





دانشکده علوم زمین

گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی

پایان نامه کارشناسی ارشد

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

الهام نقی‌زاده جهرمی

استاد راهنما

دکتر افشین قشلاقی

استاد مشاور

مهندس عاطفه نیمروزی

بهمن ماه ۱۳۹۴

تقدیم به:

محضر ارز شمنذ خانواده عزیزم که در لحظه وجودم را از چشمه سار پر از عشق چشمانشان سیراب می کنند آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است.

مشکر و قدردانی

حمد و سپاس یکتای بی‌همتا را که لطفش بر ما عیان است، ادای شکرش را بیچ زبان و دیبای فضلش را بیچ کمران نیست و اگر در این وادی، بستیم، همه محبت اوست. الهی ای مهربان تر از ما، از تومی خواهیم همه کسانی را که حتی ذره‌ای در انجام این امر مریاری نموده‌اند، در سایه لطف و محبت بی‌کرات، سلامت، شادکام و موفق بداری.

سپاس بیکران بر مهدی، بهرامی و بهکامی مادر دل‌سوز و مهربانم (معلم کرامت) که محبت راد و وجودم پروراند و دلمان کهر بارش نخطه‌های مهربانی را به من آموخت. سپاس از حیات‌های پدرم که انس با معنویت عزیزترین میراث من از اوست. مشکر و قدردانی ویژه از برادر عزیزم که همواره در طول تحصیل متحمل زحمت بود و تکیه‌گاه من در مواجهه با مشکلات که وجود پر مهر و محبتش مایه دلگرمی من است و خواهر مهربانم که وجودش مایه آرامش من است.

با مشکر و قدردانی از زحمت بی‌دریغ استاد راهنمای صبور و خوش اخلاقم جناب آقای دکتر افشین قشلاقی که در طول نگارش این پایان‌نامه از راهنمایی‌های ارزنده ایشان بهره‌جتم.

با سپاس فراوان از بهیاری و بهکاری سرکار خانم مهندس عاطفه نیروزی که زحمت مشاوره این پایان‌نامه را متحمل شدند. از مساعدت و بهکاری جناب آقای دکتر طهمورث یوسفی، مدیر مرکز زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی منطقه جنوب کشور (مرکز شیراز)، صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از مساعدت جناب آقای علیرضا احمدی‌نژاد، کارمند مرکز زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شیراز نیز قدردانی می‌نمایم. از شرکت زاگرس آب‌شناس فارس (شیراز) به خصوص سرکار خانم مهندس غلامی که در انجام آزمایش‌های مربوط به پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک، بنده رایاری دادند، کمال مشکر را دارم.

بر خود لازم می‌بینم از دلگرمی و بهرامی دوست خوبم سرکار خانم سیده سمانه موسوی که از ابتدای این دوره تحصیلی همراه همیشگی ام بود سپاسگزاری

نايم. همچنين از كلك هاي صميانه دوست مهربانم سركار خانم ليلا خاني بنذاني كمال شكر و قدرداني را دارم. در پايان از نازنين دوستانم خانم ها
سعيده قديمي، ميترا غلامي، فاطمه علديني، حديث تربتيان، شبنم شيرستاني، فرزانه قره زاده و شيرين شمس الديني فرد صميانه سپاسگزارم.

الهام نقي زاده جهري

تعهد نامه

اینجانب الهام نقی زاده جهرمی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته زیست محیطی دانشکده علوم زمین دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ارزیابی آلودگی خاک های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز تحت راهنمایی دکتر افشین قشلاقی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « Shahrood University of technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

منطقه مورد مطالعه در ۴۵ کیلومتری شیراز در مجاورت رودخانه گر و در نزدیکی شهر مرودشت واقع گردیده است. هدف کلی این پژوهش ارزیابی آلودگی فلزی در خاک‌های کشاورزی اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز (قدیمی‌ترین کارخانه پتروشیمی کشور) به ویژه در سمت شمال شرقی کارخانه (جهت وزش باد غالب) است. برای این منظور تعداد ۱۹ نمونه از خاک منطقه، ۱۵ نمونه خاک سطحی از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی‌متر و ۴ نمونه خاک عمقی از عمق ۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متر برداشت گردید. پس از آماده‌سازی نمونه‌های خاک ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک (شامل pH، میزان ماده آلی (OM) و بافت) و غلظت عناصر بالقوه سمی شامل (آرسنیک، نیکل، کروم، وانادیوم، روی، سرب و مس) با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری گردید. داده‌های بدست آمده توسط مقایسه با مقادیر زمینه و محاسبه اندیس‌های ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، شاخص زمین‌انباشت، درجه آلودگی و ضریب آلودگی) و آنالیزهای آماری (ضرایب همبستگی و تحلیل خوشه‌ای) تجزیه و تحلیل گردیدند. نتایج بدست آمده بالاتر بودن غلظت عناصر بالقوه سمی آرسنیک، نیکل، روی (نسبت به میانگین پوسته‌ای و میانگین خاک‌های جهانی)، به ترتیب با متوسط غلظت ۸/۱۰، ۱۰۰/۷۸ و ۶۸/۰۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم و کروم با متوسط غلظت ۸۰/۹۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم (نسبت به میانگین خاک‌های جهانی) نشان دهنده آلوده بودن خاک محدوده مورد مطالعه نسبت به این عناصر است. متوسط غلظت سرب ۸/۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده و غلظت سرب در تعدادی از نمونه‌ها بالاتر از میانگین پوسته‌ای بوده اما از میانگین خاک‌های جهانی پایین‌تر است همچنین متوسط غلظت بدست آمده از دو فلز وانادیوم و مس به ترتیب ۸۰/۶۸ و ۲۵/۶۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم بوده که در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به میانگین خاک‌های جهانی و میانگین پوسته‌ای پایین‌تر می‌باشند. غلظت تمام عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه به غیر از آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی بالاتر از نمونه‌های خاک عمقی بوده و با افزایش عمق از مقادیر آنها کاسته می‌شود. نتایج حاصل از محاسبه شاخص‌های ژئوشیمیایی نیز آشکار ساخت که بالاترین میزان آلودگی در خاک محدوده مورد مطالعه، مربوط به عناصر آرسنیک و نیکل است. همچنین آلودگی متوسط خاک نسبت به سه فلز کروم، وانادیوم و روی و آلودگی پایین خاک نسبت به مس و سرب مشهود است. بررسی‌ها گویای این مطلب است که منشاء احتمالی آلودگی فلزی در خاک‌های مورد مطالعه به طور عمده انسان‌زاد بوده و علاوه بر فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز، فعالیت‌های کشاورزی و استفاده بیش از حد و غیراصولی از کودها و آفت‌کش‌ها نیز آلودگی ناشی از کارخانه پتروشیمی را تشدید کرده‌اند.

کلمات کلیدی: عناصر بالقوه سمی، آلودگی خاک، کارخانه پتروشیمی شیراز، فعالیت کشاورزی.

فهرست مقالات برگرفته شده از پایان نامه

۱. بررسی آلودگی خاک زمین‌های کشاورزی مجاور کارخانه‌های پتروشیمی مطالعه موردی: فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز (سی و سومین گردهمایی ملی علوم زمین، اسفند ماه ۱۳۹۳)
۲. بررسی آلودگی و تعیین منشاء فلزات در خاک‌های کشاورزی اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز (نخستین کنگره بین‌المللی محیط زیست، آبان ماه ۱۳۹۴)
۳. بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و توزیع عناصر بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی پیرامون کارخانه پتروشیمی شیراز (نخستین کنگره بین‌المللی محیط زیست، آبان ماه ۱۳۹۴)

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- بیان مسئله ۲
- ۳-۱- اهداف پژوهش ۳
- ۴-۱- ضرورت انجام پژوهش ۴
- ۵-۱- روش انجام پژوهش ۵
- ۶-۱- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه ۶
- ۷-۱- آب و هوای منطقه مورد مطالعه ۷
- ۸-۱- زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه ۸
- ۱-۸-۱- سازند آهکی سروک ۸
- ۲-۸-۱- سازند ایلام ۸
- ۳-۸-۱- سازند آهکی تاربور ۱۰
- ۴-۸-۱- نهشته‌های کواترنر ۱۰
- ۹-۱- معرفی و مختصری از فرآیند تولید در کارخانه پتروشیمی شیراز ۱۱
- ۱۰-۱- فرآیند تولید در کارخانه پتروشیمی شیراز ۱۲

فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین

- ۱-۲- مقدمه ۱۶
- ۲-۲- تعریف خاک، اهمیت و عملکرد آن ۱۶
- ۱-۲-۲- فرآیند تشکیل خاک و عوامل موثر بر آن ۱۶
- ۲-۲-۲- تعریف آلودگی خاک ۱۷
- ۳-۲- فلزات بالقوه سمّی (فلزات سنگین) ۱۷

۱۸.....	۲-۳-۱- منابع فلزات بالقوه سمی در خاک
۱۸.....	۲-۳-۱-۱- منابع طبیعی یا زمینزاد
۱۸.....	۲-۳-۱-۲- منابع غیر طبیعی یا انسانزاد
۱۹.....	۲-۴- عوامل موثر بر غلظت و تحرک فلزات بالقوه سمی در محیط خاک
۱۹.....	۲-۴-۱- بافت خاک
۱۹.....	۲-۴-۲- ماده آلی خاک
۱۹.....	۲-۴-۳- pH خاک
۲۰.....	۲-۵- اثرات زیست محیطی صنایع پتروشیمی
۲۱.....	۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین

فصل سوم: روش انجام تحقیق

۲۶.....	۳-۱- مقدمه
۲۶.....	۳-۲- نمونه برداری
۲۹.....	۳-۳- آماده سازی نمونه ها
۲۹.....	۳-۴- اندازه گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک
۲۹.....	۳-۴-۱- اندازه گیری pH
۳۰.....	۳-۴-۲- اندازه گیری درصد ماده آلی خاک
۳۲.....	۳-۴-۳- دانه سنجی خاک
۳۳.....	۳-۵- اندازه گیری غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه های خاک
۳۴.....	۳-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه های خاک با استفاده از شاخص های ژئوشیمیایی
۳۴.....	۳-۶-۱- ضریب غنی شدگی
۳۵.....	۳-۶-۲- شاخص زمین انباشت
۳۶.....	۳-۶-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی

۳۸	۷-۳- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها.....
۳۸	۳-۷-۱- ضریب همبستگی کیندال.....
۳۸	۳-۷-۲- تحلیل خوشه‌ای.....
۳۹	۳-۸- نرم‌افزارهای مورد استفاده.....
فصل چهارم: ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز	
۴۲	۴-۱- مقدمه.....
۴۲	۴-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه.....
۴۲	۴-۲-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی.....
۴۳	۴-۲-۱-۱- pH خاک.....
۴۴	۴-۲-۱-۲- درصد ماده آلی خاک.....
۴۵	۴-۲-۱-۳- بافت خاک (اندازه ذرات).....
۴۶	۴-۲-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک عمقی.....
۴۷	۴-۲-۲-۱- pH خاک.....
۴۷	۴-۲-۲-۲- درصد ماده آلی.....
۴۸	۴-۲-۲-۳- بافت خاک (اندازه ذرات).....
۴۸	۴-۳- بررسی تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه.....
۴۹	۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل عناصر بالقوه سمّی.....
۵۱	۴-۴-۱- بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک سطحی.....
۵۱	۴-۴-۱-۱- آرسنیک.....
۵۳	۴-۴-۱-۲- نیکل.....
۵۵	۴-۴-۱-۳- کروم.....
۵۷	۴-۴-۱-۴- وانادیوم.....

۵۹.....	۴-۴-۱-۵- روی
۶۰.....	۴-۴-۱-۶- سرب
۶۲.....	۴-۴-۱-۷- مس
۶۴.....	۴-۴-۲- بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک عمقی
۶۴.....	۴-۴-۱-۲- آرسنیک
۶۵.....	۴-۴-۲-۲- نیکل
۶۶.....	۴-۴-۲-۳- کروم
۶۷.....	۴-۴-۲-۴- وانادیوم
۶۸.....	۴-۴-۲-۵- روی
۶۸.....	۴-۴-۲-۶- سرب
۶۹.....	۴-۴-۲-۷- مس
۷۰.....	۴-۵- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی خاک
۷۰.....	۴-۵-۱- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی در نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه
۷۰.....	۴-۵-۱-۱- ضریب غنی‌شدگی
۷۳.....	۴-۵-۱-۲- شاخص زمین‌انباشت
۷۵.....	۴-۵-۲- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی نمونه‌های خاک عمقی و مقایسه با خاک سطحی
۷۶.....	۴-۵-۲-۱- ضریب غنی‌شدگی
۸۲.....	۴-۵-۲-۲- شاخص زمین‌انباشت
۸۹.....	۴-۵-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی
۹۰.....	۴-۶- تحلیل آماری داده‌ها و تعیین منشاء عناصر بالقوه سمّی
۹۰.....	۴-۶-۱- تحلیل همبستگی داده‌ها
۹۶.....	۴-۶-۲- خوشه‌بندی تحلیل خوشه‌ای داده‌ها

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱-۵ - مقدمه	۱۰۰
۲-۵ - مروری بر نتایج بدست آمده از این مطالعه	۱۰۰
۳-۵ - پیشنهادهایی برای مطالعات آینده	۱۰۵
منابع	۱۰۶

- جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک محدوده مورد مطالعه ۲۷
- جدول ۳-۲- طبقه‌بندی خاک‌ها براساس میزان pH ۳۰
- جدول ۳-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی ۳۵
- جدول ۳-۴- طبقه‌بندی شاخص زمین‌انباشت ۳۶
- جدول ۳-۵- رده‌بندی ضریب آلودگی ۳۷
- جدول ۳-۶- رده‌بندی درجه آلودگی ۳۷
- جدول ۴-۱- پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک سطحی ۴۳
- جدول ۴-۲- پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک عمقی ۴۶
- جدول ۴-۳- مقادیر استاندارد عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه در خاک ۵۰
- جدول ۴-۴- غلظت کل عناصر بالقوه سمّی مورد مطالعه در نمونه‌های خاک ۵۱
- جدول ۴-۵- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک سطحی ۷۲
- جدول ۴-۶- مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک سطحی ۷۵
- جدول ۴-۷- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک عمقی ۸۱
- جدول ۴-۸- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۲
- جدول ۴-۹- مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک عمقی ۸۷
- جدول ۴-۱۰- مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۸
- جدول ۴-۱۱- مقادیر همبستگی کیندال بین عناصر بالقوه سمّی و پارامترهای مورد مطالعه ۹۱

- شکل ۱-۱- تصاویری از کارخانه پتروشیمی شیراز و گردوغبار ناشی از فعالیت آن ۴
- شکل ۲-۱- راه‌های دسترسی منطقه مورد مطالعه ۶
- شکل ۳-۱- گلباد ایستگاه هواشناسی منطقه مورد مطالعه ۷
- شکل ۴-۱- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه ۹
- شکل ۵-۱- نمایی نزدیک از کارخانه پتروشیمی شیراز ۱۱
- شکل ۶-۱- نمودار مراحل مختلف فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز ۱۴
- شکل ۳-۱- نقشه کاربری اراضی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک ۲۸
- شکل ۳-۲- نمونه‌برداری از خاک منطقه مورد مطالعه ۲۸
- شکل ۳-۳- اندازه‌گیری بافت خاک به روش هیدرومتری ۳۲
- شکل ۴-۱- مقادیر pH در نمونه‌های خاک سطحی ۴۴
- شکل ۴-۲- مقادیر ماده آلی (درصد) در نمونه‌های خاک سطحی ۴۵
- شکل ۴-۳- مثلث طبقه‌بندی خاک USDA، برای نمونه‌های خاک سطحی ۴۶
- شکل ۴-۴- مقایسه pH نمونه‌های خاک عمقی و سطحی ۴۷
- شکل ۴-۵- مقایسه مقدار ماده آلی (درصد) در نمونه‌های خاک عمقی و سطحی ۴۸
- شکل ۴-۶- نمودار تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی ۵۲
- شکل ۴-۷- تغییرات مکانی غلظت آرسنیک در خاک‌های سطحی ۵۳
- شکل ۴-۸- نمودار تغییرات غلظت نیکل در خاک سطحی ۵۴
- شکل ۴-۹- تغییرات مکانی غلظت نیکل در خاک‌های سطحی ۵۵
- شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های خاک سطحی ۵۶

- شکل ۴-۱۱- تغییرات مکانی غلظت کروم در خاک‌های سطحی ۵۷
- شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات غلظت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی ۵۸
- شکل ۴-۱۳- تغییرات مکانی غلظت وانادیوم در خاک‌های سطحی ۵۸
- شکل ۴-۱۴- نمودار تغییرات غلظت روی در نمونه‌های خاک سطحی ۵۹
- شکل ۴-۱۵- تغییرات مکانی غلظت روی در خاک‌های سطحی ۶۰
- شکل ۴-۱۶- نمودار تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های خاک سطحی ۶۱
- شکل ۴-۱۷- تغییرات مکانی غلظت سرب در خاک‌های سطحی ۶۲
- شکل ۴-۱۸- نمودار تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک سطحی ۶۳
- شکل ۴-۱۹- تغییرات مکانی غلظت مس در خاک سطحی ۶۴
- شکل ۴-۲۰- مقایسه غلظت آرسنیک در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۵
- شکل ۴-۲۱- مقایسه غلظت نیکل در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۶
- شکل ۴-۲۲- مقایسه غلظت کروم در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۷
- شکل ۴-۲۳- مقایسه غلظت وانادیوم در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۷
- شکل ۴-۲۴- مقایسه غلظت روی در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۸
- شکل ۴-۲۵- مقایسه غلظت سرب در خاک‌های سطحی و عمقی ۶۹
- شکل ۴-۲۶- مقایسه غلظت مس در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۰
- شکل ۴-۲۷- ضرایب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک‌های سطحی ۷۱
- شکل ۴-۲۸- میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک سطحی ۷۳
- شکل ۴-۲۹- میانگین شاخص زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک سطحی ۷۵

- شکل ۴-۳۰- مقایسه ضریب غنی‌شدگی آرسنیک در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۶
- شکل ۴-۳۱- مقایسه ضریب غنی‌شدگی نیکل در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۷
- شکل ۴-۳۲- مقایسه ضریب غنی‌شدگی کروم در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۷
- شکل ۴-۳۳- مقایسه ضریب غنی‌شدگی روی در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۸
- شکل ۴-۳۴- مقایسه ضریب غنی‌شدگی وانادیوم در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۸
- شکل ۴-۳۵- مقایسه ضریب غنی‌شدگی سرب در خاک‌های سطحی و عمقی ۷۹
- شکل ۴-۳۶- مقایسه ضریب غنی‌شدگی مس در خاک‌های سطحی و عمقی ۸۰
- شکل ۴-۳۷- مقایسه شاخص زمین‌انباشت آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۳
- شکل ۴-۳۸- مقایسه شاخص زمین‌انباشت نیکل در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۳
- شکل ۴-۳۹- مقایسه شاخص زمین‌انباشت کروم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۴
- شکل ۴-۴۰- مقایسه شاخص زمین‌انباشت روی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۵
- شکل ۴-۴۱- مقایسه شاخص زمین‌انباشت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۵
- شکل ۴-۴۲- مقایسه شاخص زمین‌انباشت سرب در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۶
- شکل ۴-۴۳- مقایسه شاخص زمین‌انباشت مس در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۷
- شکل ۴-۴۴- میانگین ضریب آلودگی فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۸۹
- شکل ۴-۴۵- مقایسه درجه آلودگی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ۹۰
- شکل ۴-۴۶- نمودار پراکنش غلظت عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه ۹۴
- شکل ۴-۴۷- نمودار خوشه‌ای عناصر بالقوه سمی و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک ... ۹۶

فصل اول:

کلیات

۱-۱- مقدمه

از زمان انقلاب صنعتی تاکنون کره زمین و ساکنان آن با مشکلات زیست‌محیطی متعددی مواجه بوده‌اند. در حقیقت افزایش جمعیت جوامع انسانی، به افزایش نیازهای انسان منجر شده است و از سوی دیگر در قرن اخیر پیشرفت علم و تکنولوژی و توسعه سریع صنایع، آلوده شدن بخش‌های مختلف محیط زیست به انواع آلاینده‌های شیمیایی را به همراه داشته است. آلودگی محیط خاک، آب و هوا به وسیله صنایع مختلف شیمیایی یک مشکل جدی و فراگیر است (Khani et al., 2014). یکی از انواع آلاینده‌های شیمیایی در طبیعت، فلزات بالقوه سمی (PTE) هستند که ممکن است دارای دو منشاء طبیعی و انسان‌زاد در محیط باشند و در صورت تجمع در محیط‌هایی چون خاک، به آسانی وارد سایر بخش‌های محیط خواهند شد. از منابع ورود این فلزات به داخل خاک، هوازدگی مواد مادری (عوامل طبیعی) و همچنین منابع انسان‌زاد مانند معدنکاری، دفع زباله‌ها، پساب‌های شهری، لجن فاضلاب، آفت‌کش‌ها، کودها و صنایع شیمیایی را می‌توان نام برد (Nadal et al., 2004). در میان صنایع شیمیایی، کارخانه‌های پتروشیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. در حال حاضر، صنعت پتروشیمی با چالش‌های مهمی از نظر آلودگی محیط‌هایی چون، آب، خاک و هوا روبه‌رو است (Zhang et al., 2012).

۱-۲- بیان مسئله

صنعت پتروشیمی صنعتی است که در آن هیدروکربن موجود در گازهای طبیعی و نفت خام به محصولات شیمیایی مختلف تبدیل می‌شوند. "پتروشیمی"، ترکیبی از دو واژه "نفت" و "شیمی" بوده و به معنای استحصال مواد شیمیایی از نفت خام است. مزیت اصلی این صنعت پایه، امکان تولید نامحدود محصولات شیمیایی متعدد است که بسیاری از آن‌ها به عنوان ماده اولیه در سایر صنایع و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مجتمع پتروشیمی شامل پالایشگاه بزرگ نفت و کارخانه پتروشیمی است. صنایع پتروشیمی به علت ماهیت فعالیت‌های خود یک منبع بالقوه برای تولید و انتشار انواع مختلف مواد زائد و خطرناک به داخل محیط محسوب می‌شوند (Malmasi et al., 2010).

بسیاری از مواد شیمیایی و یا در حقیقت آلاینده‌هایی که در پالایش نفت خام و پتروشیمی تولید می‌شوند، سمی هستند (Nadal et al., 2004). از میان آن‌ها هیدروکربن‌های آروماتیک و هالوژنه، آمین‌های آروماتیک، نیتروسامین و ترکیبات آلی فلزدار را می‌توان نام برد. این آلاینده‌ها یا به صورت گاز وارد جو می‌شوند و یا به صورت پساب از کارخانه‌های پتروشیمی خارج شده و وارد بخش‌های مختلف محیط (به ویژه آب و خاک) می‌شوند (Kaldor et al., 1984). بخشی از این آلاینده‌ها نیز به صورت پسماندهای جامد (لجن) در داخل حوضچه‌های ذخیره، انباشته می‌شوند که فرونشست آن‌ها به وسیله جریان باد و یا باران می‌تواند فلزات و آلاینده‌های دیگر را وارد محیط سازد. بنابراین صنایع پتروشیمی می‌توانند یک منبع بالقوه برای ورود انواع آلاینده‌های فلزی و غیرفلزی به داخل بخش‌های مختلف محیط باشند (Scheroder et al., 2000). پیامدهای این آلودگی فلزی، محدود به اجزای حیاتی اکوسیستم نبوده، بلکه در مسیر بهره‌برداری انسان از منابع آب و خاک به جوامع انسانی نیز راه یافته و سلامتی انسان‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند (Malmasi et al., 2010).

۱-۳- اهداف پژوهش

هدف کلی از این پژوهش ارزیابی آلودگی فلزی در خاک‌های کشاورزی اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز به ویژه در سمت شمال شرقی کارخانه (جهت وزش باد غالب) است. اهداف فرعی زیر نیز برای نیل به هدف اصلی دنبال گردید. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از:

- اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی و تعیین شدت آلودگی ناشی از آن‌ها از طریق مقایسه با استانداردهای جهانی و محاسبه اندیس‌های ژئوشیمیایی.
- تعیین خواص فیزیکوشیمیایی (مانند pH، میزان ماده آلی و بافت) خاک و مشخص کردن رابطه آن‌ها با غلظت عناصر بالقوه سمی در خاک.
- بررسی تغییرات آلودگی و غلظت فلزات بالقوه سمی با فاصله از کارخانه و تعیین شدت آلودگی.

○ بررسی تغییرات غلظت فلزات بالقوه سمّی با عمق، در ایستگاه‌های نمونه‌برداری.

۱-۴- ضرورت انجام پژوهش

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، کارخانه‌های پتروشیمی می‌توانند منبع بالقوه‌ای برای گسیل انواع آلاینده‌های فلزی و غیرفلزی به محیط‌های پیرامون باشند. کارخانه پتروشیمی شیراز نیز به عنوان قدیمی‌ترین کارخانه پتروشیمی در کشور، در جنوب غربی شهرستان مرودشت و در میان زمین‌های کشاورزی قرار گرفته است. در این اراضی محصولاتی چون گندم، جو، چغندر و ذرت کشت می‌شود. همچنین بخشی از رودخانه کُر نیز از مجاور این کارخانه عبور می‌کند که با استناد به نتایج بدست آمده از پژوهش‌های محققین، بخشی از پساب کارخانه به داخل رودخانه ریخته شده و اکوسیستم آن را آلوده می‌کند (هاشمی‌نسب و همکاران، ۱۳۹۱؛ کریمی و قاسم‌پور شیرازی، ۱۳۹۱). با توجه به فعالیت گسترده این کارخانه و خروج مقادیر زیادی گردوغبار از آن، می‌توان احتمال داد که فعالیت این کارخانه، باعث آلودگی محیط‌های اطراف و به ویژه خاک‌های کشاورزی شده باشد (شکل ۱-۱). از آن‌جا که آلودگی خاک به طور مستقیم یا غیرمستقیم می‌تواند باعث آلودگی گیاهان و محصولات کشاورزی و در نتیجه انتقال آن به زنجیره غذایی انسان شود، بنابراین انجام یک مطالعه به منظور بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی و تعیین شدت آلودگی ناشی از آن‌ها در خاک‌های اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز ضروری به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۱- تصاویری از کارخانه پتروشیمی شیراز و گردوغبار ناشی از فعالیت آن (دید به سمت جنوب)

۱-۵- روش انجام پژوهش

این پژوهش در دو مرحله مطالعات کتابخانه‌ای و میدانی صورت گرفته، که در زیر به طور مختصر به این مراحل اشاره می‌شود:

مطالعات کتابخانه‌ای شامل:

(۱) گردآوری و مطالعه کلیه اطلاعات مرتبط با موضوع مورد پژوهش از جمله مطالعه مقاله‌های با

موضوع اثرات زیست‌محیطی ناشی از فعالیت کارخانه‌های پتروشیمی در ایران و سایر کشورهای جهان.

(۲) گردآوری کلیه اطلاعات مرتبط با منطقه مورد مطالعه شامل: نقشه‌های زمین‌شناسی و

توپوگرافی، کاربری اراضی و همچنین گردآوری گزارش‌هایی از سازمان‌های مربوطه، (اداره کل

منابع طبیعی و آبخیزداری استان فارس، شرکت سهامی آب منطقه‌ای فارس و اداره کل

هواشناسی استان فارس).

مطالعات میدانی شامل:

(۱) نمونه‌برداری از خاک‌های کشاورزی اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز به روش سیستماتیک

تصادفی، عمقی و با فاصله از کارخانه.

(۲) آماده‌سازی نمونه‌ها در آزمایشگاه و اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی خاک (pH، OM و

دانه سنجی).

