کادمیم به ترتیب با بار عاملی ۰/۷۹۵ و ۰/۵۶۵ تشکیل می‌شود. مقدار بار فلزات سنگین ارتباط بین آنها و مؤلفه‌ها را نشان می‌دهد و نشان‌دهنده میزان تأثیرگذاری و کنترل هر مؤلفه در هر عنصر است. عناصری که بیشترین بار هر یک از مؤلفه‌ها را تشکیل داده‌اند، از نظر فضایی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و به این ترتیب این فلزات به احتمال زیاد از لحاظ منابع کنترل کننده یکسان هستند (۱۹).

فاکتور اول می‌تواند به عنوان مؤلفه زمین‌شناسی مطرح شود زیرا با توجه به وجود همبستگی خیلی بالا بین این گروه از عناصر (جدول ۲) و وجود غلظت‌های بالای این گروه از عناصر در کاربری مرتع که دارای مواد مادری مشخص می‌باشد، نسبت به سایر کاربری‌های اراضی از دلایل دیگر این امر می‌تواند باشد. البته منابع بسیاری به منشا لیتوژنیک بودن این عناصر اشاره داشتند. بای و همکاران (۵) و میگو و همکاران (۱۸) آهن و منگنز را وابسته به منبع لیتوژنیک دانستند. چابک‌هارا و نما (۸) و لی و همکاران (۱۷) کروم را در خاک حاصل‌هوادیدگی مواد مادری و فرآیندهای پدوژنیک دانستند. قشلاقی و همکاران (۲۲) در بررسی خاک‌های زراعی و مراتع در منطقه انگوران (زنجان) نیکل، کروم، آهن، منگنز و رس را در یک مؤلفه نشان دادند و آنها را لیتوژنیک فرض کردند و مس، کادمیم، آرسنیک، ماده آلی، فسفر، پتاسیم و نیتروژن کل را منشا گرفته از

جدول ۴- نتایج مربوط به تجزیه به مؤلفه‌های اصلی (PCA) فلزات سنگین مورد بررسی در منطقه مطالعاتی.

Table 4- The results of the principal component analysis (PCA) heavy metals examined in the study area

	مؤلفه‌های اصلی		
	Principle component analysis		
	1	2	3
مقدار ویژه Eigenvalue	2.717	1.734	1.6000
درصد واریانس % of variance	30.184	19.261	17.783
غلظت Content			
مس Cu	-0.023	0.140	0.795
کادمیم Cd	-0.132	0.477	0.565
روی Zn	-0.071	0.854	0.064
سرب Pb	-0.104	0.828	0.057
نیکل Ni	0.840	-0.162	0.033
کروم Cr	0.890	-0.136	-0.033
کبالت Co	0.720	-0.074	-0.343
منگنز Mn	0.510	0.145	-0.445
آهن Fe	0.707	0.024	-0.475

خاک‌های مختلف تغییرات چندانی ندارد.

شکل ۳ پراکنش مکانی سه گروه فلزات تفکیک شده در PCA را نشان می‌دهد. همان‌طور که در بخش‌های قبل به آن اشاره شده است مقادیر بالای عناصری مانند Zn، Pb، Cd و Cu بیشتر در مناطق شهری و اطراف مراکز صنعتی مشاهده می‌شود، که نشان دهنده این است که این گروه بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی می‌باشد. این عناصر در فاکتور ۲ و ۳ قرار دارند. مطالعاتی که به صورت موردی در منطقه انجام گرفته است نتایج مشابهی را ارائه کردند. به طور مثال، بهمنی و همکاران (۳ و ۴) در ارزیابی زمین‌آماری غلظت کل روی و کادمیم در خاک سطحی منطقه صنعتی شهرک تخصصی روی (زنجان) گزارش کردند که حداکثر مقدار روی و کادمیم کل در اطراف شهرک صنعتی و کارخانه‌های فرآوری آنها بوده و با افزایش فاصله از این مقدار کاسته می‌شود. این امر نشان می‌دهد که وجود کارخانه‌ها و مراکز صنعتی عامل اصلی آلودگی در منطقه می‌باشد که این آلودگی به سمت شهر زنجان و مناطق مسکونی در حال پیشروی است. در مطالعه‌ای که نوریان و همکاران (۲۰) و نوریان و دلاور (۲۱) در

