

## Arsenic Mapping in the East Azarbaijan Province and the Feasibility Study of Decreasing Arsenic Release (A Case Study of Hashtrood)

MOSTAFA MARZI<sup>1</sup>, HASAN TOWFIGHI<sup>1\*</sup>, MOHSEN FARAHBAKHS<sup>1</sup>, KARIM SHAHBAZI<sup>2</sup>

1. Department of Soil Science, College of Agricultural and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

2. Department of laboratories, Soil and Water Research Institute, Karaj, Iran.

(Received: Apr. 7, 2020- Revised: May. 27, 2020- Accepted: June. 15, 2020)

### ABSTRACT

The increased levels of Arsenic, a poison element, in the soils and waters of Hashtrood city have caused different health issues for the people. Due to the lack of information about the arsenic content of the soils, the present study was conducted to survey the soil arsenic distribution and the possibility of reducing arsenic release from the soils. For this purpose, 53 soil samples from the top layer were collected and the arsenic concentration and distribution map was determined. Additionally, in order to evaluate the effect of iron hydroxide and gypsum as soil amendments, five polluted soil samples were selected and treated with the proposed amendments; each at three levels. The results revealed that the agricultural soils of the studied area are polluted by arsenic, as its average concentration was 49.36 mg/kg, but more than 80 percent of the studied soils had a lower concentration than the standard level. The agricultural soils of Ghopoz and Ghezellou showed the highest arsenic contamination. Application of iron hydroxide reduced the arsenic releasement in different soils significantly, as 10 ton/hectare iron hydroxide application reduced arsenic solution 64.5, 82.4, 83.7, 98.9, and 100 percent in the soils of 1, 2, 3, 4, and 5, respectively. Increasing the level of iron hydroxide application decreased arsenic release more intensively. Similarly, the gypsum decreased the arsenic release significantly and its reduction was more by increasing gypsum application. In comparison to gypsum, the iron hydroxide was much more effective in controlling the arsenic releasement.

**Keywords:** Agricultural Soils, Amendment Materials, Arsenic Releasement, Soil Pollution.

## تهیه نقشه آرسنیک در خاک‌های استان آذربایجان شرقی و بررسی امکان کنترل آزادسازی آن (مطالعه موردی شهرستان هشترود)

مصطفی مارزی<sup>۱</sup>، حسن توفیقی<sup>۱\*</sup>، محسن فرحبخش<sup>۱</sup>، کریم شهبازی<sup>۲</sup>

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۲. بخش آزمایشگاه‌ها، موسسه تحقیقات خاک و آب، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۳/۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۳/۲۶)

### چکیده

آرسنیک عنصری سمی بوده و سطوح افزایش یافته آن در منابع آب و خاک مشکلات متعددی را برای مردم شهرستان هشترود به وجود آورده است. فقدان اطلاعات در مورد وضعیت خاک منطقه به آرسنیک باعث شد تا تحقیق حاضر با هدف بررسی غلظت و پراکنش آرسنیک در خاک‌های منطقه هشترود و بررسی امکان کنترل آزادسازی آن طراحی و اجرا شود. به این منظور ۵۳ نمونه خاک سطحی از منطقه جمع‌آوری و غلظت آرسنیک کل آن‌ها اندازه‌گیری و نقشه پراکنش غلظت آرسنیک تهیه شد. به منظور بررسی امکان کاربرد مواد اصلاحی برای کاهش آزادسازی آرسنیک، پنج نمونه خاک آلوده انتخاب و مواد اصلاحی گچ و هیدروکسید آهن هر کدام در سه سطح به آن‌ها افزوده شد. نتایج نشان داد که خاک‌های منطقه آلوده به آرسنیک هستند؛ به طوری که میانگین غلظت آرسنیک در کل خاک‌های مورد مطالعه ۴۹/۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود اما بیش از ۸۰ درصد خاک‌های مورد مطالعه غلظتی کمتر از حد مجاز داشتند. خاک‌های کشاورزی روستاهای قوپوز و قزلو بیشترین مقدار آلودگی به آرسنیک را داشتند. کاربرد هیدروکسید آهن باعث کاهش معنی‌دار آزادسازی آرسنیک در خاک‌های مختلف شد؛ به طوری که کاربرد ۱۰ تن در هکتار هیدروکسید آهن به ترتیب ۶۴/۵، ۸۲/۴، ۸۳/۷، ۹۸/۹ و ۱۰۰ درصد مقدار آرسنیک محلول را در خاک‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ کاهش داد و افزایش سطح کاربرد در این مطالعه باعث کاهش شدیدتر آزادسازی آرسنیک شد. به طور مشابه گچ نیز باعث کاهش معنی‌دار آزادسازی آرسنیک شد و آزادسازی کمتر آرسنیک با افزایش کاربرد گچ مشاهده شد. در مقایسه با گچ، هیدروکسید آهن ماده اصلاحی بسیار مؤثرتر و مناسب‌تری می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی خاک، آزادسازی آرسنیک، خاک‌های کشاورزی، مواد اصلاحی.

### مقدمه

در خاک بر اساس استانداردهای کشورهای مختلف متفاوت است. برای مثال برای کشورهای استرالیا، آلمان، هلند، کانادا، انگلستان و چین به ترتیب ۲۰، ۵۰، ۷۶، ۲۰، ۳۲، ۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ذکر شده است (He et al., 2015; Kamunda et al., 2016). سازمان محیط‌زیست ایران سطح مجاز آرسنیک برای خاک‌های ایران را ۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش نموده است (Department of Environment, 2016). غلظت زمینه آرسنیک در خاک (غلظت آرسنیک در مناطقی که فاقد آلودگی هستند) به ترتیب در کشورهای چین، ایالات متحده، کانادا برابر با ۱۱/۲، ۷/۲ و ۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین جهانی آن نیز ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است (Santos-Francés et al., 2017; Webber & Shames, 1987; Ying et al., 2016). مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی بنا بر توصیه سازمان بهداشت جهانی برابر با ۱۰ میکروگرم بر لیتر در اعلام شده است (Flora, 2018).