(۳) اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک به کمک روش ICP-OES.

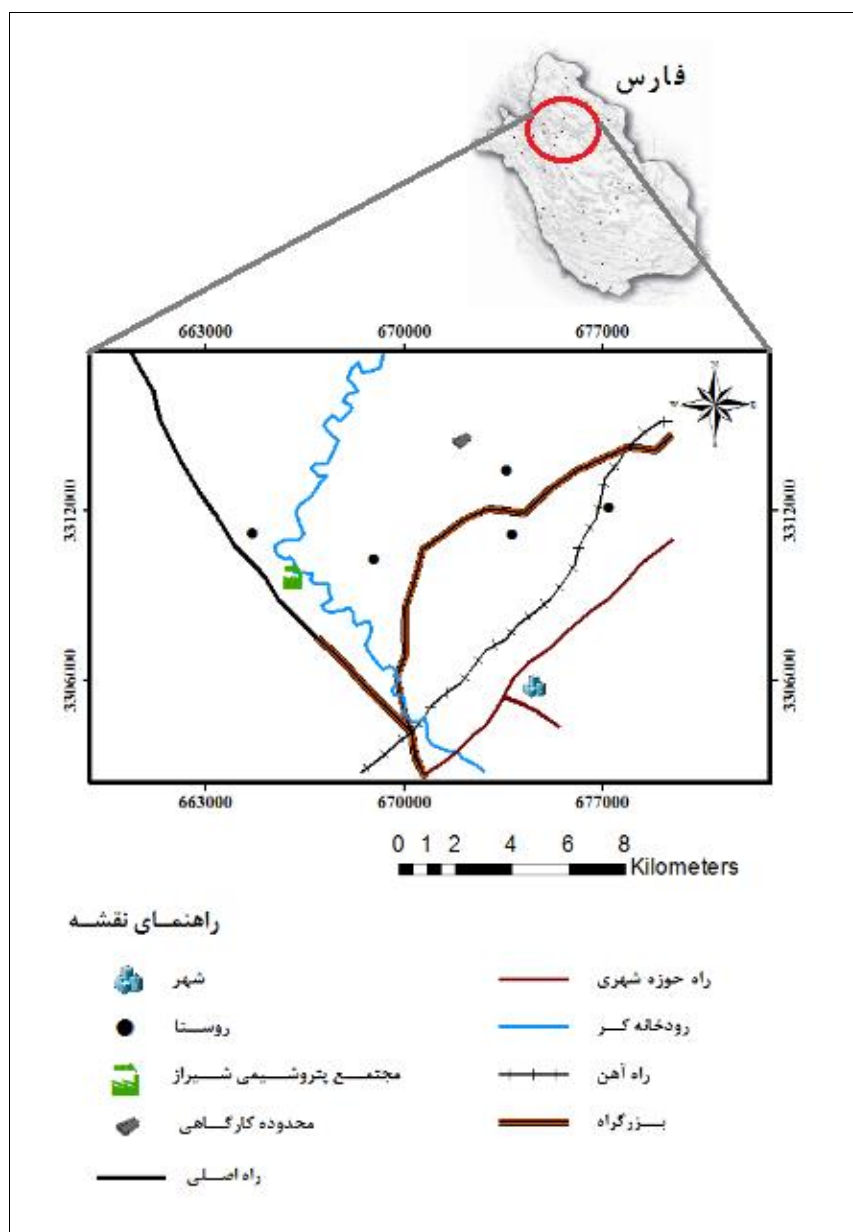
پس از کسب نتایج مورد نیاز، این داده‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و شدت آلودگی فلزی،

تغییرات عمقی و افقی آن‌ها و همچنین رابطه آن با خواص خاک مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت

براساس تحلیل‌های انجام شده، نگارش و تدوین پایان‌نامه صورت گرفت.

۱-۶- موقعیت جغرافیایی و راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

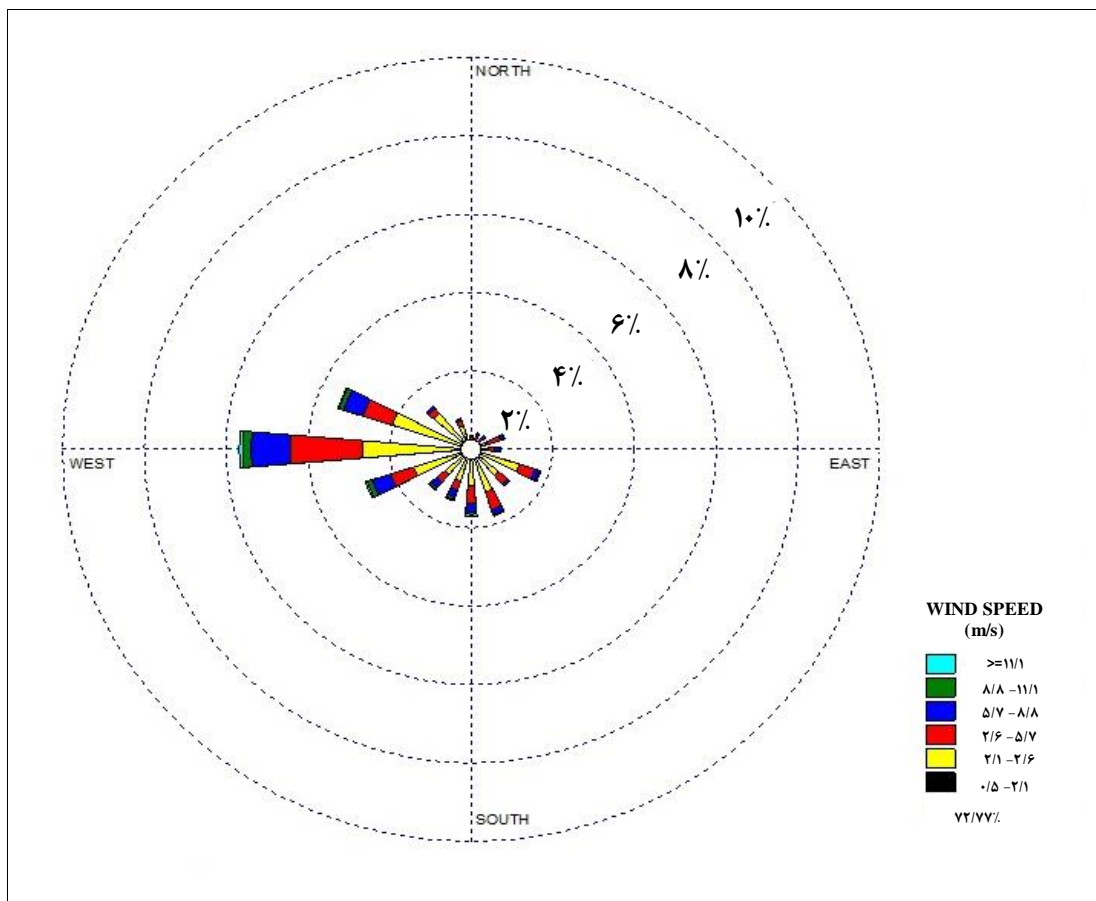
مجتمع پتروشیمی شیراز و منطقه مورد مطالعه در ۴۵ کیلومتری شهر شیراز (کیلومتر ۵ جاده پل خان- سد درودزن)، در مجاورت رودخانه گر و در نزدیکی مرودشت واقع گردیده است. محدوده مورد نظر بین طول‌های جغرافیایی $52^{\circ} 30'$ تا $53^{\circ} 00'$ شرقی و عرض‌های جغرافیایی $29^{\circ} 30'$ تا $30^{\circ} 00'$ شمالی قرار داشته و ارتفاع آن از سطح دریا حدود ۱۶۰۰ متر می‌باشد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- راه‌های دسترسی به منطقه مورد مطالعه

۷-۱- آب و هوای منطقه مورد مطالعه

آب و هوای این منطقه همانند نواحی مرکزی استان فارس، در زمستان‌ها نسبتاً معتدل همراه با بارندگی و در تابستان‌ها، گرم و خشک است. آب و هوای این ناحیه به علت بارندگی نسبی ارتفاعات، نسبت به شمال و شمال باختر وضعیتی کاملاً متفاوت دارد. متوسط دما و بارش سالیانه آن به ترتیب ۱۸ درجه سانتی‌گراد و ۳۲۳ میلی‌متر است. پر باران‌ترین و کم باران‌ترین ماه‌های سال در این منطقه نیز به ترتیب به آذرماه و شهریورماه اختصاص دارد. جهت وزش باد غالب در منطقه، از سمت غرب و شمال غربی است (شکل ۱-۳) (گزارش اداره کل هواشناسی استان فارس، ۱۳۹۱).



شکل ۱-۳- گلباد ایستگاه هواشناسی منطقه مورد مطالعه (گزارش اداره کل هواشناسی استان فارس، ۱۳۹۱)

۱-۸- زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه

بر پایه تقسیم‌بندی زمین‌ساختاری ایران، منطقه مورد مطالعه در گستره‌ای از پهنه چین‌خورده-رانده زاگرس قرار گرفته و بیشتر شامل رسوبات و واحدهای آهکی است. از دیدگاه ساختاری، این منطقه دارای ویژگی‌هایی مشترک از دو زون زمین‌ساختی زاگرس مرتفع و چین‌خورده است. از مهم‌ترین سیمای زمین‌شناسی و توپوگرافی آن می‌توان به کوه بامو (Bamu) به ارتفاع ۲۶۶۱ متر از سطح دریا در بخش مرکزی و همچنین قسمتی از دریاچه تکتونیک مه‌ارلو (دریاچه نمک) با ارتفاع ۱۱۴۶۰ از سطح دریا در بخش جنوب نقشه زمین‌شناسی شیراز اشاره کرد. زمان زمین‌شناسی واحدهای سنگی این منطقه، محدوده‌ای از ژوراسیک تا کواترنر را شامل می‌شود (گزارش نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شیراز، عندلیبی و همکاران، ۱۳۸۸).

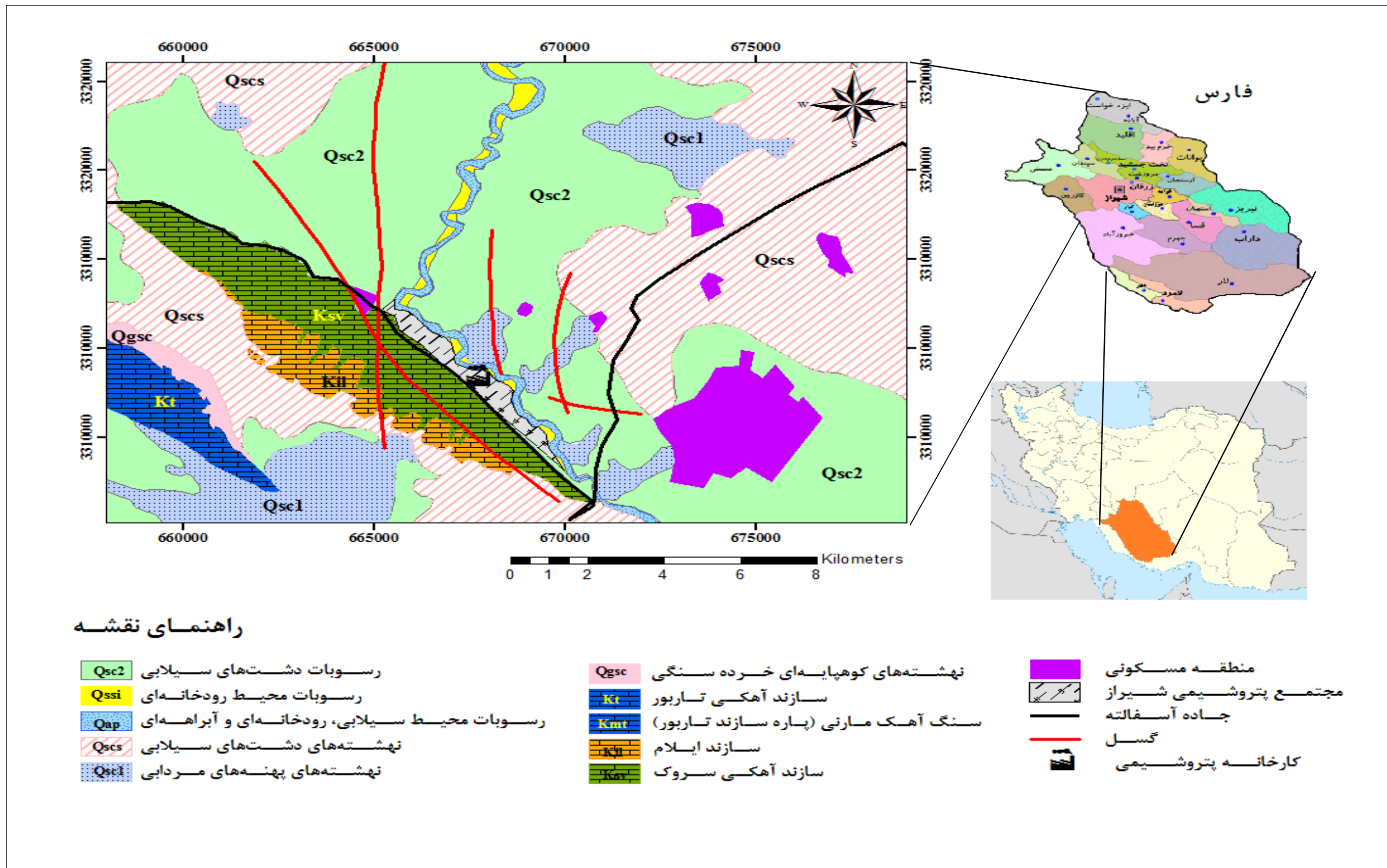
براساس نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شیراز، واحدهای سنگی زیر در نزدیکی منطقه مورد مطالعه رخنمون دارند (شکل ۱-۴).

۱-۸-۱- سازند آهکی سروک (K_{sv})

این سازند شامل توالی‌های ضخیمی از سنگ آهک به رنگ‌های خاکستری تا قرمز بوده و به طور عمده در غرب و جنوب غرب منطقه مورد مطالعه رخنمون دارد.

۱-۸-۲- سازند ایلام (K_{il})

این سازند که قسمت بالایی نقشه زمین‌شناسی شیراز را به خود اختصاص داده است، دارای توالی رسوبی لایه‌های متوسط تا بسیار ضخیم سنگ آهک و سنگ آهک سیلیسی به رنگ خاکستری روشن تا تیره است که بخش بالایی آن به دلیل اثر عوامل زمین‌ساختی رخنمون کاملی نداشته و به بخش‌های پایینی سازند گورپی منتهی می‌شود.



شکل ۱-۴- نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه (برگرفته از نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شیراز)

۱-۸-۳- سازند آهکی تاربور (K_t)

توالی رسوبی ۵۲۷ متری این سازند شامل لایه‌هایی با ضخامت بالایی از آهک به رنگ خاکستری روشن تا سفید است. بخش‌های میانی این توالی نیز دربرگیرنده لایه‌هایی از سنگ آهک مارن‌دار همراه با میان‌لایه‌های مارنی می‌باشد.

• پاره سازند تاربور (K^m_t)

پاره سازند تاربور شامل سنگ آهک مارنی به رنگ خاکستری مایل به زرد با میان‌لایه‌های مارنی است که به صورت بخشی از سازند آهکی تاربور در نقشه و روی زمین، مشاهده می‌شود.

۱-۸-۴- نهشته‌های کواترنری

رسوبات کواترنری در محدوده مورد مطالعه شامل نهشته‌های زیر است:

- Q^{gsc} : نهشته‌های کوهپایه‌ای تحکیم نیافته خرده سنگی به همراه رسوبات دانه‌ریز در حد سیلت، رس و ماسه.
- Q^{scs} : نهشته‌های دشت‌های سیلابی شامل سیلت، رس و ماسه همراه با ترکیبات نمک.
- Q^{SC1} : نهشته‌های حاصل از پهنه‌های مردابی دربرگیرنده رسوبات دانه ریز در حد سیلت و رس همراه با نمک.
- Q^{SC2} : شامل رسوبات دشت‌های سیلابی با رسوبات ریزدانه در حد سیلت، رس و ترکیبات نمک.
- Q^{SSi} : رسوبات (سیلت و ماسه) نهشته شده محیط رودخانه‌ای.
- Q^{ap} : شامل رسوبات ماسه‌ای، شنی و قلوه‌سنگی نهشته شده در محیط دشت‌های سیلابی، بستر رودخانه و بستر آبراهه‌ها.

لازم به بیان این نکته است که منطقه مورد مطالعه در نهشته‌های Q^{SC1} و Q^{SC2} قرار گرفته است.

۹-۱- معرفی و مختصری از فرآیند تولید در کارخانه پتروشیمی شیراز

مجتمع پتروشیمی شیراز به عنوان اولین واحد تولیدی صنایع پتروشیمی ایران، در سال ۱۳۴۲ به منظور تولید کودهای شیمیایی از ته شروع به فعالیت نمود. وسعت مجتمع ۳۰۰ هکتار است که از این مقدار ۷۲ هکتار آن را محوطه صنعتی تشکیل می‌دهد. فعالیت مجتمع، با بهره‌برداری از ۴ واحد تولید آمونیاک، اوره، اسید نیتریک و نیترات آمونیوم و نیز واحد تامین سرویس‌های جانبی (آب، برق، بخار و هوای فشرده) آغاز شده و پس از آن با توجه به نیاز کشور، طرح‌های توسعه متعددی در آن به مرحله اجرا درآمده است. اولین طرح توسعه مجتمع با بهره‌برداری از واحد سودااش (Soda Ash) در سال ۱۳۵۲ به مرحله اجرا درآمد سپس در سال ۱۳۵۵ روند توسعه، ادامه یافت. بزرگ‌ترین طرح توسعه مجتمع در سال ۱۳۶۴ به مرحله بهره‌برداری رسید. در این طرح، واحدهای جدید تولید آمونیاک، اوره، اسید نیتریک و نیترات آمونیوم با ظرفیتی معادل ۱۰ برابر واحدهای قدیم به همراه واحدهای کلرآلکالی، متانول، پرکلرین و آرگون نیز به ترتیب طی سال‌های ۱۳۶۷، ۱۳۶۹، ۱۳۷۲ و ۱۳۷۳ به بهره‌برداری رسیدند. در حال حاضر ظرفیت اسمی واحدهای تولیدی مجتمع برابر با ۱۸۶۷۰۰۰ تن در سال می‌باشد که از این میزان در حدود ۱۰۴۳۰۰۰ تن، محصول نهایی قابل فروش به بازار عرضه و مابقی شامل محصولات میانی است (برگرفته از سایت شرکت پتروشیمی شیراز، www.spc.co.ir).

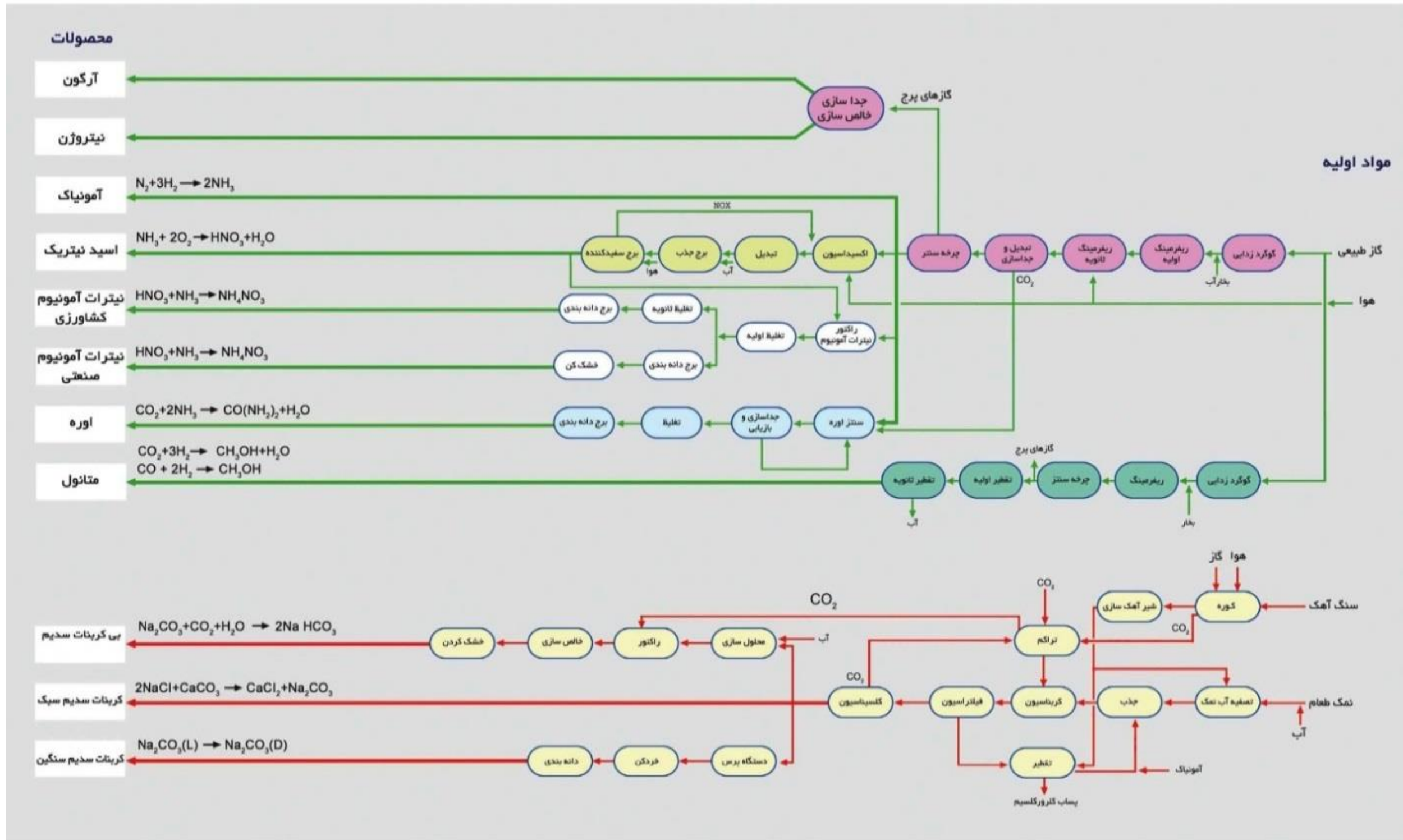
شکل (۵-۱) نمایی نزدیک از کارخانه پتروشیمی شیراز را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱- نمایی نزدیک از کارخانه پتروشیمی شیراز

۱-۱۰- فرآیند تولید در کارخانه پتروشیمی شیراز

در این کارخانه تولید محصولات متنوع، در ۹ واحد مختلف و با استفاده از (گاز طبیعی و هوا، نمک طعام، سنگ آهک و آب) به عنوان مواد اولیه مصرفی صورت می‌گیرد. گاز طبیعی از شبکه گاز سراسری دریافت و در واحدهای آمونیاک و متانول به عنوان سوخت و خوراک مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمک طعام از واحد استحصال نمک دریاچه مهارلو به مجتمع حمل و در واحدهای کلرآلکالی و سودااش مصرف می‌شود. سنگ آهک از معدن مجاور مجتمع استخراج و در کوره‌های واحد سودااش به آهک تبدیل شده و به عنوان خوراک این واحد مصرف می‌شود. آب مصرفی نیز توسط یک خط لوله ۳۰ اینچ از سد درودزن به مجتمع منتقل می‌شود. در شکل (۱-۶) مواد اولیه، محصولات (اولیه، میانی و نهایی) و مراحل مختلف فرآیند تولید در کارخانه پتروشیمی شیراز به صورت نمودار (Flow Chart) نشان داده شده است (برگرفته از سایت شرکت پتروشیمی شیراز، www.spc.co.ir).



شکل ۱-۶- نمودار مراحل مختلف فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز

فصل دوم:

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی خاک به یک مسئله مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است. با توجه به اینکه خاک‌ها و به ویژه خاک کشاورزی، واسطه‌ای بین انسان و محیط محسوب می‌شوند، بنابراین وجود هر گونه آلودگی در خاک می‌تواند از طریق گیاهان و یا جانوران وارد زنجیره غذایی انسان شده و سلامتی انسان را به خطر اندازد. یکی از منابع اصلی آلودگی خاک‌ها صنایع شیمیایی هستند که در این میان صنایع پتروشیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. به طور کلی این صنایع می‌توانند انواع آلاینده‌های فلزی و غیرفلزی (آلی) را وارد بخش‌های مختلف محیط (آب، هوا و خاک) نموده و در نهایت باعث آلودگی این محیط‌ها گردند. با توجه به نیاز روزافزون جوامع به محصولات پتروشیمی، انتظار می‌رود که با توسعه این صنایع، حجم بیشتری از مواد آلاینده به ویژه (فلزات بالقوه سمی) به محیط‌های پیرامونی همچون (خاک) وارد گردد (Li et al., 2009; Abdullah et al., 2012).

۲-۲- تعریف خاک، اهمیت و عملکرد آن

خاک، یک مجموعه ناهمگن متشکل از یک فاز جامد (شامل کانی‌ها و مواد آلی) و یک فاز مایع (سیال) (آب و هوا) و همچنین موجودات زنده است (Bradl, 2005). همچنین خاک، یک جزء سازنده خاص از بیوسفر است که به عنوان یک بافرکننده، ذخیره‌کننده، انتقال‌دهنده و کنترل‌کننده طبیعی عناصر شیمیایی عمل کرده و مهم‌ترین نقش آن تولید محصولات کشاورزی و گیاهی است (Kabata- Pendias, 2011).

۲-۲-۱- فرآیند تشکیل خاک و عوامل موثر بر آن

خاک، به دنبال هوازدگی و تجزیه سنگ‌های یکپارچه و در اثر تغییرات عوامل محیطی مانند (تغییرات درجه حرارت، بارش و...) ایجاد می‌شود. از عوامل موثر در تشکیل خاک می‌توان به آب و هوا، میکروارگانیسم‌های خاک، توپوگرافی، نوع سنگ مادر و زمان اشاره کرد. کانی‌های (مواد معدنی) قابل حل در تعامل با آب حل شده، در حالی که کانی‌های به نسبت نامحلول مانند کوارتز، به ذرات

کوچک‌تر متلاشی می‌شوند و در نهایت لایه‌های مجزا یا افق‌های خاک توسعه می‌یابند. اولین لایه در نیمرخ خاک، افق O نامیده می‌شود که اغلب شامل مواد آلی تجزیه شده مانند (برگ، شاخه) و دیگر مواد هیومیک است. لایه زیرین افق O، افق A (افق شسته شده) بوده که از کانی‌ها و مواد آلی شسته شده افق O می‌باشد. رس‌ها و مواد شیمیایی حل شده (مانند آهن، کلسیم، منیزیم و فلزات بالقوه سمّی) به افق B، (لایه زیرین افق A) منتقل شده و در آن انباشته می‌شوند، به همین دلیل افق B، افق ته‌نشینی نامیده می‌شود. از دیگر ویژگی‌های افق B، میزان بالای کانی‌های رسی و اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن در آن است؛ بنابراین این افق به واسطه مواد تشکیل دهنده خود، توانایی جذب فلزات بالقوه سمّی را دارد. از افق B، به عنوان منبع اصلی مواد مغذی گیاهی، نام می‌برند. آخرین و پایین‌ترین لایه از نیمرخ خاک، افق C بوده که ترکیب شیمیایی آن، نشان‌دهنده ترکیب سنگ مادر است. با توجه به عوامل موثر در تشکیل خاک، در هر منطقه از زمین، وسعت و عمق خاک متفاوت است (Bradl, 2005).

