

غلظت کل و قابل جذب فلزات سنگین و ارزیابی شاخص‌های آلودگی در خاک‌های شهرستان زنجان

مهدی طاهری^۱ - محمد اسماعیلی آفتاب‌داری^۲ - تورج خوش‌زمان^{۳*} - محمد نکاسی^۴ - محمد عباسی^۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۱/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۲۴

چکیده

به منظور برآورد میزان آلودگی خاک، غلظت کل و قابل جذب فلزات سنگین در ۱۴۴ نمونه تهیه شده از عمق ۱۵-۰ سانتی‌متری خاک‌های اطراف شهرستان زنجان اندازه‌گیری شد. سپس شاخص‌های ارزیابی میزان آلودگی (زمین‌انباشتگی، فاکتور غنی‌سازی و نسبت قابل جذب) محاسبه و نقشه‌های پراکنش فلزات سنگین به روش عکس فاصله تهیه شد. مقادیر میانه غلظت کل فلزات (با عصاره گیر تیزاب سلطانی) برای کادمیم، مس، سرب و روی به ترتیب برابر ۰/۵، ۲۲/۵، ۱۴ و ۸۲/۳ و مقادیر میانه غلظت قابل جذب (استخراج شده با DTPA) آن‌ها به ترتیب برابر ۰/۱، ۰/۹، ۱/۶ و ۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد. صدک نودم شاخص زمین‌انباشتگی نشان داد حداقل ۱۰ درصد نمونه‌ها آلوده به فلزات روی، سرب و کادمیم هستند. از نظر شاخص فاکتور غنی‌سازی، آلودگی با منشأ درازمدت مشاهده نشد. بالا بودن نسبت قابل جذب فلزات سرب و روی نشان داد منشأ آلودگی آن‌ها یکسان بوده و از منابع جدید آلاینده به خاک‌ها وارد شده‌اند. تمام شاخص‌های ارزیابی آلودگی با ماده آلی خاک‌ها همبستگی مثبت (به‌جز نسبت قابل جذب کادمیم) داشتند. بنابراین ماده آلی عامل اصلی کنترل‌کننده این شاخص‌ها شناخته شد. شاخص‌های زمین‌انباشتگی روی، کادمیم و سرب و نسبت‌های قابل جذب روی و سرب نیز با اسیدیته خاک‌ها همبستگی منفی نشان دادند. در نتیجه در طول فصولی از سال قابلیت جذب فلزات سنگین در خاک افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، شاخص آلودگی، شاخص زمین‌انباشتگی، فاکتور غنی‌سازی، نسبت قابل جذب

مقدمه

گسترده خاک توسط منابع انسانی در بسیاری از مناطق دنیا است (۳۳). فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های ماندگار خاک هستند که اثرات سمیت طولانی مدت را نشان می‌دهند. بر خلاف بسیاری از ترکیبات آلی، فلزات سنگین با گذشت زمان تجزیه نمی‌شوند. گرچه برخی از آن‌ها نیز (مانند Zn، Cu و Mn) جزو عناصر ضروری برای رشد موجودات زنده هستند اما زمانی که میزان آن‌ها در محیط از حد آستانه فراتر برود، زیانبار خواهند بود.

در مناطق نسبتاً بکر و دست نخورده، مهم‌ترین منبع ورود فلزات به خاک‌ها هوازدگی سنگ بستر خاک‌ها و از طریق فرآیندهای پدوژنیکی است. حتی در چنین مناطقی نیز گرد و غبار آلوده به فلزات سنگین از طریق فرورنشست‌های جوی، می‌تواند عامل انتقال و آلوده سازی خاک‌ها باشد. گزارش‌های زیادی از آلوده شدن مناطق شرقی حوضه‌های آبخیز مدیریتانه توسط رسوبات اتمسفری جدا شده از مناطق دوردست نظیر شمال آفریقا، اروپای غربی و مرکزی، کویرهای صحرا و شهر زنجان موجود است (۵، ۸، ۱۶ و ۱۷).

خاک جزو منابع طبیعی به‌سختی تجدید شونده است. مطالعات جدید نشان می‌دهد سرعت تشکیل خاک در شرایط متوسط جهانی در حدود $10/93 \pm 114/27$ cm در ۱۰۰ سال می‌باشد (۳۰). در اکوسیستم‌های خشکی، خاک چهار راه اکولوژیکی بسیار مهمی است که بسیاری از فعل و انفعالات بین فازهای جامد، مایعات، گازها و موجودات زنده در آن اتفاق می‌افتد (۱۰). تخریب خاک چه به‌واسطه فعالیت بشر و یا فرآیندهای طبیعی گرچه پروسه‌ای نسبتاً آهسته است اما اثرات آن درازمدت و اغلب در مقیاس طول عمر بشر، غیرقابل برگشت است (۲۵). مشکلی که در دهه‌های اخیر به‌دنبال توسعه سریع، صنعتی شدن و توسعه شهرها پدیدار شده آلودگی شدید و

۱، ۲، ۳، ۴ و ۵- به ترتیب استادیار و محققان مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان زنجان
(* - نویسنده مسئول: (Email: t_khoshzaman@yahoo.com)

خطوط افقی و عمودی ۱۰۰۰ متر در محیط نرم افزار ArcGIS، بر روی لایه کاربری اراضی تهیه شد و محل تلاقی نقاط شبکه به دست آمد. با توجه به هدف تحقیق، ۱۴۴ نمونه (شکل ۱) که در میان اراضی کشاورزی واقع شده بودند انتخاب و موقعیت جغرافیایی آن‌ها وارد دستگاه GPS گردید. برای نمونه برداری در هر نقطه، در منطقه‌ای به شعاع ۵ متر، چند نمونه تصادفی از عمق ۱۵ - ۰ سانتی‌متر برداشته شد و پس از مخلوط کردن آن‌ها نهایتاً یک نمونه ۱ کیلوگرمی تهیه و در آزمایشگاه در سایه هوا خشک گردیده و سپس از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. مقدار ماده آلی و بافت خاک‌ها به ترتیب به روش والکلی و بلک (۲۷) و هیدرومتر بویوکاس (۳)، اسیدیته توسط الکتروود شیشه‌ای/کالومل در گل اشباع، هدایت الکتریکی توسط الکتروود دستگاه شوری سنچ در عصاره اشباع، آهک توسط خنثی‌سازی با اسید کلریدریک و تیتراسیون برگشتی با سود تعیین گردید. مقادیر کل و قابل جذب فلزات روی، مس، کادمیم و سرب به ترتیب به روش تیزاب سلطانی (۴) هضم تر با اسید کلریدریک و اسید نیتریک (به نسبت ۳ به ۱)، و عصاره گیری خاک با محلول DTPA (۲۰) تعیین شد. پس از صاف کردن نمونه‌ها غلظت فلزات در محلول صاف شده به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. آنالیز آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS و Excel و محاسبات شاخص‌ها و تهیه نقشه‌های پراکنش فلزات سنگین به روش عکس فاصله (IDW) نیز به ترتیب توسط نرم‌افزارهای Excel و ArcGIS v9.3 انجام شد.