امروزه میلیون‌ها نفر از مردم دنیا به‌طور مداوم در معرض سطوح افزایش یافته آرسنیک در هوا، آب، خاک، و مواد غذایی هستند. این عنصر بیشتر از سایر عناصر و ترکیبات دیگر هزاران سال است که بر جمعیت انسان اثر گذاشته است (Flora, 2014). شکل‌های غیر آلی آرسنیک برای سلامت بشر سمیت بیشتری داشته و اکثراً از ترکیبات آرسنات و آرسنیت تشکیل شده‌اند. آرسنیک باعث ناسایی‌های تنفسی، ریوی، گوارشی، عصبی، قلبی و عروقی و جهش‌زایی و ایجاد سرطان می‌شود (Duker et al., 2005). آلودگی آرسنیک ناشی از منابع زمین‌شناسی در بسیاری از مناطق دنیا مثل هند و بنگلادش اتفاق می‌افتد که به‌صورت غلظت زیاد آرسنیک در محصولات کشاورزی که به نوبه خود ناشی از آبیاری با آب‌های زیرزمینی با غلظت زیاد آرسنیک می‌باشد، خود را نشان می‌دهد (Arco-Lázaro et al., 2018). حدود مجاز آرسنیک

(2010). همچنین کاربرد سولفات آهن به‌عنوان روشی معتبر برای کاهش آلودگی آرسنیک گزارش شده است. اکسی-هیدروکسیدهای تشکیل‌شده در اثر کاربرد سولفات آهن باعث جذب آرسنیک و در نتیجه کاهش فراهمی آن می‌شوند (Hartley & Lepp, 2008). ترکیب سولفات آهن و همچنین ترکیبات اکسید و هیدروکسیدی آهن با آهن به‌عنوان بهترین گزینه برای کاهش فراهمی آرسنیک در نظر گرفته شده است (Hartley et al., 2004). Azam et al. (2010) گزارش کردند که افزودن کلسیم و منیزیم به خاک باعث کاهش آبتشویی آرسنیک می‌شود. بعلاوه با افزایش pH مقدار آبتشویی آرسنیک کاهش چشمگیرتری نشان داد.

علی‌رغم وجود اطلاعاتی محدود در مورد غلظت آرسنیک در آب‌های سطحی و زیرسطحی، داده‌ای در مورد غلظت آن در خاک‌های استان آذربایجان شرقی در دسترس نیست. هرچند که گزارش‌هایی در مورد وضعیت نامطلوب منابع آب برخی از روستاهای شهرستان هشترود گزارش شده است. در این تحقیق مسئله آلودگی به آرسنیک در خاک‌های شهرستان هشترود و ابعاد آن مورد بررسی قرار گرفته و همچنین اثر دو ماده اصلاحی یعنی هیدروکسید آهن و گچ در جلوگیری از آزاد شدن آرسنیک از این خاک‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه

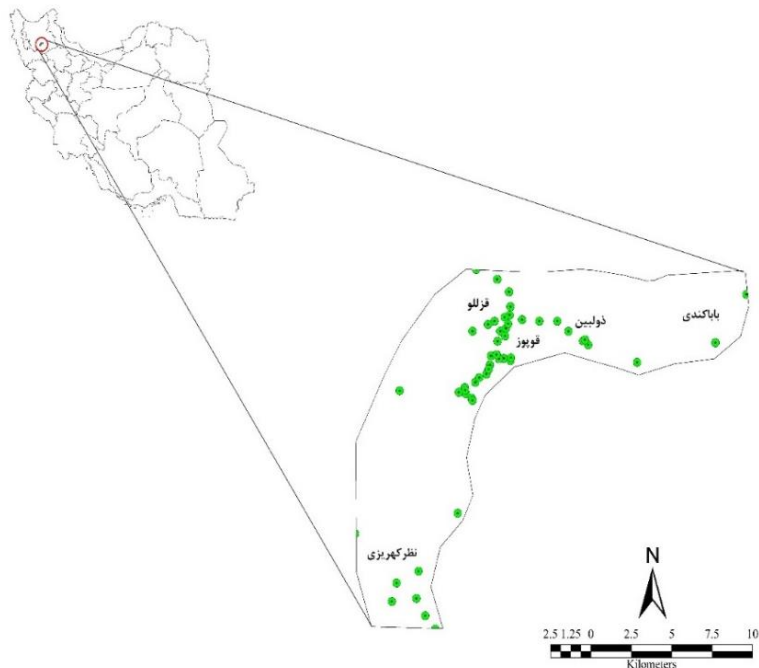
به‌منظور مطالعه پراکنش آرسنیک در خاک‌های کشاورزی شهرستان هشترود (روستاهای ذولبیین، قوپوز، قزللو، کندی، برده‌ده، تارقلی و نظرکهریزی) در استان آذربایجان شرقی با توجه به وسعت منطقه مورد مطالعه تعداد ۵۳ نمونه مرکب خاک سطحی (از هر نقطه بین ۵-۳ نمونه به فواصل ۲۰ متری برداشته و سپس باهم مخلوط شدند و از مخلوط حدود ۳ کیلوگرم برداشته شد) از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متر برداشته به آزمایشگاه منتقل و بعد از هواخشک‌شدن، کوبیده و از الک ۲ میلی‌متر عبور داده شد. نمونه‌برداری به‌منظور پوشش حداکثری مناطق آلوده انجام شد. به این صورت که در مناطقی که گزارش‌هایی از آلودگی شدیدتر آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط مطالعات قبلی وجود داشت (به‌عنوان مثال روستاهای قوپوز و قزللو)، تلاش شد تا نمونه‌های بیشتری برداشته شود. همچنین شواهد ظاهری نظیر رنگ نارنجی مایل به قرمز خاک‌ها (رنگ کانی‌های آرسنیک‌دار) از عوامل دیگر تراکم نمونه‌ها در بعضی نقاط بود. نمونه‌برداری در اردیبهشت سال ۱۳۹۷ انجام شد. شکل (۱) نقشه پراکنش نقاط نمونه‌برداری شده را نشان می‌دهد. EC و pH نمونه‌ها در عصاره ۱:۲/۵ (Visconti