۲-۲-۲- تعریف آلودگی خاک

غلظت بیش از مقدار طبیعی (زمینه) یک ماده یا عنصر در خاک که حاصل فعالیت‌های انسان‌زاد بوده و با اثرات نامطلوب بر ترکیب خاک، سلامت انسان و سایر موجودات زنده و فرآیندهای زیستی همراه باشد را آلودگی می‌نامند (Kabata- Pendias, 2011). به دلیل پیچیده بودن سیستم خاک، تداوم آلودگی در آن نسبت به دیگر بخش‌های بیوسفر طولانی‌تر است. فلزاتی که در خاک انباشته شده‌اند، به آرامی و به وسیله آبشویی، جذب و فرسایش، از محیط خاک خارج می‌شوند (Kabata- Pendias, 2011). از عوامل آلودگی خاک، عوامل طبیعی (زمین‌زاد) و عوامل غیرطبیعی (انسان‌زاد) را می‌توان نام برد که عوامل انسان‌زاد اثر و تنوع بیشتری نسبت به عوامل طبیعی دارند.

۲-۳- فلزات بالقوه سمی (فلزات سنگین)

یکی از مهم‌ترین انواع آلاینده‌های خاک، فلزات بالقوه سمی یا فلزات سنگین هستند. این واژه به فلزاتی اشاره دارد که وزن مخصوص آن‌ها بیش از ۴/۵ یا ۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب و عدد اتمی آن‌ها بیش از ۲۰ است. این آلاینده‌ها دارای پایداری و ثبات بالایی به ویژه در محیط خاک هستند چرا که برخلاف آلاینده‌های آلی از طریق فرآیندهای شیمیایی یا بیوشیمیایی، تجزیه نمی‌شوند. یکی از نتایج مهم پایداری این فلزات، تجمع زیستی آن‌ها (Bioaccumulation) در زنجیره غذایی است. در نتیجه، این فلزات می‌توانند تهدیدی برای سلامتی گیاهان، جانوران و در نهایت انسان تلقی شوند (Amin et al., 2014).

۲-۳-۱- منابع فلزات بالقوه سمی در خاک

منابع متفاوتی برای فلزات بالقوه سمی در طبیعت وجود دارد ولی به طور کلی این منابع را می‌توان به دو دسته طبیعی (زمین‌زاد) و غیرطبیعی (انسان‌زاد) تقسیم کرد.

۲-۳-۱-۱- منابع طبیعی یا زمین‌زاد

به طور کلی از منابع طبیعی عناصر بالقوه سمی می‌توان به هوازدگی انواع سنگ‌های تشکیل‌دهنده لیتوسفر، فعالیت‌های آتشفشانی و کانسنگ‌های معدنی اشاره کرد. طبیعی یا زمین‌زاد بودن فلزات بالقوه سمی به طور قابل توجهی از یک منطقه به منطقه دیگر، متفاوت بوده و تغییرات آن‌ها تابع زمینه ژئوشیمیایی است (Bradl, 2005).

۲-۳-۱-۲- منابع غیرطبیعی یا انسان‌زاد

فلزات بالقوه سمی از طریق طیف وسیعی از فعالیت‌های انسانی به محیط گسیل می‌شوند. از اصلی‌ترین منابع انسان‌زاد فلزات در خاک، می‌توان به فعالیت‌های کشاورزی اشاره کرد که در آن‌ها به واسطه استفاده از کودهای شیمیایی، حیوانی، آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌های حاوی عناصر بالقوه سمی، این آلاینده‌ها وارد محیط خاک می‌شوند. فعالیت‌های دیگری همچون؛ معدنکاری، ذوب فلزات، دفع پسماند و در نهایت تولید انرژی و حمل و نقل) نیز از دیگر منابع انسان‌زاد با اهمیت برای فلزات در

خاک هستند. فلزات بالقوه سمی می‌توانند به صورت گاز، مایع یا جامد یا هر سه شکل، از منابع آلاینده گسیل شده و وارد خاک شوند (Bradl, 2005).

۴-۲- عوامل موثر بر غلظت و تحرک فلزات بالقوه سمی در محیط خاک

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک نقش موثری در انباشت، تحرک پذیری، انحلال پذیری و در نهایت زیست دسترس پذیری فلزات در خاک دارند. از جمله این پارامترها می‌توان به اندازه ذرات، میزان ماده آلی و pH خاک اشاره کرد (Omwoma et al., 2010). شایان توجه است که علاوه بر عوامل فیزیکی و شیمیایی، عوامل بیولوژیکی نیز در تجمع و انتقال فلزات موثر هستند.

۴-۲-۱- بافت خاک

بافت خاک (درصد رس و سیلت) نسبت به سایر ویژگی‌های فیزیکی تأثیر بیشتری در جذب عناصر بالقوه سمی دارد. به طور کلی میزان انتقال و تحرک پذیری فلزات در خاک‌های دانه ریز (سیلت رسی لومی) نسبت به خاک‌های دانه درشت (ماسه‌ای رسی لومی و شنی لومی) کمتر است، چرا که خاک دانه ریز دارای ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر، مواد آلی بالاتر، درصد رس بیشتر و درصد ماسه کمتری نسبت به خاک دانه درشت است. وجود رس و سیلت بالا در این نوع خاک‌ها مکان‌های جذب برای فلزات را افزایش می‌دهد (جنیدی جعفری و همکاران، ۱۳۹۲).

۴-۲-۲- ماده آلی خاک

مواد آلی خاک‌ها شامل میکروارگانیزم‌های زنده، مواد آلی تجزیه شده و مواد هومیک است که با توجه به ویژگی‌های خاک (نوع خاک) و واکنش‌های شیمیایی آن، میزان آن نیز می‌تواند متفاوت و متغیر باشد (Bradl, 2005). بالا بودن ماده آلی خاک، باعث انباشت عناصر بالقوه سمی (از طریق تشکیل کمپلکس آلی-فلزی) در خاک شده و در نهایت سبب کاهش تحرک فلزات خاک می‌گردد. همچنین ماده آلی باعث افزایش مکان‌های جذب فلزات در خاک می‌شود (جنیدی جعفری و همکاران، ۱۳۹۲). افزایش ماده آلی در خاک می‌تواند باعث کاهش pH خاک شود (Omwoma et al., 2010).

۲-۴-۳- pH خاک

pH خاک به عنوان یکی از عوامل مهم در تجمع فلزات بالقوه سمی درون خاک است. به طور کلی برای بیشتر فلزات، تحرک پذیری آن‌ها با افزایش pH، کاهش می‌یابد (Chang et al., 2014). علاوه بر این در اثر کاهش pH یون‌های H^+ تولید می‌گردد که این یون با مکان‌های جذب تبادل یون ناشی از رس رقابت کرده که در نهایت فلزات در خاک جذب نشده و انحلال‌پذیر باقی می‌مانند (جنیدی جعفری و همکاران، ۱۳۹۲). با این حال تحرک پذیری برخی فلزات مانند آرسنیک، سلنیوم، آنتیموان و مولیبدن که تمایل به تشکیل اکسی‌انیون دارند، با افزایش pH در خاک، افزایش می‌یابد (Atafar et al., 2010; Omwoma et al., 2010).

۲-۵- اثرات زیست محیطی صنایع پتروشیمی

صنایع پتروشیمی با توجه به ماهیت فعالیت‌های خود؛ با تولید پساب، پسماند و یا گسیل گاز و گردوغبار باعث انتشار آلاینده‌های آلی و غیرآلی در محیط‌های پیرامون می‌شوند (Mehlman et al., 1992; Schroder et al., 2000; Malmasi et al., 2010). به طور کلی آلودگی‌های ناشی از صنایع پتروشیمی به سه نوع طبقه‌بندی می‌شوند: آلودگی ناشی از مرحله اکتشاف و بهره‌برداری، آلودگی ناشی از تولید و تبدیل مواد واسطه و آلودگی‌های مرتبط با فرآیندهای انتقال مواد تولید شده (Weidong et al., 2011). آلاینده‌های صنایع پتروشیمی نیز عبارتند از: فلزات بالقوه سمی (کادمیوم، کروم، نیکل، سرب، وانادیوم، روی و آرسنیک)، روغن، مواد جامد معلق (TSS)، آلاینده‌های آلی سمی در پساب و پسماندها و همچنین ریزمغذی‌ها شامل (نیتروژن، گوگرد و فسفر) است که تمامی این آلاینده‌ها می‌توانند به طور بالقوه باعث آسیب به اکوسیستم منطقه و محیط‌های اطراف گردند (Faulkner et al., 2000; Zhang et al., 2012). اما به طور کلی آلاینده‌های فلزی ناشی از صنعت پتروشیمی متداول‌تر است (Schroder et al., 2000). همچنین استفاده از فاضلاب‌ها یا پساب‌های خروجی از کارخانه‌های پتروشیمی می‌تواند اثر سوئی بر کیفیت خاک‌ها داشته باشد. این فاضلاب‌ها دارای ترکیبی پیچیده بوده و با حجم و تراکم بالایی از آلاینده‌ها،

مواد شیمیایی خطرناک (مانند هیدروکربن‌ها و فنول‌ها) و آلاینده‌های آلی سمی مشخص می‌شوند (Zhang et al., 2012). لازم به ذکر است که فاضلاب صنایع پتروشیمی در مقایسه با آب تازه؛ شور، کمی قلیایی و دارای مقادیر بالاتری از COD، BOD، نیترات، فسفات، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، کربنات و سولفات نسبت به مقادیر استاندارد هستند (Dave et al., 1994; Aziz et al., 1999). ورود پیوسته آن‌ها از طریق آبیاری می‌تواند باعث کاهش کیفیت خاک و در نتیجه آلوده شدن آن گردد (Aziz et al., 1999).

۲-۶- مروری بر مطالعات پیشین

تاکنون مطالعات متعددی در زمینه آلودگی‌ها و به ویژه آلودگی فلزی و منشاء فلزات آلاینده در مناطق مجاور مجتمع‌های پتروشیمی انجام شده است که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود:

نادال و همکاران (Nadal et al., 2004) با بررسی آلودگی فلزی خاک و گیاهان در یک منطقه دارای صنایع پتروشیمی (واقع در شهر تاراگونای اسپانیا) به این نتایج رسیدند که غلظت کروم و وانادیوم در این منطقه صنعتی به طور قابل توجهی بالاتر از نمونه‌های مناطق غیرآلوده است. در خاک‌های جمع‌آوری شده از نزدیک صنایع پتروشیمی، نسبت به نمونه‌هایی که در مجاورت پالایشگاه‌های نفت جمع‌آوری شده بودند، سطح بالاتری از آلودگی مشاهده شد. مقدار وانادیوم در نمونه برگ چغندر منطقه صنعتی در مقایسه با مناطق غیرصنعتی، تفاوت معناداری را نشان می‌دهد که نشانگر انباشتگر بودن چغندر نسبت به فلز وانادیوم است. در این مطالعه مهم‌ترین منبع وانادیوم جوی، احتراق مواد نفتی در مجتمع‌های پتروشیمی بیان گردید. به طور کلی در این پژوهش صنایع شیمیایی و پتروشیمی به عنوان منبع آلودگی فلزی و به ویژه فلزات بالقوه سمی (آرسنیک، کروم و وانادیوم) در نظر گرفته شد.

لی و همکاران (Li et al., 2009) به بررسی پراکندگی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های کشاورزی نزدیک یک مجتمع پتروشیمی واقع در گوانگژو چین پرداخته و بیان کردند که غلظت فلزات خاک با

افزایش فاصله از منطقه صنعتی کاهش یافته و در اغلب موارد، غلظت آلاینده در خاک سطحی مجاور صنایع پتروشیمی، به طور قابل توجهی، بالاتر از سطح زمینه است. در ادامه با توجه به نتایج بدست آمده، منشاء فلزات بالقوه سمی را به فعالیت‌های انسانی (آبیاری زمین‌های کشاورزی با فاضلاب، کاربرد کود و مواد شیمیایی) نسبت داده و این منابع را دلیل اصلی افزایش فلزات بالقوه سمی، در خاک‌های کشاورزی مناطق مجاور پتروشیمی بیان می‌کنند.

در پژوهش دیگری نادال و همکاران (Nadal et al., 2009) آلودگی خاک در مناطق اطراف پتروشیمی تاراگونای اسپانیا را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که غلظت کروم در نمونه‌های خاک و غلظت وانادیوم در نمونه‌های گیاهی جمع‌آوری شده از پیرامون کارخانه پتروشیمی بالاتر از نمونه‌های مناطق غیرآلوده است. همچنین این پژوهشگران بیان کردند که صنعت پتروشیمی، هنوز هم به عنوان یک کانون مهم تمرکز آلودگی فلزی، برای محیط اطراف خود محسوب می‌شود.

الجبری و باوین (Al-Jabri & Baawain., 2010) اثرات ناشی از فعالیت یک کارخانه پتروشیمی در عمان را بر محیط اطراف بررسی کردند. این پژوهش نشان داد که غلظت فلز کروم در نمونه‌های خاک و گیاه جمع‌آوری شده بسیار بالاتر از مقادیر مجاز است. در صنایع شیمیایی و پتروشیمی از فلزاتی مانند نیکل، کروم، مولیبدن و کبالت به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که انتشار آن‌ها آلودگی فلزی را در محیط اطراف ایجاد می‌کند.

در مطالعه‌ای که توسط تپانوند و همکاران (Thepanondh et al., 2011) به منظور بررسی میزان ترکیبات آلی فرار (VOC) در هوا و پتانسیل تأثیر آن‌ها بر سلامتی ساکنین مجاور یک مجتمع پتروشیمی در بانکوک تایلند صورت گرفت، مشخص شد که گازهای فرار ناشی از فعالیت این کارخانه پس از انتشار در هوا باقی می‌ماند. این مواد شیمیایی به میزان قابل ملاحظه‌ای بر سطح خاک، آب، یا گیاهان فرومی‌نشینند. بنابراین، مواجهه انسان با مقدار قابل توجهی از این مواد آلی فرار منتشر شده در هوا از طریق استنشاق یا از طریق مصرف محصولات کشاورزی آلوده، خطر آفرین و سرطان‌زا است.

پژوهشی تحت عنوان ارزیابی اثرات صنایع نفت و پتروشیمی، با استفاده از تجزیه و تحلیل آماری در منطقه (ترنگانو مالزی) توسط عبدالله و همکاران (Abdullah et al., 2012) انجام گرفت که در آن این پژوهشگران مشخص کردند که مهم‌ترین عناصر آلاینده گسیل شده از پالایشگاه پتروشیمی و فعالیت‌های فرآوری مرتبط با آن؛ آرسنیک، جیوه، نیکل، سرب، کروم، و وانادیوم است. به اعتقاد آنان، ته‌نشینی ذرات حاوی فلزات در جهت وزش باد، علت اصلی آلودگی خاک در اطراف این کارخانه است. در ایران نیز تاکنون مطالعاتی در مورد آلودگی‌های ناشی از کارخانه‌های پتروشیمی انجام گرفته است که در این جا به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌شود.

ملماسی و همکاران (Malmasi et al., 2010) در پژوهشی بر روی اثرات بوم‌شناختی پتروشیمی ماهشهر نشان دادند که صنایع پتروشیمی با تولید فاضلاب، تولید گازهای گلخانه‌ای و ضایعات خطرناک آثار نامطلوبی را بر محیط زیست منطقه ماهشهر، گذاشته است. آن‌ها مشخص کردند که فاضلاب و مواد زائد پتروشیمی، خاک مناطق اطراف خود را شور و قلیایی کرده و باعث مغذی شدن محیط آب و افزایش BOD آب شده‌اند.

در مطالعه دیگری، گودرزی‌نیک و همکاران (Godarzi Nik et al., 2012) به بررسی آلودگی جیوه، توزیع و پراکندگی جیوه در رسوبات بندر امام (خلیج فارس) پرداخته‌اند. این پژوهشگران اثبات کردند که منبع آلودگی جیوه در رسوبات دریایی انسان‌زاد بوده و ناشی از فاضلاب واحد کلر-آلکالی مجتمع پتروشیمی بندر امام است. با افزایش عمق رسوبات، غلظت جیوه کاهش می‌یابد، همچنین با افزایش فاصله افقی از واحد کلر آلکالی پتروشیمی بندر امام از غلظت جیوه در رسوب کاسته می‌شود.

سلماسی (۱۳۸۹) نیز تأثیر پساب صنعت پتروشیمی را بر آلودگی خاک‌ها و علوفه پیرامون کارخانه پتروشیمی تبریز را مورد ارزیابی قرار داده و مشخص کرده است که تعداد زیادی از این آلاینده‌ها به ویژه فلز کروم، خاک‌های اطراف کارخانه را آلوده کرده و pH این خاک‌ها را تا حد قلیایی افزایش داده‌اند.

فصل سوم:

روش انجام تحقیق

۳-۱- مقدمه

در پژوهش حاضر که به منظور ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز صورت گرفته است، ابتدا اطلاعات و گزارش‌های موجود مرتبط با منطقه و موضوع مورد مطالعه جمع‌آوری و مورد بررسی قرار گرفت. براساس اطلاعات موجود و بازدید از محدوده مورد مطالعه، نمونه‌برداری از خاک انجام شد و در نهایت شدت آلودگی در منطقه تعیین و بررسی گردید. در نمونه‌های جمع‌آوری شده برخی خواص فیزیکوشیمیایی خاک از جمله (pH، ماده آلی و بافت خاک) و همچنین غلظت عناصر بالقوه سمی براساس روش‌های استاندارد، اندازه‌گیری شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این فصل به نحوه نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه‌ها، روش‌های اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک و روش‌های آماری به کار رفته در تجزیه و تحلیل داده‌ها اشاره می‌شود.

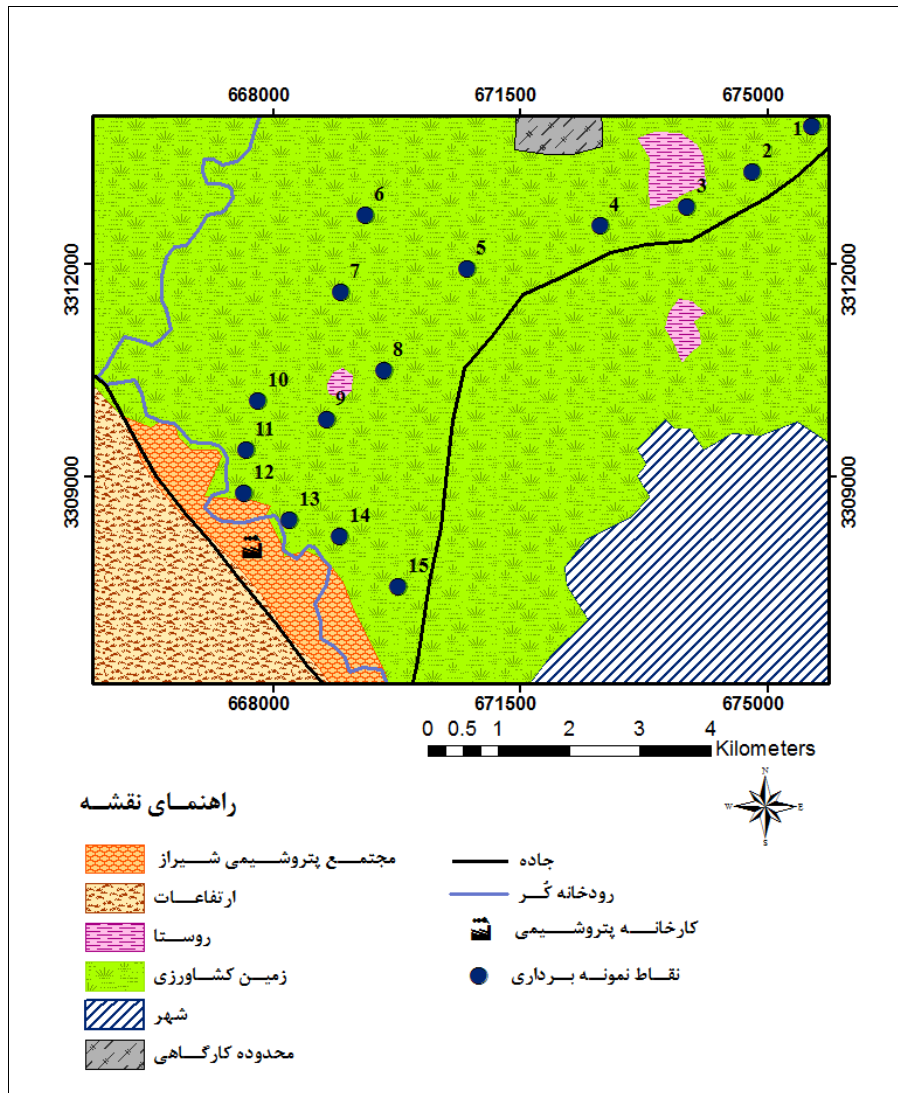
۳-۲- نمونه‌برداری

به منظور انجام نمونه‌برداری ابتدا با بهره‌گیری از تصاویر Google Earth محدوده تقریبی نقاط نمونه‌برداری شناسایی و تعیین گردید. در این مطالعه، نمونه‌برداری از ۱۵ ایستگاه به صورت سیستماتیک تصادفی و در جهت شمال شرق مجتمع و با در نظر گرفتن جهت وزش باد غالب صورت گرفت. برای برداشت نمونه‌های خاک، از بیلچه فولادی ضد زنگ و خط‌کش پلاستیکی استفاده گردید. به تعداد ۱۵ نمونه خاک از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی‌متری (به عنوان نمونه خاک سطحی، Top Soil) و تعداد ۴ نمونه از عمق ۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متری (به عنوان نمونه خاک عمقی، Sub Soil) برداشت گردید. لازم به توضیح است که در انتخاب محدوده نمونه‌برداری علاوه بر در نظر گرفتن جهت وزش باد غالب، قرار گرفتن ارتفاعات (کوه سبز) در قسمت غربی کارخانه که به هدایت گردوغبار ناشی از کارخانه (در جهت وزش باد) کمک می‌کند و مانع از عبور گردوغبار در خلاف جهت وزش باد غالب می‌گردد نیز مد نظر قرار داده شده است. در ارتباط با روند نمونه‌برداری لازم به توضیح است که اولین نمونه

برداشت شده (نمونه شماره ۱)، مربوط به دوردست‌ترین ایستگاه نمونه‌برداری بوده (در فاصله ۱۰ کیلومتری از مجتمع پتروشیمی شیراز) و با نزدیک شدن به کارخانه، شماره اختصاص یافته به ایستگاه‌های نمونه‌برداری تا عدد ۱۵، (N15)، که در مجاورت کارخانه پتروشیمی واقع شده است، افزایش می‌یابد. نزدیک‌ترین ایستگاه نمونه‌برداری (ایستگاه شماره ۱۲) در فاصله ۲۰۰ متری از کارخانه است و ایستگاه‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به تدریج از کارخانه فاصله می‌گیرند. نمونه‌های خاک برداشت شده در کیسه‌هایی نایلونی با کدگذاری مشخص، ریخته شده و با استفاده از دستگاه GPS، مختصات جغرافیایی هر ایستگاه نمونه‌برداری ثبت گردید. در شکل (۳-۱) موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری آورده شده است. نمونه‌های خاک سطحی با نماد (N) و نمونه‌های خاک عمقی، با نماد (NB) نام‌گذاری شدند.

جدول ۳-۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک محدوده مورد مطالعه (UTM)

شماره ایستگاه	Y	X
۱	۳۳۱۳۹۵۴/۱۱	۶۷۵۶۲۷/۰۳
۲	۳۳۱۳۳۰۹/۵۶	۶۷۴۷۸۹/۷
۳	۳۳۱۲۸۰۸/۰۶	۶۷۳۸۶۳/۵۲
۴	۳۳۱۲۵۳۹/۶۹	۶۷۲۶۲۹/۲۱
۵	۳۳۱۱۹۳۵/۵۱	۶۷۰۷۵۱/۶۳
۶	۳۳۱۲۶۹۳/۳۶	۶۶۹۳۰۶/۸۳
۷	۳۳۱۱۵۹۹/۷۵	۶۶۸۹۶۷/۲۷
۸	۳۳۱۰۵۰۳/۰۱	۶۶۹۵۶۹/۴۴
۹	۳۳۰۹۸۰۶/۹۸	۶۶۸۷۶۶/۹۱
۱۰	۳۳۱۰۰۷۲/۷۶	۶۶۷۷۸۹/۵۹
۱۱	۳۳۰۹۳۷۰/۴۷	۶۶۷۶۱۹/۵
۱۲	۳۳۰۸۷۵۱/۶۷	۶۶۷۵۹۰/۲۷
۱۳	۳۳۰۸۳۷۶/۴۲	۶۶۸۲۲۹/۱۷
۱۴	۳۳۰۸۱۴۴/۲۴	۶۶۸۹۵۰/۶۱
۱۵	۳۳۰۷۴۳۸/۸۹	۶۶۹۷۷۰/۷۲



شکل ۳-۱- نقشه کاربری اراضی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک



شکل ۳-۲- نمونه‌برداری از خاک منطقه مورد مطالعه

۳-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور آماده‌سازی، ابتدا نمونه‌ها در دمای معمولی اتاق به مدت ۴ روز خشک شدند و به آزمایشگاه زیست‌محیطی و آب‌شناسی دانشگاه صنعتی شاهرود انتقال یافتند. در آزمایشگاه، نمونه‌ها در هاون سرامیکی پودر شده و با هدف بدست آوردن نمونه‌های خاک همگن‌تر، از الک ۱۰ مش که قطر منافذ آن کمتر از ۲ میلی‌متر است عبور داده شدند. برای اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی، نمونه‌های ۵۰ گرمی از هر نمونه خاک (در کیسه‌های پلاستیکی)، تهیه شده و به شرکت کانساران بینالود تهران ارسال گردیدند. در ادامه، پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک از قبیل (میزان ماده آلی و بافت خاک) در آزمایشگاه زاگرس آب‌شناس فارس، اندازه‌گیری گردید.

۳-۴- اندازه‌گیری پارامترهای فیزیکوشیمیایی خاک

۳-۴-۱- اندازه‌گیری pH

برای اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک از نسبت ۲ به ۱ آب به خاک استفاده گردید. برای این منظور، از هر نمونه ۲۰ گرم خاک را وزن کرده و داخل ارلن ریخته شد و ۴۰ میلی‌لیتر آب به آن اضافه گردید. سپس ارلن‌ها به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن قرار داده شدند تا آب و خاک به طور کامل با هم مخلوط گردند. در نهایت، بعد از گذشت یک ساعت و قرار دادن دستگاه pH متر (مدل YK-2001 CT)، میزان pH نمونه خاک درون ارلن اندازه‌گیری گردید (قشلاقی، ۱۳۸۸). مقادیر بدست آمده از اندازه‌گیری pH نمونه‌های خاک با طبقه‌بندی خاک‌ها براساس میزان اسیدیته (طبقه‌بندی انجمن خاک آمریکا) مقایسه شد (جدول ۳-۲).