این نتایج کاملاً در نقشه‌های حاصل از کریجینگ مؤلفه‌های دوم و سوم قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۴). منابع ورودی شهری عناصر سرب، روی، مس و کادمیم به صورت کلی می‌تواند ناشی از کلیه اجزاء به کار رفته در ساخت اتومبیل، باتری‌ها، روغن موتور، سوخت-های فسیلی و مواد ساختمانی (مانند سیمان) باشد (۵، ۸، ۹، ۱۶، ۱۷، ۱۸، ۲۳ و ۲۵). مطالعه افشاری و همکاران (۲) در خاک‌های منطقه مطالعاتی نشان داد که مقادیر حداکثر مس و روی در خاک‌های آبرفتی (به ترتیب ۳۸/۶ و ۱۹۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و مقادیر حداقل مس در خاک‌های حاصل از آندزیت (۲۴/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و روی در خاک‌های حاصل از شیل (۱۱۲/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بدست آمد. سرب در خاک‌های با مواد مادری ماسه سنگی حداکثر و در خاک‌های حاصل از توف‌های آتشفشانی حداقل می‌باشد (به ترتیب ۱۰۰/۲ و ۵۱/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم). نیکل و کبالت در خاک‌های با مواد مادری شیل به ترتیب ۶۶/۰ و ۲۷/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم حداکثر است و مقدار حداقل نیکل در خاک‌های با مواد مادری ماسه سنگ ۳۶/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد. کبالت در

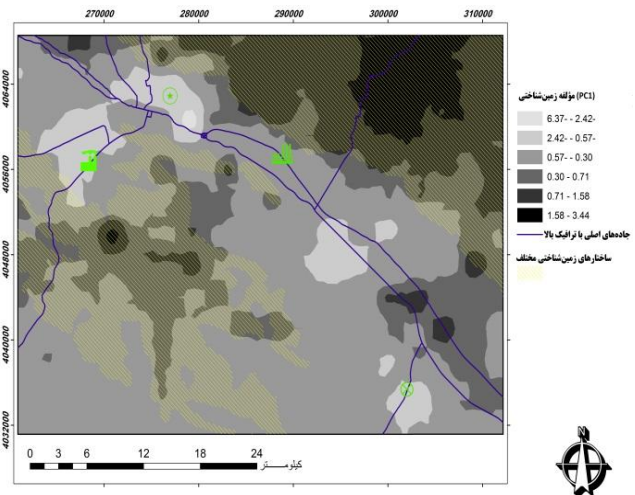
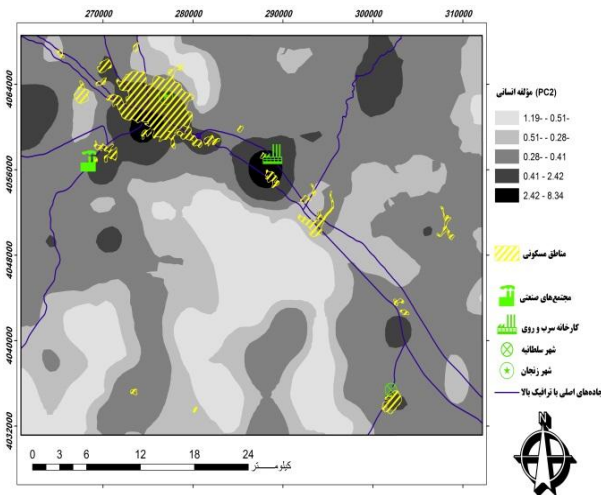
نشان می‌دهد که بیشترین مقدار نیکل، کروم و آهن در سنگ مادری شیل به ترتیب ۵۳/۸، ۱۰۱/۳ و ۸۶۷۱۸/۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. غلظت‌های بالای کبالت نیز در سنگ مادری بازالت و شیل به ترتیب ۴۳/۸ و ۴۲/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده شد (۱). هوادیدگی سنگ مادری در طول زمان می‌تواند باعث افزایش غلظت این عناصر در منطقه بشود. تقی‌پور و همکاران (۲۶) در خاک‌های سطحی منطقه همدان، غلظت عناصر کروم، کبالت و نیکل را در ارتباط با مواد مادری دانستند که متأثر از سنگ مادری شیل در منطقه هستند.