2014). آلودگی آرسنیک در بخش‌های از استان کردستان (برخی روستاها در شمال شرقی استان کردستان در شهرستان‌های قروه و بیجار) گزارش شده است (Baba Akbari Sari et al., 2014). آب آشامیدنی و آبیاری این مناطق با آرسنیک که منشأ زمین-شناسی دارد، آلوده شده است. سطح آلودگی آرسنیک آب زیرزمینی تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر می‌رسد (Zandsalimi et al., 2011). Keshavarzi et al. (2011) با مطالعه مقدار آرسنیک در آب‌های زیرزمینی در سه شهرستان بیجار، قروه و تکاب نشان دادند که غلظت آرسنیک در برخی نمونه‌ها بسیار بیشتر از مقدار استاندارد است، به طوری که غلظت این عنصر در شهرستان‌های قروه، بیجار و تکاب به ترتیب ۲۷۸/۶، ۸۴۲/۳ و ۹۸۶/۹ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شده است. Zandsalimi et al. (2011) با بررسی غلظت آرسنیک در خاک، پوشش گیاهی و آب مناطق آلوده در شهرستان بیجار مقدار آن را در خاک بین ۱۵۰۰-۱۰۵/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در برخی گیاهان تا ۷۹/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم، و در آب آشامیدنی بین ۲۸۰-۴/۵ میکروگرم بر لیتر گزارش نمودند. در بررسی دیگر Karimi and Alavi (2016) آلودگی خاک، گندم و آب منطقه بیجار را مورد ارزیابی قرار دادند و به ترتیب غلظت آرسنیک را ۱۷۷۵/۲-۱۳۸/۲ و ۳۰/۵۸-۱/۷۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم بین ۴۸۴/۶۴-۰/۵۲ میکروگرم بر لیتر گزارش نمودند. Mosafieri et al. (2017) آلودگی آب سطحی و زیرزمینی شمال غرب (شهرستان هشترود) ایران را مورد بررسی قرار دادند و غلظتی بین ۱۴۴۰-۰ با میانگین ۱۷۱/۶۸ میکروگرم بر لیتر را گزارش نمودند. Nabilahi et al. (2013) میانگین غلظت آرسنیک در خاک سطحی را ۱۲۰، در خاک زیرسطحی ۱۶۰/۴ و بیشینه آن به ترتیب ۱۹۰۰ و ۲۶۴۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند.

آزادسازی آرسنیک از خاک تحت تأثیر عواملی مختلف خاکی مثل pH، ماده آلی، پتانسیل ریداکس، بافت خاک و کانی-شناسی قرار دارد. هیدروکسیدهای آهن رایج در خاک مثل گاتایت و فری‌هیدرات مهم‌ترین تأثیر را بر تحرک و فراهمی آرسنیک دارند (Miretzky & Cirelli, 2010). برای کاهش سطح آرسنیک خاک از تکنیک‌های مختلفی مثل گیاه‌پالایی، شستشوی خاک، تکنیک الکتروسینتیک و افزودن مواد اصلاحی استفاده می‌شود (Jang et al., 2005; Kim et al., 2005; Meharg & Hartley-Whitaker, 2002). شمار زیادی از اصلاح‌کننده‌های غیر آلی برای کنترل آزادسازی یا کاهش آلودگی آرسنیک در خاک مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان به سیلیس، فیلوسیلیکات‌ها، رس‌ها، زئولیت‌ها، اکسیدهای آمورفوس آلومینیم، منگنز و دی-اکسید نانو کربستالی تیتانیم اشاره کرد (Miretzky & Cirelli, 2010).

طریق هضم با مخلوط اسید نیتریک و سولفوریک (Sparks et al., 1996) و قرائت با دستگاه ICP-AES مدل Perkin Elmer Optima 2100 DV اندازه‌گیری شد.

کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید (Page, 1965)، کربن آلی به روش اکسیداسیون تر در حضور دی‌کرومات پتاسیم (Walkley & Black, 1934)، بافت خاک به روش هیدرومتری (Bouyoucos, 1962) و مقدار آرسنیک کل از



شکل ۱- نقشه پراکنش نقاط نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه

بین  $CF \leq 6 < CF < 3$  آلودگی قابل توجه و بیشتر از ۶ بیانگر آلودگی زیاد می‌باشد.

$$CF = \frac{C_{\text{نمونه}}}{C_{\text{زمینه}}}$$

جدول ۱- کلاس‌های مختلف شاخص زمین‌انباشت بر اساس شدت آلودگی

$I_{geo}$	شدت آلودگی
$I_{geo} \leq 0$	غیر آلوده
$0 < I_{geo} \leq 1$	خاک غیر آلوده تا به‌طور متوسط آلوده
$1 < I_{geo} \leq 2$	به‌طور متوسط آلوده
$2 < I_{geo} \leq 3$	متوسط تا آلودگی شدید
$3 < I_{geo} \leq 4$	آلودگی شدید
$4 < I_{geo} \leq 5$	آلودگی شدید تا خیلی شدید
$> 5$	آلودگی خیلی شدید

#### تجزیه تحلیل داده‌ها و تهیه نقشه

آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 و SAS 9.4 و تهیه نقشه‌ها در محیط ArcGIS 9.5 صورت گرفت. آزمون نرمال بودن داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 و به روش کولموگروف-

#### روش‌های ارزیابی آلودگی

به‌منظور ارزیابی آلودگی خاک ناشی از آرسنیک در منطقه مورد مطالعه شاخص‌هایی مثل زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ ) و فاکتور آلودگی (CF) مورد محاسبه و ارزیابی قرار گرفتند.

