





دانشگاه کردستان  
دانشکده منابع طبیعی  
گروه محیط زیست

عنوان:

بررسی دینامیسم تعاملات آرسنیک با اجزاء خاک‌های آهکی در حوزه آبخیز دشت  
قروه

پژوهشگر:

شیما جهانگیری

استاد راهنما:

دکتر بابک سوری

استاد مشاور:

دکتر هدیه بدخشان

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی منابع طبیعی گرایش محیط زیست

دی ماه ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

## **\*\*\* تعهد نامه \*\*\***

اینجانب **شیما جهانگیری** دانشجوی کارشناسی ارشد رشته **مهندسی منابع طبیعی** گرایش **محیط زیست** دانشگاه کردستان، **دانشکده منابع طبیعی** گروه **محیط زیست** تعهد می نمایم 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  
شیما جهانگیری  
۱۳۸۹ / ۱۰ / ۲۶



دانشگاه کردستان  
دانشکده منابع طبیعی  
گروه محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی منابع طبیعی گرایش محیط زیست

عنوان:

بررسی دینامیسم تعاملات آرسنیک با اجزاء خاک‌های آهکی در حوزه آبخیز دشت  
قروه

پژوهشگر:

شیما جهانگیری

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۰/۲۶ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹/۴۴ و درجه عالی به تصویب رسید.

<u>امضاء</u>	<u>مرتبه علمی</u>	<u>نام و نام خانوادگی</u>	<u>هیات داوران</u>
	استادیار	دکتر بابک سوری	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر هدیه بدخشان	۲- استاد مشاور
	مرئی	مهندس سید طاهر حسینی	۳- استاد داور خارجی
	استادیار	دکتر هادی امین رسولی	۴- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

دکتر لقمان قهرمانی

مهر و امضاء مدیر گروه

دکتر بابک سوری

خط اندیشه من حاصل پیشانیم است  
نه جور فصول  
من به چاه سر نردم به خاطر سبک و خطوط  
مایلم به چهره‌ها رسم کنم خط خودم

به پاس عاطفه سرشارشان و قلب های بزرگشان

## تقدیم به

عاشق ترین زندگی‌ام

تنها معلم مهربانی

## مادر عزیزم

هدیه ای کوچک به اندیشمندی بزرگ

وبالاترین استاد راهنمایم در زندگی

## پدر گرانقدرم

صمیمی ترین دوست و همکار زندگی‌م

و دل گرمترین پشتوانه‌ام

## همسر مهربانم

## سپاس و قدردانی

ستایش خدای را که لطفش بی منت و رحمتش بی دریغ، که به مهرش عزت بخشید و به شکرش نعمت سپاس گویمش که متمم نهاد و اعماق تاریخ وجودم را به نور علم و معرفت روشن گردانید. الهی! مرا مدد کن تا دانش اندکم، نه نردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه ای برای اسارت و نه دستمایه ای برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران.

اینک که توفیق جمع آوری و تهیه این مجموعه ناچیز را یافته ام، بر خود فرض میدانم که از زحمات اساتید بزرگوار و کلیه دوستان و عزیزانی که در طول تدوین این رساله و در طول مدت تحصیل مرا مورد لطف و عنایت خود قرار داده اند و از هرگونه راهنمایی دریغ ننمودند، سپاسگذاری نمایم. از استاد عزیز و بزرگوار جناب آقای دکتر بابک سوری که راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند صمیمانه تشکر می نمایم. از استاد محترم و مهربانم سرکار خانم هدیه بدخشان نیز که مشاوره این پروژه را برعهده داشتند کمال تشکر و امتنان را دارم و همچنین از دکتر کبودوندپور نیز به دلیل اینکه حامی بنده برای ادامه تحصیل در این رشته بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از مهندس گوئیلیان، مهندس حاجی زادگان، مهندس خوشناموند، مهندس الماسی، مهندس محمدی و مهندس احمدی و همه عزیزانی که در انجام این تحقیق بنده را همکاری نمودند، صمیمانه سپاسگزاری می نمایم.