شاخص‌های آلودگی خاک

شاخص زمین انباشتگی^۲ (I_{geo})

شاخص زمین انباشتگی توسط مولر (۲۶) پیشنهاد شد و در مطالعات بررسی آلودگی خاک توسط فلزات سنگین در سال‌های اخیر، مورد استفاده قرار گرفته است (۲۳، ۲۴، ۲۹ و ۳۳). برای محاسبه شاخص I_{geo} از فرمول ۱ استفاده می‌گردد:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5B_n) \quad (1)$$

پارامترهای این فرمول عبارتند از (۲۱):

C_n غلظت کل عنصر در نمونه خاک

B_n غلظت عنصر در پوسته زمین

از مقادیر B_n ارائه شده توسط کاباتا-پندیاس (جدول ۲) در این مطالعه استفاده شده است (۱۲). ضریب ۱/۵ جهت لحاظ نمودن نوسانات طبیعی در غلظت فلز موجود در ترکیبات و همچنین اثرات انسانی می‌باشد (۲۱). مولر ۷ کلاس (جدول ۱) مختلف برای شاخص زمین انباشتگی نیز معرفی کرد (۹).

برای ارزیابی شدت غنی شدن خاک از فلزات، مقادیر زمینه فلزات (بخش زمین‌شناسی) در خاک‌های تحت مطالعه باید مشخص و تعیین شود. با این وجود در مناطقی که کاربری‌های اراضی صنعتی، مسکونی و کشاورزی به صورت مجتمع حضور دارند، تعیین صحیح مقادیر زمینه فلزات سنگین به سختی امکان‌پذیر است. در بسیاری از مطالعات پایش فلزات سنگین در خاک، مقدار کل فلزات مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (۲، ۱۵، ۱۸ و ۳۳). گرچه غلظت کل فلزات به عنوان شاخص سازگار با ارزیابی غنی شدن درازمدت خاک‌ها و همچنین برآورد منشأ فلزات محسوب می‌شود اما اطلاعات کمی در مورد پتانسیل قابل جذب زیستی فلزات ارائه می‌کند. جزء پتانسیل قابل دسترس فلزات در خاک می‌تواند به عنوان مدرک مستدلی از رسوبات معاصر فلزات محسوب شود. بنابراین استفاده از هر دوی مقادیر کل و پتانسیل قابل دسترس مجموعه داده‌ها و آزمون همبستگی بین آن‌ها در درک اثرات احتمالی فلزات در سیستم‌های زنده و منابع آلودگی‌های جاری کمک قابل توجهی می‌نماید (۲۵).

استان زنجان با دارا بودن معادن بزرگ نظیر سرب و روی به‌ویژه در منطقه انگوران اهمیت خاصی در این زمینه و در کشور دارد. در استان زنجان ۲۸ کارخانه تولید شمش سرب و روی فعالیت می‌کنند (۸) و بخش عمده پسماندهای تولیدی که عمدتاً به صورت ترکیبات جامد هستند در نقاط خاصی در اطراف کارخانه‌ها دپو می‌شوند. نتایج مطالعات نشان می‌دهد تجمع فلزات سنگین در گیاهان زراعی و سبزیجات کاشته شده در اراضی آلوده به فلزات سنگین رخ می‌دهد (۱، ۷ و ۱۳). بنابراین ضرورت اجرای مطالعات شناسایی مناطق آلوده و بررسی میزان آلودگی و پراکنش فلزات سنگین در اراضی زراعی و باغی این مناطق کاملاً محسوس می‌باشد. اهداف این تحقیق شامل: ۱- تعیین غلظت کل فلزات Cu، Pb، Zn و Cd در نمونه‌های خاک اراضی زراعی و باغی ناحیه آلوده شهرستان زنجان، ۲- تعیین غلظت قابل جذب عناصر یاد شده، ۳- تهیه نقشه پراکنش عناصر، ۴- برآورد شاخص‌های میزان و درجه آلودگی خاک‌ها، می‌باشند.

مواد و روش‌ها

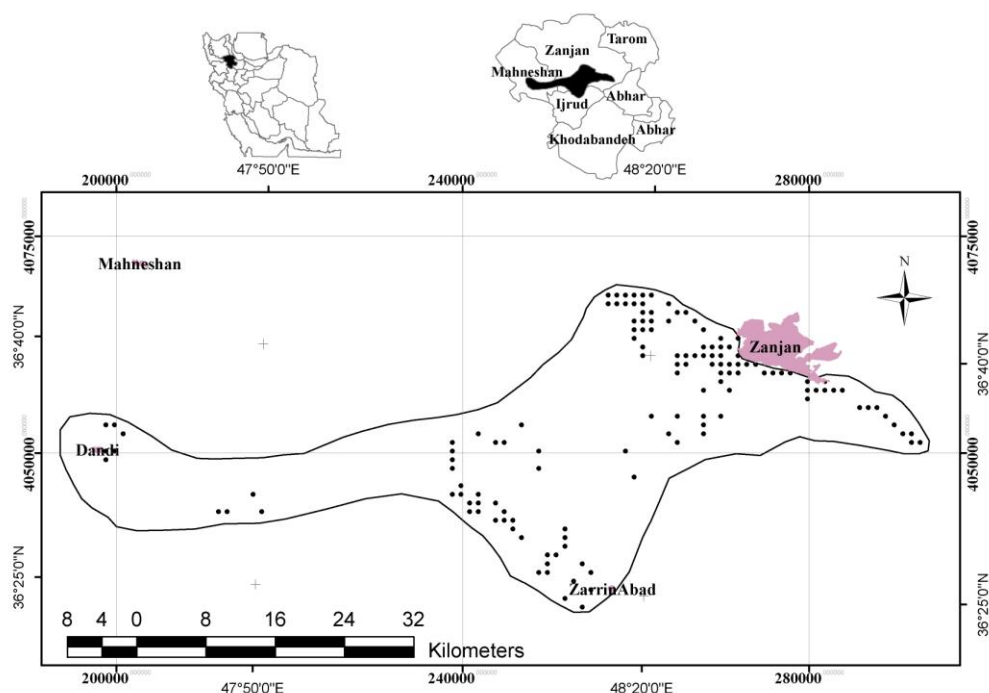
منطقه مطالعاتی در ۳۴° ۱۹،۲' تا ۴۲° ۴۲' ۷،۲' طول شرقی و ۳۶° ۲۳' ۴۵،۶' تا ۳۸° ۳۸،۴' ۴۴' عرض شمالی، در جنوب غربی شهرستان زنجان واقع شده است. کشاورزی، استخراج معادن و صنایع تغلیظ و فرآوری فلزات از جمله مهم‌ترین کاربری‌های رایج منطقه بوده و همچنین شهرک تخصصی روی استان زنجان در این ناحیه واقع شده است.