جدول ۳-۲- طبقه‌بندی خاک‌ها براساس میزان pH (Soil Science Society of America., 1997)

pH	شرح
<۴/۵	به شدت اسیدی
۴/۶ - ۵/۵	اسیدی خیلی زیاد
۵/۶ - ۶	اسیدی زیاد
۶/۱ - ۶/۵	نسبتاً اسیدی
۶/۶ - ۷/۳	خنثی
۷/۴ - ۷/۸	کمی قلیایی
۷/۹ - ۸/۴	نسبتاً قلیایی
۸/۵- ۹	قلیایی خیلی زیاد
>۹/۱	به شدت قلیایی

۳-۴-۲- اندازه‌گیری درصد ماده آلی خاک

به طور معمول از دو روش برای اندازه‌گیری ماده آلی خاک استفاده می‌شود. اکسیداسیون تر و احتراق به روش خشک. در احتراق به روش خشک، نمونه خاک وزن شده را در کوره قرار داده و پس از حرارت دادن (سوزاندن)، خاکستر باقی‌مانده از خاک را وزن می‌کنند. اختلاف (کاهش) وزن بین نمونه اولیه خاک با خاکستر (نمونه خاک پس از حرارت دادن در کوره)، نشانگر میزان ماده آلی خاک است. در این روش وزن نمونه خاک با از دست دادن آب اضافی، کاهش پیدا می‌کند (Nadal et al., 2004). اما روش معمول و همچنین روش مورد استفاده در این پژوهش برای اندازه‌گیری ماده آلی خاک، سوزاندن به روش تر (اکسیداسیون) است که در این آزمایش ماده آلی خاک به CO₂ تبدیل می‌شود (Chopin & Alloway., 2007). برای اندازه‌گیری ماده آلی خاک به روش اکسیداسیون تر؛ ابتدا مقداری خاک (۵ گرم خاک) که در هاون چینی کوبیده شده را از الک مش ۳۵ عبور داده شد و یک گرم از آن را جهت انجام آزمایش وزن گردید و در ارلن مایر ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس به آرامی ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کرومات پتاسیم یک نرمال به هر ارلن اضافه شد. به منظور پراکنده شدن ذرات خاک، ارلن به آرامی تکان داده شد و خیلی سریع ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ در زیر هود (به

علت وجود بخارات اسید و CO₂ به آن اضافه گردید. لازم است که پس از اضافه نمودن اسید ارلن حاوی نمونه را به مدت ۳۰ دقیقه در زیر هیتر قرار داده تا ماده آلی که درون نمونه خاک وجود دارد به طور کامل در اسید حل شود. در ادامه و پس از سپری شدن زمان مورد نظر، ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده تا محلول افزایش حجم یافته و تغییر رنگ محلول به راحتی قابل تشخیص باشد. پس از سرد شدن محلول، ۱۰ قطره ارتوفناترولین به ارلن اضافه کرده که همزمان با این مرحله با تکان دادن ارلن، محلولی سبز رنگ مشاهده می شود. در آخرین مرحله، جهت انجام عمل تیتراسیون، از فروآمونیم سولفات استفاده گردید؛ به این ترتیب که ابتدا حجم قطره چکان را به صفر رسانده و فروآمونیم سولفات را آرام آرام به محلول اضافه کرده که با نزدیک شدن به انتهای تیتراسیون رنگ محلول سبز تیره شده و با اضافه کردن چند قطره دیگر از فروآمونیم سولفات، رنگ محلول به قرمز تیره یا جگری تغییر پیدا می کند. با مشاهده رنگ قرمز تیره، عمل تیتراسیون به اتمام رسیده و با قرائت حجم مصرفی فروآمونیم سولفات و قرار دادن در روابط (۱-۳) و (۲-۳) مقدار ماده آلی نمونه خاک محاسبه می شود. تهیه نمونه تھی (Blank)، به منظور محاسبه و اندازه گیری ماده آلی نمونه های خاک، ضروری است و بر همین اساس، ابتدا تمامی این مراحل برای نمونه تھی Blank، صورت گرفت.

$$\%OC = N \times 0/39 \times [(V1 - V2)]/S \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$\%OM = \%OC \times 1.72 \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

در رابطه (۱-۳):

N: نرمالیتته فروآمونیم سولفات

V₁: میلی لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه تھی (Blank)

V₂: میلی لیتر فروآمونیم سولفات مصرفی برای نمونه خاک

S: وزن خاک خشک شده در هوای آزاد

۳-۴-۳- دانه‌سنجی خاک

بافت خاک فراوانی نسبت ذرات ماسه، سیلت و رس در نمونه خاک است. بافت خاک عامل مهمی در جذب و انباشت فلزات در خاک می‌باشد. به منظور تعیین درصد وزنی و وزن ذرات خاک در نمونه‌های مورد مطالعه، از روش الک کردن (سری الک) استفاده شد. در این روش وزن مشخصی از هر نمونه خاک را با استفاده از سری الک‌ها به شماره‌های مش ۱۰، ۱۸، ۳۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۳۰ به مدت ۱۵ دقیقه با قرار دادن بر روی دستگاه شیکر الک گردیده و در نهایت درصد وزنی مربوط به هر کدام از ذرات (با اندازه متفاوت) تعیین گردید. درصد ذرات (رس، سیلت و ماسه) نیز با روش هیدرومتری اندازه‌گیری شد (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۳- اندازه‌گیری بافت خاک به روش هیدرومتری

در روش هیدرومتری، ۵۰ گرم از هر نمونه خاک که از الک با قطر کوچک‌تر از ۶۳ میکرون عبور کرده را داخل بشر ریخته و به آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول هگزامتافسفات سدیم و آب مقطر به میزان نصف بشر اضافه می‌شود (محلول هگزامتافسفات سدیم به منظور جدا شدن ذرات خاک (رس) از یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد). سپس ۵ تا ۱۰ دقیقه نمونه را تکان داده تا آب و خاک کاملاً با هم

مخلوط شوند. در ادامه محتویات درون بشر به داخل استوانه مدرج یک لیتری ریخته و حجم کل را با آب مقطر به یک لیتر رسانده می‌شود. در این مرحله درجه حرارت محلول درون استوانه مدرج را اندازه‌گیری کرده و سپس با همزن شیشه‌ای به مدت یک دقیقه محلول به هم زده می‌شود تا کاملاً مخلوط شود. هیدرومتر را به آرامی در استوانه مدرج قرار داده و قرائت اول صورت می‌گیرد. عدد ثبت شده رس و سیلت را نشان می‌دهد، (ذرات ماسه ته‌نشین شده‌اند). قرائت دوم پس از یک ساعت از اولین قرائت صورت می‌گیرد که عدد مشاهده شده در این زمان، مقدار رس را نشان می‌دهد. با قرار دادن مقادیر قرائت شده در روابط زیر، درصد ذرات ماسه، سیلت و رس تعیین گردید. با محاسبه درصد ماسه، سیلت و رس از روابط بالا و به کمک مثلث بافت خاک، بافت نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه مشخص شد.

$$\text{رابطه (۳-۳)} \quad \text{درصد سیلت و رس} = \frac{\text{قرائت اول هیدرومتر}}{\text{وزن خشک خاک}} \times 100$$

$$\text{رابطه (۴-۳)} \quad \text{درصد رس} = \frac{\text{قرائت دوم هیدرومتر}}{\text{وزن خشک خاک}} \times 100$$

$$\text{رابطه (۵-۳)} \quad \text{درصد ماسه} = 100 - \text{درصد سیلت و رس}$$

$$\text{رابطه (۶-۳)} \quad \text{درصد رس} - \text{درصد سیلت و رس} = \text{درصد سیلت}$$

۳-۵- اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک

به منظور اندازه‌گیری غلظت عناصر بالقوه سمی، ابتدا کلیه نمونه‌ها در آزمایشگاه زیست‌محیطی و آب‌شناسی دانشگاه صنعتی شاهرود، از الک ۲ میلی‌متر (۱۰ مش) عبور داده شدند. سپس نمونه‌ها برای اندازه‌گیری غلظت کل عناصر بالقوه سمی آرسنیک، نیکل، کروم، وانادیوم، روی، سرب و مس با استفاده از دستگاه ICP-OES به شرکت کانساران بینالود ارسال گردیدند.

۳-۶- ارزیابی کمی شدت آلودگی نمونه‌های خاک با استفاده از شاخص‌های ژئوشیمیایی

۳-۶-۱- ضریب غنی‌شدگی

در همه مطالعات ژئوشیمیایی و ارزیابی آلودگی‌های زیست‌محیطی، تشخیص منشأ فلزات (انسان‌زاد یا زمین‌زاد) ضروری است (Selvaraj et al., 2004). ضریب غنی‌شدگی (Enrichment Factor)، یک شاخص برای ارزیابی آلودگی فلزی در یک محیط جامد (خاک یا رسوب) می‌باشد و بیانگر میزان تأثیر فعالیت‌های انسانی بر غلظت فلزات بالقوه سمی در این گونه محیط‌ها است (Zhang, 2007). ضریب غنی‌شدگی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$EF = \frac{\frac{C_n(\text{نمونه})}{C_{ref}(\text{نمونه})}}{\frac{B_n(\text{زمینه})}{B_{ref}(\text{زمینه})}} \quad \text{رابطه (۳-۷)}$$

در رابطه بالا، EF ضریب غنی‌شدگی، C_n (نمونه) غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه خاک، C_{ref} (نمونه) غلظت عنصر نرمالیزه‌کننده در نمونه خاک مورد مطالعه، B_n (زمینه) غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در ماده مرجع (زمینه) و در نهایت B_{ref} (زمینه) نشان‌دهنده غلظت عنصر بهنجارکننده در ماده مرجع (زمینه) است (Abraham & Parker., 2008). نکته مهمی که در این شاخص باید بر آن تأکید داشت، انتخاب صحیح عنصر مرجع و ماده یا نمونه زمینه است که در تعیین شدت آلودگی واقعی موثر است (Rey et al., 2009). عنصر مرجع در محاسبه ضریب غنی‌شدگی، عنصری است که دارای منشأ زمین‌شناسی (لیتوتونیک)، فاقد آلودگی انسان‌زاد و خنثی (تغییرات بسیار ناچیز، یکنواخت و تحرک کم در محیط ژئوشیمیایی) باشد. نمونه مرجع (زمینه) انتخابی می‌تواند به صورت جهانی (پوسته کل، پوسته بالایی، شیل میانگین و خاک‌های میانگین) و یا محلی باشد. به طور معمول در پژوهش‌های زیست‌محیطی از عناصری چون: Al, Fe, Zr, Ti, Sc به عنوان عنصر بهنجارکننده استفاده می‌شود (Abraham & Parker., 2008). در این پژوهش به منظور نرمال‌سازی ژئوشیمیایی عناصر مورد بررسی، از عنصر زیرکن (Zr) به عنوان عنصر بهنجارکننده و

همچنین از ترکیب پوسته میانگین، به عنوان نمونه مرجع (زمینه) استفاده شد. در نمونه‌های خاک برداشت شده از منطقه مورد مطالعه، تغییرات غلظت زیرکن نسبت به روند تغییرات دیگر عناصر، بسیار ناچیز و یکنواخت بوده، تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار نگرفته و توزیع نرمالی را نشان می‌دهد. براساس رده‌بندی که برای ضریب غنی‌شدگی ارائه شده است: EF بین ۰/۵ تا ۱/۵ نشان‌دهنده منشاء طبیعی (مواد پوسته‌ای) برای فلزات و نقش تأثیرگذار فرآیندهای هوازدگی طبیعی است. EF > ۱/۵، به آن معنی است که بخش قابل توجهی از عناصر، از مواد غیرپوسته‌ای منشاء گرفته‌اند (Zhang, 2007). EF > ۱۰. نیز به منبعی غیر از پوسته نسبت داده و بیانگر آلودگی انسان‌زاد است (Selvaraj et al., 2004). در جدول (۳-۳) توصیفی از مقیاس عددی ضریب غنی‌شدگی ارائه شده است.

جدول ۳-۳- رده‌بندی مقادیر ضریب غنی‌شدگی (Sutherland, 2007)

شدت غنی‌شدگی	EF
فاقد غنی‌شدگی یا غنی‌شدگی اندک	EF < ۲
غنی‌شدگی متوسط	۲ < EF < ۵
غنی‌شدگی قابل توجه	۵ < EF < ۲۰
غنی‌شدگی بسیار بالا	۲۰ < EF < ۴۰
غنی‌شدگی بی‌نهایت بالا	EF > ۴۰

۳-۶-۲- شاخص زمین‌انباشت

شاخص زمین‌انباشت (Geoaccumulation Index) برای اولین بار توسط مولر (Muller, 1969) پیشنهاد شد. این شاخص اولین بار برای ارزیابی آلودگی رسوبات به فلزات بالقوه سمی مورد استفاده قرار گرفت. در بسیاری از مطالعات و تحلیل‌های زیست‌محیطی، به منظور ارزیابی آلودگی فلزی خاک و رسوبات و تعیین میزان تأثیر عوامل انسان‌زاد بر غلظت فلزات از شاخص زمین‌انباشت استفاده می‌شود. شاخص زمین‌انباشت از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1.5 \times B_n \quad \text{رابطه (۳-۸)}$$

در این رابطه، I_{geo} شاخص زمین‌انباشت، C_n غلظت اندازه‌گیری شده از عنصر مورد مطالعه در نمونه و B_n غلظت زمینه ژئوشیمیایی عنصر مورد نظر است. در این پژوهش ترکیب شیل میانگین، به عنوان مقدار زمینه ژئوشیمیایی (B_n) در نظر گرفته شده است. ثابت عددی $1/5$ نیز ضریب تصحیح برای سرشکن کردن اثرات ناچیز نوسانات ناشی از تغییرات لیتولوژیک بر غلظت فلزات است (Zhang, 2007; Yaqin et al., 2008). براساس طبقه‌بندی مولر (Muller, 1969) هفت رده متفاوت از آلودگی برای خاک، بر مبنای ضریب زمین‌انباشت ارائه شده است (جدول ۳-۴).

جدول ۳-۴- طبقه‌بندی شاخص زمین‌انباشت (Muller, 1969)

درجه آلودگی	مقدار I_{geo}	شدت آلودگی
۰	$I_{geo} < 0$	بدون آلودگی
۱	$0 < I_{geo} < 1$	بدون آلودگی تا آلودگی متوسط
۲	$1 < I_{geo} < 2$	آلودگی متوسط
۳	$2 < I_{geo} < 3$	آلودگی متوسط تا شدید
۴	$3 < I_{geo} < 4$	آلودگی شدید
۵	$4 < I_{geo} < 5$	آلودگی شدید تا بی‌نهایت
۶	$I_{geo} > 5$	آلودگی بی‌نهایت

۳-۶-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی

ضریب آلودگی (Contamination Factor)، بیانگر میزان آلودگی عناصر بالقوه سمی در خاک است و برای برآورد وضعیت کلی یک محیط (خاک) نسبت به این نوع آلاینده‌ها استفاده می‌شود. ضریب آلودگی از نسبت غلظت عنصر بالقوه سمی در نمونه برداشت به غلظت همان عنصر در ماده مرجع (زمینه) بدست می‌آید. رابطه (۳-۹):

$$C_f = \frac{C_o}{C_n} \quad \text{رابطه (۳-۹)}$$

در این رابطه، C_f ضریب آلودگی، C_o غلظت عنصر اندازه‌گیری شده در نمونه خاک مورد مطالعه و C_n غلظت عنصر مورد نظر در ماده زمینه (ترکیب پوسته میانگین در این پژوهش) است. این شاخص براساس مقدار غلظت هر فلز در خاک است به گونه‌ای که $C_f > 1$ ، نشان‌دهنده آلودگی محیط مورد نظر و $C_f < 1$ نیز مبین نبود آلودگی فلزی است (Qishlaqi et al., 2008). در جدول (۳-۵) رده‌بندی خاک بر مبنای ضریب آلودگی آورده شده است.

جدول ۳-۵- رده‌بندی ضریب آلودگی (Hakanson, 1980)

ضریب آلودگی خاک	C_f
ضریب آلودگی پایین	$C_f < 1$
ضریب آلودگی متوسط	$1 \leq C_f < 3$
ضریب آلودگی قابل توجه	$3 \leq C_f < 6$
ضریب آلودگی بسیار بالا	$C_f \geq 6$

درجه آلودگی (Contamination Degree) نیز از مجموع ضرایب آلودگی محاسبه شده در هر ایستگاه بدست می‌آید (Hakanson, 1980). در جدول (۳-۶) رده‌بندی از درجه آلودگی خاک ارائه شده است. رابطه (۳-۱۰) فرمول محاسبه درجه آلودگی را نشان می‌دهد:

$$C_D = CF_1 + CF_2 + CF_3 + \dots + CF_n \quad \text{رابطه (۳-۱۰)}$$

جدول ۳-۶- رده‌بندی درجه آلودگی (Hakanson, 1980)

درجه آلودگی خاک	C_d
درجه آلودگی پایین	$C_d < 8$
درجه آلودگی متوسط	$8 \leq C_d < 16$
درجه آلودگی قابل توجه	$16 \leq C_d < 32$
درجه آلودگی بسیار بالا	$C_d \geq 32$

۳-۷- روش‌های آماری تحلیل داده‌ها

در بسیاری از پژوهش‌های ژئوشیمی زیست‌محیطی، به منظور بدست آوردن اطلاعات مربوط به منشاء آلاینده‌ها، تعیین الگوی پراکنش، ارزیابی ویژگی‌ها و همچنین پیش‌بینی روابط (وابستگی‌ها) بین عناصر و پارامترهای مختلف از روش‌های آماری چند متغیره استفاده می‌شود. در این تحقیق برای این منظور از ضرایب همبستگی کیندال که یک روش آماری غیرپارامتریک است و همچنین تحلیل خوشه‌ای استفاده گردید.

۳-۷-۱- ضریب همبستگی کیندال

همبستگی از روش‌های آماری چند متغیره است که در آن، رابطه بین دو متغیر (خطی یا غیرخطی)، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. تشخیص ارتباط و همبستگی بین عناصر مختلف در ارزیابی دقیق‌تر اثرات زیست‌محیطی موثر بوده و با درک این روابط می‌توان به میزان تأثیر تغییرات غلظت یک متغیر بر متغیر دیگر پی برد (هاشمی‌نسب و همکاران، ۱۳۹۱). در روش همبستگی، شدت رابطه خطی را با ضریبی به نام ضریب همبستگی (r) نشان می‌دهند (Mico et al., 2006). مقدار این ضریب همواره بین -1 و $+1$ ، $(-1 \leq r \leq +1)$ تغییر می‌کند. $r = +1$ یا نزدیک به $+1$ ، بیان‌کننده رابطه خطی قوی بین دو متغیر و شیب مثبت یا صعودی این خط است. مقدار منفی این ضریب (همبستگی منفی) نیز گویای این مطلب است که تغییر غلظت متغیرها عکس یکدیگر است. مقادیر نزدیک به صفر نیز عدم ارتباط بین دو متغیر را نشان می‌دهد. لازم به توضیح است که همبستگی کیندال (روش آماری غیرپارامتریک) با کمترین خطا و برای تعداد کمی از نمونه‌ها قابل استفاده است.

۳-۷-۲- تحلیل خوشه‌ای

این روش یکی از کاربردی‌ترین روش‌های آماری چند متغیره است که در آن متغیرهای مختلف براساس شباهت‌های بین آن‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. از مزایای این روش آماری می‌توان به کاهش ابعاد داده‌ها و تحلیل آسان‌تر آن‌ها اشاره کرد. در این روش، اولین خوشه، مشابه‌ترین متغیرها یا نمونه‌ها را

شامل شده و خوشه‌های بعدی به اولین خوشه (مشابه‌ترین خوشه) متصل می‌شوند که با افزایش فاصله از میزان تشابه متغیرها در خوشه‌ها کاسته می‌شود. بین خوشه‌ها تشابه حداقل و درون خوشه‌ها تشابه حداکثر است (شایسته‌فر و رضایی، ۱۳۹۰). در این پژوهش از روش (تحلیل خوشه‌ای) CA برای تعیین منشاء عناصر در خاک و همچنین بررسی دقیق‌تر روابط بین آنها استفاده شد.

۳-۸ - نرم‌افزارهای مورد استفاده

در این پژوهش، از نرم‌افزار SPSS 21 برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها و از نرم‌افزار ARC GIS 10 (سیستم اطلاعات جغرافیایی) نیز برای ترسیم نقشه زمین‌شناسی منطقه و همچنین نشان دادن الگوی پراکندگی فلزات بالقوه سمی در خاک‌های منطقه، استفاده گردید.

فصل چهارم:

ارزیابی آلودگی خاک های کشاورزی شمال شرق کارخانه

پتروشیمی شیراز

۴-۱- مقدمه

آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی، به دلیل پایداری و تجزیه‌ناپذیری فلزات در آن، از اهمیت زیادی از نظر زیست‌محیطی و تأثیر بر سلامتی انسان برخوردار است. خاک، در حقیقت یکی از محیط‌های اصلی تجمع و انباشت عناصر بالقوه سمی است. فلزات در صورت ورود به آن پیوندهایی را با اجزاء مختلف خاک تشکیل می‌دهند که پاک‌سازی آن‌ها را مشکل می‌سازد (Dang et al., 2002; Dragovic et al., 2008). به طور معمول، غلظت طبیعی فلزات بالقوه سمی در خاک کم است، مگر در مواردی که خاک‌ها از سنگ‌های با غلظت بالای یک یا چند فلز، منشاء گرفته باشند. با این حال غلظت فلزات در خاک می‌تواند در اثر فعالیت‌های انسان‌زاد به شدت افزایش یابد (Bermudez et al., 2011). برای تعیین بزرگی و شدت این اثرات می‌بایست علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل فلزات، ویژگی‌های ذاتی خاک را نیز در نظر گرفت. در این فصل ابتدا به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک اشاره شده و سپس شدت آلودگی فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۴-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک مورد مطالعه

۴-۲-۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک سطحی

همان‌طور که پیش از این بیان شد ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک؛ دسترس‌پذیری و تحرک‌پذیری فلزات بالقوه سمی در خاک را کنترل می‌کند، به همین دلیل در این پژوهش برخی از ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک شامل: میزان ماده آلی (OM)، pH و بافت خاک، اندازه‌گیری گردید. در جدول (۴-۱) مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده نمونه‌های خاک سطحی آورده شده است.

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

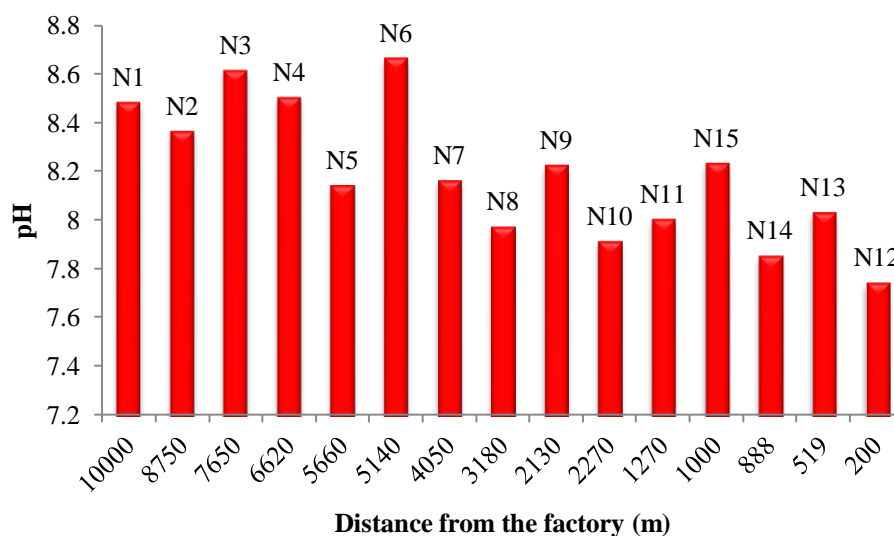
جدول ۴-۱- پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک سطحی

شماره ایستگاه	نماد ایستگاه	pH	ماده آلی (%)	رس (%)	سیلت (%)	ماسه (%)
۱	N1	۸/۴۸	۱/۱۲	۲۹/۸۰	۴۸/۰۰	۲۲/۲۰
۲	N2	۸/۳۶	۱/۹۴	۲۴/۶۰	۵۶/۸۰	۱۸/۶۰
۳	N3	۸/۶۱	۱/۴۱	۱۹/۰۰	۵۴/۸۰	۲۶/۲۰
۴	N4	۸/۵۰	۲/۳۳	۲۴/۶۰	۵۴/۸۰	۲۰/۶۰
۵	N5	۸/۱۴	۱/۸۷	۱۳/۴۰	۵۶/۴۰	۳۰/۲۰
۶	N6	۸/۶۶	۱/۷۰	۹/۸۰	۶۹/۶۰	۲۰/۶۰
۷	N7	۸/۱۶	۱/۷۷	۲۴/۶۰	۵۳/۲۰	۲۲/۲۰
۸	N8	۷/۹۷	۲/۱۷	۲۴/۶۰	۵۴/۸۰	۲۰/۶۰
۹	N9	۸/۲۲	۲/۳۰	۲۶/۲۰	۵۱/۶۰	۲۲/۲۰
۱۰	N10	۷/۹۱	۲/۳۴	۲۷/۶۰	۵۱/۶۰	۲۰/۸۰
۱۱	N11	۸/۰۰	۱/۸۷	۳۸/۸۰	۴۰/۴۰	۲۰/۸۰
۱۲	N12	۷/۷۴	۲/۰۱	۲۴/۴۰	۴۴/۸۰	۳۰/۸۰
۱۳	N13	۸/۰۳	۱/۳۴	۳۰/۰۰	۴۳/۲۰	۲۶/۸۰
۱۴	N14	۷/۸۵	۲/۰۷	۲۴/۴۰	۴۶/۸۰	۲۸/۸۰
۱۵	N15	۸/۲۳	۱/۳۴	۴۴/۴۰	۴۰/۴۰	۱۵/۲۰

۴-۱-۲-۱- pH خاک

pH خاک یکی از عوامل مهم و موثر بر تجمع و تمرکز فلزات بالقوه سمّی در خاک‌ها است (Chang et al., 2014). مقادیر pH نمونه‌های خاک سطحی در منطقه مورد مطالعه در محدوده (۷/۷۴ تا ۸/۶۶) قرار می‌گیرد (شکل ۴-۱). کمینه این پارامتر مربوط به ایستگاه شماره ۱۲، (N12)، در مجاورت مجتمع پتروشیمی شیراز و زمین‌های زیر کشت گندم و بیشینه آن مربوط به نمونه ایستگاه شماره ۶ و زمین‌های زیر کشت چغندر است. به طور کلی دامنه تغییرات pH در نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه، در محدوده کمی قلیایی تا بسیار قلیایی قرار می‌گیرد. با دور شدن از کارخانه پتروشیمی (در جهت وزش باد غالب)، روند افزایشی را در مقادیر pH می‌توان مشاهده کرد. علت

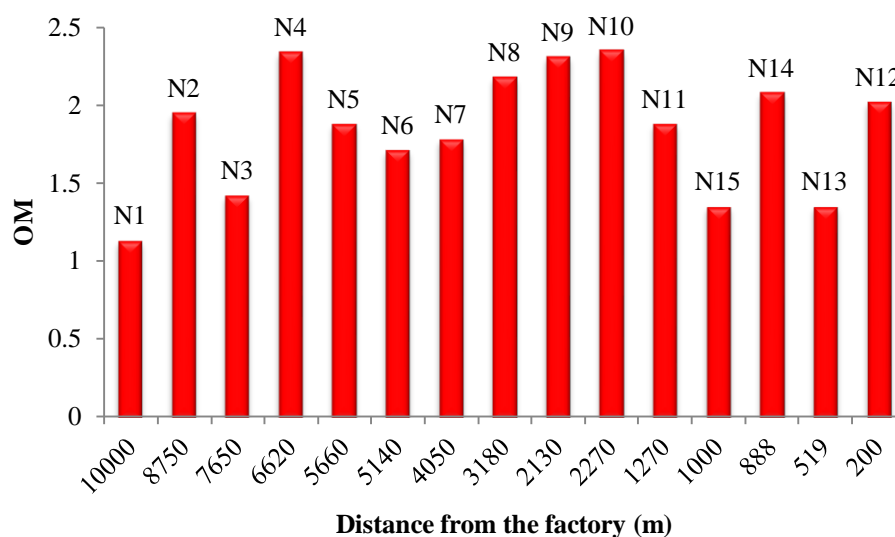
افزایش pH در ایستگاه‌های دورتر از کارخانه را می‌توان به کاهش نسبی مقدار ماده آلی در خاک نسبت داد؛ علت دیگر کاهش pH احتمالاً کاربرد کودهای شیمیایی در این زمین‌ها است (Achiba et al., 2009; Omwoma et al., 2010).