## چکیده

آرسنیک و ترکیبات آن یک مسئله جدی برای سلامتی انسان و سایر جانداران هستند و خاک ها و رسوبات آلوده به آرسنیک منابع مهم آلودگی زنجیره های غذایی و ذخایر آب می باشند. وفور آرسنیک در خاکهای آهکی حوزه آبخیز دشت قروه بعنوان قطب کشاورزی استان کردستان آلودگی محصولات کشاورزی و تشدید آلودگی منابع آب منطقه را موجب میگردد. به دست آوردن اطلاعات کافی در مورد خصوصیات مکانهای آلوده به آرسنیک گامی کلیدی جهت اصلاح این مکانها میباشد. برای ارزیابی و مدیریت خطرات ناشی از آلودگی آرسنیک، مهم است که شرایط ژئوشیمیایی سایتهای آلوده بررسی شود و داده های ژئوشیمیایی جمع آوری شود. از اینرو بررسی مکانیسم تثبیت آرسنیک در خاک های آهکی حوزه آبخیز دشت قروه و تأثیر خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک بر میزان نسبت فراکسیونهای سمی تر باید مورد توجه قرار بگیرد. به همین دلیل این مطالعه با هدف تعیین میزان تأثیر خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی خاکهای آهکی بر تثبیت آرسنیک به فرم ارسنات در حوزه آبخیز دشت قروه صورت گرفت. بدین منظور مجموعاً ۸ پروفیل خاک در آلوده ترین منطقه حوزه آبخیز دشت قروه مورد نمونه برداری قرار گرفتند. تحلیل نتایج آزمایشات انجام شده با استفاده از روابط همبستگی بر روی مجموعاً ۳۷ نمونه خاک نشان داد که میزان آرسنیک دارای روابط معناداری با شن، سیلت، کربن آلی، اکسیدهای آزاد آهن، نیترات و فسفات است. مقایسه این روابط مشخص کرد که معنادارترین این روابط مربوط به رابطه میان آرسنیک و میزان اکسیدهای آزاد آهن ( $r=0/741$  و  $\alpha=0/01$ ) میباشد، نتایج تجزیه رگرسیون چندگانه نیز مشخص کرد که میزان سیلت و اکسیدهای آزاد آهن دارای بیشترین تأثیر بر میزان آرسنیک در خاک می باشند ( $R^2=0/66$ ) با توجه به این نکته که نتایج تجزیه رگرسیون چندگانه نیز نشان داد که آنیونهای فسفات و نیترات در صورت حضور کلوئیدهای جاذب در خاک مؤثرترین آنیونهای تأثیرگذار، بر میزان ارسنات در خاک می باشند. در نهایت با توجه به این مستندات و بدلیل مقادیر بسیار اندک اکسیدهای آزاد آهن در خاکهای مورد مطالعه اقداماتی نظیر اضافه کردن کودهای آهن و یا کاربرد نمکهای آهن به همراه اصلاح pH خاک در کنار محدود نمودن مصرف کودهای فسفات و نیتراته میتواند بعنوان موثرترین راهکارهای کنترل آلودگی آرسنیک در منطقه بکار گرفته شوند.

**واژگان کلیدی:** آرسنیک، ارسنات، خاکهای آهکی، اکسیدهای آزاد آهن، حوزه آبخیز دشت قروه



۱	فصل اول (مقدمه و تاریخچه)	
۱-۱	مقدمه	
۲-۱	عناصر کمیاب	
۳-۱	فلز آرسنیک	
۳-۱-۱	اهمیت بررسی عنصر مورد مطالعه: آرسنیک	
۳-۳-۱	ویژگی های شیمیایی فلز آرسنیک	
۴-۱	منابع آرسنیک	
۴-۱-۱	منابع طبیعی	
۴-۱-۲	منابع انسان ساخت	
۵-۱	کاربردهای آرسنیک	
۶-۱	اثرات بیولوژیک فلز آرسنیک	
۷-۱	رفتار شیمیایی آرسنیک در خاک	
۸-۱	اشکال آرسنیک	
۸-۱-۱	اشکال آلی آرسنیک	
۸-۱-۲	اشکال غیر آلی آرسنیک در خاک	
۹-۱	جذب آرسنیک در خاک ها	
۹-۱-۱	مینرال های رس	
۹-۱-۲	اکسیدهای آهن	
۹-۱-۳	مینرال های کرنات	
۹-۱-۴	ماده آلی	
۹-۱-۵	pH خاک	
۹-۱-۶	تأثیر یون رقیب	
۱۰-۱	تشکیل فاز جامد آرسنیک در خاکها	
۱۰-۱-۱	تشکیل فاز جامد آرسنیک در خاک های هوازی	
۱۰-۱-۲	شرایط اکسید و احیا و انحلال مینرال های آرسنیک در خاک	
۱۱-۱	اهداف تحقیق	
۱۲-۱	فرضیه ها	
۱۳-۱	ضرورت انجام تحقیق	
۱۴-۱	ویژگیها، خصوصیات و رده بندی خاک	

- ۲۵-۱-۱۴-۱- زریک، رژیم رطوبتی نیمه خشک.....
- ۲۶-۱-۱۴-۲- رژیم حرارتی خاک- رژیم حرارتی مزیک.....
- ۲۷-۱-۱۴-۳- افق های شناسایی خاک در منطقه.....
- ۲۸-۱-۱۴-۴- طبقه بندی خاکها بر مبنای Soil Taxonomy.....
- ۲۹-۱-۱۵- سوابق تحقیق.....