نمونه‌برداری و آزمایشات خاک

برای انجام نمونه‌برداری از خاک‌ها یک شبکه فرضی با فاصله

1 - Inverse Distance Weighting

2 - Index of geoaccumulation



شکل ۱- موقعیت منطقه مطالعاتی و نقاط نمونه برداری در استان زنجان
Figure 1- Studying area and sampling point's positions in Zanzan province

جدول ۱- کلاس های مختلف شاخص زمین انباشت

Table1- Different Classes of Geoaccumulation Index

کیفیت خاک Soil Quality	مقدار Value	کلاس Class
بدون آلودگی Uncontaminated	$I_{geo} \leq 0$	0
بدون آلودگی یا آلودگی متوسط Uncontaminated or moderately contaminated	$0 < I_{geo} < 1$	1
آلودگی متوسط Moderately contaminated	$1 < I_{geo} < 2$	2
آلودگی متوسط تا سنگین Moderately to heavily contaminated	$2 < I_{geo} < 3$	3
آلودگی سنگین Heavily contaminated	$3 < I_{geo} < 4$	4
آلودگی سنگین تا شدید Heavily to extremely contaminated	$4 < I_{geo} < 5$	5
آلودگی شدید Extremely contaminated	$5 \geq I_{geo}$	6

در این معادله:

C_{it} غلظت کل فلز در نمونه i ام

A_{it} نیز مقدار نشانه A فلز در سیستم راهنمای هلند (وزارت مسکن هلند، برنامه ریزی فیزیکی و محیط زیست (۲۸) می باشد که برای i امین نمونه توسط مقدار استاندارد A_{itV} سیستم بر اساس فرمول ۳

فاکتور غنی سازی (EF)

فاکتور غنی سازی فلز بر اساس روش ماساس (۲۴) محاسبه و از فرمول ۲ برای محاسبه آن استفاده می شود:

$$EF = C_{it} / A_{it} \quad (2)$$

1 - Enrichment factor

اصلاح شده است:

$$A_{it} = A_{iv} \times \left(\frac{a + (b \times \% \text{clay}) + (c \times \% \text{organic matter})}{a + (b \times 25) + (c \times 10)} \right) \quad (3)$$

در این معادله

A_{iv} ، مقدار استاندارد A فلز در سیستم راهنمای هلند (جدول ۲)

% clay، درصد رس (در نمونه‌های رد شده از الک ۲ میلی‌متر) خاک

% organic matter، درصد ماده آلی (وزنی) در خاک

a, b, c، ضرایب وابسته به فلز برای هر عنصر (جدول ۲)

مقادیر شاخص EF بزرگ‌تر از ۱، به‌عنوان غنی‌سازی مثبت

احتمالی برای فلز تفسیر می‌شود.

نسبت قابل جذب^۱ (AR)

فرمول ۴ برای محاسبه شاخص نسبت قابل جذب استفاده شد

(۲۴ و ۲۵):

$$AR = \left(\frac{C_{ia}}{C_{it}} \right) \times 10^2 \quad (4)$$

در این معادله:

C_{ia} ، غلظت قابل جذب فلز در نمونه A_{im}

C_{it} ، غلظت کل فلز در نمونه A_{im}

نتایج و بحث

خصوصیات خاک

جدول ۳ خلاصه آماری خصوصیات اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک را نشان می‌دهد. بافت اکثر نمونه‌ها لومی، لوم رسی و لوم شنی می‌باشد. میزان ماده آلی خاک‌ها به‌جز چند مورد عموماً کمتر از ۲ درصد می‌باشد. آهک نمونه کمتر از ۲۵ درصد و اسیدیته آن‌ها نیز در محدوده خنثی تا کمی قلیایی می‌باشد. شوری نمونه‌های خاک به‌جز چند نمونه معدود، کمتر از ۲ دسی‌زیمنس بر متر می‌باشد. ضریب تغییرات خصوصیات در محدوده قابل قبول می‌باشد. ضریب تغییرات شوری و ماده آلی به دلیل مقادیر بزرگ‌تر چند نمونه، بیشتر از بقیه خصوصیات می‌باشد. نتایج به دست آمده، نشان داد، خاک‌ها مناسب کشاورزی آبی بوده و مشکلی از جهت خصوصیات بررسی شده در آن‌ها مشاهده نشد.

فلزات سنگین

غلظت کل

غلظت کل فلزات کادمیم، مس، سرب و روی در نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و خلاصه آماری آن‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. برای ارزیابی میزان آلودگی خاک‌ها به فلزات فوق مقدار زمینه این فلزات در

خاک‌ها مورد نیاز است. ناحیه مورد مطالعه از زمان‌های دور تحت کاربری کشاورزی آبی و دیم قرار داشته و به لحاظ نزدیکی به شهر زنجان، تراکم کشت و کار بیشتری نیز دارد. در سال‌های اخیر اکتشاف و استخراج معادن سرب و روی در شهرستان‌های ماهنشان (دندی) و زنجان، موجب توسعه و گسترش کارخانه‌ها و کارگاه‌های تغلیظ و فرآوری فلزات در منطقه شده است. این عوامل باعث شده‌اند تا نتوان تخمین درستی از مقدار زمینه فلزات در خاک به عمل آورد، البته مطالعه‌ای نیز در مورد تعیین مقدار زمینه فلزات سنگین در خاک‌های استان به عمل نیامده است؛ بنابراین از مقادیر A هدف که در هلند (جدول ۲) و در مطالعات ارزیابی آلودگی خاک‌ها استفاده می‌شود با انجام تصحیحات مربوط به درصد رس و ماده آلی خاک استفاده گردید.

نقشه پراکنش غلظت کل و قابل جذب فلزات سنگین به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. بر اساس نقشه‌های پراکنش غلظت کل فلزات سنگین، می‌توان گفت آلوده‌ترین قسمت‌های مناطق مطالعه شده، عبارتند از جنوب شهر زنجان (منطقه دپوی ضایعات شهرک تخصصی روی) و شمال شهرستان دندی (اطراف کارخانه کالسیمین).