شکل ۴-۱- مقادیر pH در نمونه‌های خاک سطحی

۴-۱-۲-۲- درصد ماده آلی خاک

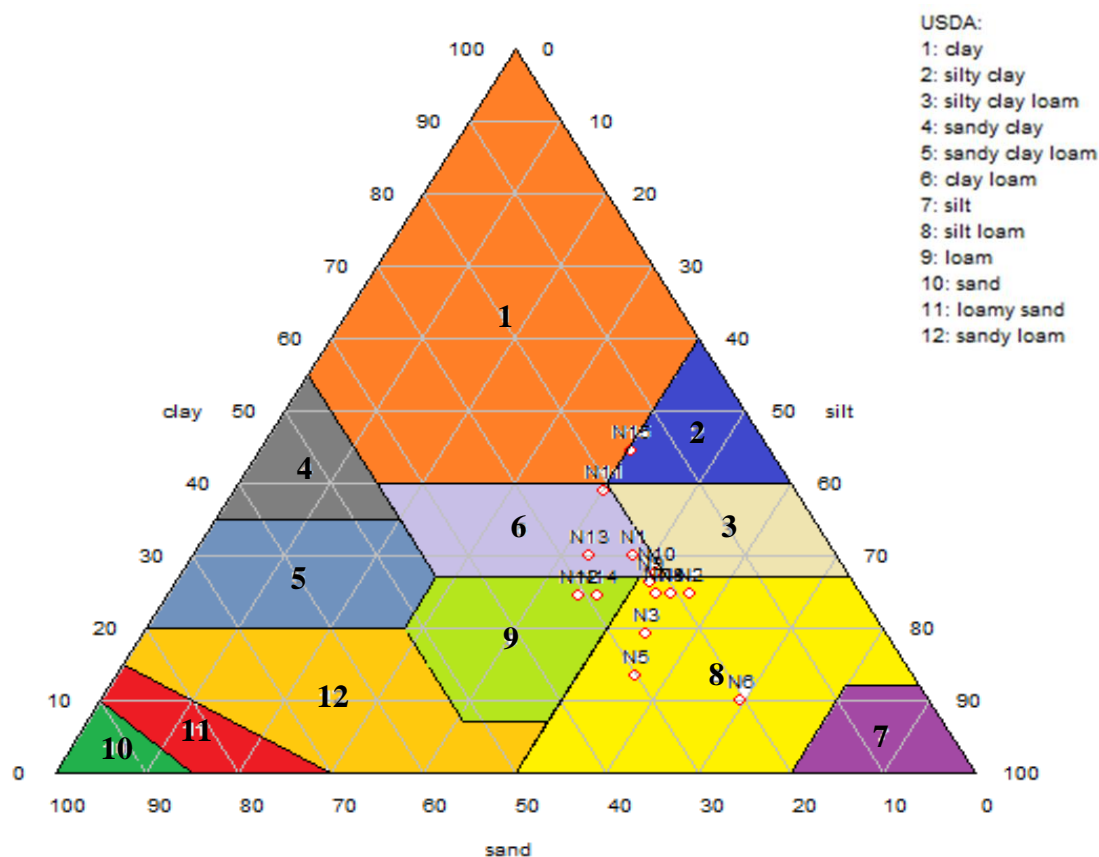
بالا بودن ماده آلی در خاک باعث تثبیت فلزات بالقوه سمی به صورت کمپلکس‌های آلی فلزی در خاک شده و در نهایت سبب کاهش تحرک‌پذیری و افزایش انباشت فلزات در محیط خاک می‌گردد. همچنین مواد آلی در خاک باعث افزایش مکان‌های جذب فلزات می‌شود (جنیدی جعفری و همکاران، ۱۳۹۲). در نمونه‌های مورد مطالعه، کمینه ماده آلی در خاک ۱/۱۲٪ (نمونه N1) و بیشینه آن میزان ۲/۳۴٪ (نمونه N10) است (شکل ۴-۲). علت بازه کم تغییرات ماده آلی خاک را می‌توان به یکسان بودن منشاء و ترکیب خاک و همچنین استفاده از کودهای شیمیایی در خاک‌های اطراف کارخانه نسبت داد.



شکل ۴-۲- مقادیر ماده آلی (درصد) در نمونه‌های خاک سطحی

۴-۲-۱-۳- بافت خاک (اندازه ذرات)

بافت خاک نقش مهمی را در انباشت و تمرکز فلزات در خاک، ایفا می‌کند (جنیدی جعفری و همکاران، ۱۳۹۲)، به طوری که تمرکز فلزات در خاک‌های با بافت سیلت رسی لومی نسبت به خاک شنی رسی لومی و شنی لومی بیشتر است. دلیل این امر آن است که خاک‌های (سیلت رسی) دارای تبادل کاتیونی بالا، مواد آلی بالا، درصد رس بیشتر و درصد شن کمتر، نسبت به خاک‌های دیگر هستند. بافت خاک در نمونه‌های برداشت شده نیز تقریباً یکسان بوده و درصد سیلت و رس در آن‌ها بیشتر از ماسه بوده و در نتیجه، خاک دانه‌ریز است. براساس نتایج حاصل از تعیین درصد ماسه، سیلت و رس در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه و براساس رده‌بندی، (USDA, 1999)، بیشتر نمونه‌ها دارای بافت لومی-سیلتي هستند. این در حالی است که بافت خاک در برخی از نمونه‌ها، لومی-رسی بوده و در دو نمونه با تغییر درصد سیلت و رس و ماسه، بافت خاک، در طبقه لومی و سیلت رسی قرار می‌گیرد. شکل (۴-۳) نمودار مثلثی بافت خاک را برای نمونه خاک‌های سطحی منطقه مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳- مثلث طبقه‌بندی خاک (USDA, 1999)، برای نمونه‌های خاک سطحی

۴-۲-۲- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک عمقی

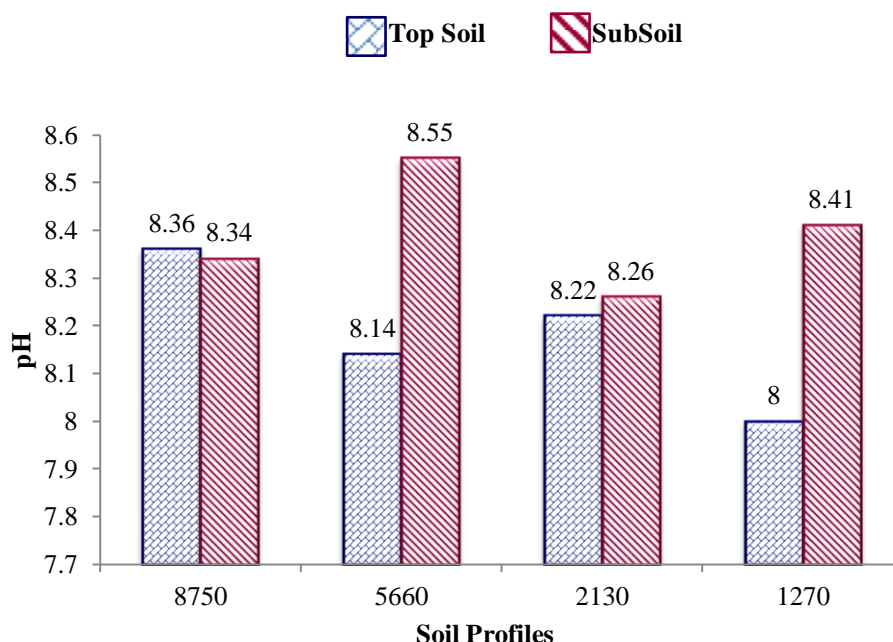
مقادیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های خاک عمقی در جدول (۴-۲) آورده شده است.

جدول ۴-۲- پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک عمقی

شماره ایستگاه	نماد ایستگاه	pH	ماده آلی (%)	رس (%)	سیلت (%)	ماسه (%)
۲	NB2	۸/۳۴	۱/۸۴	۳۱/۶۰	۴۷/۶۰	۲۰/۸۰
۵	NB5	۸/۵۵	۱/۸۴	۱۵/۲۰	۵۰/۴۰	۳۴/۴۰
۹	NB9	۸/۲۶	۱/۶۴	۳۰/۰۰	۴۹/۲۰	۲۰/۸۰
۱۱	NB11	۸/۴۱	۱/۸۱	۳۸/۸۰	۴۰/۴۰	۲۰/۸۰

۴-۲-۲-۱- pH خاک

مقادیر pH بدست آمده برای نمونه‌های خاک عمقی، در محدوده (۸/۲۶ تا ۸/۵۵) قرار می‌گیرد (شکل ۴-۴). براساس روند تغییرات مقادیر pH در نمونه‌های برداشت شده مشخص شد که مقدار pH در نمونه‌های خاک سطحی کمتر و در نمونه‌های عمقی بیشتر است، به عبارتی، از سطح به عمق روند افزایشی در مقادیر pH خاک مشهود است. علت پایین بودن pH خاک سطحی می‌تواند ناشی از استفاده از کودهای شیمیایی در زمین‌های کشاورزی باشد، چرا که در حین فرآیند نیترات‌زایی که بعد از کوددهی رخ می‌دهد، به علت تولید H^+ ، pH خاک به طور نسبی کاهش می‌یابد (Nadal et al., 2004).

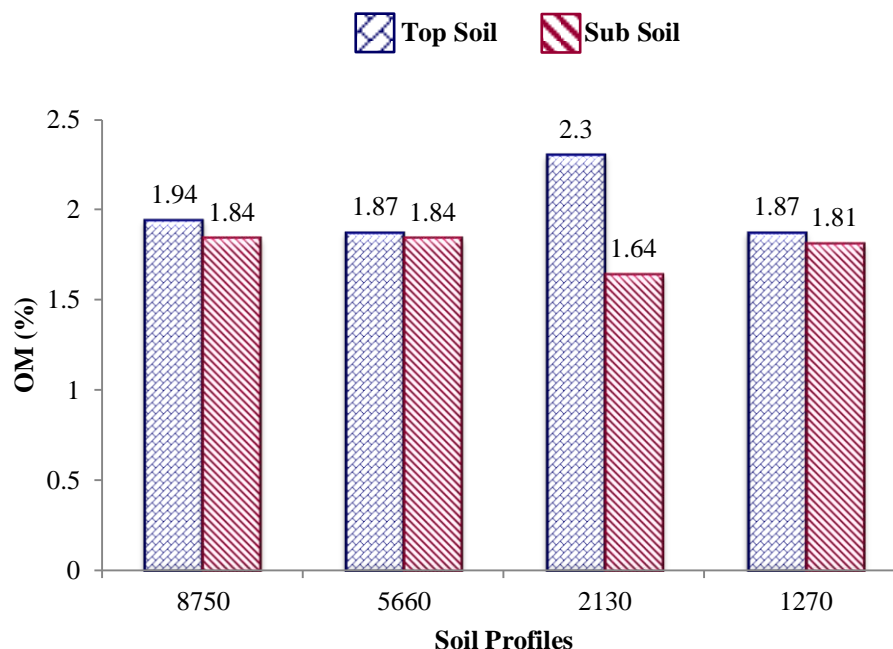


شکل ۴-۴- مقایسه pH در نمونه‌های خاک عمقی و سطحی

۴-۲-۲-۲- درصد ماده آلی

مقدار ماده آلی نمونه‌های عمقی مورد مطالعه تغییرات زیادی را نشان نمی‌دهد. از میان چهار ایستگاه با نمونه عمقی، ایستگاه شماره ۹ (NB9) با ۱/۶۴٪ کمترین میزان ماده آلی و نمونه‌های شماره ۵ و ۲ (NB2, NB5) با ۱/۸۴٪ بیشترین میزان ماده آلی را در عمق مورد نظر نشان می‌دهند (شکل ۴-۵). به طور کلی با افزایش عمق، میزان ماده آلی در نمونه‌های خاک، کاهش یافته است که با روند عمومی

تغییرات درصد ماده آلی از سطح به عمق در همه خاک‌ها هم‌خوانی دارد.



شکل ۴-۵- مقایسه مواد آلی (درصد) در نمونه‌های خاک سطحی و سطحی

۴-۲-۳- بافت خاک (اندازه ذرات)

بافت خاک در نمونه‌های عمقی تقریباً مشابه نمونه‌های سطحی است. از تفاوت بافت خاک در نمونه‌های سطحی و عمقی، می‌توان به افزایش ناچیز درصد رس و ماسه و کاهش درصد سیلت با افزایش عمق اشاره نمود. بافت نمونه‌های خاک عمقی در طبقه‌بندی (USDA, 1999)، لومی-رسی و لومی-سیلتی می‌باشد. در میان نمونه‌های برداشت شده از خاک، نمونه شماره ۱۱ (NB11) در سطح و عمق بافتی کاملاً یکسان را نشان می‌دهد. یکسان بودن بافت خاک و سایر پارامترهای فیزیکیوشیمیایی آن، نشان دهنده یکسان بودن سنگ منشاء خاک، در محدوده مورد مطالعه است.

۴-۳- بررسی تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه

صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی، براساس نوع مواد مصرفی و تولیدی و همچنین نوع فرآیندها، انواع

مختلفی از آلودگی را به خاک‌های اطراف وارد می‌کنند و به طور کلی آلاینده‌های ناشی از فعالیت صنایع پتروشیمی را می‌توان به سه گروه طبقه‌بندی کرد (Weidong et al., 2011):

۱. آلودگی ناشی از مرحله اکتشاف و بهره‌برداری

۲. آلودگی ناشی از تولید و تبدیل مواد واسطه

۳. آلودگی ناشی از فرآیندهای انتقال (جمع آوری و انتقال مواد تولید شده)

از آلاینده‌های صنایع پتروشیمی می‌توان به آلاینده‌های آلی سمی در پساب و آلاینده‌های غیرآلی شامل (فلزات بالقوه سمی، نیتروژن، ترکیبات غیرآلی سمی مانند گوگرد و فسفر) اشاره کرد (Malmasi et al., 2010; Zhang et al., 2012). براساس پژوهش‌های صورت گرفته بر روی آلودگی صنایع پتروشیمی، از بین انواع آلاینده‌های گسیل شده توسط این صنایع، فلزات بالقوه سمی و از بین فلزات بالقوه سمی نیز آرسنیک، وانادیوم، مس، نیکل، کروم، روی و سرب از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند (Schroder et al., 2000; Abdullah et al., 2012). در این بخش روند تغییرات این فلزات در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی و همچنین آلودگی ناشی از آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۴-۴- بررسی تغییرات غلظت کل عناصر بالقوه سمی

نتایج آنالیز نمونه‌های خاک نشان داد که، تمامی عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های برداشت شده از خاک، حضور دارند به گونه‌ای که غلظت آرسنیک، نیکل و کروم در تمامی نمونه‌ها، روی در بیشتر نمونه‌ها و سرب در تعداد کمی از نمونه‌ها، بیشتر از ترکیب میانگین خاک‌های جهانی (Kabata- Pendias, 2011) است. لازم به توضیح است که وانادیوم و مس در نمونه‌ها، غلظت پایین‌تری را از غلظت این عناصر، در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهند. همچنین بررسی روند کلی تغییرات غلظت فلزات با عمق مبین آن است که در بیشتر نقاط از سطح به عمق، غلظت عناصر کاهش می‌یابد که به طور عمده بیانگر منشاء انسان‌زاد این عناصر است. در این مطالعه از ترکیب پوسته میانگین، شیل میانگین (میسون و مر، ۱۳۸۹) و میانگین خاک‌های جهانی

(Kabata- Pendias, 2011) به عنوان استاندارد مقادیر عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه استفاده گردید. در جدول (۳-۴) مقادیر استاندارد عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه در خاک، برحسب (میلی گرم بر کیلوگرم) آورده شده است.

جدول ۳-۴- مقادیر استاندارد عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه در خاک برحسب (میلی گرم بر کیلوگرم)

عنصر	آرسنیک	نیکل	کروم	وانادیوم	روی	سرب	مس
میانگین پوسته‌ای	۱/۸	۷۵	۱۰۰	۱۳۵	۷۰	۱۳	۵۵
میانگین خاک‌های جهانی	۶/۸۳	۲۹/۲۰	۵۹/۵۴	۱۲۹	۷۰	۲۷	۳۸/۹
شیل میانگین	۱۳	۶۸	۹۰	۱۳۰	۹۵	۲۰	۴۵

در ادامه، برای مطالعه دقیق‌تر منشاء آلودگی‌ها، ارزیابی شدت آلودگی و رابطه غلظت فلزات با خواص فیزیکوشیمیایی خاک، به روند تغییرات غلظت مربوط به هر یک از عناصر مورد مطالعه (به طور جداگانه)، با فاصله از کارخانه و با افزایش عمق در نقاط نمونه‌برداری، پرداخته می‌شود. غلظت کل عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه در نمونه‌های خاک، در جدول (۴-۴) ارائه شده است. لازم به توضیح است که نمونه‌های خاک سطحی با نماد (N) و نمونه‌های خاک عمقی با نماد (NB) نام‌گذاری شده‌اند.

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

جدول ۴-۴ - غلظت کل عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه در نمونه‌های خاک (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

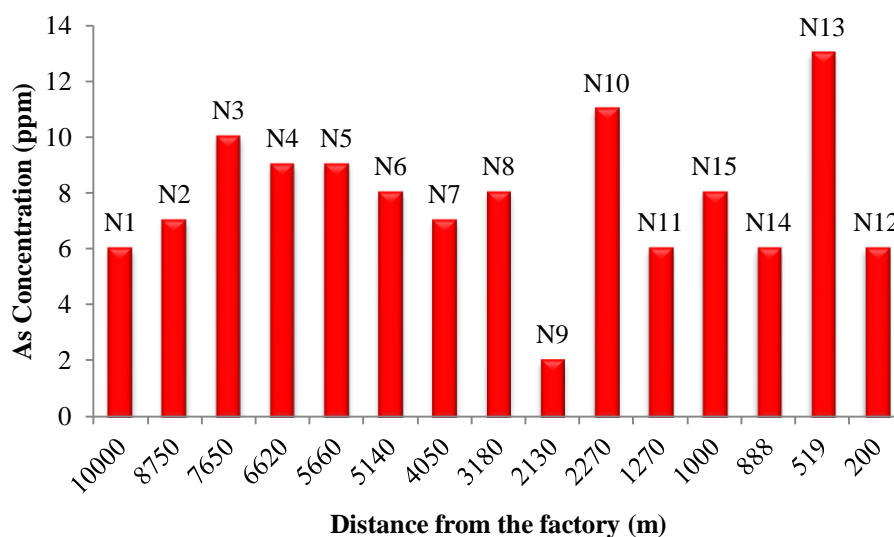
نمونه	عمق نمونه‌برداری (cm)	As	Ni	Cr	V	Zn	Cu	Pb	Zr
N1	۰-۱۵	۶	۸۹	۸۴	۹۷	۷۷	۳۰	۷	۵۲
N2	۰-۱۵	۷	۹۳	۸۲	۹۴	۷۷	۲۹	۱۱	۵۱
NB2	۱۵-۳۰	۱۳	۹۱	۸۰	۹۳	۷۵	۲۸	۵	۵۰
N3	۰-۱۵	۱۰	۷۵	۶۸	۸۰	۶۱	۲۳	۸	۴۳
N4	۰-۱۵	۹	۷۷	۶۹	۸۰	۶۳	۲۳	۱۰	۴۳
N5	۰-۱۵	۹	۷۳	۶۴	۷۶	۶۰	۲۳	۴	۴۱
NB5	۱۵-۳۰	۱۲	۷۱	۶۲	۷۶	۶۰	۲۲	۷	۴۱
N6	۰-۱۵	۸	۹۰	۷۵	۸۷	۷۹	۲۸	۱۰	۴۵
N7	۰-۱۵	۷	۸۲	۶۷	۷۲	۶۰	۲۳	۷	۴۲
N8	۰-۱۵	۸	۸۵	۷۱	۷۹	۷۰	۲۴	۱	۴۵
N9	۰-۱۵	۲	۱۱۵	۹۲	۶۷	۸۴	۴۶	۳۸	۵۳
NB9	۱۵-۳۰	۸	۸۹	۷۴	۷۹	۷۲	۲۶	۹	۴۴
N10	۰-۱۵	۱۱	۱۰۴	۸۴	۸۳	۷۴	۲۶	۱۱	۴۵
N11	۰-۱۵	۶	۱۱۹	۹۱	۷۶	۶۶	۲۳	۶	۴۳
NB11	۱۵-۳۰	۵	۱۲۰	۹۱	۷۶	۶۶	۲۳	۵	۴۳
N12	۰-۱۵	۶	۱۳۳	۹۵	۷۲	۵۸	۲۰	۶	۴۰
N13	۰-۱۵	۱۳	۱۵۴	۱۰۱	۷۷	۵۷	۲۱	۴	۳۹
N14	۰-۱۵	۶	۱۳۳	۹۵	۷۴	۵۸	۲۱	۲	۴۰
N15	۰-۱۵	۸	۱۲۲	۹۳	۹۵	۷۶	۲۸	۷	۴۹

۴-۴-۱- بررسی غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی

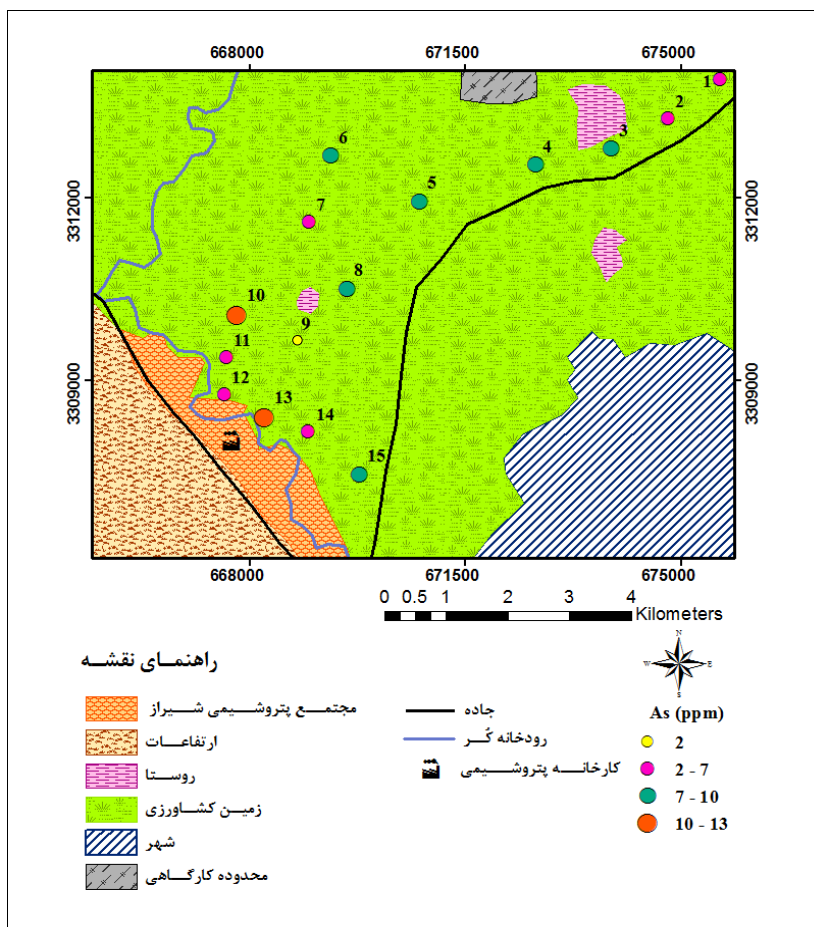
۴-۴-۱-۱- آرسنیک

غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی (۰ تا ۱۵ سانتی‌متری) مورد مطالعه از ۲ تا ۱۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است که در نمونه‌ها، تفاوت قابل توجهی را با میانگین پوسته‌ای آن (۱/۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹) و میانگین غلظت آرسنیک در خاک‌های جهانی (۶/۸۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011) نشان می‌دهد (شکل‌های ۴-۶ و ۴-۷). غلظت آرسنیک در

خاک‌های سطحی با افزایش فاصله از کارخانه، روند افزایشی را نشان می‌دهد که می‌تواند بیشتر متأثر از فعالیت‌های کشاورزی و همچنین pH بالاتر خاک، در ایستگاه‌های دوردست از کارخانه باشد (Nadal et al., 2004). از آن‌جا که آرسنیک در pH قلیایی اکسی‌انیون تشکیل می‌دهد، باعث تحرک و حضور بیشتر این فلز در خاک می‌شود. در بررسی خاک‌های کشاورزی اطراف صنعت پتروشیمی، منشاء آرسنیک موجود در خاک را انسان‌زاد و ناشی از کاربرد کود و آفت‌کش‌ها بیان می‌کنند (Li et al., 2009; Atafar et al., 2010; Omwoma et al., 2010).



شکل ۴-۶- نمودار تغییرات غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی

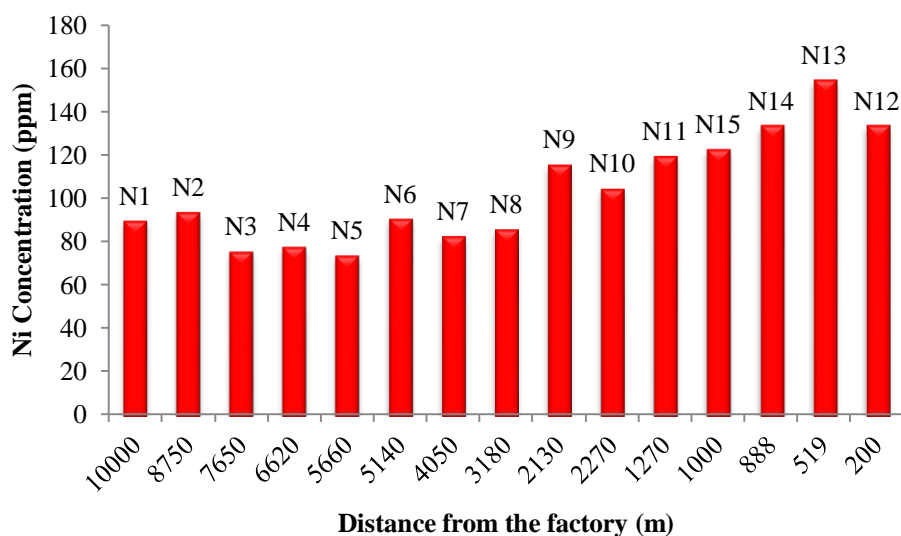


شکل ۴-۷- تغییرات مکانی غلظت آرسنیک (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

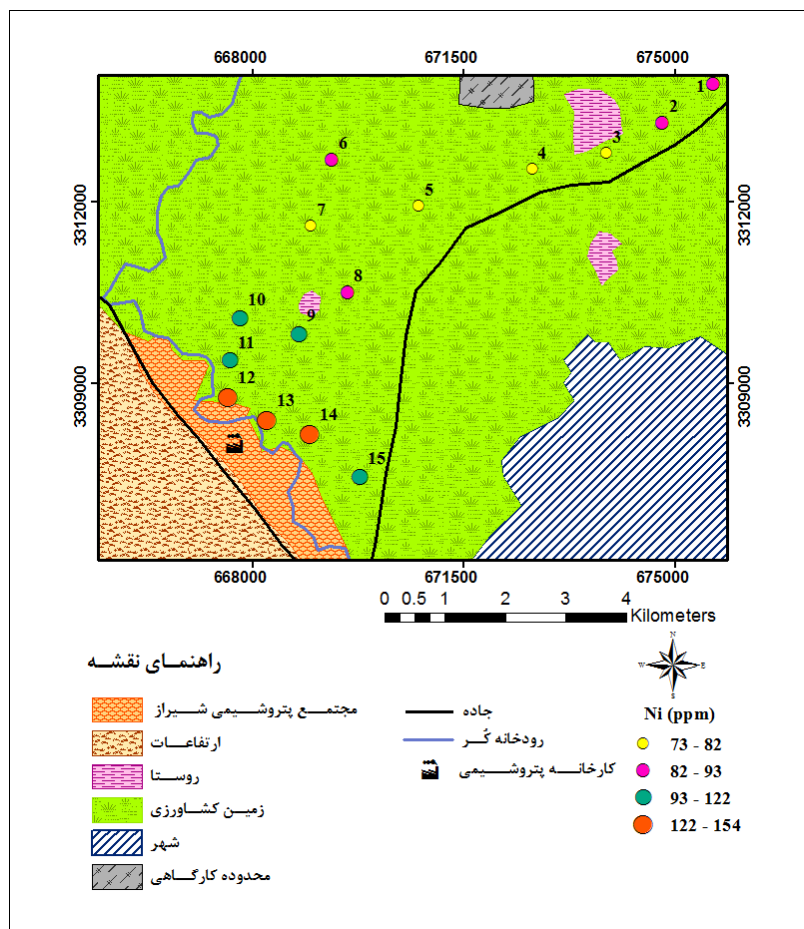
۴-۱-۲- نیکل

غلظت نیکل در نمونه‌های خاک سطحی (۰ تا ۱۵ سانتی‌متری)، بین ۷۳ تا ۱۵۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم است و این نشان می‌دهد که به طور تقریبی در تمامی نمونه‌های برداشت شده، غلظت نیکل بیشتر از میانگین پوسته‌ای (۷۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹) و میانگین این فلز در خاک‌های جهانی (۲۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011) است. مقدار بیشینه و کمینه این فلز در خاک سطحی به ترتیب در نمونه‌های ۱۳ و ۵ مشاهده می‌شود. روند تغییرات غلظت این فلز با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که غلظت آن در نمونه‌های مجاور کارخانه پتروشیمی بالاتر از نمونه‌های دورتر از کارخانه است (شکل‌های ۴-۸ و ۴-۹). شایان توجه است که بیشترین میزان غلظت نیکل، در محدوده شرقی کارخانه پتروشیمی و در ایستگاه‌هایی است که درصد بالاتری از رس، ماده آلی و در

مقابل pH پایین‌تری را دارا هستند. چنین روندی از تغییرات غلظت نیکل در خاک سطحی، بیانگر انسان‌زاد بودن منشاء نیکل و اثرگذاری فعالیت کارخانه پتروشیمی بر غلظت این فلز در خاک است. در رابطه با منشاء نیکل و نقش فعالیت کارخانه پتروشیمی مشخص شده که در صنایع پتروشیمی و صنایع کود از فلزاتی مانند نیکل، کروم، مولیبدن و کبالت؛ به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که می‌توانند در حین فرآیند اصلی تولید، به صورت گازی شکل یا به صورت ذرات گردوغبار خارج شوند (Al-Jabri & Baawain., 2010).