## ۳۸- فصل دوم (مواد و روش ها).....

- ۳۸-۱-۲- معرفی محدوده مورد مطالعه.....
- ۳۸-۱-۱-۲- موقعیت و محدوده دشت قروه.....
- ۴۰-۱-۲- شبکه های ارتباطی دشت.....
- ۴۰-۱-۲-۳- هیدرولوژی.....
- ۴۰-۱-۲-۳-۱- رودخانه.....
- ۴۱-۱-۲-۳-۲- چاه های آب.....
- ۴۱-۱-۲-۳-۳- چشمه ها.....
- ۴۱-۱-۲-۴- زمین شناسی.....
- ۴۱-۱-۲-۴-۱- زمین ریخت شناسی.....
- ۴۲-۱-۲-۴-۲- چینه شناسی و سنگ شناسی.....
- ۴۴-۱-۲-۴-۳- زمین شناسی ساختمانی.....
- ۴۵-۱-۲-۵- خاک شناسی و طبقه بندی اراضی.....
- ۴۶-۱-۲-۵-۱- کاربری اراضی.....
- ۴۷-۱-۲-۶- هوا و اقلیم.....
- ۴۷-۲-۲- روش انجام تحقیق.....
- ۵۰-۳-۲- ابزار گردآوری اطلاعات.....
- ۵۱-۲-۴- جامعه آماری و نمونه ها.....
- ۵۱-۲-۵- تجزیه و تحلیل داده ها.....

## ۵۲- فصل سوم (نتایج).....

- ۵۲-۱-۳- نتایج آنالیز نمونه های خاک منطقه مطالعاتی.....
- ۵۵-۲-۳- ارتباط و همبستگی میان میزان آرسنیک کل با متغیرهای فیزیکوشیمیایی.....
- ۵۹-۳-۳- نتایج تجزیه رگرسیون چندگانه برای پارامترهای فیزیکوشیمیایی مطالعه شده در زمینه تجمع آرسنیک.....
- ۴-۳- ضرایب همبستگی پیرسون و معادله رگرسیونی اکسیدهای آزاد آهن با آنیونهای آرسنات، فسفات،

نترات، سولفات و کربن آلی..... ۶۰  
۳-۵- نتایج تجزیه رگرسیون چندگانه برای شناسایی آنیونهایی که بیشترین تأثیر را بر میزان تثبیت ارسنات در خاک در صورت حضور کلوئیدهای جاذبها دارند..... ۶۲

#### فصل چهارم (بحث و نتیجه گیری)..... ۶۴

۴-۱- بحث و نتیجه گیری..... ۶۴  
۴-۲- نتیجه گیری..... ۶۸  
۴-۳- پیشنهادات..... ۶۸

منابع و مآخذ..... ۷۰

جدول ۱-۱- عمده ترین کانی های حاوی آرسنیک در طبیعت.....	۷
جدول ۲-۱- پایداری گونه های آرسنیک در شرایط متفاوت.....	۱۳
جدول ۳-۱- میزان آرسنیک در انواع مختلف خاکها.....	۱۵
جدول ۴-۱- طبقه بندی خاکهای منطقه مورد مطالعه به سه روش.....	۲۹
جدول ۱-۲- ویژگیهای سازندهای تشکیل دهنده حوضه آبریز قروه.....	۴۴
جدول ۲-۲- واحدهای اراضی استان کردستان.....	۴۶
جدول ۳-۲- وضعیت کاربریهای عمده اراضی استان کردستان و شهرستان قروه در سال ۱۳۸۲ (هکتار).....	۴۷
جدول ۱-۳- خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه خاکهای منطقه مطالعاتی.....	۵۲
جدول ۲-۳- مقادیر همبستگی بین پارامترهای فیزیکوشیمیایی مختلف نمونه های خاک.....	۵۵
جدول ۳-۳- نتایج تجزیه واریانس برای مدل $M_2$ .....	۵۹
جدول ۴-۳- خلاصه مدل رگرسیونی انجام گرفته برای بررسی ارتباط بین آرسنیک با خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک.....	۶۰
جدول ۵-۳- نتایج تجزیه واریانس برای شناسایی آنیونهای مؤثر بر میزان آرسنیک در صورت حضور اکسیدهای آزاد آهن.....	۶۳