#### شاخص زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ )

شاخص زمین‌انباشت ( $I_{geo}$ ) به‌صورت زیر گزارش می‌شود.

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_n}{1.5B_n} \right]$$

که در این معادله به ترتیب  $C_n$  و  $B_n$  غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک مورد آزمایش و غلظت زمینه می‌باشد. متوسط غلظت آرسنیک در پوسته زمین و خاک به ترتیب  $1/5$  و  $7/2$  میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. مقادیر مختلف  $I_{geo}$  را بر اساس شدت آلودگی می‌توان در ۶ کلاس تقسیم‌بندی کرد. کلاس ۱ کمترین شدت آلودگی و کلاس ۶ آلوده‌ترین کلاس می‌باشد (جدول ۱).

#### فاکتور آلودگی (CF)

فاکتور آلودگی از طریق تقسیم غلظت هر فلز در نمونه خاک به غلظت زمینه آن (هر دو با واحد یکسان) از طریق فرمول زیر محاسبه می‌شود. در این معادله CF کمتر-مساوی یک ( $CF \leq 1$ ) نشان‌دهنده آلودگی کم، بین  $1 < CF \leq 3$  بیانگر آلودگی متوسط،

سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. رطوبت خاک‌ها در حالت اشباع تنظیم و نمونه‌ها به مدت ۴۰ روز در دمای ۲۰ درجه سلسیوس گرماگزاری<sup>۲</sup> شدند. در طول مدت گرماگزاری رطوبت تیمارهای هر سه روز یک بار تنظیم می‌شد. در پایان دوره گرماگزاری وزن مشخصی از نمونه را برداشته (حدود ۵ گرم) و به یک لوله سانتریفیوژ منتقل و ۲۵ میلی‌لیتر محلول نیترات سدیم ۰/۱ مولار به آن اضافه و بعد از هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه، نمونه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه طی مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و نهایتاً از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت آرسنیک در محلول صاف‌شده قرائت شد. بعلاوه درصد رطوبت تمام تیمارها تعیین شد و در نهایت مقدار آرسنیک آزادشده بر حسب خاک خشک گزارش شد.

اسمیرنوف<sup>۱</sup> انجام گرفت که داده‌ها توزیعی نرمال نشان دادند.

### بررسی اثر اصلاح‌کنندگی گچ و هیدروکسید آهن

به‌منظور ارزیابی مقدار آرسنیک محلول در خاک و نحوی کنترل آن آزمایشی به شرح زیر طراحی و اجرا شد. تعداد ۵ نمونه خاک به‌طور طبیعی آلوده به آرسنیک (چهار نمونه از خاک‌های آلوده منطقه مورد مطالعه و یک نمونه از منطقه بیجار) با خصوصیات ذکرشده در جدول (۲) انتخاب و از گچ و هیدروکسید آهن به‌عنوان ماده اصلاح‌کننده و هر کدام در سه سطح استفاده شد. تیمار گچ در سه سطح ۰، ۲۵ و ۵۰ تن در هکتار و هیدروکسید آهن نیز در سطوح ۰، ۱۰ و ۲۰ تن در هکتار به آن‌ها افزوده شد. آزمایش فوق در قالب طرح کاملاً تصادفی و در سه تکرار اجرا شد. مقایسه میانگین به روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن و در

جدول ۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد استفاده برای مطالعه اثر اصلاح‌کننده‌ها بر آزادسازی آرسنیک

شماره خاک	pH <sub>1:2.5</sub>	EC <sub>1:2.5</sub> (dS/m)	OC (%)	CCE (%)	گچ (%)	Clay (%)	Sand (%)	Silt (%)	بافت	As (mg/kg)
۱	۷/۶۹	۰/۱۳	۰/۶۴	۲۹/۴	ناچیز	۱۹/۹	۵۳	۲۷/۱	لوم شنی	۴۲۷
۲*	۷/۸۹	۰/۱۳	۰/۵۶	۱۸/۸	ناچیز	۱۵/۹	۵۷	۲۷/۱	لوم شنی	۱۲۹۰
۳	۸/۰۰	۰/۱۱	۰/۸۰	۲۴/۵	ناچیز	۱۷/۹	۶۳	۱۹/۱	لوم شنی	۶۱۲
۴	۷/۷۷	۰/۱۴	۱/۲۶	۲۵/۹	ناچیز	۱۳/۶	۶۶/۷	۱۹/۷	لوم شنی	۲۴۵
۵**	۸/۰۳	۰/۱۱	۰/۵۴	۱۸/۱	ناچیز	۲۲/۶	۵۷	۲۰/۴	لوم رس شنی	۸۲۰

OC: کربن آلی، CCE: کربنات کلسیم معادل

\* خاک طبیعی با غلظت زیاد آرسنیک نمونه‌برداری شده از منطقه بیجار

\*\* جز خاک‌های غیر کشاورزی در منطقه مورد مطالعه

زیاد نمونه‌ها می‌توانند شرایط واقعی را منعکس کنند. خاک‌های مورد مطالعه آهکی با pH خنثی تا قلیایی بوده و مقدار کربن آلی غالباً کم و دارای بافتی عمدتاً سبک تا متوسط می‌باشند.