تجزیه خوشه‌ای (CA)

تجزیه کلاستر برای گروه‌بندی کردن نمونه‌هایی که دارای ویژگی‌های مشترک و شبیه هم هستند و ارزیابی اطلاعات حاصل از تجزیه PCA به کار می‌رود (۶). فاصله خوشه‌ای نشان‌دهنده درجه شباهت توزیع و واریانس میان فلزات است.

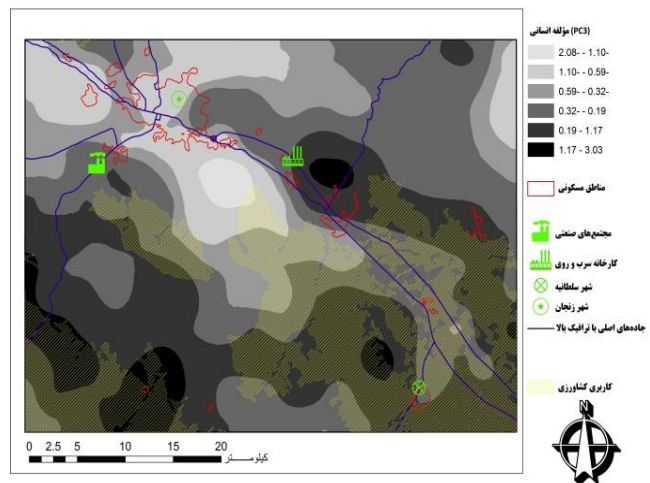
خاک‌های سطحی منطقه دیزج‌آباد (زنجان) انجام دادند حداقل، حداکثر و میانگین غلظت کل سرب را به ترتیب ۴/۷، ۲۳۱/۷ و ۵۷/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کادمیم کل را به ترتیب ۰/۱۳، ۲۸/۵ و ۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند که غلظت‌های خیلی بالاتر در اطراف کارخانه سرب و روی زنجان مشاهده شده است که با افزایش فاصله از مناطق آلوده، غلظت این عناصر روند کاهشی نشان می‌دهند. همچنین نتایج مشابهی از گلچین و همکاران (۱۳)، خامسی و اسدی (۱۴) و اسماعیلی و همکاران (۱۰) گزارش شده است.

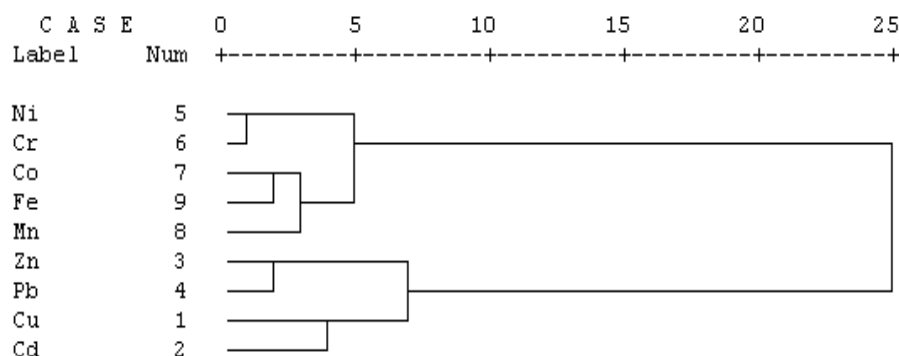
توزیع مکانی گروه دوم (Ni و Cr، Co، Mn، Fe) نشان می‌دهد که غلظت‌های بالای این عناصر بیشتر بر روی مراتع توزیع شده‌اند (شکل ۳). مراتع در قسمت شمال شرقی دارای مواد مادری آذرین از قبیل گرانیت، بازالت، آندزیت و ... می‌باشد و در قسمت جنوب غربی دارای مواد مادری رسوبی از قبیل شیل، کنگلومرا-شیل، سنگ آهک، دولومیت و ... هستند (شکل ۲). مطالعه‌ای که در نمونه سنگ‌های غیرهوادیده مربوط به مواد مادری مختلف در منطقه انجام گرفته است