شکل ۱-۱- دیاگرام انواع ارسنیک با توجه به مقادیر Eh و pH.....	۱۳
شکل ۱-۲- ماکزیمم جذب ارسنات و ارسنیت در اکسیدهای آهن و آلومینیوم.....	۱۶
شکل ۱-۳- ماکزیمم جذب ارسنات در کلسیت.....	۱۷
شکل ۱-۴- ماکزیمم جذب ارسنات و ارسنیت در مینرال های رس.....	۱۹
شکل ۱-۵- انحلال ترمودینامیکی مینرال های ارسنات در خاکها.....	۲۱
شکل ۱-۶- خطوط انحلال ترمودینامیکی مینرال های ارسنیت در خاکها.....	۲۲
شکل ۱-۷- توزیع کلی بار در کلوئیدهای خاک.....	۲۳
شکل ۱-۲- موقعیت حوزه آبخیز دشت قروه، محدوده مطالعاتی و همچنین محل های نمونه برداری شده.....	۳۹
شکل ۲-۲- تصویر ماهواره ای حوزه آبخیز دشت قروه و مناطق نمونه برداری.....	۳۹
شکل ۲-۳- تصویری از پروفیل شماره ۱ در محدوده روستای آق بلاغ.....	۴۸
شکل ۲-۴- تصویری از پروفیل شماره ۳ در حواشی چشمه باباگرگر.....	۴۸
شکل ۲-۵- تصویری از پروفیل شماره ۵ در محدوده روستای قزلچکند.....	۴۹
شکل ۲-۶- تصویری از پروفیل شماره ۳ در محدوده روستای نادرشاه.....	۴۹

---

---

نمودار ۳-۱- رابطه بین میزان آرسنیک با درصدش (P<۰/۰۱).....	۵۶
نمودار ۳-۲- رابطه بین غلظت آرسنیک موجود با درصدسیلت (P<۰/۰۱).....	۵۶
نمودار ۳-۳- رابطه بین میزان آرسنیک با کربن آلی (P<۰/۰۱).....	۵۷
نمودار ۳-۴- رابطه بین میزان آرسنیک با اکسیدهای آزاد آهن (P<۰/۰۱).....	۵۷
نمودار ۳-۵- رابطه بین میزان آرسنیک با فسفات (P<۰/۰۱).....	۵۸
نمودار ۳-۶- رابطه بین میزان آرسنیک با نیترات (P<۰/۰۵).....	۵۸
نمودار ۳-۷- رابطه بین میزان آرسنیک با pH (P<۰/۰۵).....	۵۹
نمودار ۳-۸- رابطه بین اکسیدهای آزاد آهن با ارسنات (P<۰/۰۱).....	۶۰
نمودار ۳-۹- رابطه بین اکسیدهای آزاد آهن با کربن آلی (P<۰/۰۱).....	۶۱
نمودار ۳-۱۰- رابطه بین اکسیدهای آزاد آهن با فسفات (P<۰/۰۱).....	۶۱
نمودار ۳-۱۱- رابطه بین اکسیدهای آزاد آهن با نیترات (P<۰/۰۱).....	۶۲
نمودار ۳-۱۲- رابطه بین اکسیدهای آزاد آهن با سولفات (P<۰/۰۵).....	۶۲

## فصل اول

### مقدمه و تاریخچه

#### ۱-۱- مقدمه

فلزات در سراسر طبیعت یافت می‌شوند و با افزایش صنعتی سازی، احتمال مسمومیت فلزی نیز روز به روز افزایش می‌یابد. مقدار فلزات کمیاب کمتر از یک درصد حیاتی است. درغیاب فلز، موجود زنده قادر به رشد یا تکامل چرخه زندگی خود نیست (Kumar, 2006).

فلزات سنگین<sup>۱</sup> به طور طبیعی در پوسته زمین وجود داشته و علیرغم میزان کم و حلالیت پائین آنها، عموماً توسط هوازدگی و فرسایش از پوسته زمین جدا شده و وارد اکوسیستم های آبی می‌گردند، که به عنوان آلودگی های طبیعی یا زمین ساخت شناخته شده و میزان و اثرات سوء آنها به نسبت آلودگی های غیر طبیعی یا انسان ساخت<sup>۲</sup> کمتر می‌باشد. آلودگی های انسان ساخت، توسط فعالیت های انسانی در ساحل و دریا وارد اکوسیستم های آبی شده و میزان عناصر سنگین را در محیط افزایش می‌دهند که خود می‌تواند معضلات فراوانی را برای آبزیان به دنبال داشته باشد (Callaway *et al.*, 1998).