### نتایج و بحث

نتایج تجزیه فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک‌های منطقه به‌طور خلاصه در جدول (۳) ارائه شده است. داده‌ها گویای تغییرات وسیع مقادیر پارامترهای اندازه‌گیری شده بود و با توجه به تعداد

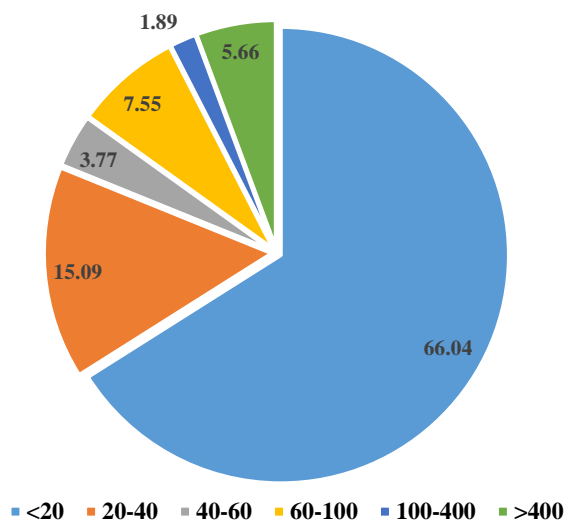
جدول ۳- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک‌های مورد مطالعه

Total As (mg/kg)	Silt (%)	Sand (%)	Clay (%)	CCE (%)	OC (%)	EC <sub>1:2.5</sub> (dS/m)	pH <sub>1:2.5</sub>	-
N.D	۶/۰۰	۴۳/۳۶	۱/۹۲	۰/۴۹	۰/۰۰	۰/۰۴	۶/۸۲	کمینه
۶۹۱	۲۶/۰۰	۹۲/۰۸	۳۶/۶۴	۳۰/۱۳	۲/۲۲	۲/۱۹	۹/۲۹	بیشینه
۴۹/۳۶	۱۶/۷۱	۶۳/۳۵	۱۹/۹۲	۷/۸۸	۰/۶۶	۰/۲۰	۷/۵۲	میانگین

OC: کربن آلی، CCE: کربنات کلسیم معادل، N.D: غیرقابل تشخیص یا اندازه‌گیری به تجهیزات مورد استفاده.

خاک‌ها بوده و میانگین آن نیز از سطح مجاز (۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر است اما در مجموع در بیش از ۸۰ درصد خاک‌ها غلظت آرسنیک کمتر از سطح مجاز است (شکل ۲).

در برخی نقاط منطقه مورد مطالعه آلودگی شدید آرسنیک مشاهده شد؛ به‌طوری‌که بیشترین غلظت آرسنیک اندازه‌گیری شده در منطقه بیش از ۱۷ برابر غلظت مجاز آن در

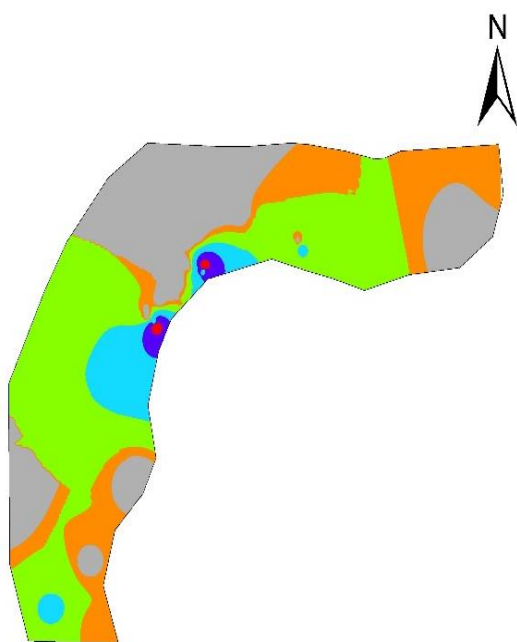


شکل ۲- میانگین درصد نسبی غلظت آرسنیک در خاک‌های مورد مطالعه (اعداد راهنمای نمودار بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد).

### نقشه آلودگی خاک به آرسنیک

بر اساس نتایج گرفته‌شده در شکل (۳)، منطقه‌ای که غلظت آرسنیک آن بین ۴۰-۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است، بیشترین سطح را به خود اختصاص داد. بیشترین آلودگی آرسنیک در قسمت مرکزی منطقه مورد مطالعه یعنی روستاهای قوپوز و قزللو مشاهده شد. غلظت بیشینه آرسنیک اندازه‌گیری‌شده در روستای قوپوز ۶۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. Mosaferi et al. (2014) با بررسی غلظت آرسنیک در منابع آب سطحی و زیرزمینی استان اردبیل گزارش کردند که غلظت آرسنیک به‌طور متوسط ۶ برابر بیش از غلظت مجاز آن بود. بر اساس مطالعه Behbahaninia and Salmasi (2016)، منشأ آلودگی خاک به آرسنیک در شهرستان هشتگرد فعالیت‌های زمین‌زاد نظیر فعالیت‌های آتش-فشانی و واجذب از سطوح سنگ‌ها تحت شرایط محیطی مختلف گزارش شده است. Mosaferi et al. (2017) با بررسی غلظت آرسنیک در آب‌های سطحی و زیرزمینی شمال غرب کشور گزارش کردند که غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب مورد مطالعه از ۱۴۴۰-۰ میکروگرم بر لیتر متغیر بود. آن‌ها فعالیت‌های آتش-فشانی را مسئول اصلی آلودگی منابع آب این منطقه گزارش نمودند.

شکل (۴) نقشه شاخص زمین انباشت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیدا است خاک‌های منطقه مورد مطالعه در کلاس به‌طور متوسط آلوده و کلاس‌های با آلودگی کمتر قرار می‌گیرند و درصد کمی از خاک‌ها در کلاس آلودگی متوسط تا شدید قرار گرفتند.



