بسم الله الرحمن الرحيم

**دانشگاه کردستان**

**دانشکده منابع طبیعی**

**گروه محیط زیست**

**عنوان:**

# مطالعه آبشویی ارسنیک در خاک های آهکی آلوده منطقه قروه (غرب ایران) با استفاده از ستون‌های خاک

**پژوهشگر:**

**فوزیه بیگ محمدی**

**استاد راهنما:**

**دکتر بابک سوری**

**استاد مشاور:**

**دکتر هدیه بدخشان**

**پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی منابع طبیعی گرایش محیط زیست**

**آبان ماه ۱۳۹۲**

**کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایـج مطالعات،**

**ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع**

**این پایان‌نامه (رسـاله) متعلق به دانشـگاه کردستان است.**

# ***تعهد نامه***

اینجانب فوزیه بیگ محمدی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی منابع طبیعی گرایش محیط زیست دانشگاه کردستان، دانشکده منابع طبیعی گروه محیط زیست تعهد می نماییم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

فوزیه بیگ محمدی

۱۳۹۲/۸/۱۶

**دانشگاه کردستان**
**دانشکده منابع طبیعی**
**گروه محیط زیست**

**پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی منابع طبیعی گرایش محیط زیست**

**عنوان:**

# مطالعه آبشویی ارسنیک در خاک‌های آهکی آلوده منطقه قروه (غرب ایران) با استفاده از ستون‌های خاک

**پژوهشگر:**
**فوزیه بیگ محمدی**

در تاریخ۸/۷/ ۱۳۹۲ توسط کمیته تخصصی وهیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ..... و درجه ..... به تصویب رسید.

| هیات داوران | نام و نام خانوادگی | مرتبه علمی | امضاء |
|---|---|---|---|
| ۱ـ استاد راهنما | دکتر بابک سوری | استادیار | |
| ۲ـ استاد مشاور | دکتر هدیه بدخشان | استادیار | |
| ۳ـ استاد داور خارجی | دکتر کمال نبی اللهی | استادیار | |
| ۴ـ استاد داور داخلی | دکتر فرشید قربانی | استادیار | |

مهر و امضاء گروه

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

**تقدیم به پدرم...**

**که تمام غزل‌هایم برای دست‌های اوست**

**و تقدیم به مادرم...**

**که قصیده‌ای ازتمام خوبی‌هاست.**

**سپاس و قدردانی**

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد، به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

بر خود لازم می‌دانم نهایت سپاس خود را از زحمات استاد راهنمای بزرگوارم دکتر بابک سوری به جا آورم که خطاهایم را نادیده گرفت تا برای ندانسته‌هایم به دانسته‌هایم تکیه کنم. از لطف و راهنمایی‌های ارزنده استاد مشاور عزیزم دکتر هدیه بدخشان که صبورانه جوابگوی سوالات بنده بودند ممنونم.

از دکتر قربانی که همواره از راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان در طول انجام این پایان نامه استفاده نمودم ممنون و سپاسگزارم. از دکتر کبودوند پور که افتخار شاگردی ایشان را داشتم به خاطر زحماتشان در طول این دو سال تشکر می کنم.

از مهندس گویلیان و مهندس رحمانی که در طی انجام کارهای آزمایشگاه با بنده همکاری صمیمانه‌ای داشتند سپاسگزارم.

در طول این دو سال همکلاسی‌های داشتم که حضور گرمشان در تمام لحظات تلخ و شیرین قوت قلبم بود. از خانم‌ها ناهید محمودی مه پاش، شهین ابراهیمی، سمیرا قوامی و آقایان مهدی رجبی و نوید چمنی به خاطر لطفشان ممنونم.

و خداوند را شاکرم به خاطر حضور خانواده‌ای که مهربانی و دلسوزیشان مشوقم بود که این راه را به پایان برسانم.

و از همه‌ی دوستانی که حضورشان مایه دلگرمی‌ام بود سپاسگزارم.