فلزات سنگین به علت اثرات سمی و توان تجمع زیستی در گونه های مختلف موجودات و حتی به دلیل وارد شدن به زنجیره های غذایی از اهمیت ویژه ای برخوردار می‌باشند. بسیاری از فلزات به طور طبیعی از اجزا اصلی اکوسیستم های آبی به حساب می‌آیند و حتی تعدادی از آنها در بقاء موجودات زنده نقش حائز اهمیتی را ایفا می‌کنند (Demirak *et al.*, 2006). چنانچه میزان این عناصر به دلایل گوناگونی از حدود معینی فراتر رود، باعث به مخاطره افتادن حیات می‌گردد، زیرا سبب برهم خوردن تعادل بوم شناختی شده و موجبات زوال زیستی اکوسیستم را فراهم می‌سازد (Allen-Gil *et al.*, 1996; Fuhrer *et al.*, 1996). در سالهای اخیر برای تأمین نیازهای غذایی، توجه بیشتری به منابع آبی و دریایی معطوف گشته

---

1-Heavy metals

2-Anthropogenic

است. در آبریان که از منابع غذایی انسان محسوب می شوند، عناصر سنگین شیمیایی تخلیه شده در دریاها در بدن آبریان تجمع یافته و در جریان چرخه های زیستی، این مواد به سطوح غذایی بالاتر و در نهایت به انسان منتقل می شوند (Yilmaz et al., 2007). البته رودخانه ها و دریاچه ها نیز از این قاعده مستثنی نبوده و فعالیت های مختلف انسانی از جمله ورود فاضلاب های شهری، صنعتی و کشاورزی، اکتشاف و استخراج معادن، مصرف سوخت های فسیلی و غیره منجر به افزایش میزان فلزات سنگین در آب، رسوبات و آبریان این اکوسیستم های آبی با ارزش گردیده است (Fergusson, 1991; Williams et al., 1998).

وجود فلزات سنگین در منابع آب و خاک یکی از عوامل محدود کننده در استفاده از این منابع می باشد. مطالعات قبلی نشان داده است که وجود فلزات سنگین در منابع آب و خاک برای سلامت انسان و محیط زیست مضر است (Chapagain et al, 2007; Geiszinger et al, 1998; Vaughan, 1993).

### ۱-۲- عناصر کمیاب

عناصر کمیاب<sup>۱</sup> به عناصری اطلاق می شوند که از غلظت کمی در خاک و گیاه برخوردار باشند. این عناصر ممکن است برای رشد و نمو گیاه، انسان و حیوان ضروری باشند یا نباشند. برخی مواقع از این عناصر تحت عنوان فلزات سنگین نام برده میشود. استفاده از واژه فلز سنگین کاملاً صحیح نیست زیرا فلزسنگین به عنصری اطلاق میشود که جرم اتمی آن از جرم اتمی آهن ( $55/8 \text{ g mol}^{-1}$ ) زیادتر باشد یا اینکه جرم حجمی آنها از  $5 \text{ g cm}^{-3}$  بیشتر باشد. حال آنکه همه عناصر کمیاب این ویژگی را ندارند و تنها برخی از آنها دارای این خاصیت هستند. برخی از این عناصر ممکن است از غلظت نسبتاً بالایی در خاک برخوردار بوده ولی غلظت آنها در گیاه یا سایر جانداران کم باشد، برای مثال تیتانیوم، آهن و آلومینیوم با اینکه غلظت زیادی در خاک و پوسته زمین دارند از غلظت کمی در گیاه برخوردار هستند. به دلیل گستردگی دامنه تعریف عناصر کمیاب، تعداد زیادی از عناصر با ویژگی های شیمیایی مختلف در این گروه قرار می گیرند (عرفان منش، ۱۳۸۴).

عناصر کمیاب در خاک به سه گروه عمده تقسیم می شوند. این تقسیم بندی بر اساس گونه شیمیایی هر یک از این عناصر در محلول خاک صورت می گیرد.

۱- گروه فلزات کمیاب کاتیونی: طبق تعریف فلزاتی هستند که عمدتاً به شکل کاتیون در خاک ظاهر می شوند. از این گروه می توان  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  را نام برد.

۲- گروه اکسی آنیونها: این گروه شامل عناصری است که با اکسیژن ترکیب شده اند و مولکول حاصل دارای بار کلی منفی است که از آن جمله  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^{-}$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  را می توان نام برد.

۳- هالوژنها: عناصر گروه هفتم جدول تناوبی را شامل می شوند. این عناصر در محلول خاک به صورت آنیون وجود دارند، عناصر مذکور عبارتند از:  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$  و  $\text{I}^{-}$  (عرفان منش، ۱۳۸۴).



فلزاتی که در فهرست مواد سمی قرار می گیرند عبارتند از: کادمیوم، کروم، کبالت، مس، آهن، آلومینیوم، سرب، منگنز، جیوه، نیکل، قلع و روی. کروم و آهن جزء عناصر ضروری در جیره غذایی روزانه انسان هستند. برخی از این عناصر از طریق دستگاه تنفسی وارد بدن می شوند (سرب) و برخی از طریق غذا جذب می شوند، که میزان جذب این عناصر در بدن بستگی به نوع فلز دارد. پاره ای از نمک های فلزی مانند نمک های سرب، قلع و کادمیوم به مقدار اندک جذب بدن می شوند، در صورتی که نمک فلزاتی مانند آرسنیک و تالیوم تقریباً به طور کامل جذب می شوند (کلارک، ۱۳۸۲).