#### Legend



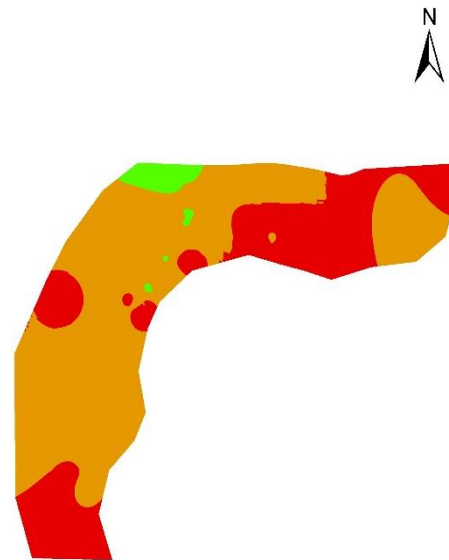
شکل ۳- نقشه پراکنش آرسنیک در خاک‌های منطقه (واحد اعداد نمایش داده‌شده در راهنمای نقشه میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد).



**اثر گچ و هیدروکسید آهن بر آزادسازی آرسنیک**

اثرات هیدروکسید آهن و گچ در خاک‌های مورد بررسی و بر آزادسازی آرسنیک در شکل (۶) نشان داده شده است. در نمودارهای شکل (۶)، تیمار شاهد، G تیمار گچ و F تیمار هیدروکسید آهن می‌باشد. مطابق شکل (۶) در هر دو تیمار ۱۰ تن در هکتار و ۲۰ تن در هکتار هیدروکسید آهن اثر معنی‌داری بر آزادسازی آرسنیک از این خاک‌ها داشته و در بعضی از خاک‌ها آرسنیک آزاد شده را تا حد صفر کاهش داده است. در سه خاک ۱، ۲ و ۳ بین تیمارهای ۱۰ تن و ۲۰ تن در هکتار اختلاف معنی‌داری مشاهده شد ولی در دو خاک دیگر تفاوتی مشاهده نشد. این نتایج گویای آن است که هیدروکسید در مقایسه با گچ گونه‌های آرسنات و آرسنیت را با قدرت بیشتری جذب کرده و مانع آزاد شدن آن می‌شود. کاربرد ۱۰ تن در هکتار هیدروکسید آهن به ترتیب ۶۴/۵، ۸۲/۴، ۸۳/۷، ۹۸/۹ و ۱۰۰ درصد مقدار آرسنیک محلول را در خاک‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ کاهش داد. افزایش کاربرد هیدروکسید آهن تا ۲۰ تن در هکتار باعث کاهش آرسنیک محلول به ترتیب ۷۳/۷، ۹۳/۴، ۹۹/۳ و ۱۰۰ درصد به ترتیب در خاک‌های ۱ تا ۵ شد. این نتایج با گزارش محققین دیگر نیز مطابقت دارد؛ به‌طوری Garcia-Sanchez et al. (2002) گزارش کردند که کاربرد فری‌هیدریت و هیدروکسید آلومینیم باعث کاهش ۱۰۰ درصدی سطح آرسنیک محلول در بعضی از خاک‌ها شد. ولی در برخی از خاک‌های دیگر کاهش ۵۵-۷۹ درصدی گزارش شد. Masue et al. (2007) گزارش کردند که جذب آرسنات و آرسنیت بر اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و آلومینیم متأثر از pH قرار می‌گیرد.

تیمار ۲۵ تن در هکتار گچ خاک‌های ۱، ۳، ۴ و ۵ باعث کاهش معنی‌دار آرسنیک آزاد شده شد؛ درحالی‌که تیمار ۵۰ تن در هکتار در همه خاک‌ها کاهش صورت پذیرفت (شکل ۶). در بعضی از خاک‌ها اختلاف بین دو تیمار ۲۵ و ۵۰ تن در هکتار معنی‌دار شده است. اثر کاهشی گچ بر آزادسازی آرسنیک احتمالاً فیزیکی بوده که با پوشاندن سطح ذرات خاک مانع آزاد شدن آرسنیک می‌شود. داده‌ها نشان می‌دهد این اثر با افزایش میزان مصرف گچ تشدید می‌شود. هرچند اثبات این فرضیه نیاز به بررسی جداگانه دارد. نتایج نشان داد اثر هیدروکسید آهن بر کاهش آزادسازی آرسنیک به مراتب بیشتر بوده است. بنابراین هیدروکسید آهن ماده اصلاحی موثرتر و مناسب‌تری نسبت به گچ می‌باشد.