## چکیده

انسان به‌منظور برقراری تعادل بین فعالیت‌های خود با محیط زیست، توسعه پایدار را در بخش‌های مختلف در پیش گرفته است. آلودگی منابع آب و خاک به عنوان مهم‌ترین مشکل در بخش کشاورزی پایدار مطرح است. از جمله آلاینده‌های این منابع فلزات سنگین هستند که حتی در غلظت‌های پایین نیز سمی می‌باشند. آلودگی منابع آب‌های زیر زمینی به فلزات سنگین به طور مستقیم و از طریق مصرف آب آشامیدنی آلوده، سلامتی انسان را به خطر می‌اندازد. دشت قروه به‌عنوان مهم‌ترین منطقه کشاورزی در استان کردستان در منابع آب و خاک با آلودگی به فلز سنگین ارسنیک ناشی از ساختارهای زمین شناسی مواجه می‌باشد. کاربرد کود فسفات آمونیم توسط کشاورزان منطقه و رقابت ارسنات با فسفات در خاک ما را بر آن داشت که به مطالعه اثر کود فسفات آمونیم بر روی آبشویی ارسنیک در خاک‌های آهکی این منطقه با استفاده از مطالعات ستونی بپردازیم. ستون‌های خاک محیط خاک را بهتر از سایر روش‌ها شبیه سازی می‌کنند و مناسب‌ترین روش برای چنین مطالعاتی هستند. در این مطالعه دو ستون به عنوان شاهد با آب مقطر و دو ستون دیگر با آب آغشته به کود فسفات آمونیم طی یک دوره شش ماهه آبشویی شدند. نتایج به‌دست آمده پس از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی نشان داد بین ستون‌های شاهد و کود از نظر ارسنیک و فسفات آبشویی شده هیچ اختلاف معنی داری وجود نداشت. نیترات، سولفات و پتاسیم آبشویی شده در ستون‌های کود و شاهد دارای اختلاف آماری معنی داری بودند ($P<0/05$). پس از پایان دوره شش ماهه آبشویی از ستون‌های خاک به فواصل ۱۰cm نیز نمونه برداری صورت گرفت. نتایج حاصل از تجزیه نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق مختلف نشان داد فسفات افزوده شده به شکل فسفات آمونیم در سطح ستون‌های کود تثبیت شده، بطوریکه بین اعماق ۰، ۱۰ و ۲۰cm ستون‌های کود با ستون‌های شاهد تفاوت آماری معنی داری دارند. همچنین بین اعماق۰ و ۱۰، اعماق ۵۰ و۶۰ cm ستون‌های شاهد با این اعماق در ستون‌های کود از نظر ارسنیک اختلاف معنی‌داری وجود دارد. از اینرو می‌توان نتیجه گرفت که فسفات اضافه شده جایگزین ارسنیک موجود در سطح خاک می‌گردد و حرکت بیشتر آن را به اعماقی که محل فعالیت گسترده‌تر ریشه گیاهان زراعی می‌باشد در پی داشته است.