شکل ۴-۸- نمودار تغییرات غلظت نیکل در خاک سطحی

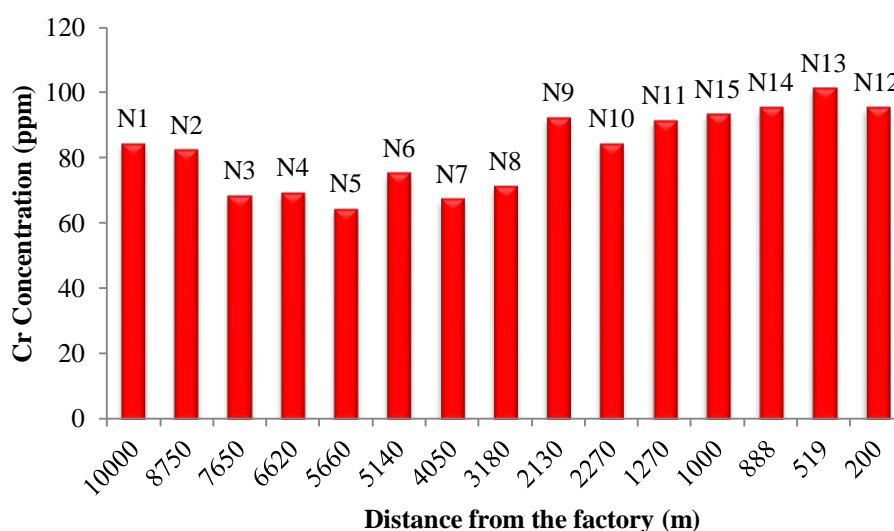


شکل ۴-۹- تغییرات مکانی غلظت نیکل (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

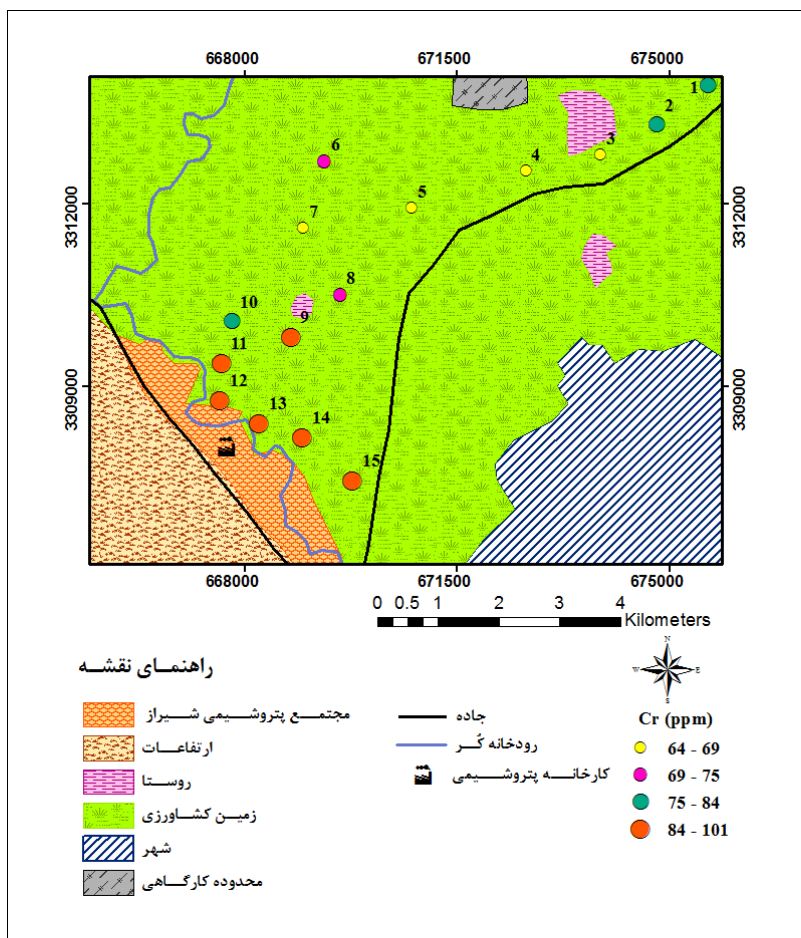
۴-۱-۳- کروم

غلظت کروم در نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه در گستره ۶۴ تا ۱۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم قرار می‌گیرد. بالاترین غلظت این فلز در نمونه ۱۳، (۱۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و پایین‌ترین مقدار آن در نمونه ۵، (۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مشاهده می‌شود. در مقایسه با میانگین پوسته‌ای (۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹)، غلظت کروم در نمونه‌های برداشت شده پایین‌تر بوده اما از غلظت میانگین آن در خاک‌های جهانی (۵/۵۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011)، بالاتر است. روند کلی تغییرات غلظت کروم نشان می‌دهد که غلظت این فلز در مجاورت کارخانه پتروشیمی بیشتر است که علت احتمالی آن را می‌توان به کمتر بودن pH و بیشتر بودن درصد رس در ایستگاه‌های نزدیک به کارخانه نسبت داد (شکل‌های ۴-۱۰ و ۴-۱۱). افزایش درصد رس منجر به جذب سطحی

کروم می‌شود. با افزایش فاصله و دورتر شدن از کارخانه، از غلظت کروم کاسته می‌شود که بیانگر ارتباط معنادار آن با فعالیت کارخانه پتروشیمی است. شایان ذکر است که تشابه الگوی پراکندگی عناصر کروم و نیکل در خاک‌های مورد مطالعه، نشانگر هم‌منشاء بودن این دو عنصر از نظر ژئوشیمیایی است (Mico et al., 2006; Huang et al., 2007). کروم به طور طبیعی در پوسته زمین وجود دارد. بنابراین، در نگاه کلی، این فلز در محیط زیست از منابع طبیعی (زمین‌زاد) منشاء می‌گیرد. با این حال این فلز از منابع انسان‌زاد مانند کارخانه‌های صنعتی، صنایع نفت و پتروشیمی، کوره‌های ذوب و معادن نیز می‌تواند وارد محیط خاک شود (Nadal et al., 2009, 2004).



شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات غلظت کروم در نمونه‌های خاک سطحی



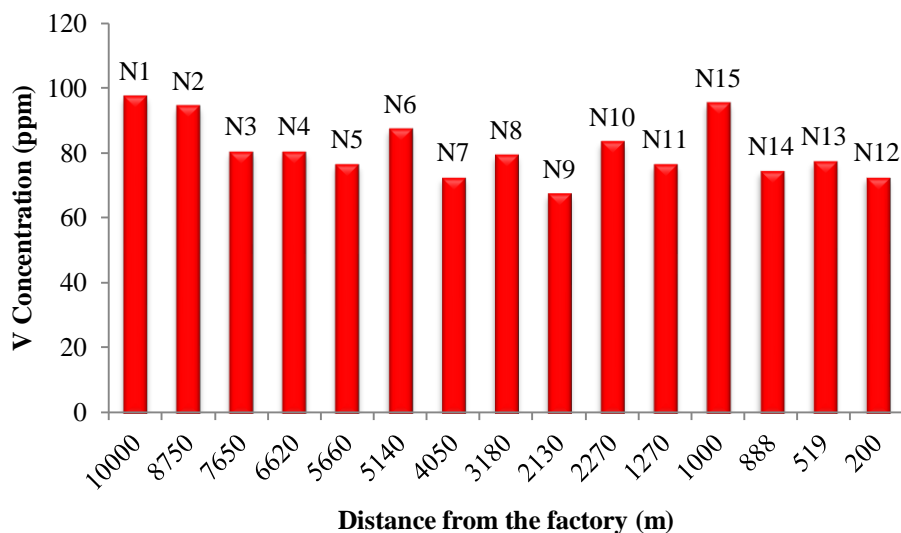
شکل ۴-۱۱- تغییرات مکانی غلظت کروم (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

۴-۱-۴-۴- وانادیوم

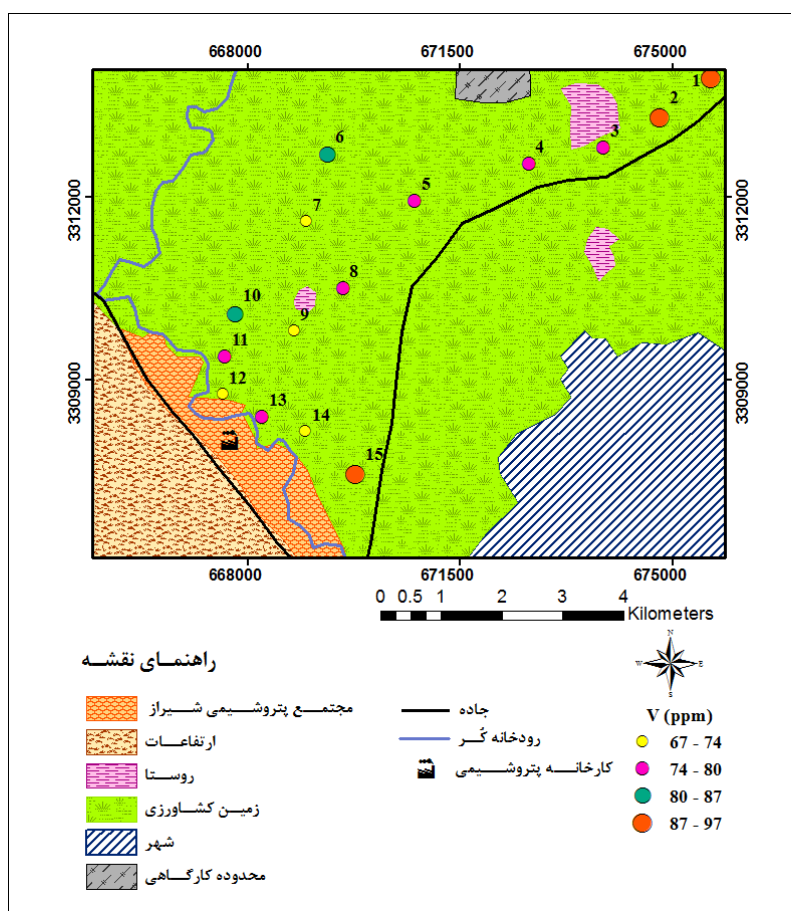
غلظت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه بین ۶۷ تا ۹۷ میلی گرم بر کیلوگرم تغییر می‌کند و مقدار بیشینه آن در نمونه N1 و مقدار کمینه آن در نمونه N9 مشاهده می‌شود. غلظت این فلز در نمونه‌های مورد مطالعه، نسبت به میانگین خاک‌های جهانی (۱۲۹ میلی گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹) و میانگین پوسته‌ای (۱۳۵ میلی گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011)، پایین‌تر است و تمرکز آن در بخش‌های مجاور کارخانه نسبت به نقاط دور دست کمتر است (شکل‌های ۴-۱۲ و ۴-۱۳). فرآورده‌های نفتی و سوخت کارخانه‌های پتروشیمی و همچنین سوخت وسایل نقلیه، می‌توانند منجر به انتشار و افزایش این عنصر در بیوسفر و خاک‌های سطحی شوند

(Nadal et al., 2009, 2004; Adebisi & Afedia., 2011).

روند بیشینه غلظت این عنصر در ایستگاه‌های ۱.۲ و ۱۵ با توجه به نزدیک بودن به مسیر جاده اصلی می‌تواند قابل توجیه باشد.



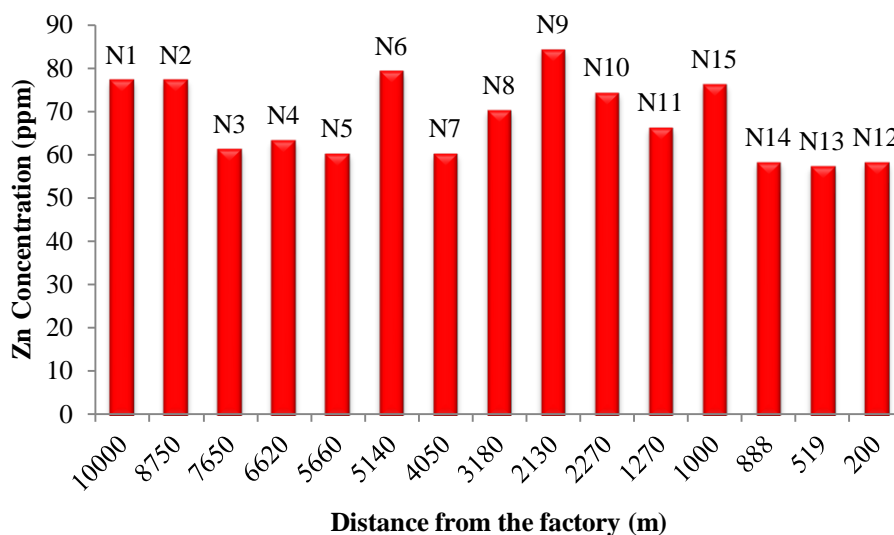
شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات غلظت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی



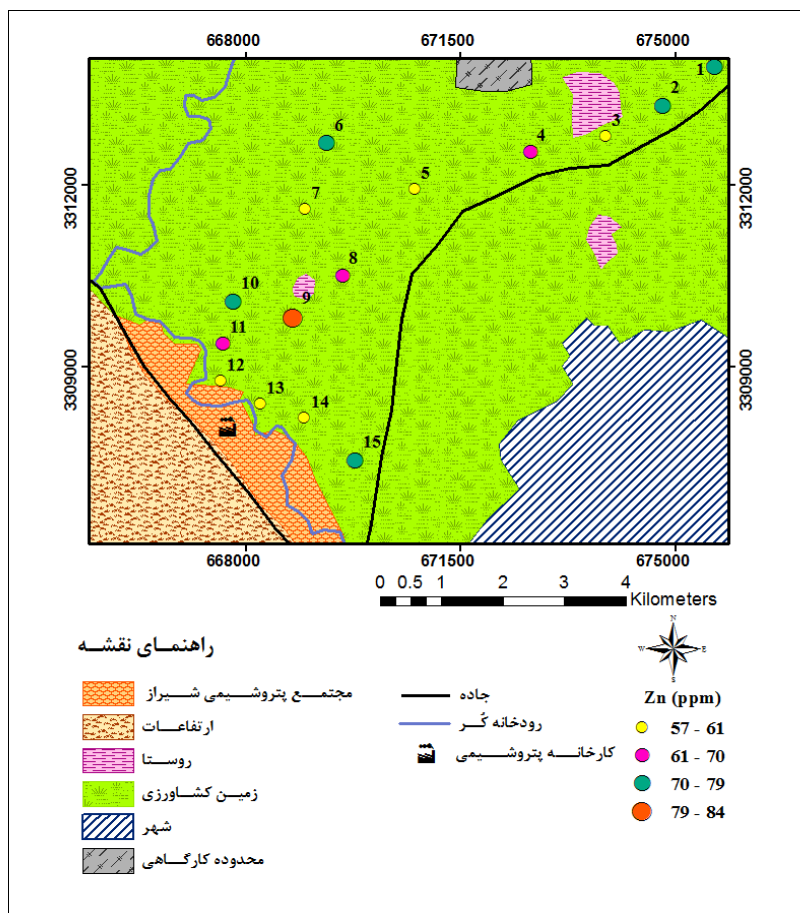
شکل ۴-۱۳- تغییرات مکانی غلظت وانادیوم (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

۴-۱-۴-۵- روی

بازه تغییرات غلظت روی در نمونه‌های خاک سطحی بین ۵۷ تا ۷۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم و میانگین آن ۶۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. غلظت این فلز در بیشتر نمونه‌های برداشت شده، بالاتر از میانگین آن در خاک‌های جهانی (Kabata- Pendias, 2011) و میانگین پوسته‌ای (۷۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹) است. بالاترین و پایین‌ترین غلظت روی، به ترتیب در ایستگاه‌های ۹ و ۱۳ مشاهده می‌شود (شکل‌های ۴-۱۴ و ۴-۱۵). تجمع فلز روی در نمونه‌های مورد مطالعه متغیر است. بیشینه بودن تمرکز روی در ایستگاه شماره ۹ را نیز می‌توان به درصد بالای مواد آلی و دانه‌ریز بودن بافت خاک در این ایستگاه نسبت داد. فعالیت‌های کشاورزی و استفاده طولانی مدت و بیش از حد از کودهای آلی با محتوای به نسبت بالایی از روی، می‌تواند منجر به تجمع روی، در خاک‌های سطحی شود (Li et al., 2007; Huang et al., 2007).



شکل ۴-۱۴- نمودار تغییرات غلظت روی در نمونه‌های خاک سطحی



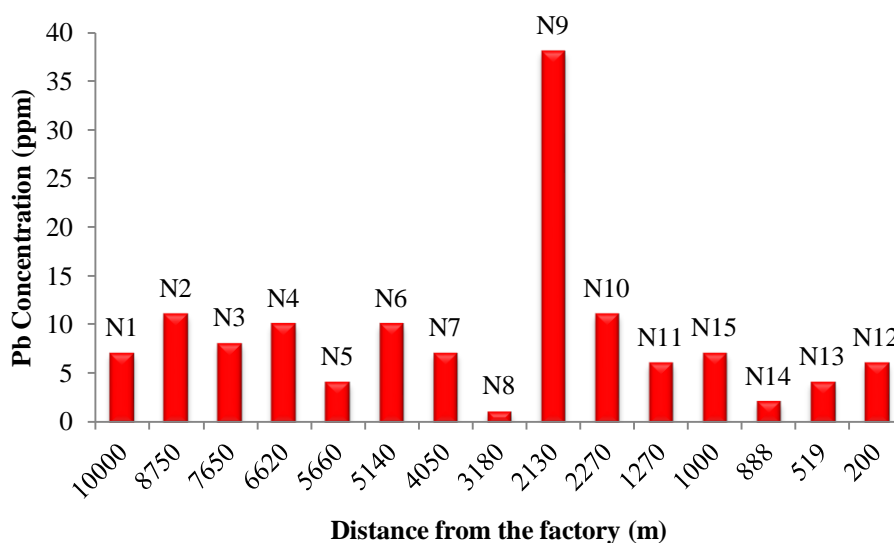
شکل ۴-۱۵- تغییرات مکانی غلظت روی (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

۴-۴-۱-۶- سرب

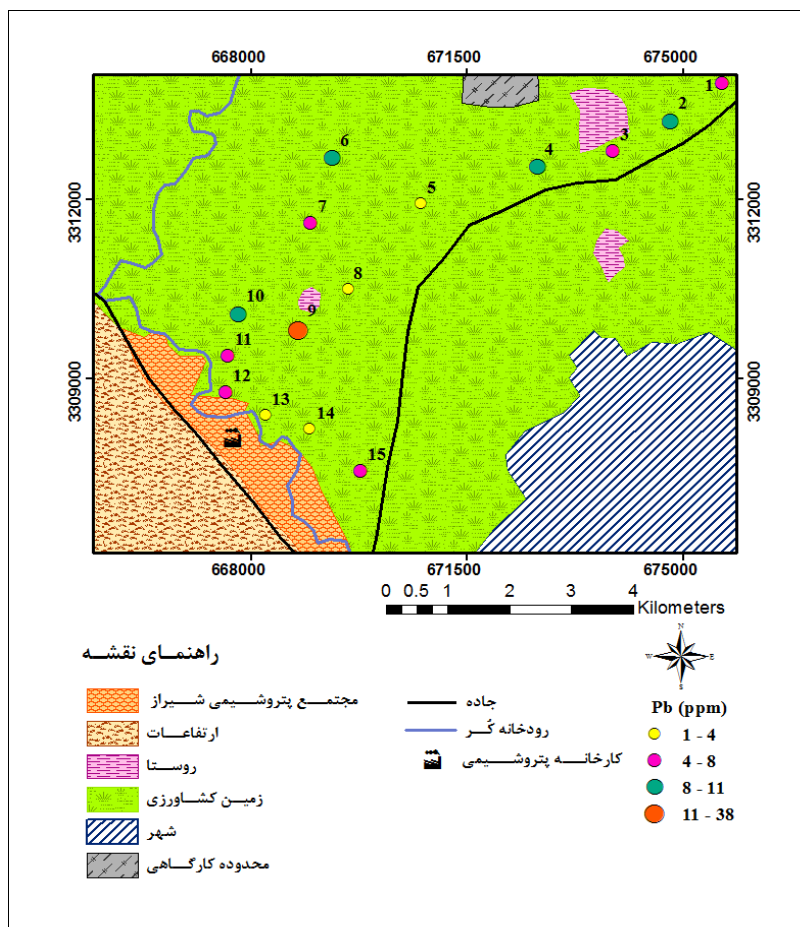
غلظت سرب در نمونه‌های سطحی، بین ۲ تا ۳۸ میلی گرم بر کیلوگرم متغیر است و در ایستگاه‌های ۹ و ۱۴ به ترتیب، بالاترین و پایین‌ترین غلظت را در خاک‌های سطحی نشان می‌دهد. این مقادیر نشان دهنده پایین‌تر بودن غلظت سرب، در خاک‌های منطقه مورد مطالعه، نسبت به میانگین خاک‌های جهانی (۲۷ میلی گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011) است. در مقایسه با میانگین پوسته‌ای سرب (۱۳ میلی گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹)، غلظت این فلز در تعدادی از نمونه‌های خاک سطحی بالاتر می‌باشد (شکل‌های ۴-۱۶ و ۴-۱۷). با توجه به قرار گرفتن ایستگاه‌های ۱، ۲ و ۱۵ در مجاورت مسیر جاده اصلی، بیشتر بودن غلظت سرب در این نقاط قابل توجیه است چرا که سوخت وسایل نقلیه در افزایش غلظت سرب، نقش بسزایی دارد (Nadal et al., 2004). روند تغییرات غلظت

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

سرب با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که تمرکز سرب در مجاور کارخانه کمتر بوده، اما با دور شدن از کارخانه پتروشیمی روند افزایشی را نشان می‌دهد. به استثنای ایستگاه ۸، که افت محسوسی را در غلظت سرب، در مقایسه با نقاط مجاور خود نشان می‌دهد، در سایر ایستگاه‌ها و در فاصله دور از کارخانه پتروشیمی توزیع به نسبت یکنواختی از سرب قابل مشاهده است، بنابراین نمی‌توان منشأ آن را فعالیت کارخانه و آلاینده‌های ناشی از آن در نظر گرفت. با توجه به این نکته که با دور شدن از کارخانه، pH نمونه‌های خاک افزایش می‌یابد؛ افزایش تمرکز سرب در ایستگاه‌های دور از کارخانه می‌تواند قابل توجیه باشد چرا که سرب در pH قلیایی تحرک پایینی داشته و در افق‌های سطحی خاک متمرکز می‌شود (Rahman et al., 2012).