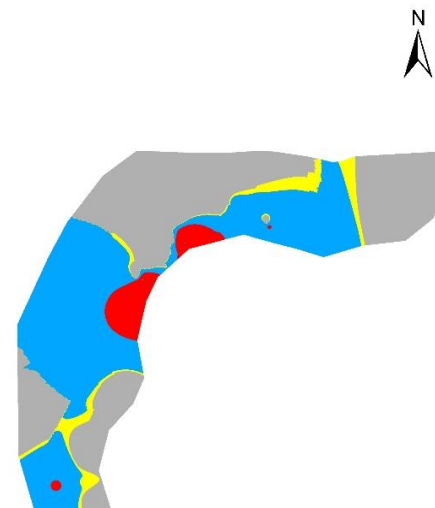


راهنمای نقشه

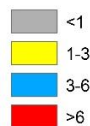


شکل ۴- نقشه وضعیت خاک‌های منطقه به لحاظ فاکتور انباشت آلودگی

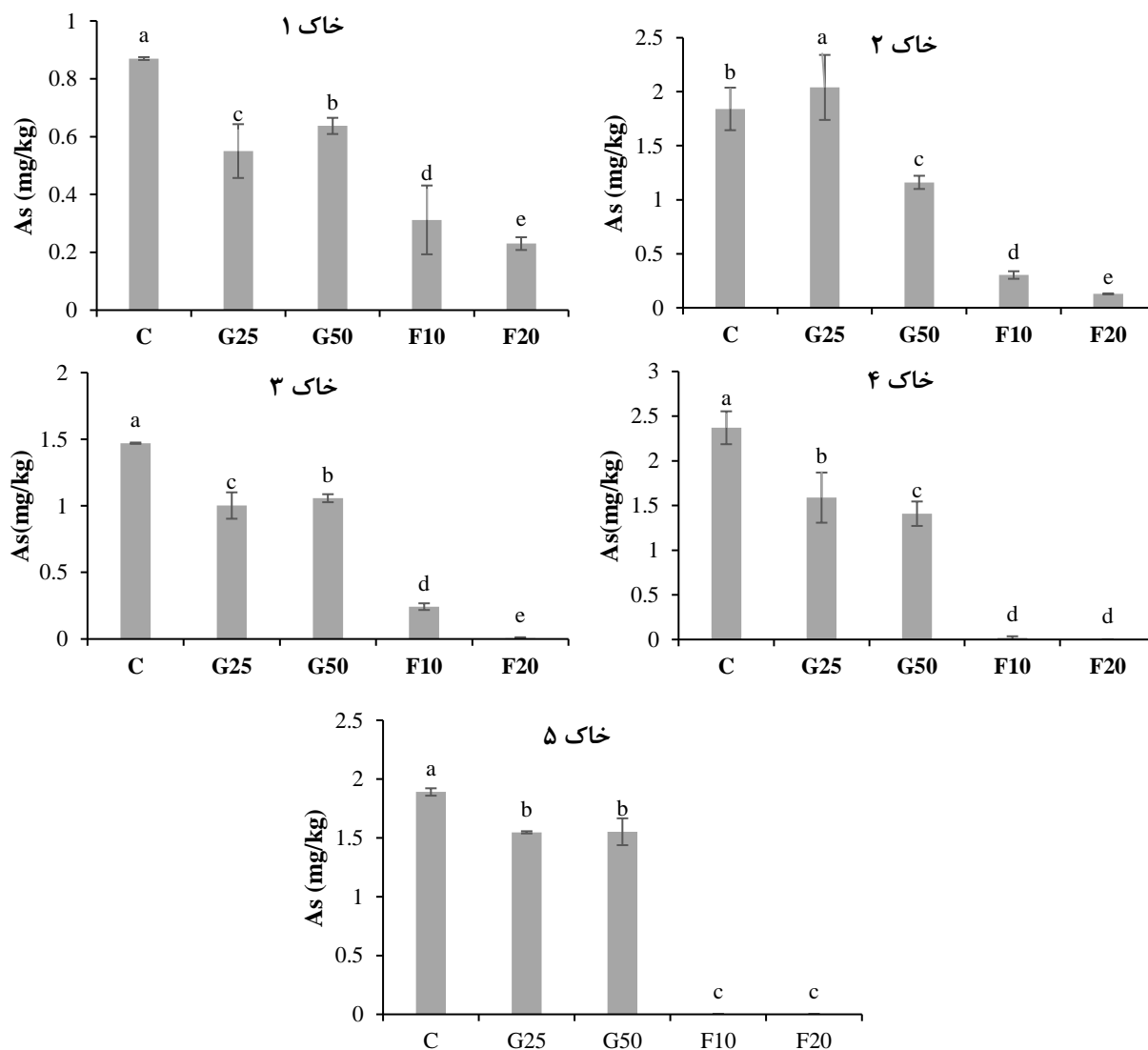
شکل (۵) نقشه مربوط به فاکتور آلودگی را نشان می‌دهد. در این نقشه منطقه‌ای که فاکتور آلودگی آن بین ۳ تا ۶ می‌باشد (منطقه با آلودگی قابل توجه) بیشترین سطح را به خود اختصاص داده است. در عین حال منطقه‌ای که آلودگی آن زیاد است، نیز قابل توجه می‌باشد.



راهنمای نقشه



شکل ۵- نقشه وضعیت خاک‌های منطقه به لحاظ فاکتور آلودگی



شکل ۶- اثر تیمارهای اصلاحی بر کنترل آزادسازی آرسنیک در خاک‌های مختلف (C: تیمار کنترل، G25: ۲۵ تن در هکتار گچ، G50: ۵۰ تن در هکتار گچ، F10: ۱۰ تن در هکتار هیدروکسید آهن و F20: ۲۰ تن در هکتار هیدروکسید آهن).

آرسنیک آزاد شده در تمام خاک‌ها شد. با افزایش سطح کاربرد هیدروکسید آهن در محدوده سطوح استفاده شده در این مطالعه کاهش در آزادسازی آرسنیک تشدید شد. کاربرد ۲۵ تن در هکتار گچ در چهار خاک باعث کاهش معنی‌دار آرسنیک آزاد شده شد ولی تیمار ۵۰ تن در هکتار گچ در همه خاک‌ها باعث کاهش معنی‌دار آزادسازی آرسنیک شد. در بعضی از خاک‌ها اختلاف بین دو تیمار ۲۵ و ۵۰ تن در هکتار معنی‌دار شده است. هیدروکسید آهن نسبت به گچ توانایی بسیار بیشتری در کاهش آزادسازی آرسنیک نشان داد و به‌عنوان یک ماده اصلاحی موثر توصیه می‌شود.