شکل ۳- نقشه‌های کریجینگ حاصل از تجزیه به مؤلفه‌های اصلی (PCA) در منطقه مطالعاتی (PC1: مؤلفه زمین‌شناختی، PC2 و PC3: مؤلفه انسانی)

Figure 3- Kriging map of principal component analysis (PCA) in the study area (PC1: the geologic component, PC2 and PC3: human factors)





شکل ۴- تجزیه کلاستر مربوط به عناصر سنگین مورد بررسی در منطقه مطالعاتی
Figure 4- Cluster analysis of heavy elements observed in the study area

دادند.

نتیجه گیری کلی

این مطالعه با هدف بدست آوردن اطلاعات مقدماتی از وضعیت آلودگی عناصر سنگین (Mn و Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Pb) در اراضی مرکزی استان زنجان انجام گرفت. آلودگی فلز نمی تواند به سادگی تنها با آزمون غلظت فلز ارزیابی شود، بنابراین ابزارهای مفید و سودمند مختلفی برای ارزیابی آلودگی عناصر سنگین به کار گرفته شد. استفاده از آنالیز چندمتغیره نتایج مفیدی ارائه می دهد. آنالیز چندمتغیره نشان داد آهن، منگنز، کروم، کبالت، نیکل توسط مواد مادری کنترل می شوند. در حالیکه سرب، روی، مس و کادمیم از منابع آنتروپوژنیک سرچشمه می گیرند. با توجه به نتایج، عناصر گروه دوم به خصوص سرب و روی سطح آلودگی بسیار بالایی نشان دادند. گروه اول دخالت انسانی در افزایش غلظت آنها مشهود نبود و به نظر می رسد از منابع لیتوژنیک سرچشمه می گیرند.

هرچه این میزان کاهش یابد میزان ارتباط معنی دار خوشه ها افزایش می یابد (۱۹). گروه های یکسانی از تجزیه کلاستر بدست آمده است (شکل ۴). بنابراین دو منبع اصلی می تواند شناسایی شود. کلاستر اول (C1) شامل عناصر لیتوژنیک تفسیر شده پیشین بوده (کروم، کبالت، نیکل، منگنز و آهن) در صورتیکه دو تا کلاستر بعدی (C2 و C3) دارای عناصر با منشا انسانی (سرب، روی، مس و کادمیم) می باشند. بسیاری از پژوهشگرها منگنز، کروم، کبالت، نیکل و آهن را منشا گرفته از مواد مادری دانستند. در مقابل فعالیت های آنتروپوژنیک را باعث افزایش معنی دار سرب، روی، مس و کادمیم می دانند (۱۶ و ۲۹). نتایج تجزیه کلاستر، نتایج مشابه PCA را می دهد و اشاره به دو منبع اصلی عناصر سنگین در منطقه دارد. بنابراین نتایج آنالیز چند متغیره دو منبع متفاوت عناصر را در خاک های منطقه مطالعاتی تأیید می کند. نیمی مرندی و همکاران (۱۹) در بررسی منشا فلزات سنگین با استفاده از آمار چندمتغیره و زمین آمار در منطقه صنعتی ذوب آهن اصفهان سه مؤلفه نشان دادند که عناصر Fe, Mn, Pb و Zn را حاصل فعالیت های انسانی، Co را منشا گرفته از مواد مادری و Ni و Cr را حاصل فعالیت های مشترک انسانی-زمین شناختی نسبت