به طور کلی فلزات با اهمیت زیستی را می توان به سه گروه تقسیم کرد:

۱- فلزات سبک: (مانند سدیم، پتاسیم و کلسیم) که معمولاً به صورت کاتیونهای متحرک در محلول های آبی انتقال می یابند.

۲- فلزات واسطه: (مانند آهن، مس، کبالت و منگنز) که در غلظت های پایین ضروری بوده و شاید در غلظت های بالا سمی باشد.

۳- فلزات سنگین: (همانند جیوه، سرب، قلع، سلنیوم و آرسنیک) که به طور معمول در فعالیت های متابولیک مورد نیاز نبوده و در غلظت های کاملاً پایین هم برای سلول سمی هستند. ممکن است این مواد در آب حل شده و یا بر روی سطح ذرات معلق جذب و سپس در بستر دریا رسوب نمایند. تغییرات فیزیوشیمیایی مذکور، درجه دسترسی موجودات دریایی به این مواد افزودنی و اثرات آنها را تحت تأثیر قرار می دهند (کلارک، ۱۳۸۲).

در حال حاضر، آلودگی فلزات سنگین بزرگترین مشکل محیط زیست می باشد. امروزه، فلزات سنگین بعنوان "شیاطین پنهان" نامیده می شوند. برخی از آنها قابلیت تجمع زیستی دارند، نه همه آنها و نسبتاً پایدارند، همچنان که سمی و سرطانزا نیز هستند و بنابراین به پایش نیاز دارند (Kumar, 2006).

### ۳-۱- فلز آرسنیک

#### ۱-۳-۱- اهمیت بررسی عنصر مورد مطالعه: آرسنیک

آرسنیک<sup>۱</sup> و ترکیبات آن برای سلامتی انسان و سایر جانداران مشکل مهمی محسوب می شوند. خاک ها و رسوبات آلوده به آرسنیک منابع مهم آلودگی زنجیره های غذایی و ذخایر آب می باشند (Frankenberger, 2002). آرسنیک عنصری سمی و سرطانزا است (Rosas et al, 1999; Tsuji, 2005). وجود این عنصر در منابع غذایی انسان با افزایش خطر سرطان های پوست، مثانه و ریه همراه است (Johannesson et al, 2002; Sadiq et al, 2002). آستانه سمیت ایجاد می کند<sup>۲</sup>. آستانه سمیت آن برای محصولات کشاورزی حدود ۴۰ میلی گرم بر کیلوگرم (Sheppard, 1992) و حد بحرانی آن در خاک حدود ۲۰ تا ۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم ذکر شده است (Kabata Pendias and Pendias, 1985). معمولاً در مناطقی که

تشکیلات آذرین از نوع یا متشکل از مواد مادری هستند و یا نهشته های زیرین و یا جریان های عمقی آب به سطح راه می یابند یافت می شود (Sisr et al, 2007).

حد مجاز اعلام شده آرسنیک در آب آشامیدنی حدود ۱۰ppb می باشد (WHO, 2001). ویژگی مشخصه این ترکیب سمیت فوق العاده، مقاومت در برابر تخریب محیطی و ماندگاری در محیط، تجمع در موجودات زنده و توانایی جابه جا شدن در مسافت های طولانی می باشد.

این عنصر معمولاً بصورت ترکیباتی با اکسیژن، کلرین یا گوگردها (ترکیبات غیرآلی)، یافت می شود. ترکیبات آلی آرسنیک نیز شامل هیدروژن و کربن های آرسنیک است. معمولاً ترکیبات معدنی آرسنیک بیشتر از اشکال آلی آن مضر و خطرناک هستند. غلظت اشکال آلی آرسنیک در آب و خاک ناچیز است و به مراتب سمیت آن هم کمتر از اشکال معدنی آن است (Bose and Sharma, 2002; Matera and Le Hécho, 2001). اشکال آلی آرسنیک به دلیل واکنش های متیلاسیون بین میکروارگانیسم ها و اشکال معدنی آرسنیک موجود در محیط خاک تشکیل می شود (O,Neill, 1990).

کارایی متیله شدن آرسنیک توسط باکتری ها معمولاً تحت تأثیر فاکتورهایی مانند فعالیت باکتری ها و غلظت آرسنیک موجود در محیط است که به ترتیب تحت تأثیر پارامترهایی همانند دما و pH می باشد. مطالعات در آب های شیرین و محیط زیست دلتاها نشان می دهند که متیلاسیون آرسنیک بیشتر در مناطقی با اکسیژن کم و اساساً به وسیله باکتری های سولفات ساز رخ می دهد (Kumar, 2006).