تشخیص مناطق آلوده به‌وسیله مقایسه غلظت کل یا قابل جذب فلزات سنگین به‌راحتی میسر نیست زیرا استاندارد مشخص و جامعی در مورد آن وجود ندارد. به‌عنوان مثال بر اساس استانداردهای سیستم راهنمای هلند، در صورتی که مقدار غلظت کل عناصر کادمیم، مس، سرب و روی به ترتیب به مقادیر ۱۲، ۱۹۰، ۵۳۰ و ۷۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک برسد، نیاز فوری به اصلاح^۲ آن خاک وجود دارد (۲۸). این مقادیر در سیستم آمریکایی (EPA) برابر ۷۰، ۴۰۰ و ۳۳۶۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک متفاوت بوده و برای مس نیز عددی ذکر نشده است (۱۱ و ۳۱).

همین مرجع اعلام داشته است در صورتی که مقادیر کل فلزات کادمیم، مس، سرب و روی در خاک به ترتیب برابر ۰/۴۳، ۲۷۰، ۲۰۰ و ۱۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم باشد، بدون هیچ‌گونه محدودیتی می‌توان از آن خاک برای مصارف مختلف استفاده کرد. بر اساس اطلاعات اخیر وضعیت مس در خاک‌های نمونه‌برداری شده بحرانی نیست، اما کادمیم، سرب و روی نیاز به توجه داشته و لزوم اجرای عملیات اصلاحی و بازیافت خاک‌ها احساس می‌شود.

غلظت قابل جذب

مقادیر غلظت‌های قابل جذب فلزات به‌جز مس، ضریب تغییرات بالاتری نسبت به مقادیر کل را نشان داد (جدول ۴). مقدار میانه قابل جذب فلزات کمتر از مقادیر مجاز (۵/۰، ۵، ۱۰ و ۱۰ به ترتیب برای عناصر کادمیم، مس، سرب و روی) ارائه شده توسط کائور و رانی (۱۴) بود.

جدول ۲- مقادیر استفاده شده در محاسبه شاخص‌ها و ضرایب
Table 2- Used values in constants and calculating indices

پارامتر Parameter	Zn	Cu	Cd	Pb
Bn ⁺	60	25	0.2	14
At ⁺⁺	140	36	0.8	85
a ⁺⁺	50	15	0.4	50
b ⁺⁺	3	0.6	0.007	1
c ⁺⁺	1.5	0.6	0.021	1

+: Background value for heavy metal (12)

+: مقدار زمینه فلز سنگین (۱۲)

++: Values extracted from Dutch guidelines system (28)

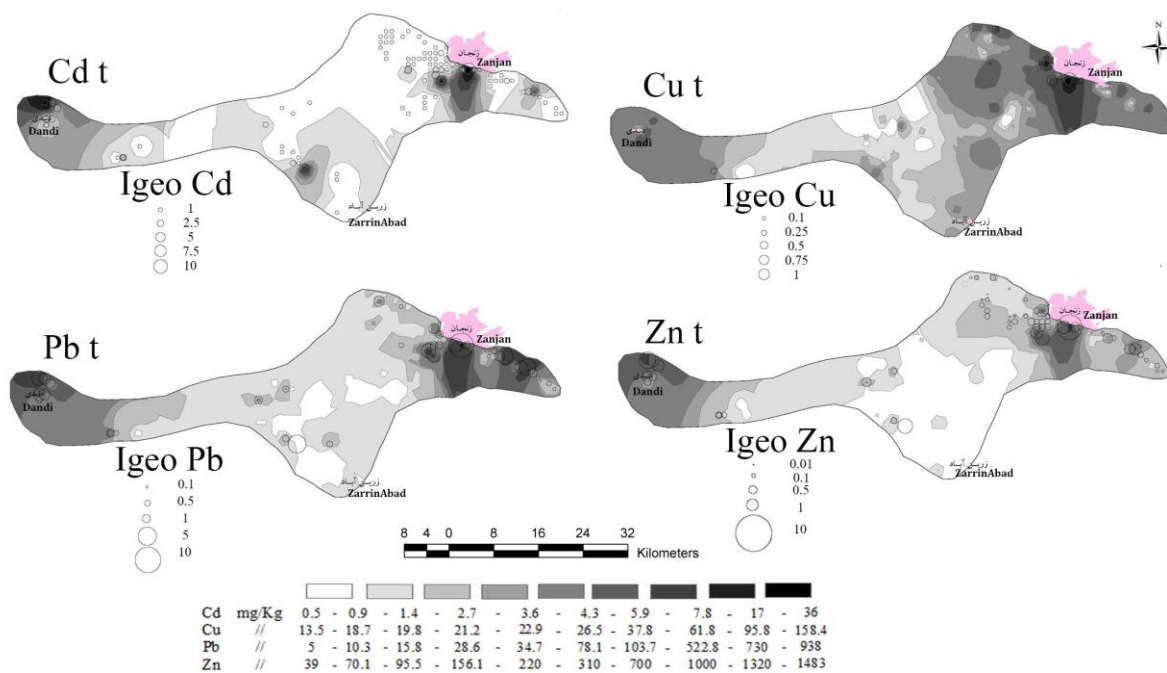
++: مقادیر از راهنمای سیستم هلند استخراج شده‌اند (۲۸)

جدول ۳- خلاصه آماری خصوصیات فیزیکی - شیمیایی خاک‌ها
Table 3- Brief statistics of physico-chemical properties of soils

	Clay	Silt	Sand (%)	O.M.	Lime	pH	EC (dS/m)
متوسط Average	20.3	34.7	45.0	2.1	13.7	7.7	1.6
میانه Median	18.8	34.9	46.0	1.7	13.6	7.7	1.5
حداقل Min.	3.0	15.2	18.5	0.4	5.6	7.3	0.5
حداکثر Max.	49.5	58.0	71.6	7.7	23.2	8.1	6.0
صدک دهم 10 th percentile	12.1	28.7	30.2	0.7	11.6	7.6	1.1
صدک نودم 90 th percentile	30.0	41.7	59.2	4.2	16.6	7.8	2.0
انحراف معیار SD	7.7	5.9	10.7	1.4	2.5	0.1	0.7
ضریب تغییرات CV	37.7	16.9	23.7	67.4	18.2	1.3	42.6

جدول ۴- خلاصه آماری مقادیر غلظت کل و قابل جذب فلزات (میلی گرم بر کیلوگرم)
Table 4- Brief Statistics of available and total values of heavy metals (mg/Kg)

	Zn	Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd
	قابل جذب Available				کل Total			
متوسط Average	10.0	4.4	1.3	0.2	162.1	38.9	25.8	1.2
میانه Median	3.2	1.6	0.9	0.1	82.3	14.0	22.5	0.5
حداقل Min.	0.2	0.4	0.1	0.0	36.5	5.0	13.5	0.5
حداکثر Max.	356.0	82.0	25.0	8.8	54500.0	9500.0	162.0	36.5
صدک دهم 10 th percentile	0.5	0.7	0.5	0.0	52.7	8.0	18.0	0.5
صدک نودم 90 th percentile	16.1	7.0	1.8	0.2	198.3	59.7	30.5	1.0
انحراف معیار SD	32.8	10.5	2.4	1.0	476.7	103.2	16.1	3.6
ضریب تغییرات CV	326.4	239.7	181.6	419.6	294.2	265.1	62.3	303.5