**واژگان کلیدی:** آبشویی ارسنیک، ستون‌های خاک، کود فسفات آمونیم ، قروه، ارسنات

# فهرست مطالب

**عنوان** **صفحه**


**فصل اول: مقدمه و تاریخچه..... ۱**

۱-۱ آلودگی خاک به فلزات سنگین..... ۱

۱-۲ ویژگی‌های کلی ارسنیک..... ۲

۱-۳ پراکنش جهانی ارسنیک ..... ۳

۱-۴ مناطق آلوده به ارسنیک در ایران. ..... ۴

۱-۵ کاربردها، تولید و مصارف ارسنیک..... ۴

۱-۵-۱ کاربرد ارسنیک در کشاورزی..... ۴

۱-۵-۲ کاربرد ارسنیک در صنعت ..... ۵

۱-۵-۳ تولید و مصرف ارسنیک در جهان ..... ۵

۱-۶ عوارض و پیامدهای ارسنیک در موجودات زنده..... ۵

۱-۶-۱ مسیرهای جذب و دفع ارسنیک..... ۶

۱-۶-۲ اثر بر انسان ..... ۶

۱-۶-۳ اثر بر گیاهان ..... ۷

۱-۶-۴ سمیت و مکانیسم اثر ارسنیک بر موجودات زنده..... ۷

۱-۷ حد مجاز ارسنیک در محیط زیست ..... ۸

۱-۷-۱ استاندارد ارسنیک در آب..... ۸

۱-۷-۲ استاندارد ارسنیک در خاک ..... ۹

۱-۸ فرم‌های شیمیایی ارسنیک در محیط زیست ..... ۹

۱-۹ ارسنیک در خاک ..... ۱۰

۱-۹-۱ عوامل موثر بر گونه زایی ارسنیک در خاک..... ۱۰

۱-۹-۱-۱ اکسایش و کاهش ..... ۱۱

۱-۹-۱-۲ pH محیط ..... ۱۱

۱-۹-۲ عوامل موثر بر تحرک ارسنیک در خاک ..... ۱۲

۱-۹-۲-۱ کلوئیدهای خاک ..... ۱۳

۱-۹-۲-۲ اکسیدهای آزاد آهن ..... ۱۳

۱-۹-۲-۳ آنیون‌های رقیب ..... ۱۴

۱-۹-۲-۴ سایر عوامل..... ۱۴

۱-۱۰ رابطه فسفات با ارسنات ..... ۱۵

۱-۱۱ حضور ارسنیک در آب‌های زیر زمینی.. ..... ۱۵
۱-۱۱-۱ منابع آلوده کننده آب‌های زیر زمینی به ارسنیک ..... ۱۶
۱-۱۱-۲ توزیع جغرافیایی آب‌های زیر زمینی آلوده به ارسنیک ..... ۱۶
۱-۱۱-۳ فرم‌های شیمیایی ارسنیک در آب‌های زیر زمینی و عوامل موثر بر آن..... ۱۷
۱-۱۲ اصلاح خاک‌های آلوده به ارسنیک ..... ۱۸
۱-۱۳ استفاده از مطالعات ستونی در علوم زیست محیطی ..... ۱۸
۱-۱۳-۱ فواید ستون‌های خاک نسبت به سایر روش‌ها..... ۱۹
۱-۱۳-۲ عوامل موثر بر طراحی ستون‌های خاک ..... ۱۹
۱-۱۴ اهمیت مطالعه آبشویی فلزات سنگین..... ۲۱
۱-۱۵ عوامل موثر بر آبشویی ..... ۲۱
۱-۱۵-۱ نوع پیوند ..... ۲۲
۱-۱۵-۲ شعاع آبپوشی..... ۲۲
۱-۱۵-۳ هوازدگی ..... ۲۲
۱-۱۶ مصرف کودهای شیمیایی در کشاورزی ..... ۲۳
۱-۱۶-۱ مشکلات ناشی از مصرف کودها در کشاورزی ..... ۲۳
۱-۱۶-۲ کود دهی در خاک‌های آهکی ..... ۲۴
۱-۱۷ اهداف تحقیق ..... ۲۴
۱-۱۸ فرضیه‌ها و سوالات تحقیق ..... ۲۴
۱-۱۹ ضرورت انجام تحقیق ..... ۲۵
۱-۲۰ سابقه تحقیق ..... ۲۶
**فصل دوم: مواد و روش‌ها..... ۳۲**
۲-۱ منطقه مورد مطالعه ..... ۳۲
۲-۱-۱ زمین شناسی منطقه قروه ..... ۳۳
۲-۱-۲ خاکشناسی منطقه قروه ..... ۳۳
۲-۱-۳ سنگ شناسی منطقه قروه ..... ۳۴
۲-۱-۴ هوا و اقلیم منطقه ..... ۳۵
۲-۱-۵ هیدرولوژی منطقه ..... ۳۵
۲-۱-۶ محل نمونه برداری ..... ۳۶
۲-۲ آماده سازی خاک و بر پایی ستون‌ها..... ۳۷
۲-۲-۱ ساخت ستون‌های خاک ..... ۳۷
۲-۲-۲پر کردن ستون‌های خاک ..... ۳۸
۲-۳ روش انجام آبشویی در ستون‌های خاک ..... ۳۹
۲-۴ اندازه گیری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی در خاک..... ۴۰
۲-۴-۱ اندازه گیری بافت خاک ..... ۴۰

۲-۴-۲ اندازه گیری وزن مخصوص ظاهری و حقیقی ..... ۴۱
۲-۴-۳ اندازه گیری تخلخل خاک ..... ۴۱
۲-۴-۴ اندازه گیری ظرفیت مزرعه و نقطه پژمردگی دائمی ..... ۴۲
۲-۴-۵ اندازه گیری ماده آلی خاک ..... ۴۲
۲-۴-۶ اندازه گیری کربنات ..... ۴۲
۲-۴-۷ اندازه گیری pH و EC خاک ..... ۴۳
۲-۴-۸ اندازه گیری فسفات در خاک ..... ۴۳
۲-۴-۹ اندازه گیری سولفات در خاک ..... ۴۴
۲-۴-۱۰تعیین اکسیدهای آزاد آهن و منگنز کل( $Fe_d$,$Mn_d$) ..... ۴۴
۲-۴-۱۱تعیین اکسیدهای آزاد آهن و منگنز بی شکل( $Fe_o$,$Mn_o$) ..... ۴۵
۲-۴-۱۲اندازه گیری مقادیر فلزات در خاک ..... ۴۵
۲-۴-۱۳اندازه گیری مقدار ارسنیک و ارسنیت در خاک ..... ۴۵
۲- ۵ آنالیزهای مربوط به کود. ..... ۴۶
۲-۶ آنالیزهای مربوط به نمونه‌های آب ثقلی ..... ۴۶
۲-۶-۱ اندازه گیری مقادیر محلول فلزات در نمونه‌های آب ثقلی ..... ۴۶
۲-۶-۲اندازه گیری فسفات در نمونه‌های آب ..... ۴۸
۲-۶-۳ اندازه گیری نیترات در نمونه‌های آب ..... ۴۸
۲-۶-۴ اندازه گیری سولفات در نمونه‌های آب ..... ۴۹
۲-۶-۵ اندازه گیری کلراید در نمونه‌های آب ..... ۴۹
۲- ۷ تجزیه و تحلیل‌های آماری بر روی داده‌ها ..... ۵۱
۲-۷-۱تجزیه و تحلیل آماری داده‌های به دست آمده از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی ..... ۵۱
۲-۷-۲تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک ..... ۵۲
**فصل سوم : نتایج ..... ۵۳**
۳-۱نتایج آنالیز نمونه‌های خاک ..... ۵۳
۳-۲ نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه خاک ..... ۵۶
۳-۳نتایج آنالیز نمونه کود مورد استفاده. ..... ۵۶
۳-۴آنالیز نمونه‌های آب ثقلی ..... ۵۷
۳-۴-۱نتایج بررسی اثر کود دهی بر روی آبشویی پارامترهای مورد بررسی ..... ۵۷
۳-۴-۲نتایج همبستگی بین پارامترهای اندازه‌گیری شده با میزان ارسنیک آبشویی شده ..... ۶۲
۳-۵آنالیز نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق مختلف ستون‌های خاک ..... ۶۶
۳-۵-۱نتایج اثر عمق و تیمار بر روی حضور ارسنیک و سایر پارامترهای مورد بررسی ..... ۶۶
۳-۵-۲نتایج آنالیز نمونه‌های خاک پس از تفکیک به اجزای تشکیل دهنده هر فاکتور ..... ۶۹
۳-۵-۳همبستگی بین پارامترهای اندازه گیری شده در اعماق مختلف با میزان ارسنیک ..... ۷۲

**فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.. .....۷۶**
۴-۱آلودگی خاک مورد مطالعه به ارسنیک..... ۷۶
۴- ۲ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی. ..... ۷۷
۴-۲-۱تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی برای ارسنیک ..... ۷۷
۴-۲-۲ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی برای نیترات ..... ۷۸
۴-۲-۳ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی برای پتاسیم..... ۷۹
۴-۲-۴ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های آب ثقلی برای سولفات..... ۸۰
۴-۲-۵ تحلیل نتایج حاصل از آزمون همبستگی بین ارسنیک آبشویی شده با سایر پارامترها ..... ۸۱
۴-۳ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک..... ۸۱
۴-۳-۱تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک برای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی ..... ۸۱
۴-۳-۲ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک برای EC و pH..... ۸۲
۴-۳-۳ تحلیل نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های خاک برای فسفات و ارسنیک..... ۸۲
۴-۳-۴ تحلیل نتایج آزمون همبستگی بین ارسنیک و سایر پارامترها در اعماق مختلف..... ۸۴
۴-۴ نتیجه گیری ..... ۸۵
۴-۵ پیشنهادات..... ۸۶
منابع و ماخذ..... ۸۷

# فهرست اشکال

**عنوان** **صفحه**


شکل ۱-۱: چرخه ارسنیک در محیط زیست ..... ۱۰
شکل ۱-۲: درصد حضور فرم‌های مختلف اسید ارسنیک در pH های مختلف خاک..... ۱۲
شکل ۲-۱: موقعیت محل نمونه برداری در قروه، استان کردستان در غرب ایران ..... ۳۶
شکل ۲-۲: نمایی از ستون‌های آزمایشی ساخته شده ..... ۳۷
شکل ۲-۳: ابعاد ستون‌های خاک ساخته شده..... ۳۸
شکل ۲-۴: نمونه برداری از خاک جهت تعیین وزن مخصوص ظاهری..... ۴۱
شکل ۲-۵: نمودار کالیبراسیون عناصر منیزیم (الف)، کلسیم (ب) و ارسنیک (ج) ..... ۴۷
شکل ۲-۶ نمودار کالیبراسیون عناصر نیترات (الف)، فسفات (ب) و سولفات (ج)..... ۵۰
شکل ۳-۱: طیف تفرق اشعه ایکس مربوط به نمونه خاک ..... ۵۶
شکل ۳-۲: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین منیزیم آبشویی شده در طی ۲۴ هفته ..... ۵۸
شکل ۳-۳: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین پتاسیم آبشویی شده در طی ۲۴ هفته..... ۵۸
شکل ۳-۴: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین نیترات آبشویی شده در طی ۲۴ هفته ..... ۶۰
شکل ۳-۵: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین سولفات آبشویی شده در طی ۲۴ هفته ..... ۶۰
شکل ۳-۶: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین فسفات آبشویی شده طی ۲۴ هفته..... ۶۱
شکل ۳-۷: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر میانگین ارسنیک آبشویی شده در طی ۲۴ هفته ..... ۶۱
شکل ۳-۸: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های شاهد با EC..... ۶۴
شکل ۳-۹: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های شاهد با پتاسیم آبشویی شده..... ۶۴
شکل ۳-۱۰: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های شاهد با فسفات آبشویی شده..... ۶۴
شکل ۳-۱۱: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های کود با EC..... ۶۵
شکل ۳-۱۲: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های کود با کلسیم آبشویی شده ..... ۶۵
شکل ۳-۱۳: رابطه بین ارسنیک آبشویی شده از ستون‌های کود با فسفات آبشویی شده..... ۶۵
شکل ۳-۱۴ :مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار ارسنیک موجود در اعماق مختلف..... ۶۸
شکل ۳-۱۵: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار فسفات موجود در اعماق مختلف..... ۶۸
شکل ۳-۱۶ :مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار پتاسیم موجود در اعماق مختلف ..... ۶۸
شکل ۳-۱۷: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار کلسیم موجود در اعماق مختلف ..... ۶۹
شکل ۳-۱۸: مقایسه ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار منیزیم موجود در اعماق مختلف..... ۶۹
شکل ۳-۱۹: مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار pH در اعماق مختلف با استفاده از روش FLSD در سطح معنی داری ۰/۰۵ ..... ۷۰
شکل ۳-۲۰: مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار ارسنیک در اعماق مختلف با استفاده از روش