شکل ۴-۱۶- نمودار تغییرات غلظت سرب در نمونه‌های خاک سطحی

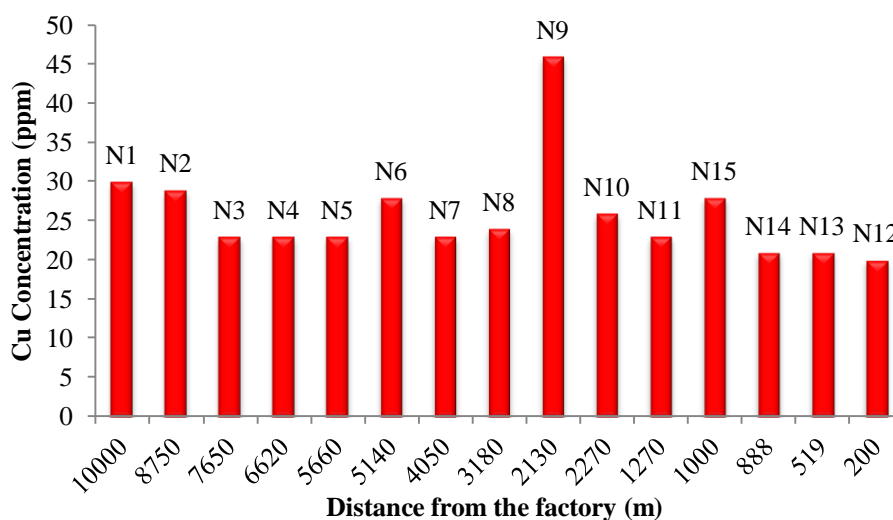


شکل ۴-۱۷- تغییرات مکانی غلظت سرب (میلی‌گرم بر کیلوگرم) در خاک‌های سطحی

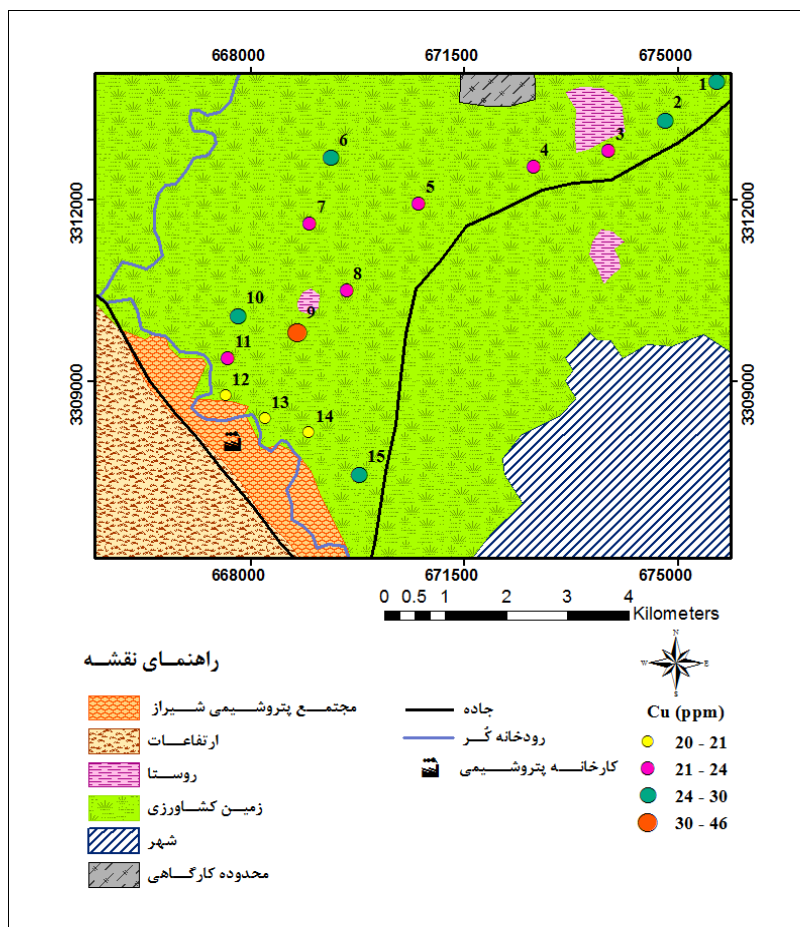
۴-۴-۱-۷- مس

میانگین غلظت فلز مس در نمونه‌های خاک سطحی حدود ۲۵/۸۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم و بازه آن از ۲۰ تا ۴۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. بالاترین غلظت مس در ایستگاه ۹ و پایین‌ترین آن در ایستگاه ۱۲ مشاهده می‌شود. با توجه به غلظت میانگین مس در خاک‌های جهانی (۳۸/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم، Kabata- Pendias, 2011) و همچنین میانگین پوسته‌ای آن (۵۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، میسون و مر، ۱۳۸۹)، پایین‌تر بودن غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه، نشان‌دهنده ناآلوده بودن خاک‌های منطقه نسبت به این فلز است (شکل‌های ۴-۱۸ و ۴-۱۹). در میان نمونه‌های برداشت شده تنها، ایستگاه ۹ غلظت بالاتری از مس، نسبت به میانگین خاک‌های جهانی نشان می‌دهد. خاک سطحی، نشان‌دهنده پایین‌تر بودن غلظت مس در مجاورت کارخانه پتروشیمی است. بالا بودن تمرکز مس در

ایستگاه‌های ۱ و ۲ را می‌توان به استفاده از کودهای شیمیایی، قلیایی بودن خاک و همچنین درصد بالای رس و ماده آلی در این نقاط، نسبت داده شود؛ چرا که مس در محیط قلیایی به نسبت، کم‌ترک است (Kabata- Pendias, 2011). مس، در حضور میزان بالایی از مواد آلی، با مواد آلی کمپلکس تشکیل داده و در سطح خاک می‌ماند (Bradl, 2005). وسایل نقلیه می‌توانند منجر به افزایش سرب و مس در خاک کنار جاده‌ای شوند بنابراین روند افزایش غلظت در دو ایستگاه ۱ و ۲ که در مجاورت جاده قرار دارند، برای فلز مس قابل مشاهده است (Li et al., 2009). همچنین دو عامل pH و درصد ماده آلی در رابطه با غلظت مس در ایستگاه ۹ صدق می‌کند. به طور کلی فلزات در شرایط قلیایی و درصد بالای ماده آلی خاک، به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار، بیشتر در خاک متمرکز می‌شوند (Foley, 2002).



شکل ۴-۱۸- نمودار تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک سطحی

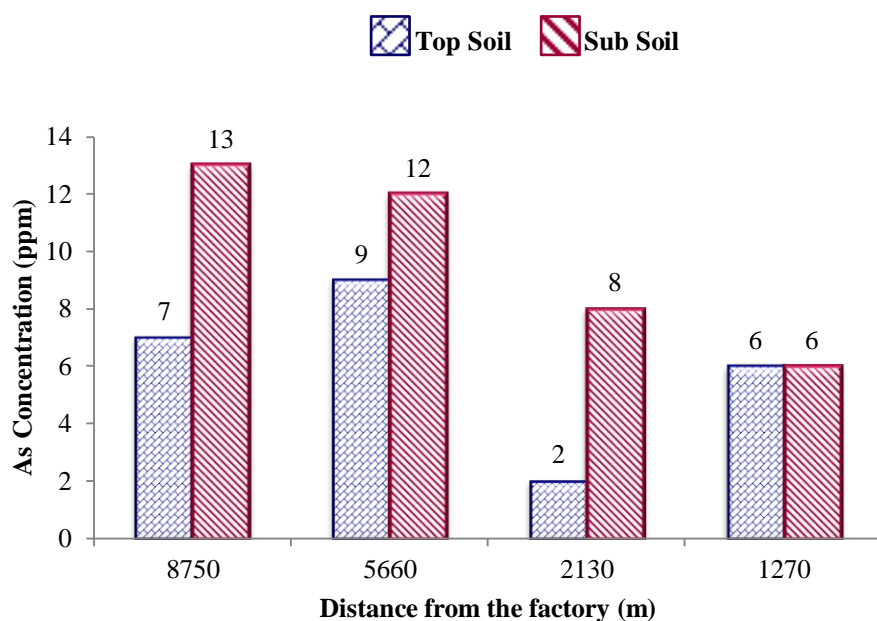


شکل ۴-۱۹- تغییرات مکانی غلظت مس (میلی گرم بر کیلوگرم) در خاک سطحی

۴-۴-۲- بررسی عناصر بالقوه سمّی در نمونه‌های خاک عمقی

۴-۴-۲-۱- آرسنیک

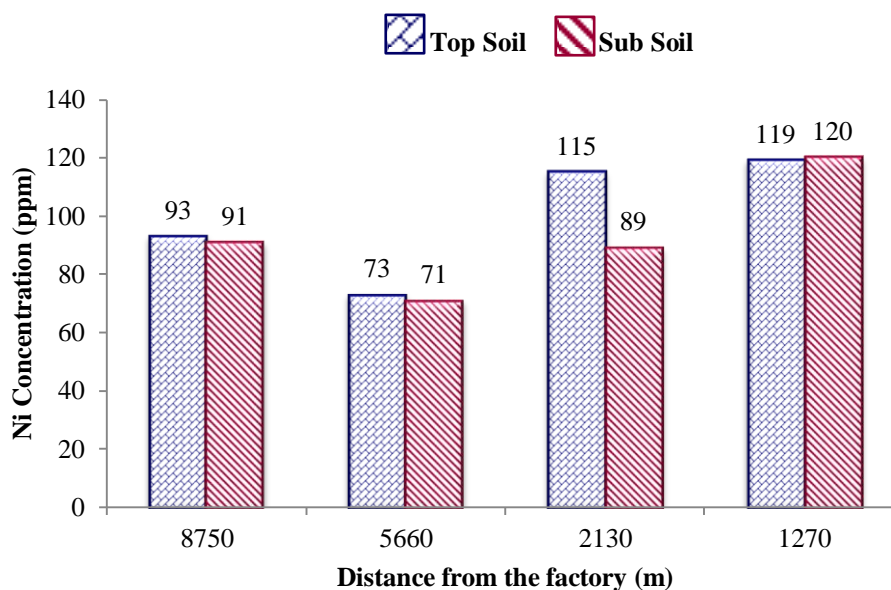
به طور کلی غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک عمقی (۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متری) مورد مطالعه نسبت به نمونه‌های سطحی، بالاتر است (شکل ۴-۲۰)، علت این امر احتمالاً استفاده از کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها در زمین‌های کشاورزی اطراف کارخانه است که در اثر آبشویی از افق‌های سطحی به افق‌های پایین‌تر منتقل شده‌اند (Huang et al., 2007 ; Huang & Jin., 2008). با توجه به نتایج بدست آمده، می‌توان احتمال داد که فعالیت کارخانه، در تمرکز آرسنیک در خاک‌های عمقی تأثیری نداشته است.



شکل ۴-۲۰- مقایسه غلظت آرسنیک در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۲-۴-۲- نیکل

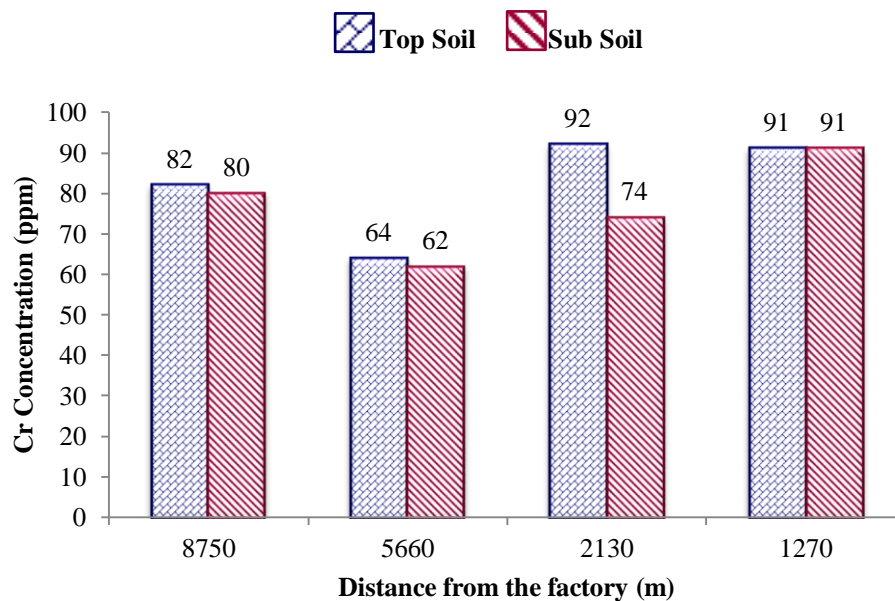
غلظت نیکل در نمونه‌های خاک عمقی مورد مطالعه نسبت به نمونه‌های خاک سطحی، کمتر بوده به گونه‌ای که در فاصله نزدیک کارخانه، غلظت بالاتری از این عنصر را نسبت به مناطق دوردست می‌توان مشاهده کرد که ارتباط معناداری با فعالیت کارخانه پتروشیمی دارد (شکل ۴-۲۱). نیکل و کروم از جمله فلزاتی هستند که با پالایشگاه پتروشیمی و فعالیت‌های فرآوری آن ارتباط دارند و در خاک مناطق مجاور این کارخانه‌ها تجمع می‌یابند (Abdullah et al., 2012). کمتر بودن غلظت نیکل در خاک‌های عمقی نسبت به خاک‌های سطحی انسان‌زاد بودن آلودگی خاک‌های منطقه به نیکل را نشان می‌دهد. با توجه به این که درصد مواد آلی با افزایش عمق، کاهش می‌یابد؛ کاهش غلظت نیکل نیز با افزایش عمق و تشکیل پیوند فلزی-آلی در خاک سطحی و همچنین بالاتر بودن درصد رس در خاک سطحی، قابل توجیه است.



شکل ۴-۲۱- مقایسه غلظت نیکل در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۳- کروم

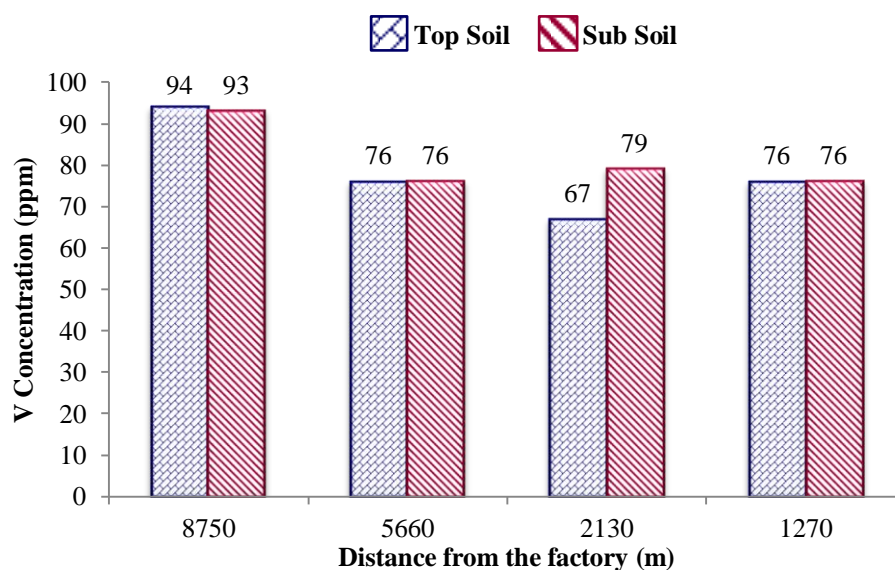
براساس نتایج بدست آمده، غلظت کروم با عمق، روند کاهشی را نشان می‌دهد که بیانگر منشاء انسان‌زاد احتمالی این فلز است. غلظت کروم در مجاورت کارخانه بیشتر بوده و با فاصله از کارخانه، از غلظت آن کاسته می‌شود که نشان‌دهنده ارتباط معنادار با فعالیت کارخانه پتروشیمی است (Nadal et al., 2009) (شکل ۴-۲۲). مشابه بودن الگوی پراکندگی عناصر کروم و نیکل، بیانگر منشاء یکسان آن‌ها است (Schrodre et al., 2000; Huang et al., 2007). قابل ذکر است که روند افزایش و یا کاهش غلظت دو فلز کروم و نیکل در نمونه‌های خاک عمقی، با افزایش و کاهش درصد رس در این ایستگاه‌ها مطابقت دارد.



شکل ۴-۲۲- مقایسه غلظت کروم در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۴-۴- وانادیوم

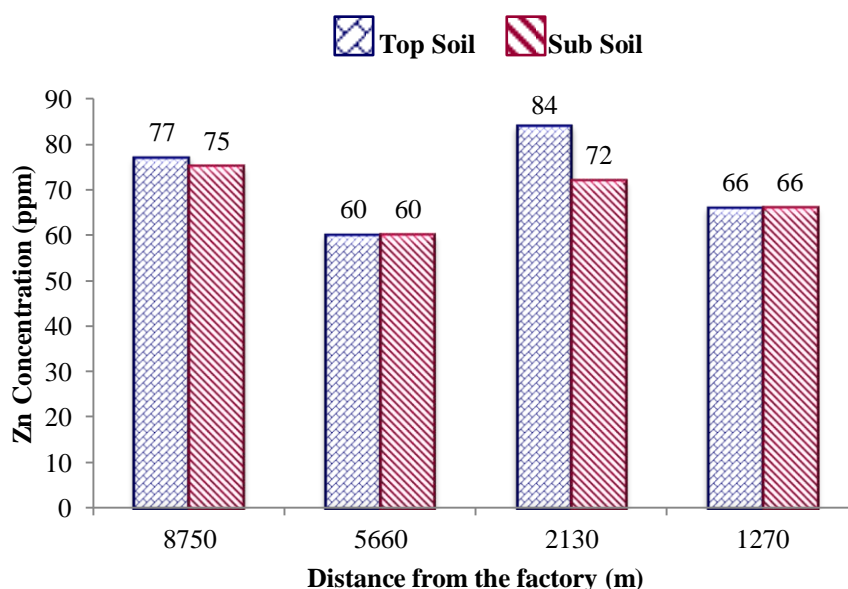
غلظت وانادیوم، در نمونه‌های سطحی و عمقی تفاوت قابل توجهی را با افزایش عمق در نمونه‌های خاک نشان نمی‌دهد. به عبارتی بازه تغییرات غلظت این فلز در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی بسیار کم است (شکل ۴-۲۳). بالاتر بودن غلظت وانادیوم در ایستگاه شماره ۲ (در مقایسه با دیگر ایستگاه-ها) احتمالاً به قلیایی بودن خاک و درصد بالای ماده آلی ارتباط دارد.



شکل ۴-۲۳- مقایسه غلظت وانادیوم در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۵- روی

الگوی تغییرات عمقی فلز روی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه (در هر چهار ایستگاه)، با روند تغییرات وانادیوم کاملاً مشابه است که این تشابه می‌تواند دلیل احتمالی برای هم‌منشاء بودن این دو فلز باشد (شکل ۴-۲۴). بالا بودن غلظت روی در ایستگاه شماره ۲، به محتوای بالای ماده آلی در ایستگاه مربوط می‌شود چرا که روی با ماده آلی خاک تشکیل کمپلکس‌های آلی-فلزی می‌دهد که این فرآیند باعث تمرکز بیشتر روی در افق‌های سطحی خاک می‌گردد (Yan- Feng et al., 2007; Omwoma et al., 2010).



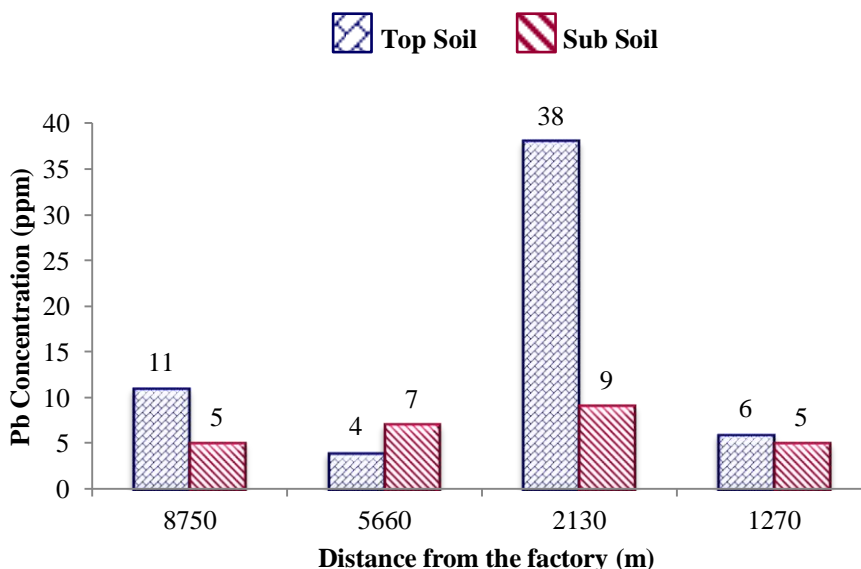
شکل ۴-۲۴- مقایسه غلظت روی در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۶- سرب

غلظت سرب در نمونه‌های خاک عمقی مورد مطالعه، کمتر از نمونه‌های خاک سطحی بوده و روند کاهشی دارد. غلظت سرب در خاک سطحی، ارتباط معناداری با تأثیر جاده نشان می‌دهد (شکل ۴-۲۵). تمرکز سرب به ویژه در افق‌های سطحی خاک اغلب به منشاء انسان‌زاد آن دلالت می‌کند (Li et al., 2007; Abdullah et al., 2012). با این حال منشاء این فلز را نمی‌توان به فعالیت کارخانه پتروشیمی نسبت داد چرا که با فاصله از کارخانه غلظت این فلز روند کاهشی نشان نمی‌دهد. در پژوهش‌های مختلف، مهم‌ترین منشاء سرب در زمین‌های کشاورزی را به فعالیت‌های انسانی (ترافیک

وسایل نقلیه در جاده‌ها) و مصرف کودها (کود فسفات)، نسبت داده‌اند

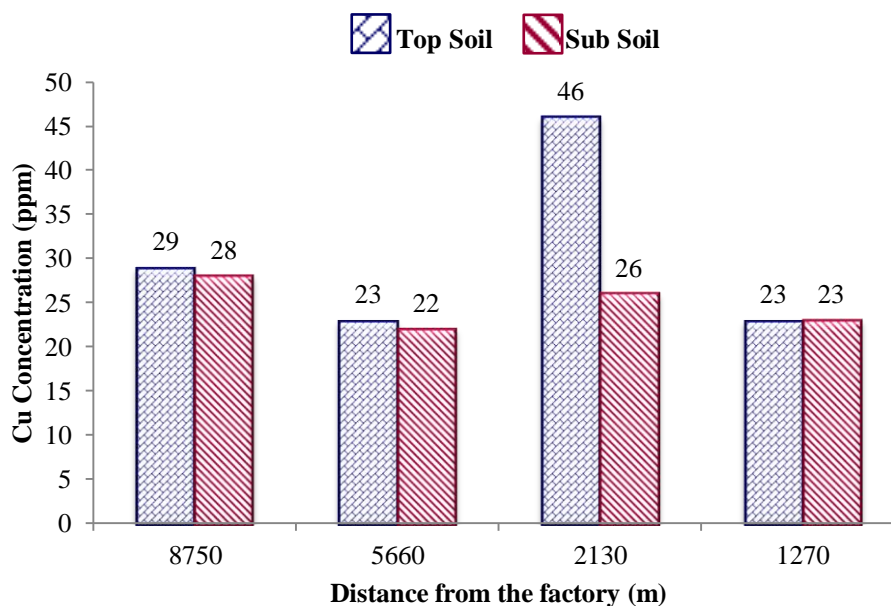
(Al-Jabri & Baawain., 2010; Limei et al., 2010).



شکل ۴-۲۵- مقایسه غلظت سرب در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۲-۷- مس

روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از سطح به عمق به صورت کاهشی است با این تفاوت که در ایستگاه ۱۱، غلظت مس در نمونه خاک سطحی و عمقی تقریباً با هم برابر است (شکل ۴-۲۶). علت این تشابه را می‌توان به یکسان بودن بافت و درصد ماده آلی در سطح و عمق نسبت داد. محتوای بالای ماده آلی در خاک سطحی دلیل احتمالی تمرکز بیشتر این فلز در سطح، نسبت به نمونه‌های خاک عمقی است. مس تمایل زیادی برای تشکیل کمپلکس با مواد آلی خاک دارد (Bradl, 2005)، بنابراین تجمع بیشتر مس در خاک سطحی را می‌توان به فعالیت‌های کشاورزی نسبت داد (Omwoma et al., 2010). بیشتر مواد مورد استفاده در کشاورزی به ویژه آفت‌کش‌ها حاوی ترکیبات مس (سولفات مس) هستند که استفاده طولانی مدت از آن‌ها می‌تواند باعث آلودگی خاک‌ها، به ویژه در لایه‌های سطحی گردد (Huang et al., 2007; Huang & Jin., 2008; Yaqin et al., 2008).



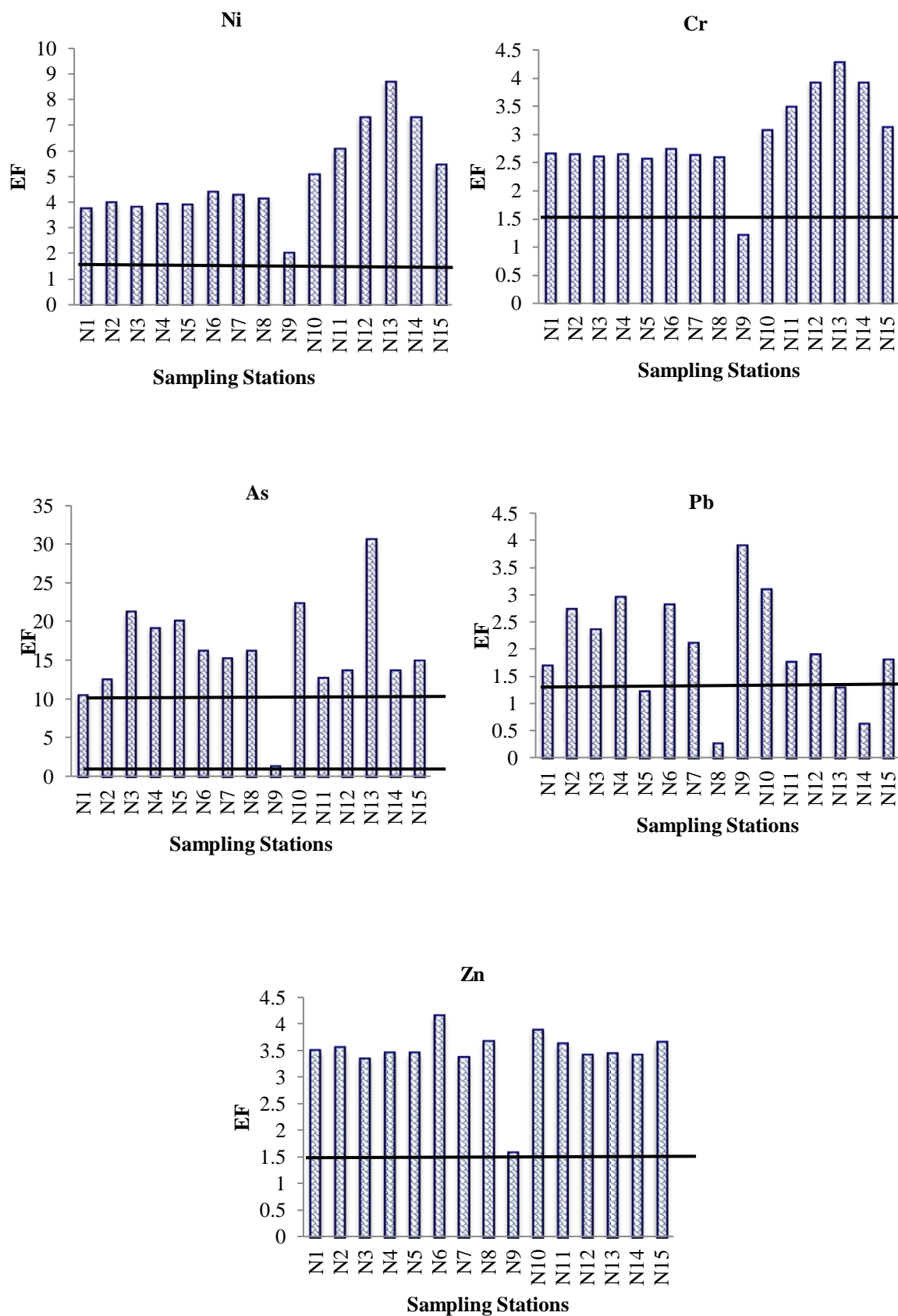
شکل ۴-۲۶- مقایسه غلظت مس در خاک‌های سطحی و عمقی

۴-۵- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی خاک

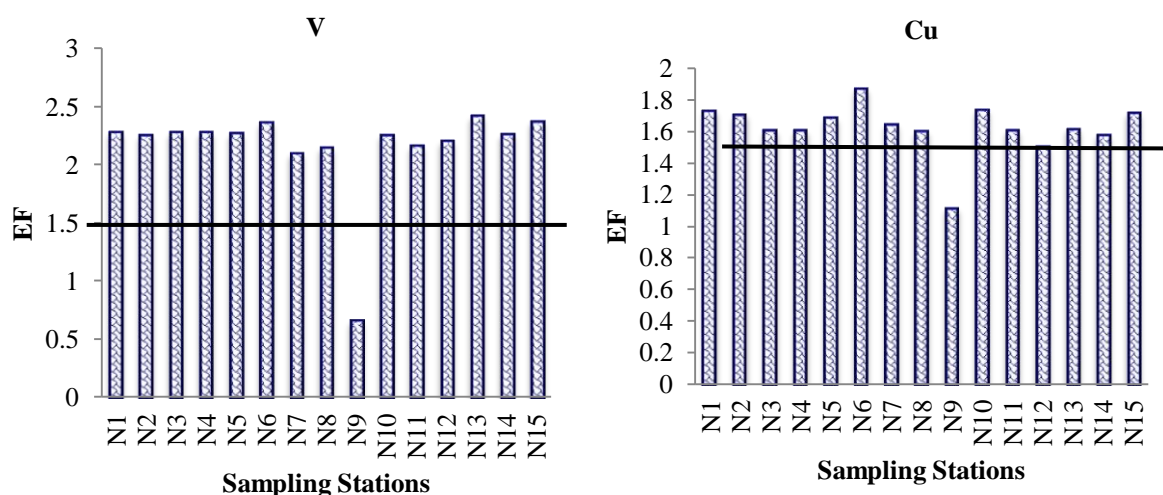
۴-۵-۱- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی در نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه

۴-۵-۱-۱- ضریب غنی‌شدگی

تمایز دادن فلزات با منشاء انسان‌زاد، از فلزاتی که از هوازدگی طبیعی حاصل شده‌اند، بخش ضروری هر مطالعه زمین‌شیمی زیست‌محیطی است. ضریب غنی‌شدگی، نشان‌دهنده مقدار افزایش غلظت یک عنصر نسبت به غلظت طبیعی آن در پوسته، سنگ بستر یا خاک است. به عبارت دیگر ضریب غنی‌شدگی می‌تواند بیانگر شدت تأثیر عامل خارجی (انسان‌زاد) باشد. در تحلیل‌های زیست‌محیطی به منظور تشخیص میزان تأثیر عوامل انسانی از عوامل طبیعی در یک منطقه یا (جامعه آماری مورد نظر) از ضریب غنی‌شدگی استفاده می‌شود (Zhang et al., 2007). در این پژوهش ضریب غنی‌شدگی نسبت به میانگین پوسته زمین، برای عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه، به تفکیک هر ایستگاه نمونه- برداری، محاسبه گردید (شکل ۴-۲۷).