منابع

- 1- Afshari A. 2012. Factors affecting the spatial distribution of selected heavy metals in surface soils of Zanjan and their profile variations. MSC thesis for Soil Science, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology. (In Persian with English Abstract)
- 2- Afshari A., Khademi H., and Ayoubi Sh. 2014. The effect of parent materials on some heavy metal geochemical characteristics and physicochemical properties soil around of Zanjan Province. The 13th Congress of Iranian Soil Sciences, Ahvaz, Iran. (In Persian)
- 3- Bahmani B., Delavar M.A., and Abdollahi S. 2013. Assessment geostatistical of zinc content in surface soil at the ShahrakeTakhassosiRooi region, Zanjan Province. The 6th National Conference and Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran. (In Persian)
- 4- Bahmani B., Delavar M.A., and Abdollahi S. 2013. Assessment geostatistical of cadmium content in surface soil at the

- ShahrakeTakhassosiRoi region, ZanjanProvince.The 6th National Conference and Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran.(In Persian)
- 5-Bai J., Xiao, R., Cui, B., Zhang, K., Wang, Q., Liu, X., Gao, H., and Huang, L. 2011. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution*, 159: 817-824.
 - 6- Bhuiyan, M.A.H., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B., and Suzuki, S. 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials*, 173: 384-392.
 - 7- Burt, R. (Ed.). 2004. *Soil Survey Laboratory Methods Manual*, Soil Survey Investigations, Report No. 42, Version 4.0, USDA, Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE, USA. 735 p.
 - 8- Chabukdhara, M., and Nema, A.K. 2012. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediment: A chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*, 87: 945-953.
 - 9- Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., Fan, K.K., Yu, K., Wu, X., and Tian, Q.Z. 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60: 542-551.
 - 10- Esmaili M., Taheri M., Jafari H., Takasi M., Tabande L., and Khoshzaman T. 2012.Spatial distribution zinc and copper contamination in rainfed soils in city of Zanjan.The 12th Congress of Iranian Soil Sciences, Tabriz, Iran. (In Persian)
 - 11- Farahmandkia Z., Mehrasbi M.R., Sekhawatju M.S., Hasanalizadeh A.Sh., and Ramezanzadeh Z. 2010. Study of heavy metals in the atmospheric deposition in Zanjan, Iran. *Iran J. Health Environ.* 4: 240-249. (In Persian with English Abstract)
 - 12- Dragovic S., Mihailovic N., and Gajic B. 2008. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72: 491-495.
 - 13- Golchin A., Esmaili M., and Takasi M. 2006. Design report of the pollutant sources soils, gardens and crops at the heavy metals in Zanjan Province. Management and Planning Organization of Zanjan. (In Persian)
 - 14- Khamesi S.J., and Asadi A. 2008. Evaluation of toxic and hazardous waste resulting from the activity of lead and zinc industry in the Province of Zanjan. *Journal of Environmental.* 46: 11-20. (In Persian)
 - 15- Kribek B., Majer V., Veselovsky F., and Nyambe I. 2010. Discrimination of lithogenic and anthropogenic sources of metals and sulphur in soils of the central-northern part of the Zambian Copperbelt mining district: a topsoil vs. subsurface soil concept. *Journal of Geochemical Exploration*, 104: 69-86.
 - 16- Li X., and Feng L. 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment*, 47: 58-65.
 - 17- Li J., He M., Han W., and Gu Y. 2009. Analysis and assessment on heavy metal source in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 976-981.
 - 18- Mico C., Recatala L., Peris M., and Sanchez J. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65: 863-872.
 - 19- NaimiMarandi S., Ayoubi S., and Khademi H. 2013.Vertical and horizontal variability of lead and nickel in Zobahan industrial district. *J. Water Soil.* 27: 394-405. (In Persian with English Abstract)
 - 20- Norian M., Delavar M.A., and Shekari P. 2012.Assessment geostatical of total lead content in surface soil at the DizajAbad region, ZanjanProvince.The 5th National Conference and Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran. (In Persian)
 - 21- Norian M., and Delavar M.A. 2012.Assessment geostatical of total cadmium content in surface soil at theDizajAbadregion, ZanjanProvince.The 6th National Conference and Exhibition of Environmental Engineering, Tehran, Iran. (In Persian)
 - 22- Qishlaqi A., Moore F., and Forghani G. 2009. Characterization of metal pollution in soils under two landuse patterns in the Angouran region, NW Iran; a study based on multivariate data analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 374-384.
 - 23- Sun Y., Zhou Q., Xie X., and Liu R. 2010. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 455-462.
 - 24- Sposito G., Lund L.J., and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in aird-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of American Journal.* 46: 260-264.
 - 25- Shi G., Chen Z., Bi C., Li Y., Teng J., Wang L., and Xu S. 2010. Comprehensive assessment of toxic metals in urban and suburban street deposited sediments (SDSs) in the bioggestmetrolitan area of China. *Environmental Pollution*, 158: 694-703.
 - 26- Taghipour M., Ayoubi S., and Khademi H. 2011. Contribution of lithologic and anthropogenic factors to surface soils heavy metals in westernIran using of multivariate geostatistical analysis. *Soil and Sediment Contamination*, 20: 921-937.
 - 27- Teng Y., Ni S., Wang J., Zuo R., and Yang J. 2010. A geochemical survey of trace elements in agricultural and non-