FLSD در سطح معنی داری ۰/۰۵ ..... ۷۰
شکل ۳-۲۱: مقایسه میانگین ستون‌های شاهد و کود از نظر مقدار فسفات در اعماق مختلف با استفاده از روش FLSD در سطح معنی داری ۰/۰۵ ..... ۷۱
شکل ۳-۲۲: رابطه بین ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های شاهد با سدیم ..... ۷۳
شکل ۳-۲۳: رابطه بین ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های شاهد با لیتیم ..... ۷۳
شکل ۳-۲۴: رابطه بین ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های کود با فسفات ..... ۷۴
شکل ۳-۲۵: رابطه بین ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های کود با سدیم ..... ۷۴

# فهرست جداول

**عنوان** **صفحه**


جدول ۱-۱: مقادیر $LD_{50}$ برای تعدادی از ترکیبات ارسنیک ..... ۸
جدول ۲-۱: لیست مواد آزمایشگاهی مورد استفاده ..... ۵۱
جدول ۳-۱: خصوصیات فیزیکو شیمیایی خاک مورد مطالعه ..... ۵۴
جدول ۳-۲: خصوصیات شیمیایی کود مورد استفاده ..... ۵۶
جدول ۳-۳: تجزیه واریانس داده‌های نمونه‌های آب خروجی از ستون‌ها ..... ۵۹
جدول ۳-۴: ضرایب همبستگی بین پارامترهای شیمیایی آب با ارسنیک آبشویی شده در ستون‌های شاهد ..... ۶۳
جدول ۳-۵: ضرایب همبستگی بین پارامترهای شیمیایی آب با ارسنیک آبشویی شده در ستون‌های کود ..... ۶۳
جدول ۳-۶: نتایج تجزیه واریانس نمونه‌های خاک برداشت شده از اعماق مختلف ستون‌ها ..... ۶۷
جدول ۳-۷: تجزیه واریانس اعماق مختلف در سطح ثابت ستون‌های شاهد و کود ..... ۷۱
جدول ۳-۸: تجزیه واریانس اعماق متناظر برای ستون‌های شاهد و کود ..... ۷۲
جدول ۳-۹: ضرایب همبستگی بین پارامترهای شیمیایی خاک با ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های شاهد ..... ۷۵
جدول ۳-۱۰: ضرایب همبستگی بین پارامترهای شیمیایی خاک با ارسنیک موجود در اعماق مختلف ستون‌های کود ..... ۷۵

# فصل اول
# مقدمه و تاریخچه

## ۱-۱ آلودگی خاک به فلزات سنگین

آلودگی خاک به فلزات سنگین موجب افزایش نگرانی‌هایی در ارتباط با سلامت محیط زیست شده است. حرکت این مواد در خاک و آبشویی آنها به آب‌های زیرزمینی، مشکلات زیادی از جمله آلودگی ماتریس خاک، آب زیرزمینی و در نهایت خطراتی برای سلامت انسان در پی داشته است.

امروزه مشکل آلودگی خاک و آب با فلزات سنگین یکی از عوامل تهدیدکننده پایداری تولیدات کشاورزی، حیات انسان و سایر موجودات زنده است. در میان آلاینده‌های محیط زیست، عناصر سنگین به علت خواص سمی، تجمع پذیری و طول عمر طولانی در بدن موجودات زنده دارای اهمیت ویژه‌ای هستند. در سال‌های اخیر بسیاری از کشورها به بحران آلودگی آب و خاک توسط این عناصر مبتلا شده‌اند (افیونی و همکاران، ۱۳۸۸).

فلزات سنگین مواد سمی با اثرات سمیت مختلف می‌باشند که از طریق تجمع و بزرگنمایی زیستی روی زنجیره‌ی غذایی ارگانیسم‌های زنده اثر می‌گذارند (Priyanka & Neera, 2011). این عناصر علاوه بر ایجاد شرایط محیطی نامناسب در خاک، ناکارآمد ساختن آن برای فعالیت‌های کشاورزی و از بین بردن موجودات زنده ساکن خاک، آلوده نمودن آب‌های سطحی و زیر زمینی، وارد شدن به زنجیره غذایی و نفوذ به بدن موجودات زنده به‌خصوص انسان را نیز به دنبال دارند (Giller *et al*., 1998).

در میان عناصر سنگین ارسنیک به عنوان یک عنصر همه جایی و عاملی خطرناک برای سلامت انسان، حیوان و گیاه در طول تاریخ مورد توجه بوده است. اگر چه ارسنیک بعضی مواقع برای اهداف مفید از جمله در علف‌کش‌ها و داروها مورد استفاده قرار می‌گیرد اما به طور کلی برای موجودات زنده سمی می‌باشد (Koo *et al*., 2012) در واقع سمی‌ترین شبه فلز مطرح شده در سراسر جهان است (Priyanka & Neera, 2011) سرنوشت ارسنیک تجمع یافته در محیط زیست خاک، عمدتا به فرایند حفظ و تحرک آن در خاک بستگی دارد.