شکل ۲- پراکنش غلظت کل فلزات سنگین و شاخص Igeo در خاکها
Figure 2- Distribution of total concentration of heavy metals and Igeo index in soils

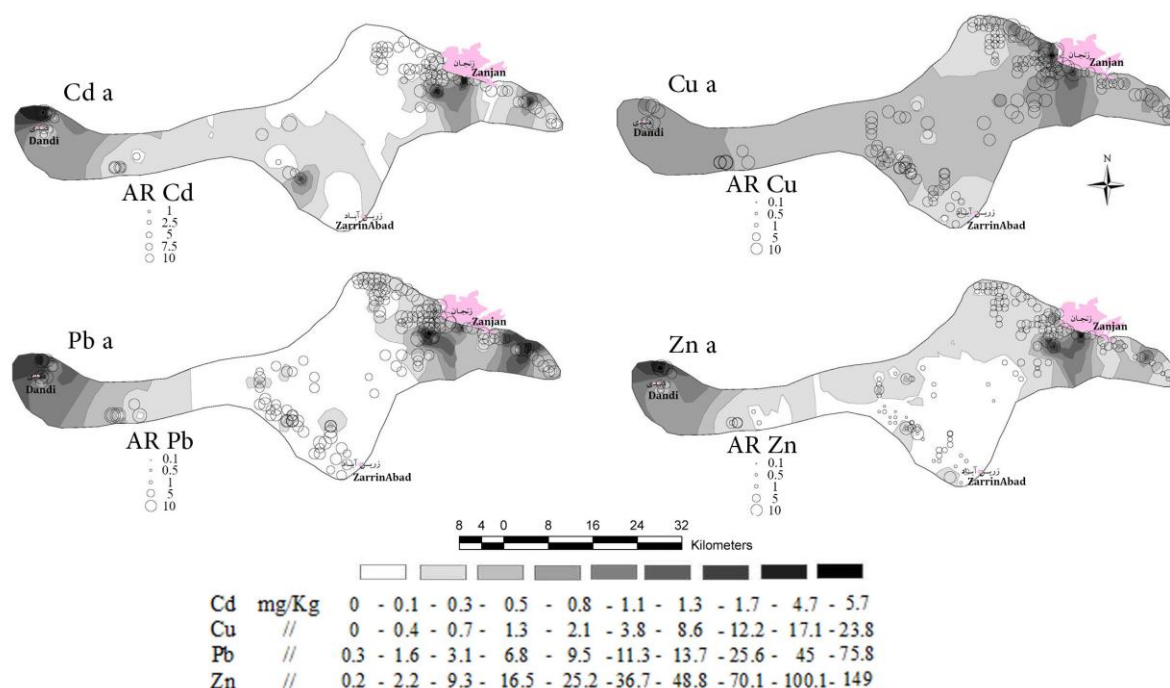
کردند و تبدیل فرم آهسته فلزات از اجزاء پیوندی ضعیف مانند بخش تبدیلی به فرمهای پیوندی قوی تر (نظیر اکسیدهای آهن و منگنز و ماده آلی) را به عنوان دلیل احتمالی معرفی نمودند. با توجه به مقدار کم ماده آلی در خاکهای اطراف زنجان، به نظر می رسد میزان پایین جزء قابل جذب فلزات در خاکهای این منطقه نیز به همین دلیل باشد و تجزیه سریع ماده آلی در خاک نیز امکان تبدیل فرم به جزء قابل جذب یا تبدیلی را نمی دهد. شکل ۳ نقشه های پراکنش غلظت قابل جذب فلزات را در خاکهای منطقه نشان می دهد.

شاخص زمین انباشتگی (Igeo)

طبق مقادیر میانه محاسبه شده برای شاخص زمین انباشتگی، وضعیت عنصر کادمیم در خاکها در کلاس I (بدون آلودگی و یا آلودگی متوسط) و بقیه فلزات در کلاس 0 (بدون آلودگی) قرار گرفتند. گرچه پارامتر صدک نودم، نشان داد حداقل ۱۰ درصد نمونه های خاک از نظر این شاخص و برای فلزات روی، سرب و کادمیم در کلاس I قرار گرفته اند.

آلودگی به فلز مس از نظر این شاخص بسیار کم بود و این موضوع در شکل ۲ مشهود است. ضریب تغییرات مربوط به شاخص زمین انباشتگی بسیار بالاست که دلیل آن وجود نمونه های بسیار آلوده و ماهیت لگاریتمی شاخص زمین انباشتگی است.

صدک نودم (جدول ۴) غلظت قابل جذب فلزات کادمیم، مس، سرب و روی در منطقه مطالعاتی به ترتیب برابر ۰/۲، ۱/۸، ۷ و ۱۶/۱ بود و نشان داد در مورد فلز روی، حداقل ۱۰ درصد داده ها مقادیر بالاتر از حد مجاز داشتند. مقادیر بالای غلظت قابل جذب فلزات در خاک خطر تجمع زیستی در بافت های میکروبی و گیاهی را افزایش می دهد. ماساس بیان می کند مقادیر بالای غلظت قابل جذب فلزات در خاک ممکن است نشانه های از غنی سازی جدید خاک با فلزات سنگین باشد که هنوز فرصت جداسازی و تثبیت توسط کلوئیدهای خاک را پیدا نکرده است (۲۵). این تفسیر با یافته هایی که نشان می دهد بخش عمده فلزات سنگین در خاکهای آلوده در مقایسه با خاکهای سطحی غیر آلوده، در بخش قابل جذب تمرکز یافته اند مطابقت دارد (۲۳، ۲۴، ۲۵ و ۳۲). تحقیقات اخیر به روش انکوباسیون خاک با هدف جداسازی روی، نیکل، سرب و مس در خاکها مشخص نموده است که بخش تبدیلی فلزات (استخراج شده به وسیله $MgCl_2$) و بخش استخراج شده توسط DTPA، هر دو بعد از ۶۰ روز انکوباسیون به طور معنی دار کاهش یافته اند، گرچه مقدار قابل جذب فلزات هنوز زیاد بوده است (۶). این مطلب با نتایج لو و همکاران (۲۲) نیز همخوانی دارد. این محققین نتیجه گرفتند در پایان ۸ هفته انکوباسیون، درصد مس، روی، سرب و کادمیم در جزء تبدیلی فلزات هنوز بسیار بالا بود. لیم و همکاران (۱۹) جذب سطحی سرب و کادمیم را روی رس های خاک به روش عصاره گیری متوالی مطالعه



شکل ۳- پراکنش غلظت قابل جذب فلزات سنگین و شاخص AR در خاکها

Figure 3- Distribution of Available concentration of heavy metals and AR index in soils

بزرگی استفاده نموده است. با این حال وجود حداقل ۱۰ درصد نمونه‌هایی که میزان فاکتور غنی‌سازی آنها بیش از ۱ می‌باشد (۱/۸) برای کادمیم، ۱/۶ برای روی و ۱/۲ برای مس) آلوده بودن برخی قسمت‌های منطقه به این فلزات را تأیید می‌کنند.