در طول دوره زندگی موجودات زنده متیل آرسنیک در بافت های مختلف تجمع می یابد. به این فرآیند تجمع زیستی<sup>۱</sup> گفته می شود. همچنین آرسنیک توانایی آن را دارد که در طول زنجیره های غذایی منتقل شود که منجر به بروز پدیده بزرگنمایی زیستی<sup>۲</sup> گردد. بنابراین پستاندارانی که در انتهای زنجیره غذایی هستند به طور بارز سطح بالاتری از آلودگی به آرسنیک را نشان می دهند. دریافت بیش از حد مجاز متیل آرسنیک توسط زنان باردار سبب افزایش احتمال بروز ناهنجاری های رشد در فرزندان شان می شود (Jecfa, 2003). طبق گزارشات، تجمع آرسنیک در بافت ها با خطر فراوان سکنه قلبی، خطر زیاد مرگ در اثر گرفتگی شاهرگ قلب و بیماری های قلبی عروقی و پیشرفت سریع تصلب سرخرگ کاروتید همراه است (Kumar, 2006) همان طور که افزایش قوانین در کنترل پخش آرسنیک در مطالعات بالینی نشان می دهد، آرسنیک امروزه به یک نگرانی سلامت عمومی تبدیل شده است (Weil et al., 2005).

### ۱-۳-۲- ویژگی های شیمیایی فلز آرسنیک

آرسنیک فلزی است به رنگ خاکستری فولادی با نماد As و عدد اتمی ۳۳. توزیع ۳۳ الکترون آرسنیک بدین صورت است:  $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^3$ . وزن اتمی ۷۴/۹۲، وزن مخصوص ۵/۷ گرم بر سانتی متر مکعب و شکننده که در دمای  $۸۱۷^{\circ}\text{C}$  ذوب می شود، سختی ۳ تا ۴ (۳/۵) در مقیاس موس، نقطه جوش  $۶۰۳$  درجه سانتی گراد. آرسنیک از نظر ژئوشیمیایی همسان با آنتیموان و بیسموت می باشد و در

ذخایر سولفوری به صورت عنصر طبیعی و یا به صورت آرسنیدها، سولفیدها، سولفاتها و اکسیدها یافت می شود (Matera and Le Hécho, 2001).

حالت های اکسیداسیون آرسنیک در ترکیبات عبارتند از (+۳، ۰، +۵ و -۳). دارای جلای فلزی است که سطح آن در هوای مرطوب اکسید می شود. آرسنیک در گروه پنج (VA) جدول تناوبی به عنوان شبه فلز<sup>۱</sup> بوده و در دوره چهار قرار دارد. آرسنیک یکی از عناصر کمیاب در پوسته جامد زمین است که از لحاظ فراوانی در رده بیستم جای دارد (Matera and Le Hécho, 2001).

این عنصر یکی از ۱۴ عنصر بسیار کم موجود در بدن است. میزان فراوانی آرسنیک در سنگ ها کم است و این عنصر در پوسته زمین ppm ۲-۵/۱ می باشد (Backer and Chesnin, 1975) که بر اثر تجمع کانی های این ماده گاهی مقدار آن به ppm ۶۰ نیز می رسد. غلظت آرسنیک در خاکهای غیر آلوده به ندرت از  $10 \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$  تجاوز می کند بر اساس یافته های Alam and Sattar (۲۰۰۰) در بنگلادش میزان آرسنیک آلوده کننده خاک حدود ppm ۱/۷-۵۶/۷ و بر اساس یافته های Amit و همکاران (۱۹۹۹) در هند (غرب بنگال) میزان آرسنیک آلوده کننده خاک حدود ppm ۱۱/۵-۲۸/۵ می باشد. گرچه این میزان در بعضی از کشورها به دلیل اختلاف در مواد مادری خاک نوسان بالایی دارد برای مثال خاک های آهکی سطوح آرسنیک بالاتری نسبت به خاکهای غیر آهکی دارند (Aichberger and Hofer, 1989). اما به هر حال آلودگی آرسنیک در خاکها معمولاً در این دامنه ها اتفاق می افتد.

تولیدات آن اکسی آرسنیک سه ظرفیتی ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) بوده که تحت عنوان آرسنیک سفید عرضه می شود. کشورهای مکزیک، سوئد، فرانسه، آرژانتین از تولیدکنندگان عمده  $\text{As}_2\text{O}_3$  هستند، به گونه ای که معادن طلای سوئد حاوی ۱۱ تا ۱۷ درصد آرسنیک هستند.