- agricultural topsoil in Dexing area, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 104: 118-127.
- 28- USDA. 1999. *Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*, Handbook No. 436. Soil Survey Staff, Washington, DC.
- 29- Wu S., Xia X., Lin C., Chen X., and Zhou C. 2010. Levels of arsenic and heavy metals in the rural soils of Beijing and their changes over the last two decades (1985-2008). *Journal of Hazardous Materials*, 179: 860-868.

Determination of Natural and Anthropogenic Factors on Pollution of Heavy Metals in the Central Zanjan (Based on Multivariate Analysis)

A. Afshari^{1*} - H. Khademi² - P. Alamdari³

Received: 18-04-2014

Accepted: 29-11-2015

Introduction: Soil forms a thin layer over the surface of the earth that performs many essential life processes. Soil has always been important to humans and their health, providing a resource that can be used for shelter and food production. Higher heavy metals concentration within soils has been shown to be toxic for human bodies, since they might be broken out easily via dust or direct contact through trophic levels. In addition long term heavy metals recalcitrance in soil results in low potential of soil productivity. Heavy metals interact complicatedly in soil. The present study was conducted in large scale by analyzing elements Mn, Co, Ni, Zn, Pb, Cd and Cu in soils in central lands of Zanjan province. The main objectives of present research were to investigate heavy metals diffusion and total contamination status in soil and determination of their possible origin using multivariate analysis.

Materials and Methods: This research was conducted in central lands located in Zanjan province (northwest of Iran). In terms of the main land uses, study area may involve farmlands, rangelands, urbanized and industrial lands. Study sites are totally covered 2000 km² in coordinates of 36.20 to 36.41 N latitude and 48.19 to 48.53 E longitude. Sampling was conducted based on gridding method in randomized manner in August 2011. Urban lands affected by much anthropogenic activities and farm and rangelands together were placed in grids of 1.5×1.5 and 3×3 km² respectively. Totally number of 241 soil samples (0-10 cm depth) was taken. Soil specimen's digestions were conducted using nitric acid 5 normal. Total elements concentration of Pb, Zn, Ni, Mn, Cu, Cr, Fe and Co were measured using Atomic adsorption device Perkin-Elmer: AA 200 and Cd concentration was determined by Atomic adsorption device equipped with graphic furnace model Rayleigh: WF-1E. Mean separation analysis of parameters (Pearson and Spearman) was conducted using Duncan test in probability level of 5%. Principle component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were used to classify metals group. Achieving a simple structure and better results interpretation, data rotation in varimax type was conducted in PCA algorithm. Before cluster analysis, data were standardized and subsequently exposed to cluster analysis and plotting dendrogram, Euclidean approach was applied.