نسبت‌های قابل جذب (AR)

بر حسب تعریف، مقادیر AR عبارتند از شاخص‌های قابلیت جذب فلزات که بر اساس غلظت‌های کل هر فلز نرمال سازی شده‌اند و در نتیجه درصد قابل جذب از مقدار غلظت کل هر فلز را در خاک نشان می‌دهند. همین مساله اثر عوامل زمینی^۱ را روی شاخص‌های نسبت قابل جذب فلزات کاهش داده و آنها را نسبت به آلودگی‌های منشأ انسانی^۲ حساس‌تر می‌سازد (۲۵). قابل دسترس بودن فلزات در خاک‌ها به‌طور عمده تحت تأثیر مقدار رس و ماده آلی، pH و ترکیب مواد مادری خاک‌ها است و این عوامل موجب تمایز مقادیر AR در خاک‌های مختلف حتی تحت کاربری‌های یکسان و مقادیر برابر غلظت کل فلزات می‌شوند. جدول ۶ همبستگی شاخص‌های مختلف آلودگی با خصوصیات فیزیکی - شیمیایی، میزان کل و قابل جذب فلزات را در خاک‌های منطقه نشان می‌دهد.

وجود برخی نمونه‌های شدیداً آلوده به فلزات کادمیم و روی ($I_{geo}=10/2$)، روی ($I_{geo}=9/2$) و سرب ($I_{geo}=8/8$) موضوعی است که توجه خاصی می‌طلبد. موقعیت نمونه‌های اخیر در جنوب شهر زنجان نزدیک محل دپوی ضایعات شهرک تخصصی روی و شمال شهرستان دندی در محل کارخانه کالسیمین می‌باشد. این نقاط در مسیر باد غالب منطقه قرار داشته و وزش باد موجب انتقال ذرات ریز ضایعات و در نتیجه فلزات متصل به آنها به‌سوی شهر خواهد شد. نتیجه مطالعه فرهمندکیا و همکاران نیز نشان داد که وجود معادن و صنایع وابسته به سرب و روی عامل آلودگی ذرات راسب شونده به فلزات سنگین به‌خصوص سرب و روی در زنجان است (۸).

فاکتورهای غنی‌سازی (EF)

بر اساس نحوه محاسبه فاکتور غنی‌سازی، تمام مقادیر EF بزرگ‌تر از یک به‌عنوان شاخص احتمال آلودگی به فلز مورد بررسی تلقی خواهند شد (۲۴). همان‌گونه که ماساس و همکاران نیز پیشنهاد داده‌اند به‌منظور جلوگیری از بیش‌برآورد آلودگی خاک، مقدار EF برابر ۱/۵ به‌عنوان دامنه اطمینان در نظر گرفته شده و مقادیر بالاتر از آن آلوده محسوب خواهند شد. نتایج حاصل از محاسبه فاکتورهای غنی‌سازی (جدول ۵) نشان داد مقادیر میانه تمام فاکتورهای غنی‌سازی فلزات مورد بررسی کمتر از یک می‌باشند. دلیل این مساله به مقدار A هدف در سیستم راهنمای هلند مربوط می‌شود که از اعداد نسبتاً

1 - Geogenic

2 - Anthropogenic

جدول ۵- خلاصه آماری شاخص‌های آلودگی
Table 5- Brief statistics of pollution indices

	I _{geo}				EF				AR			
	Zn	Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd	Zn	Pb	Cu	Cd
متوسط Average	0.1	-0.2	-0.7	-2.0	5.1	1.4	0.9	5.3	4.4	11.5	4.6	11.4
میانه Median	-0.1	-0.6	-0.7	0.7	0.7	0.2	0.8	0.8	3.3	10.8	4.1	12.0
حداقل Min.	-1.3	-2.1	-1.5	-8.2	0.4	0.1	0.5	0.0	0.4	0.2	0.2	0.0
حداکثر Max.	9.2	8.8	2.1	10.2	569.3	138.9	5.0	581.2	20.3	42.1	20.5	41.1
صدک دهم 10 th percentile	-0.8	-1.4	-1.1	-8.2	0.4	0.1	0.6	0.0	0.8	7.5	2.3	0.0
صدک نودم 90 th percentile	1.1	1.5	-0.3	1.7	1.6	0.9	1.2	1.8	9.6	15.2	7.0	24.0
انحراف معیار SD	1.2	1.5	0.5	4.7	47.4	11.6	0.6	48.5	3.7	4.6	2.5	10.0
ضریب تغییرات CV	905.5	-810.9	-74.1	-237.3	927.0	819.1	59.8	907.3	83.7	40.5	54.5	87.7

قابلیت جذب این دو فلز در خاک‌ها مؤثر است. پراکنش مقادیر بزرگ نسبت‌های قابل جذب (شکل ۳) فلزات سنگین به‌طور مشابه در اطراف شهرک تخصصی روی زنجان، کارخانه کالسیمین دندی و به-خصوص اراضی زراعی آبی حاشیه زنجان رود که محل کشت و کار سبزیجات و باغ‌های میوه می‌باشد، قابل توجه است. همچنان‌که اشاره شد، بالا بودن جزء قابل دسترس فلزات در برخی نواحی منطقه مطالعاتی، پتانسیل ورود به بافت‌های زنده میکروبی و گیاهی را دارد و از این طریق امکان ورود به چرخه غذایی انسانی نیز امکان‌پذیر می‌باشد. همچنین به دلیل تحرک پذیری جزء قابل دسترس در خاک، امکان نفوذ عمودی همراه با آب‌های فرورو و آلوده شدن منابع آب زیرزمینی و یا انتقال با آب‌های جاری و آلوده سازی مناطق دوردست نیز دور از انتظار نمی‌باشد. پراکنش متفاوت در میزان غلظت کل و قابل جذب عناصر و همچنین شاخص‌های آلودگی مورد بررسی در این مطالعه نشان داد منشأ ورود آلودگی و انباشت فلزات به خاک‌ها یکسان نبوده و سناریوهای متفاوتی در منطقه وجود دارد. شاخص زمین انباشتگی احتمال منشأ عوامل زمین‌شناختی در ورود فلزات کادمیم و سرب را تقویت نموده و نسبت‌های بالای قابل جذب فلزات احتمال ورود از منابع جدید آلودگی را نشان می‌دهد. فاکتور غنی‌سازی از طرف دیگر اثرات آلودگی‌های دراز مدت (قدیمی) را نشان می‌دهد ولی نتیجه این مطالعه نشان داد، منشأ آلاینده‌های دراز مدت برای خاک‌های منطقه مطالعاتی وجود ندارد.