دینامیک و بویژه قابلیت ارسنیک برای پیوند با ذرات کلوئیدی خاک، به فرم شیمیایی آن که خود تابعی است از تغییر pH و پتانسیل اکسایش کاهش(Eh) مرتبط می‌باشد (Naidu *et al*., 2009 ).

**۱-۲ ویژگی‌های کلی ارسنیک**

در قرن هشتم جابر ابن حیان اکسید ارسنیک که یک ماده فوق العاده سمی است را از رآلگار (زرنیخ قرمز) به دست آورد (مسافری و همکاران، ۱۳۸۶). این ماده به عنوان یک ماده مسمومیت زا از گذشته در همه جا رایج بوده است و تصور بر این است که ناپلئون در سال ۱۸۲۱ در آلبا با این ماده مسموم شده است (Khandaker *et al*., 2009). ارسنیک از واژه یونانی ارسنیکون به معنی نیرومند گرفته شده است. این عنصر در گروه پنجم جدول تناوبی با علامت As مشخص شده و دارای عدد اتمی ۳۳ می‌باشد (مسافری و همکاران، ۱۳۹۰). ارسنیک ماده‌ی شکننده با جرم اتمی ۷۴/۹، وزن مخصوص ۵/۷۳ و نقطه ذوب ۸۱۷ درجه سانتی گراد می‌باشد. در محیط با ظرفیت‌های ۰، ۳+، ۳- و ۵+ دیده می‌شود (Frimmel & Bissen, 2003). این عنصر با حرارت دادن به صورت اکسید ارسنیک در می‌آید و ترکیبات آن بر اثر حرات می‌توانند به گاز تبدیل شوند.

به صورت جامد در دو شکل آلی و معدنی وجود داشته و گونه‌های معدنی آن سمی‌تر از گونه‌های آلی هستند. ارسنیت As(III) به عنوان سمی‌ترین شکل غیر آلی ارسنیک مطرح است و در مقایسه با سایر اشکال As دارای بالاترین تحرک در خاک می‌باشد (Hartley *et al*., 2010). بطوری که ۲۵ تا ۶۰ بار سمی‌تر از ارسنات است و تحرک بالای آن در محیط زیست نسبت به سایر فرم‌ها به اثبات رسیده است (Corwin *et al*., 1999). در معرض قرار گرفتن با ارسنیک به مدت طولانی حتی در مقادیر کم، باعث افزایش خطر ابتلاء به سرطان پوست، ریه، مجاری ادراری، مثانه و سرطان کلیه می‌شود (Frimmel & Bissen, 2003).

ارسنیک بیستمین عنصر فراوان در پوسته زمین است و در گروه مواد سرطانزا طبقه بندی شده است (Shirani Bidabadi & Nasrabadi , 2013). این عنصر در کانی‌های پیریت، گالن، کالکوپیریت به‌ندرت در اسفالریت رایج است. ارسنوپیریت $FeAsS_2$ به عنوان فراوان‌ترین فرم معدنی ارسنیک مطرح است. متوسط غلظت آن در سنگ‌های آذرین و رسوبی تقریبا ۲mg/kg و غلظت معمول آن در اکثر سنگ‌ها بین ۰/۵ تا ۲/۵ mg/kg می‌باشد. مقدار ارسنیک در خاک نسبت به سنگ بیشتر است و متوسط غلظت آن در خاک حدود ۶-۵ mg/kg می‌باشد (Riajulislam *et al*., 2000). به طور کلی منابع آلاینده ارسنیک در دو دسته طبیعی و انسانی قرار می‌گیرند. پوسته زمین به عنوان یک منبع طبیعی نسبتا فراوان از ارسنیک مطرح است بطوری که این عنصر در بیش از ۲۰۰ کانی مختلف حضور دارد ( Cataloglu *et al*., 2011) آرسنوپیریت همراه با دیگر مواد معدنی ارسنیک- گوگرد از جمله رآلگار (زرنیخ قرمز) و زرنیخ زرد تنها در شرایط دمائی بالا در پوسته زمین تشکیل می‌شوند (Neera & Priyanka , 2011). بعلاوه آلودگی ارسنیک در خاک می‌تواند در نتیجه معدن کاوی، ذوب

سنگ معدن سولفیدی، آفت کش‌ها و محافظت کننده‌های چوب باشد. آلودگی خاک‌ها به علت آبیاری با آب‌های زیر زمینی محتوای مقادیر بالای ارسنیک از دیگر منابع طبیعی آلودگی ارسنیک است که اثرات آن به‌طور گسترده‌ای در سطح جهان گزارش شده است (Cataloglu *et al*., 2011 ).