Results and Discussion Multivariate analysis (PCA, CA and CM) have been shown as an efficient tool to identify heavy metals origins, helping us in better data comprehension and interpretation. Results obtained on multivariate analysis approaches might be promising to distinguish polluted area and heavy metals potential origin, in turns indicating soil environmental quality.

PCA is known as an efficient method to determine anthropogenic impacts on a spatial scale and it may be essential to specify heavy metals contamination degree in respect to anthropogenic and lithogenic contribution. As it illustrated, heavy metals are categorized in three-component model framework, accounting for 67% of total data variations. In rotated component matrix the first PC (PC1, 30% of variance) involves Ni, Cr, Co, Mn and Fe, while the second PC (PC2, 19% of variance) involves Zn and Pb and eventually the third one (PC3, 18% of variance) covers Cu and Cd among others. PC1 can be introduced as geological component because of its less coefficient of variations than others, skewedness less than 1 and normalized data status. It denotes lithogenic distribution of these metals in area. Furthermore, as above mentioned, the average heavy metal concentrations were found to be less than calculated background threshold. Because of their increased concentration in soil, high coefficient of variations and very high concentration than background threshold level as well as positive skewedness in heavy metals, PC2 and PC3 can be defined to anthropogenic components. Atmospheric precipitation (deposition) serves as one of the main anthropogenic source of heavy metals pollution in the soil samples near the intense transportation traffic roads, accumulation site of factories solidwaters, energy generation process, metal melting, construction and traffic breaking out in whole area. Our results are in line with enormous findings on farming operations as the main factor that cause changes in Cd concentration in soils. although Pb, Cu, Zn and Cd have been shown to have anthropogenic origin inputs, however in respect to PCA analysis, the main origins for Lead and Zn may be municipal and industrial operations specially Pb processing factory as well

1, 2- MSc Student and Professor of Soil Science Department, College of Agriculture, Isfahan University of Technology (*- Corresponding Author Email: a.afshari66@yahoo.com)

3- Assistant Professor of Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Iran

as industrial complexes. At the same time, Cu and Cd stems from farming operations as well as municipal activities. The main municipal input origins for elements Pb, Cu and Cd include all components used in automobile industry, batteries, engines oils, fossil fuels and construction materials (like cement).

Cluster analysis is used to classifying those samples having common and similar characteristics as well as evaluating information obtained from PCA analysis. Cluster analysis gave the same groups. So two major origins can be identified. First (C1) involves prior interpreted lithogenic elements (Cr, Co, Mn and Fe), while two later clusters (C2, C3) contain anthropogenic elements (Pb, Cu, Zn and Cd). Many researchers believed that Mn, Cr, Ni and Fe are controlled by parent material. In contrast, they attributed any increases of Pb, Cu, Cd and Zn accumulation to anthropogenic operations. Cluster analysis gives the same results as derived from PCA, enabling us to identify two major origins on which heavy metals break out hence, multivariate analysis results confirms the presence of two different heavy metals origins within soils.

Conclusion: The aim of this research was to provide some preliminary information on heavy metals (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Cr, Fe and Mn) contamination status in soils in Zanjan province. Metal contamination cannot be assessed by common metal concentration test, hence useful and promising tools were applied to evaluate heavy metals pollution. The highest level of heavy metals pollution and accumulation was related to Cd, Pb and followed by then Cu. Multivariate analysis showed that Fe, Mn, Cr, Co and Ni are controlled by parent materials, while Pb, Cu and Zn originate from anthropogenic sources. In the second class, anthropogenic activity did not seem to significantly affect their accumulation which is strongly supported the lithogenically origin of these heavy metals in this study.

Keywords: Anthropogenic pollution, Cluster analysis, Kriging map, Principal Component Analysis