شاخص نسبت قابل جذب کادمیم تنها با ماده آلی خاک‌ها همبستگی معنی‌دار و منفی نشان داد. نسبت قابل جذب مس (AR_{Cu}) با درصد سیلت و ماده آلی همبستگی مثبت و با درصد شن همبستگی منفی نشان داد. یعنی با زیاد شدن ماده آلی و کاهش درصد شن در اجزاء خاک‌ها، مقدار شاخص نسبت قابل جذب مس افزایش می‌یابد. نسبت قابل جذب فلز سرب (AR_{Pb}) با ماده آلی همبستگی مثبت و با اسیدیته همبستگی منفی نشان داد. گرچه دامنه تغییرات pH خاک‌ها بسیار محدود است (۷/۳ تا ۸/۱) ولی به هر حال با افزایش pH خاک‌ها یعنی با قلیایی شدن خاک، میزان شاخص نسبت قابل جذب سرب، کاهش می‌یابد. همبستگی مثبت نسبت قابل جذب سرب با ماده آلی نشان می‌دهد جزء قابل دسترس سرب در خاک تحت کنترل ماده آلی است. نسبت قابل جذب روی (AR_{Zn}) نیز وضعیت مشابه سرب دارد. این نسبت با ماده آلی همبستگی مثبت و با pH خاک‌ها همبستگی منفی دارد. وضعیت مشابه نسبت قابل جذب دو فلز سرب و روی احتمال ورود آلودگی این دو فلز از منشأ یکسان به خاک‌ها را افزایش می‌دهد. به احتمال زیاد این دو فلز توسط منبع آلودگی‌های کاملاً جدید به خاک‌ها اضافه شده‌اند. همبستگی مثبت و معنی‌دار تمام شاخص‌های نسبت قابل جذب فلزات با ماده آلی خاک‌ها نشان داد قابلیت جذب این فلزات توسط کلونیدهای آلی کنترل می‌شود و این یافته با نتایج تحقیقات ماساس و همکاران (۲۵) مطابقت دارد. همبستگی منفی و معنی‌دار نسبت‌های قابل جذب فلزات سرب و روی با اسیدیته نشان داد تغییرات فصلی و موضعی اسیدیته خاک کاملاً در

- 1- Afyuni M., Rezaee Nejad Y., and Khayyambashi B. 1998. Effect of sewage sludge on yield and heavy metal uptake of lettuce and spinach. *Journal of crop production and processing*, 2 (1): 19 - 30. (in Persian)
- 2- Amini M., Afyuni M., and Khademi H. 2007. Modeling cadmium and lead balances in agricultural lands of Isfahan region, central Iran. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science*, 10 (4):77 - 90. (in Persian)
- 3- Bouyoucos G. H. 1951. A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal*, 43: 434-438.
- 4- Chen M., and Ma L. Q. 2001. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65: 491 – 499.
- 5- Chester R., Nimmo M., and Keyse S. 1996. The influence of Saharan and Middle Eastern desert-derived dust on the trace metal composition of Mediterranean aerosols and rainwaters: an overview. p. 253-273. In S. Guerzoni and R. Chester (ed.) *Impact of desert dust across the Mediterranean*. The Netherlands: Kluwer.
- 6- Dousis P., Anastopoulos I., Gasparatos D., Ehaliotis C., and Massas I. 2013. Effect of time and glucose-C on the fractionation of Zn and Cu in a slightly acid soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44. doi:10.1080/00103624.2013.748123.
- 7- Ezeh H. N., and Chukwu E. 2011. Small scale mining and heavy metals pollution of agricultural soils: The case of Ishiagu mining district, south eastern Nigeria. *Journal of Geology and Mining Research*, 3(4): 87 - 104.
- 8- 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's Journal of Health and Environment*, 2 (4): 240 - 249. (in Persian with English abstract)
- 9- Fostner U., and Muller G. 1981. Concentration of trace metals and polycyclic aromatic hycarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact. *Geojournal*, 5: 417-432
- 10- Giannakopoulou F., Gasparatos D., Haidouti C., and Massas I. 2012. Sorption behavior of cesium in two Greek soils: effects of Cs initial concentration, clay mineralogy and particle size fraction. *Soil and Sediment Contamination*, 21(8): 937-950.
- 11- Grubinger V., and Ross D. 2011. Interpreting the results of soil tests for heavy metals. University of Vermont, USA. Available at: http://www.uvm.edu/vtvegandberry/factsheets/interpreting_heavy_metals_soil_tests.pdf. (visited 7 December 2014).
- 12- Kabata-Pendias A. 2011. *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). Boca Raton: CRC.
- 13- Karami M., Afyuni M., Rezaee Nejad Y., and Khosh Gofarmanesh A. 2009. Cumulative and residual effects of sewage sludge on zinc and copper concentration in soil and wheat. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science*, 12 (46): 639 - 654. (in Persian)
- 14- Kaur R., and Rani R. 2006. Spatial characterization and prioritization of heavy metal contaminated soil-water sources in peri-urban areas of national capital territory (NCT), Delhi. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123: 233-247.
- 15- Khodakarami L., Soffianian A., Mirghafari N., Afyuni M., and Golshahi A. 2012. Concentration zoning of chromium, cobalt and nickel in the soils of three sub-basin of the Hamadan province using GIS technology and the geostatistics. *Journal of Science and Technology of Agriculture and Natural Resources, Water and Soil Science*, 15 (58): 243 - 254. (in Persian)
- 16- Koçak M., Mihalopoulos N., and Kubilay N. 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41: 7351-7368.
- 17- Koulousaris M., Aloupi M., and Angelidis M. O. 2009. Total metal concentrations in atmospheric precipitation from the Northern Aegean Sea. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209: 381-403.
- 18- Li Z., Ma Z., Jan van der Kuijp T., Yuan Z., and Huang L. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 468-469: 843 - 853.
- 19- Lim T. T., Tay J. H., and Teh C. I. 2002. Contaminant time effect on lead and cadmium fraction in a tropical coastal clay. *Journal of Environmental Quality*, 31: 806-812.
- 20- Lindsay W. L., and Norvell W. A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- 21- Loska K., Wiechula D., and Korus I. 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*, 30: 159-165.
- 22- Lu A. X., Zhang S., and Shan X. Q. 2005. Time effect of the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 125: 225-234.
- 23- Massas I., Ehaliotis C., Gerontidis S., and Sarris E. 2009. Elevated heavy metal concentrations in top soils of an Aegean island town (Greece): total and available forms, origin and distribution. *Environmental Monitoring and Assessment*, 151: 105-116.
- 24- Massas I., Ehaliotis C., Kalivas D., and Panagopoulou G. 2010. Concentrations and availability indicators of soil