"هیچ گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

### نتیجه‌گیری کلی

آلودگی منابع خاک و آب به آرسنیک در استان آذربایجان شرقی که منشأ زمین‌شناسی دارد، مشکلاتی برای ساکنین منطقه به وجود آورده است. تجزیه نمونه خاک‌های جمع‌آوری شده از منطقه نشان داد که در برخی نقاط غلظت آرسنیک بیش از حد مجاز آن بوده و آلودگی آرسنیک وجود دارد. خاک‌های کشاورزی روستاهای قوپوز و قزللو بیشترین مقدار آلودگی به آرسنیک را داشتند بطوری که بیشترین غلظت آرسنیک ۶۹۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین بیشترین مقدار شاخص‌های زمین‌انباشت و فاکتور آلودگی در روستای قزللو به دست آمد. استفاده از هیدروکسید آهن به‌عنوان اصلاح‌کننده باعث کاهش معنی‌دار

### REFERENCES

Arco-Lázaro, E., Pardo, T., Clemente, R., & Bernal, M.

P. (2018). Arsenic adsorption and plant



- availability in an agricultural soil irrigated with As-rich water: Effects of Fe-rich amendments and organic and inorganic fertilisers. *Journal of Environmental Management*, 209, 262-272
- Azam, M. S., Shafiquzzaman, M., & Nakajima, J. (2010). Effect of Calcium and Magnesium Addition on Arsenic Leaching from Paddy Field Soil of Bangladesh. *Journal of Water and Environment Technology*, 8(4), 329-338
- Baba Akbari Sari, M., Farahbakhsh, M., Savaghebi, G., & Najafi, N. (2014). Investigation of arsenic concentration in some of the calcareous soils of ghorveh and arsenic uptake by maize, wheat and rapeseed in a natural contaminated soil. *Water and Soil Science*, 23(4)1-16.
- Behbahaninia, A., & Salmasi, R. (2016). Investigation on Heavy Metals Concentrations and Determination of Their Relations with Soil Properties around Hashtrood Town, East Azerbaijan Province. *Journal of Environmental Science and Technology*, 18(2)59-65.
- Bouyoucos, G. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy Journal*, 54(5), 464-465
- Department of Environment, I., Republic, of, Iran., (2016). Standards for soil and water resources and related guidelines (In Farsi). 1, 166.
- Duker, A. A., Carranza, E., & Hale, M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31(5), 631-641
- Flora, S. J. S. (2014). *Handbook of arsenic toxicology*: Academic Press
- Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., & Rodriguez-Martin, F. (2002). Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals*, 37(1), 187-194
- Hartley, W., Edwards, R., & Lepp, N. W. (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131(3), 495-504
- Hartley, W., & Lepp, N. W. (2008). Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Science of the Total Environment*, 390(1), 35-44.
- He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., & Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: Sources, indicators and assessment.
- Jang, M., Hwang, J. S., Choi, S. I., & Park, J. K. (2005). Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere*, 60(3), 344-354.
- Kamunda, C., Mathuthu, M., & Madhuku, M. (2016). Health risk assessment of heavy metals in soils from Witwatersrand gold mining basin, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 663.
- Karimi, N., & Alavi, M. (2016). Arsenic contamination and accumulation in soil, groundwater and wild plant species from Qorveh County, Iran. *Biharean Biol*, 10(2), 69-73
- Keshavarzi, B., Moore, F., Mosaferi, M., & Rahmani, F. (2011). The source of natural arsenic contamination in groundwater, west of Iran. *Water Quality, Exposure and Health*, 3(3-4), 135-147.
- Kim, S.-O., Kim, W.-S., & Kim, K.-W. (2005). Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(5-6), 443-453.
- Masue, Y., Loeppert, R. H., & Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-842
- Meharg, A. A., & Hartley-Whitaker, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154(1), 29-43
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Remediation of arsenic-contaminated soils by iron amendments: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(2), 93-115.
- Mosaferi, M., Nemati, S., Armanfar, F., Nadiri, A., & Mohammadi, A. (2017). Geogenic Arsenic Contamination in Northwest of Iran; Role of Water Basin Hydrochemistry. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 2(1), 205-216.
- Mosaferi, M., Shakerkhatibi, M., Dastgiri, S., Jafarabadi, M. A., Khataee, A., & Sheykhosslami, S. (2014). Natural Arsenic Pollution and Hydrochemistry of Drinking Water of an Urban Part of Iran. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 1(1).
- Nabiollahi, K., Haidari, A., Tomanian, N., & Savaghebi, G. R. (2013). Relationship of soil characteristics in different geomorphic surfaces with spatial variability of soil arsenic (Case study: Bijar, Kurdistan Province). *Soil management and sustainable production*, 3, 1-27.
- Page, A. (1965). *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America
- Santos-Francés, F., Martínez-Graña, A., Alonso Rojo, P., & García Sánchez, A. (2017). Geochemical Background and Baseline Values Determination and Spatial Distribution of Heavy Metal Pollution in Soils of the Andes Mountain Range (Cajamarca-Huancavelica, Peru). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(8), 859
- Sparks, D. L., Page, A., Helmke, P., Loeppert, R., Soltanpour, P., Tabatabai, M., Sumner, M. (1996). *Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods*: Soil Science Society of America Inc.
- Visconti, F., & de Paz, J. M. (2012). Prediction of the soil saturated paste extract salinity from extractable ions, cation exchange capacity, and anion exclusion. *Soil Research*, 50(7), 536-550.
- Walkley, A., & Black, I. A. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic

matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil science*, 37(1), 29-38

- Webber, M., & Shames, A. (1987). Heavy metal concentrations in Halton region soils: An assessment for future municipal sludge utilization. *Canadian Journal of Soil Science*, 67(4), 893-903.
- Ying, L., Shaogang, L., & Xiaoyang, C. (2016). Assessment of heavy metal pollution and human

health risk in urban soils of a coal mining city in East China. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(6), 1359-1374

- Zandsalimi, S., Karimi, N., & Kohandel, A. (2011). Arsenic in soil, vegetation and water of a contaminated region. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(2), 331-338