در حال حاضر یکی از بزرگترین آلوده کننده‌های طبیعی آب‌های زیرزمینی در بعضی از کشورها ارسنیک است و کاهش آن به منزله یکی از مهم‌ترین چالش‌ها برای مدیریت کیفیت آب‌های زیرزمینی در این مناطق مطرح است. سمیت حاد این عنصر هزاران سال است که شناخته شده و تشخیص آن در محیط زیست حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز منجر به کشف رابطه بین ارسنیک و سرطان شده است (Khouri & Alaerts., 2004).

### ۱-۳ پراکنش جهانی ارسنیک

بطور کلی در حدود یک سوم ارسنیک در اتمسفر زمین ناشی از منابع طبیعی است (Neera & Priyanka , 2011). آلودگی ارسنیک برای اولین بار در ۱۹۶۸ در تایوان و پس از آن در سال ۱۹۷۰ در شیلی ثبت شد. در سال ۱۹۸۰ این مشکل در بنگال، هند، غنا، مکزیک و چندین کشور دیگر نیز به ثبت رسید. بزرگترین مورد آلودگی ارسنیک تا به امروز در بنگلادش گزارش شده است که در اوایل سال ۱۹۹۰ بیماران مبتلا از بخش غربی بنگلادش برای مراجعه به بیمارستان‌های کلکته شروع به عبور از مرزها کردند. پس از این رویداد بررسی‌های رسمی در سال ۱۹۹۵ شروع شد و بعد از سال ۱۹۹۷ به‌سرعت رشد یافت و منجر به اثبات این مسئله شد که بسیاری از کشورها در معرض خطر جدی ارسنیک قرار دارند (Khouri & Alaerts, 2004).

آلودگی آب‌ها به وسیله ارسنیک با منشا طبیعی، در بیش از ۷۰ کشور دنیا گزارش شده است. در حدود ۱۵۰ میلیون نفر فقط در جنوب غرب آسیا در معرض آلودگی شدید آب به ارسنیک قرار دارند. بطور کلی آلودگی ارسنیک در آب‌های زیر زمینی از مهم‌ترین تهدیدهای سلامتی در آسیا، محسوب می‌شود. بررسی‌های انجام شده، سطوح بالا و غیر قابل قبول ارسنیک در منابع آب‌های زیر زمینی در بخش‌هایی از بنگلادش، کلومبیا، چین، هند، نپال، پاکستان، تایلند و ویتنام را به اثبات رسانده است. غلظت آرسنیک در آب‌های زیرزمینی این مناطق از ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است (Khandaker *et al*., 2009).

مطالعه بر روی منابع آب تایوان نشان داد در حدود ۴۰ هزار تایوانی در معرض آب آشامیدنی آلوده به ارسنیک و ابتلا به سرطان پوست قرار گرفته‌اند در حالی که تنها ۷۵۰۰ نفر از ساکنان تایوان و ماتسو از آب نسبتا عاری از ارسنیک بهره‌مند هستند (Shirani Bidabadi & Nasrabadi , 2013). آلودگی آب‌های زیر زمینی به ارسنیک یک مشکل شناخته شده در مناطق شرقی بیهار و بنگال غربی در هند است که حدود ۶/۷ میلیون نفر در این مناطق تحت تاثیر آلودگی ارسنیک قرار دارند. برآورد شده است که در نپال حدود ۳ میلیون نفر از مردم نواحی جنوبی از آب آلوده به ارسنیک می‌نوشند.

همچنین تخمین زده می‌شود که بین ۵ تا ۱۴ میلیون نفر از مردم مناطق نیمه خشک چین از آب آلوده به ارسنیک استفاده می‌کنند (Khandaker *et al*., 2009).

### ۱-۴ مناطق آلوده به ارسنیک در ایران

در ایران نیز مناطق مختلفی با آلودگی ارسنیک مواجه هستند و تجمع ارسنیک در آب و سازندهای آنها بیش از حد نرمال گزارش شده است. آلودگی سفره‌های آب زیر زمینی به ارسنیک در ایران اغلب از نوع آلودگی با منشا طبیعی می‌باشد و از مهم‌ترین مناطق گزارش شده می‌توان به قسمت‌هایی از استان‌های آذربایجان غربی در تکاب و آذربایجان شرقی در هشترود، استان کردستان در قروه و بیجار، استان خراسان رضوی در کاشمر، سنگ نقره در جنوب فریمان، سیستان و بلوچستان در خاش، و سفره‌های اطراف دریاچه مهارلو در استان فارس اشاره کرد (ابراهیم پور و همکاران، ۱۳۸۹).

اولین موارد مشکلات بهداشتی ناشی از ارسنیک در ایران سال ۱۹۸۶ در بیجار مشاهده گردید اما در سطح جهان گزارش نشد (مسافری و همکاران، ۱۳۸۶). بعضی از مناطق شهری و روستایی استان کردستان از جمله منطقه دلبران در قروه دارای ارسنیک بالاتر از ۷۰ppb در منابع آب خود می‌باشند (مظفریان و همکاران، ۱۳۸۵) که بالاتر از حد استاندارد جهانی و تقریبا ۷ برابر آن می‌باشد.