- heavy metals; the case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece). *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1-4): 51-63.
- 25- Massas I., Kalivas D., Ehaliotis C., and Gasparatos D. 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environmental Monitoring Assessment*, 185: 6751 - 6766.
- 26- Muller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of Rhine River. *GeoJournal*, 2: 108-118.
- 27- Nelson D. W., and Sommers L. E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In A. L. Page et al. (ed.) *Methods of soil analysis Part 2*. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA. Madison, WI.
- 28- Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Environment (Netherlands MHPPE). 2000. Annexes circular on target values and intervention values for soil remediation. The Netherlands: MHPPE.
- 29- Srinivasa Gowd S., Ramakrishna M., and Govil P. K. 2010. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 113-121.
- 30- Stockman U., Minasny B., and McBratney A. B. 2014. How fast does soil grow? *Geoderma*, 216: 48-61.
- 31-US EPA. 2002. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. Available at: <http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/soil/index.htm>, (visited 7 December 2014).
- 32- Wilcke W., Muller S., Kanchanakool N., and Zech W. 1998. Urban soil contamination in Bangkok: heavy metal and aluminum partitioning in topsoils. *Geoderma*, 86: 211- 228.
- 33- Yaylali-Abanuz G. 2011. Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey. *Microchemical Journal*, 99: 82-92.



Total and Available Heavy Metal Concentrations and Assessment of Soil Pollution Indices in Selected Soils of Zanjan

M. Taheri¹ – M. Esmaili Aftabdari² – T. Khoshzaman^{3*} - M. Tokasi⁴ – M. Abbasi⁵

Received: 08-04-2013

Accepted: 13-06-2015

Introduction: Soil is a hardly renewable natural resource. Although soil degradation, caused by either human activities and natural processes is a relatively slow procedure, but its effects are long lasting and most often, irreversible in the time scale of man's life. Among the most significant soil contaminants resulting from both natural and human sources, heavy metals are more important due to their long- term toxicity effects. For evaluating soil's enrichment rate by heavy metals, a wide and full study of soils background values, including total and available fractions of heavy metal contents should be done. Zanjan province has some great mines and concentrating industries of lead and zinc especially in Angoran, Mahneshan. Unfortunately produced waste materials of these industries spread over the adjacent areas. Investigations showed that accumulation of some heavy metals in vegetables and crops planted in this region had occurred. Therefore, performing some investigations in these polluted areas and assessing pollution rate and heavy metals distribution in arable lands had prime importance. Our goals were: 1) determining the total and available amounts of Cu, Pb, Zn and Cd in the soils of arable lands in polluted areas of Zanjan city, 2) producing the distribution map for the metals mentioned above and 3) calculating pollution indices in the soils.

Materials and Methods: The study area was in south west of Zanjan city. For soil sampling, a 1 Km by 1 Km grid defined in ArcGIS software on landuse layer and totally 144 points that placed on agricultural lands, due to our goals, were sampled. For sampling, in a 5m radius around the point we collected some subsamples from depth of 0 - 15 cm, and after mixing the subsamples, finally a 1Kg soil sample prepared and sent to the laboratory. Sampled soils were air dried and were passed through a 2mm sieve. Soils organic matter (OM) content and texture were determined by Walkely-Black and Bouyoucos hydrometer methods, respectively. Soils pH were determined by glass/calomel electrode in saturation paste, EC by EC-meter in saturation paste extract, and calcium carbonate equivalent (lime) by reverse titration method. Total and available amounts of Zn, Cu, Cd and Pb were extracted by Aqua- Regia method (wet oxidation by chloridric acid and nitric acid with the 3:1 ratio) and by DTPA extracting solution, respectively. After extracting and filtering liquid samples, metal concentrations were measured by atomic adsorption method using GBC avanta P. Statistical analysis by SPSS and indices calculation by Excel were performed, and distribution maps were prepared by Inverse Distance Weighting method in ArcGIS software. For evaluating pollution rate, Geoaccumulation index, Enrichment factor and Availability Ratio indices were calculated and interpreted.

Results and Discussion: The textures of soil samples were loam, clay loam and sandy loam. The OM contents of almost soils were less than 2 percent. Lime was less than 25 percent and acidity of soils were neutral to slightly alkaline. Soils salinity were less than 2 dS/m except a few samples. Accordingly, these soils were suitable for agriculture and there were no limitation due to evaluated properties. Median values for the total concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (extracted by Aqua Regia) were 0.5, 22.5, 14 and 82.3 mg/Kg of soils, respectively, and for available fraction (extracted by DTPA) were 0.1, 0.9, 1.6 and 3.2 mg/Kg of soils that were much lower than measured total values. According to 90th percentile of geoaccumulation index, at least 10 percent of samples had been polluted with Zn, Pb and Cd. Enrichment factor revealed no long term pollution. Availability ratios of Pb and Zn were relatively high, showing there exists unique and recent pollution source for them. All pollution indices showed positive correlations with OM content of soils (except for availability ratios of Cd, which had negative correlation). Therefore, OM content of soils were respect to control these indices. Geoaccumulation index of Zn, Cd and Pb, and availability ratios of Zn and Pb showed negative correlations with soil pH. Therefore, in some seasons of the year, their availabilities will increase in soil.

Conclusion: The results showed that Cu content in soils were not in the critical limit but Cd, Pb and Zn content in soils were greater than standard levels and reclamation procedures for remedy of these soils must be

1, 2, 3, 4, 5 - Assistant Professor and Researchers of Agricultural and Natural Resources Research Center of Zanjan Province, AREEO

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

done. The high values of the heavy metals in available fraction in the soils increased the risk of bioaccumulation in microbial and biotic tissues. In areas where there are high content of available form of heavy metals in soils, it could be an index of new contamination in soils by heavy metals. According to geoaccumulation index of Cd, Zn and Pb, there are some contaminated points around waste deposition areas near Zanzan city. These points are in the direction that wind could effectively transport the particles of wastes to urban area. Enrichment factor (EF) showed that at least there were a few points polluted by Cd, Zn and Cu, although EF values were generally low. The leaked wastes of Zinc and lead industries had been spread in deposited areas caused difficulties in determining background values for the selected metals.

Keywords: Heavy metals, Pollution indices, Geoaccumulation index, Enrichment factor, Availability ratio