تجزیه شیمیایی سنگها موجب انحلال و تحرک آرسنیک به صورت نمک های اسیدی می شود. تحت شرایط اکسایش، ترکیبات آرسنیک پایدارند، در حالی که در شرایط کاهش و احیا آرسنیتها در محیط حاکمند. غلظت آرسنیک در خاک ها، به طور کلی بیشتر از سنگها است. کمترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های ماسه ای و خاک هایابی است که از گرانیته ها منشأ گرفته اند، در حالی که بیشترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های رسی با ماده آلی زیاد است (Yan-Chu, 1994).

آرسنیک به صورت بخشی جانشین فسفر در واکنش های بیوشیمیایی شده و سمی می باشد. زمانی که آرسنیک گرم می شود به سرعت اکسید شده و اکسید آرسنیک را ایجاد می کند که بوی سیر می دهد. آرسنیک و بیشتر مواد مرکب حاوی آن می توانند بر اثر حرارت، تصعید (به طور مستقیم تبدیل به شکل گازی) شود. ویژگی های شیمیایی احتمالاً مهمترین متغیر است که سمیت آرسنیک را تحت تاثیر قرار می دهند (Kumar, 2006).

میانگین غلظت آرسنیک در سنگ های آذرین و رسوبی حدود ۲ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد. غلظت های آرسنیک در فسفریتها و رسوبات رسی بیشتر است (Dhankher et al, 2002). آرسنیک در

برخی از رسوبات احیایی تا غلظت ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم تجمع می‌یابد و همراه با هیدروکسید و سولفید آهن در سنگ‌های رسوبی یافت می‌شود (Kim et al, 2009). در مناطق با سنگ شناسی متفاوت مقادیر طبیعی فلزات سنگین در خاک تغییرپذیری زیادی نشان می‌دهند. تغییر در مقادیر فلزات سنگین تابع مواد مادری است (Facchinelli et al, 2001). علاوه بر این غنی شدن و تخلیه عناصر می‌تواند در ارتباط با فرایندهای مختلف تشکیل خاک باشد (Rainer et al, 2007). میانگین غلظت آرسنیک در خاک‌های کشورهای مختلف بین ۰/۱ تا ۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم (متوسط ۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) می‌باشد (Fitz and Wanzel, 2002). غلظت آرسنیک در خاک بیشتر از سنگ‌های مادری است. خاک‌های گرانیتی و شنی حاوی غلظت‌های کم و خاک‌های آلی حاوی غلظت‌های بالای آرسنیک می‌باشند (Anawar et al, 2006). Riner و همکاران (۲۰۰۷) دریافتند که میزان آلودگی فلزات سنگین در دو نمونه مختلف خاک (Fluvisols و Luvisols) تفاوت معنی داری با هم داشتند و این تفاوتها به دلیل متفاوت بودن مواد مادری است. لذا انتظار بر این است که زمین شناسی فاکتور تاثیر گذاری باشد و میزان آرسنیک در سنگهای مختلف متفاوت باشند. فراوانی کانی ها میتواند در فرایندهای ژئوشیمیایی که سرنوشت آرسنیک را کنترل میکنند موثر باشد (Bigham, 1994).

#### ۱-۴- منابع آرسنیک

به طور عمده دو منبع بزرگ آرسنیک وجود دارد که از آنها آرسنیک به محیط زیست وارد میشود: اول، آرسنیک موجود در پوسته زمین که در نتیجه فرسایش فیزیکی یا شیمیایی، به محیط زیست رها میشود. این آزاد سازی آرسنیک بواسطه فعالیت های انسانی نمی باشد و بنابراین یک پدیده طبیعی به شمار می رود. دومین منبع آرسنیک در محیط زیست حاصل دستکاری بشر در طبیعت است، که شامل فعالیت های مستقیم و غیر مستقیم انسانها می باشد (Kumar, 2006).

#### ۱-۴-۱- منابع طبیعی

آرسنیک از منابع طبیعی مستقیماً به صورت گاز، در گدازه (از فعالیت های آتشفشانی، اقیانوسی و زمینی) به صورت محلول یا به شکل ذرات ریز وارد بیوسفر می شود (Das et al., 1982). در واقع آرسنیک رها شده در خاک از طریق فرایندهای طبیعی شامل فرسایش سنگ ها و رسوبات زمین گرمایی، فعالیت های آتشفشانی، فعالیت های زمین گرمایی و آتش سوزی جنگل است (Nriagu and Pacina, 1994). آرسنیک، همراه با میزان زیادی سرب، کادمیوم و بیسموت از آتشفشان ها در اتمسفر رها میشود (Hinkley et al., 1999).

به طور کلی منشأ آرسنیک در محیط های طبیعی عبات است از:

#### ۱. کانی ها

این عنصر در همه جای زمین کم و بیش یافت می شود و تاکنون بیش از ۱۵۰ ترکیب معدنی و آلی آن شناخته شده است (Onishi, 1969; Smedley and Kinnburgh, 2002). مهمترین کانی های حاوی آرسنیک