### ۱-۵ کاربردها، تولید و مصارف ارسنیک

ارسنیک در غلظت‌های ppm و ppb در خاک، آب و ارگانیسم‌های زنده حضور دارد. استفاده تجاری و تولید ترکیبات آلی و معدنی ارسنیک، غلظت‌های محلی این عنصر در محیط زیست را افزایش می‌دهد. مهم‌ترین مواد بشر ساز ارسنیک دار، عبارتند از؛ علف کش‌ها، حشره کش‌ها، مواد خشک کننده، عوامل محرک رشد برای گیاهان و حیوانات و مواد محافظ چوب. مقادیر کمتری نیز در صنایع شیشه سازی و نساجی و در تهیه بعضی از داروهای پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Bissen & Frimmel, 2003).

#### ۱-۵-۱ کاربرد ارسنیک در کشاورزی

استفاده از ارسنیک در ساخت آفت‌کش‌ها از گذشته به‌عنوان یکی از کابردهای مفید ارسنیک مطرح بوده است. اگر چه ارسنیک موجود در آفت‌کش‌ها باعث تجمع آن در خاک می‌شود اما به طور گسترده در کشاورزی بکار می‌روند، به عنوان مثال این آفت‌کش‌ها در استرالیا برای کنترل کنه گاوی و در باغستان بعضی از کشورها برای کنترل بید در سیب مورد استفاده قرار می‌گیرند (Alloway و Lambkin , 2002).

قبل از معرفی DDT در سال ۱۹۴۷، اسید ارسنات سرب برای کنترل حشرات در باغ‌های میوه مورد استفاده قرار می‌گرفت. همچنین از ارسنیت سرب به عنوان آفت کش برای درختان میوه (Peryea و Davennport , 1991) و از منو سدیم متیل ارسنات (MSMA) به عنوان علف کش

(Whitmore *et al*., 2008) استفاده می‌شود. بعلاوه ترکیب آرسنات مس کرومات (CCA) رایج‌ترین ماده‌ای است که به‌عنوان محافظت کننده چوب در برابر آفت مورد استفاده قرار می‌گیرد (Jang *et al*., 2002).

**۱-۵-۲ کاربرد ارسنیک در صنعت**

از کاربردهای ارسنیک و ترکیبات آن در صنعت می‌توان به ساخت شیشه، اجزاء الکترونیکی و آلیاژها اشاره کرد. آرسنید گالیم یک نیمه رسانای مهم است که در ساخت IC ها به کار می‌رود. مدارهایی که از این ترکیب ساخته شده‌اند نسبت به نوع سیلیکونی آن بسیار سریع‌تر هستند ( Bissen & Frimmel, 2003).

ذوب صخره‌های مس، نیکل، سرب و روی مهم‌ترین منابع انسانی تولید ارسنیک هستند. ارسنولیت ($As_2O_3$) مهم‌ترین ترکیب تجاری ارسنیک است که به‌عنوان محصول فرعی در طول ذوب سنگ معدن Cu، Pb، Co و Au تولید می‌شود (Bissen & Frimmel, 2003). از دیگر منابع آلاینده ارسنیک می‌توان ذوب کانی‌های آهکی محتوی ارسنیک و فلزات غیر آهنی، احتراق زغال سنگ، فاضلاب دباغی و لجن فاضلاب‌های شهری را نام برد (Lambkin , 2002 وAlloway).

**۱-۵-۳تولید و مصرف ارسنیک در جهان**

تولید سالیانه ارسنیک در جهان بین ۷۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ تن برآورد می‌شود این مقدار در سال ۱۹۹۰ حدود ۶۱۰۰۰ تن بوده است. در این میان ایالات متحده حدود ۲۱۰۰۰ تن تولید و ۴۴۰۰۰ تن مصرف نموده و عمده نیاز خود را از کشور سوئد که پیشرو در تولید ارسنیک است تامین می‌کند. تقریباً ۹۷٪ ارسنیک ساخته شده در سطح دنیا در شکل نهایی تری اکسید ارسنیک ($AS_2O_3$) ساخته شده و ما بقی به صورت افزودنی در ساخت آلیاژهای ویژه سرب و مس استفاده می‌شود. بطور کلی ۵۵٪ از ارسنیک مصرفی جهان برای محافظت از چوب (در ایالات متحده حدود ۷۰٪ نیاز شهری)، ۳۵٪ در کشاورزی، ۵٪ در صنایع شیشه سازی، ۳٪ ارسنیک فلزی در آلیاژها و جهت ساخت و ساز و ۲٪ در دیگر مصارف کاربرد دارد (مسافری، ۱۳۸۴).

**۱-۶ عوارض و پیامدهای ارسنیک در موجودات زنده**

ارسنیک که از نظر فراوانی در پوسته زمین بیستمین عنصر، در آب چهاردهمین عنصر و در بدن انسان دوازدهمین عنصر فراوان است ( Suzuki & mandal , 2002) به‌عنوان یک عنصر غیر ضروری برای انسان و سایر موجودات زنده مطرح است (Tarn *et al*., 2008).