شکل ۴-۲۷- ضرایب غنی‌شدگی فلزات بالقوه سمی (Ni, Cr, As, Pb, V, Zn, Cu) در ایستگاه‌های نمونه‌برداری (خاک‌های سطحی)

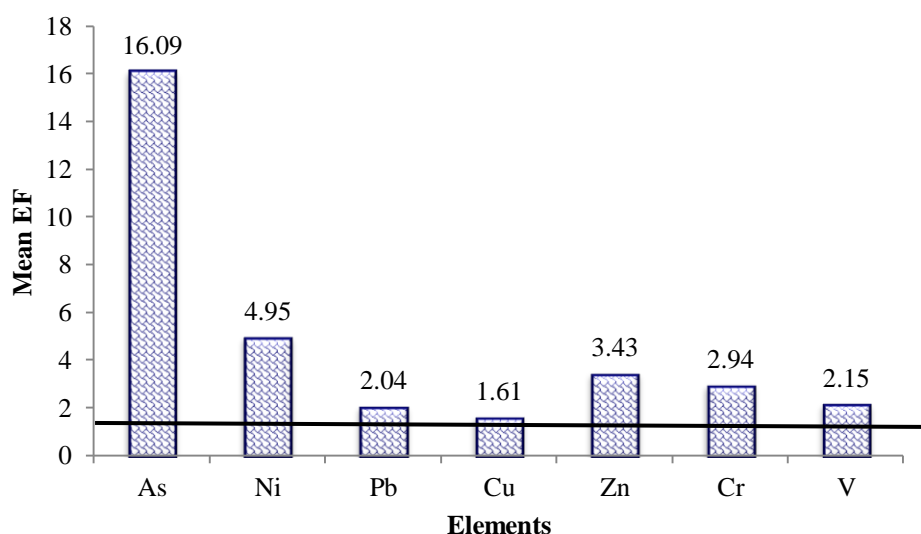


شکل ۴-۲۷- ادامه

مقادیر بدست آمده نشان‌دهنده غنی‌شدگی کم تا قابل توجه (شدید) عناصر بالقوه سمی در خاک‌های سطحی (۰ تا ۱۵ سانتی‌متر) منطقه مورد مطالعه است. با توجه به مقادیر بدست آمده از ضریب غنی‌شدگی و نمودارهای ترسیمی مشاهده می‌شود که بیشترین میزان غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی در خاک‌های سطحی منطقه مورد مطالعه، به ترتیب مربوط به آرسنیک (میانگین عدد غنی‌شدگی بسیار بالا) و نیکل (میانگین عدد غنی‌شدگی قابل توجه) است، فلزات روی، کروم و وانادیوم نیز غنی‌شدگی متوسط را نشان می‌دهند همچنین سرب و مس نیز کمترین میزان غنی‌شدگی را به خود اختصاص داده‌اند (شکل ۴-۲۸). در جدول (۴-۵) مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی برای نمونه‌های خاک سطحی آورده شده است.

جدول ۴-۵- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک سطحی

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	۱/۴۷	۳۰/۵۵	۱۶/۰۹
Ni	۲/۰۴	۸/۶۸	۴/۹۵
Cr	۱/۲۲	۴/۲۷	۲/۹۴
V	۰/۶۶	۲/۴۱	۲/۱۵
Zn	۱/۵۹	۴/۱۳	۳/۴۳
Cu	۱/۱۱	۱/۸۶	۱/۶۱
Pb	۰/۲۸	۳/۸۸	۲/۰۴



شکل ۴-۲۸- میانگین ضریب غنی‌شدگی عناصر بالقوه سمی (نسبت به پوسته زمین) در نمونه‌های خاک سطحی

با توجه به روند تغییرات نمودارهای ترسیم شده از ضریب غنی‌شدگی و مقادیر محاسبه شده آن، روند تمرکز عناصر بالقوه سمی در خاک‌های سطحی منطقه، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که روند تغییرات نمودارهای EF دو فلز کروم و نیکل، کاملاً مشابه بوده به طوری که با نزدیک شدن به کارخانه، این دو عنصر، غنی‌شدگی بیشتری را در نمونه‌های خاک نشان می‌دهند که می‌تواند مرتبط با فعالیت کارخانه پتروشیمی باشد. نمودارهای غنی‌شدگی سه فلز روی، وانادیوم و مس نیز روندی یکسان داشته و مقادیر غنی‌شدگی و تغییرات آن، به طور تقریبی در خاک سطحی (۰ تا ۱۵ سانتی‌متر)، تمامی ایستگاه‌ها با هم برابر است. مقادیر غنی‌شدگی آرسنیک و سرب در خاک‌های سطحی مورد مطالعه متغیر است، اما در ایستگاه‌های دوردست از کارخانه و نزدیک‌تر به جاده این دو فلز، مقادیر به نسبت بالاتری را در غنی‌شدگی نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که غنی‌شدگی بالای سرب در ایستگاه‌های ۹ و ۱۰ احتمالاً با، بالا بودن درصد ماده آلی و pH قلیایی این نمونه‌ها، در ارتباط است.

۴-۱-۵-۲- ضریب زمین‌انباشت

شاخص زمین‌انباشت که برای اولین بار توسط مولر (Muller, 1969) ارائه شد، بیان دیگری از تعیین

شدت و میزان آلودگی در خاک‌های یک منطقه است و در ارزیابی‌های زیست‌محیطی، به منظور تشخیص تأثیر عوامل انسان‌زاد و زمین‌زاد (طبیعی) استفاده می‌شود. در یک عبارت کلی، این شاخص می‌تواند بیانگر شدت تأثیر عوامل خارجی (انسان‌زاد) باشد (Zhang et al., 2007; Yaqin et al., 2008).

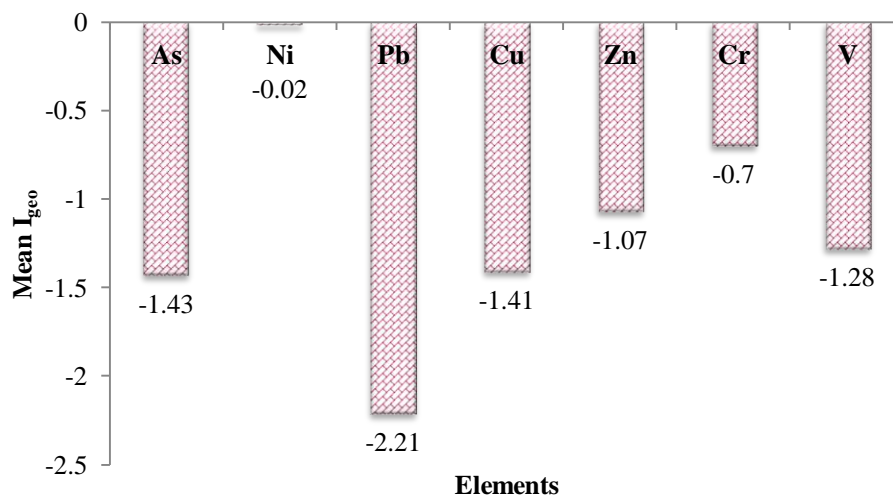
شاخص زمین‌انباشت ۵ فلز آرسنیک، روی، وانادیوم، سرب و مس تقریباً برای همه نمونه‌ها منفی بدست آمد بنابراین این شاخص، نشان‌دهنده عدم آلودگی نمونه‌های خاک سطحی نسبت به این فلزات است. شاخص زمین‌انباشت فلز سرب تنها در ایستگاه شماره ۹، مقدار عددی مثبتی را نشان می‌دهد که به علت pH قلیایی‌تر و درصد بالای رس خاک در آن، نسبت به سایر ایستگاه‌ها است. در این میان روند تغییرات شاخص زمین‌انباشت دو فلز روی و مس تا حد زیادی شبیه یکدیگر است که منشاء و رفتار ژئوشیمیایی یکسان این دو فلز را نشان می‌دهد. براساس نتایج بدست آمده و نمودارهای ترسیمی شاخص زمین‌انباشت نمونه‌های خاک سطحی مورد مطالعه، مشخص شد که بیشترین شاخص زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی به ترتیب، مربوط به نیکل و کروم است، بنابراین سطح آلودگی ناشی از این دو فلز در خاک‌های مورد مطالعه، در محدوده ناآلوده تا آلودگی متوسط (رده ۱) قرار می‌گیرد و سایر فلزات از نظر شدت آلودگی در رده ناآلوده قرار می‌گیرند. روند تغییرات نمودار I_{geo} فلز نیکل نیز نشان می‌دهد که خاک‌های سطحی ایستگاه‌های نزدیک به کارخانه پتروشیمی، در مقایسه با خاک‌های سطحی ایستگاه‌های دور دست، آلودگی بیشتری را نسبت به این عنصر نشان می‌دهند که احتمالاً این افزایش غلظت به فعالیت کارخانه پتروشیمی مربوط می‌شود (Li et al., 2009; Al-Jabri et al., 2010).

(۱) یا آلودگی متوسط قرار می‌گیرد. میانگین شاخص زمین‌انباشت برای فلزات مورد مطالعه در شکل (۴-۲۹) نیز، نشان‌دهنده ناآلوده بودن خاک‌های سطحی منطقه مورد مطالعه به این فلزات، به استثنای فلز نیکل است. مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک سطحی در جدول (۴-۶) ارائه شده است.

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

جدول ۴-۶- مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک سطحی

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	-۳/۲۸	-۰/۵۸	-۱/۴۳
Ni	-۰/۴۸	۰/۵۹	-۰/۰۲
Cr	-۱/۰۷	-۰/۴۱	-۰/۷۳
V	-۱/۵۴	-۱/۰۰	-۱/۲۸
Zn	-۱/۳۲	-۰/۷۶	-۱/۰۷
Cu	-۱/۷۵	-۰/۵۵	-۱/۴۱
Pb	-۴/۹۰	-۰/۳۴	-۲/۲۱



شکل ۴-۲۹- میانگین شاخص زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی

به طور کلی براساس نتایج بدست آمده از مقادیر محاسبه شده شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های

خاک سطحی، ترتیب انباشتگی فلزات در این نمونه‌ها را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

سرب > آرسنیک > مس > وانادیوم > روی > کروم > نیکل

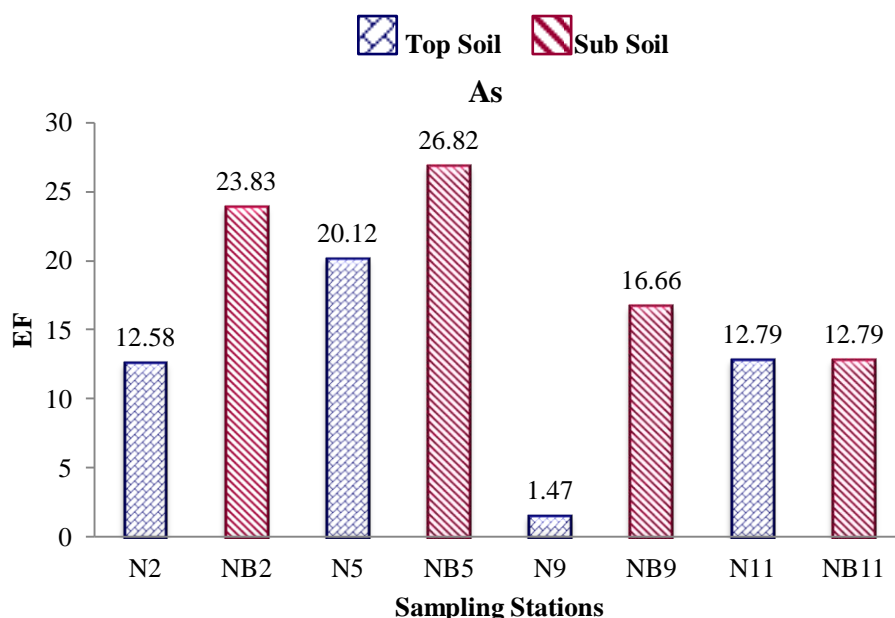
۴-۵-۲- بررسی شاخص‌های کمی آلودگی در نمونه‌های خاک عمقی

به منظور مشخص شدن شدت، منشاء و دامنه گسترش آلودگی عناصر بالقوه سمی، شاخص‌های کمی

آلودگی در نمونه‌های خاک سطحی نیز محاسبه گردیده و مقادیر معادل آن‌ها در خاک‌های عمقی (در چهار ایستگاه) مورد مقایسه قرار گرفت.

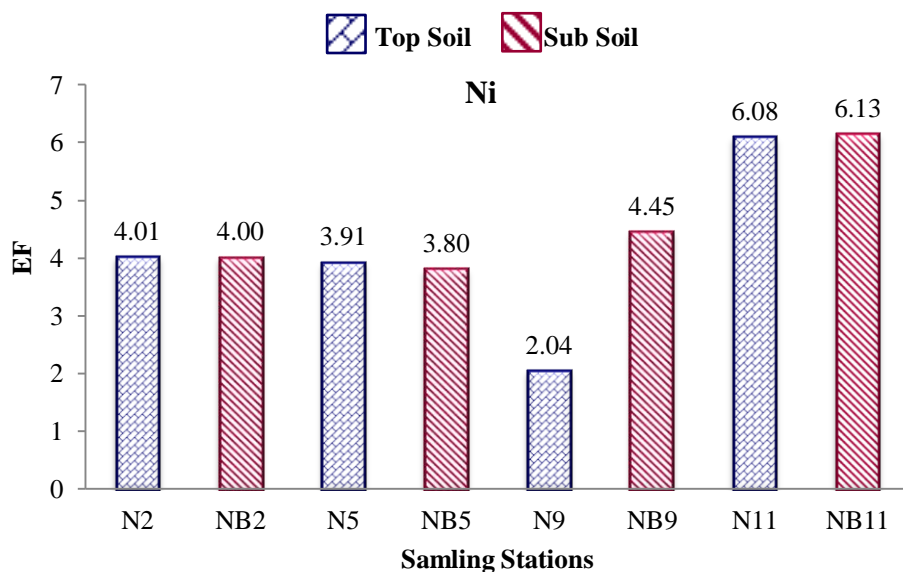
۴-۵-۲-۱- ضریب غنی‌شدگی

نمودار ضریب غنی‌شدگی آرسنیک نیز نشان می‌دهد که غنی‌شدگی سطح به عمق این عنصر روند افزایشی دارد (شکل ۴-۳۰). علت این روند تغییر را می‌توان به استفاده از آفت‌کش‌ها و کودها و آبشویی آرسنیک از سطح خاک به عمق نسبت داد (Govil et al., 2008). غنی‌شدگی آرسنیک در خاک عمقی مورد مطالعه، قابل توجه (شدید) تا بسیار شدید است.

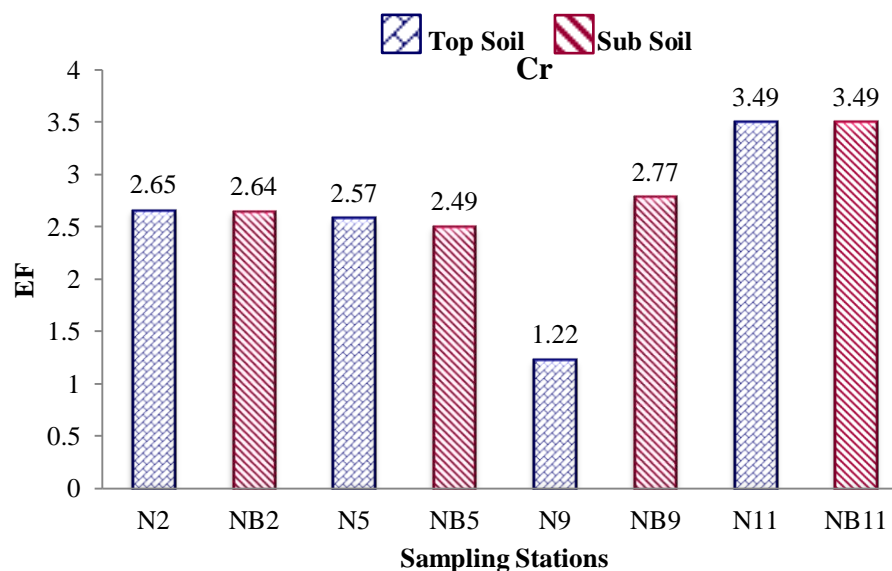


شکل ۴-۳۰- ضریب غنی‌شدگی آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

روند تغییرات ضریب غنی‌شدگی سطح به عمق دو فلز نیکل و کروم در هر چهار پروفیل نمونه‌برداری شده، مشابه یکدیگر بوده و با توجه به متفاوت بودن ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک و تغییرات یکسان غلظت در سطح و عمق، می‌توان احتمال داد که نیکل و کروم در خاک‌های مورد مطالعه از نظر ژئوشیمیایی، هم‌منشاء هستند (شکل‌های ۴-۳۱ و ۴-۳۲).



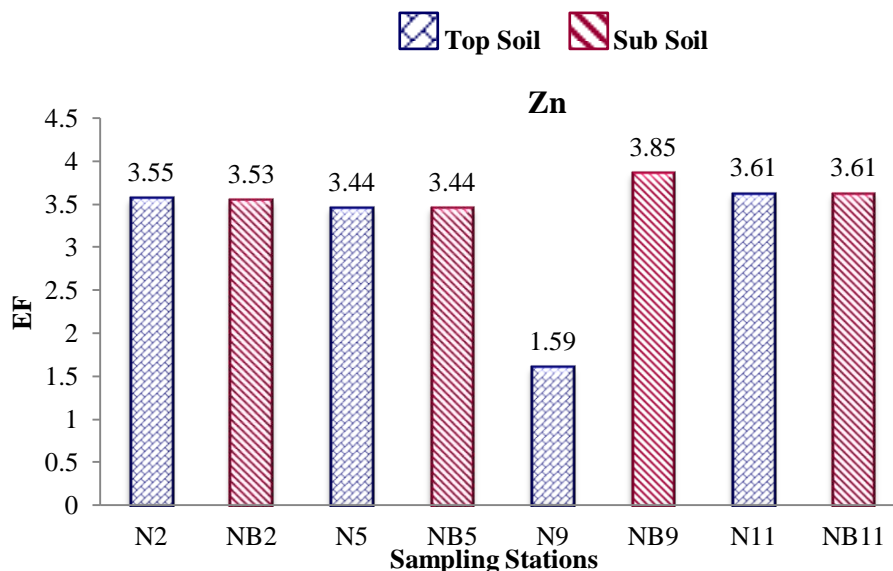
شکل ۴-۳۱- ضریب غنی‌شدگی نیکل در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی



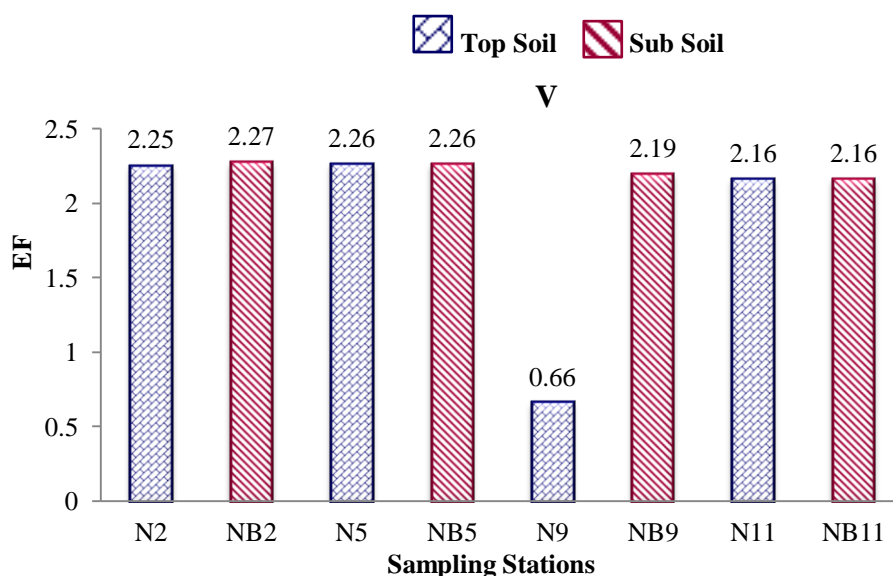
شکل ۴-۳۲- ضریب غنی‌شدگی کروم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

براساس نمودارهای غنی‌شدگی روی و وانادیوم با عمق (شکل‌های ۴-۳۳ و ۴-۳۴) مشاهده می‌شود که تغییرات سطح به عمق غنی‌شدگی این دو فلز تا حد زیادی مشابه یکدیگر و بازه تغییرات آن‌ها بسیار کم است. بنابراین این دو فلز را نیز می‌توان هم‌منشاء در نظر گرفت، همچنین ممکن است یک عامل مشابه روند تغییرات آن‌ها را کنترل کند. غنی‌شدگی وانادیوم و روی در نمونه‌های خاک عمقی (۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متر) متوسط بوده اما به طور کلی مقادیر عددی غنی‌شدگی وانادیوم در خاک منطقه، کمتر

از روی است. ثبات بیشتر و تحرک پذیری کمتر روی (در pH قلیایی) در خاک، در مقایسه با وانادیوم را می‌توان دلیل احتمالی مقادیر بالاتر غنی‌شدگی روی در خاک به حساب آورد (Govil et al., 2008).



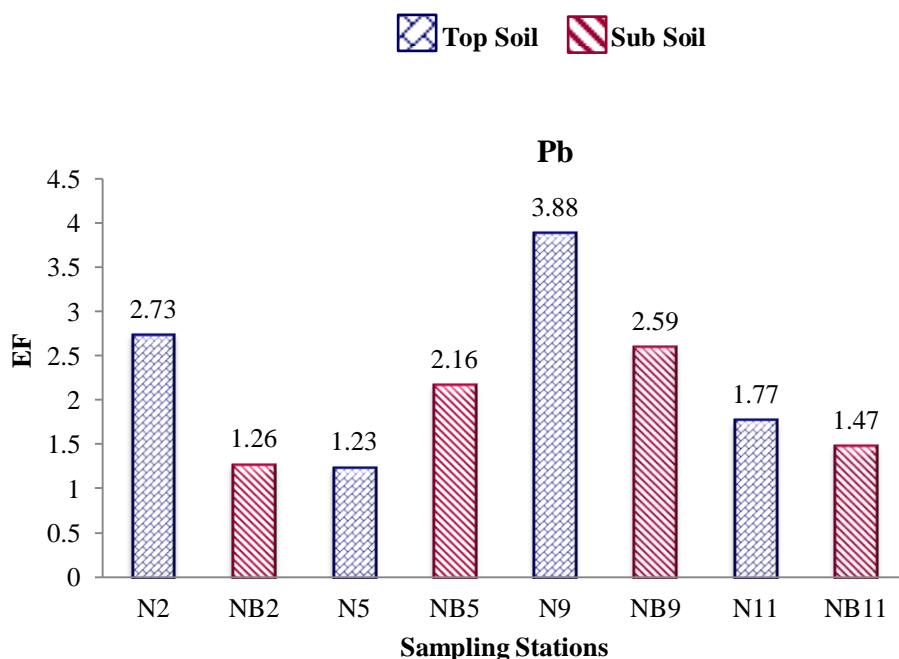
شکل ۴-۳۳- ضریب غنی‌شدگی روی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی



شکل ۴-۳۴- ضریب غنی‌شدگی وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

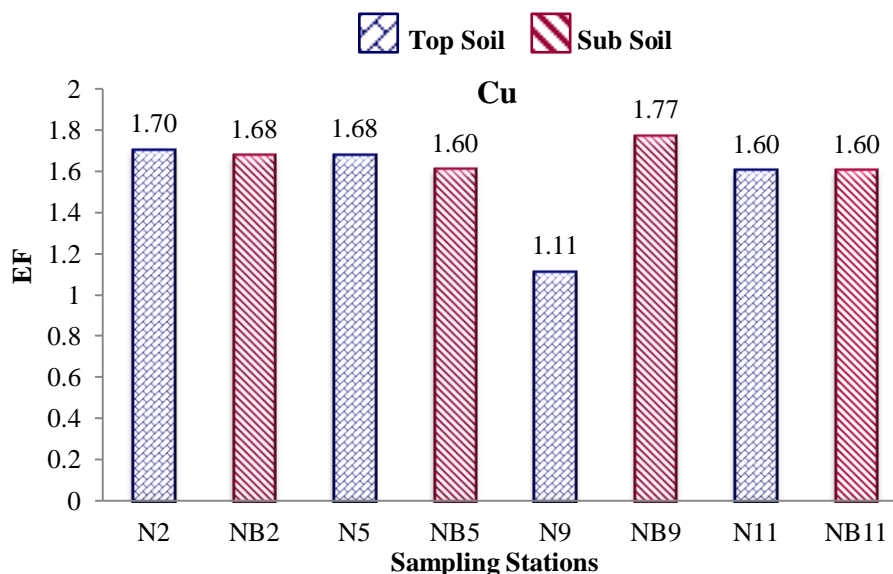
مقادیر محاسبه شده و نمودار ترسیمی ضریب غنی‌شدگی فلز سرب با عمق نشان می‌دهد که روند تغییرات غنی‌شدگی سطح به عمق این فلز، کاهشی است (شکل ۴-۳۵). لازم به ذکر است که بالاتر بودن درصد ماده آلی در سطح نیز، در غنی‌شدگی و تمرکز بیشتر سرب در خاک سطحی تأثیر داشته

است؛ ضمن آنکه غنی‌شدگی سرب در خاک عمقی، در محدوده کم قرار دارد.



شکل ۴-۳۵- ضریب غنی‌شدگی سرب در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

با محاسبه مقادیر ضریب غنی‌شدگی مس برای نمونه‌های عمقی ۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متری از خاک مشخص شد که غنی‌شدگی مس در خاک از سطح به عمق روند نوسانی داشته و در ایستگاه‌های دوردست از کارخانه پتروشیمی روند کاهشی بسیار ناچیزی را نشان می‌دهند (شکل ۴-۳۶). مشابه بودن غنی‌شدگی و همچنین غلظت مس در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی ایستگاه ۱۱ را می‌توان به یکسان بودن بافت خاک در این ایستگاه نسبت داد. به طور کلی، مس در خاک عمقی منطقه دارای غنی‌شدگی کم بوده و الگوی پراکندگی و غنی‌شدگی مشابهی را با روی نشان می‌دهد. از دیگر ویژگی‌های مس می‌توان به تحرک پایین و ثبات بالای آن‌ها در خاک‌های لومی و غنی از ماده آلی اشاره کرد (Govil et al., 2008).



شکل ۴-۳۶- ضریب غنی‌شدگی مس در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

نکته جالب توجهی که در تمامی نمودارهای غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه مشاهده می‌شود افزایش عمقی ضریب غنی‌شدگی همه فلزات در ایستگاه شماره ۹ است (البته به استثنای فلز سرب). با توجه به اینکه با افزایش عمق، مقدار pH افزایش و درصد ماده آلی خاک کاهش می‌یابد؛ این روند در ایستگاه ۹ نیز می‌تواند قابل توجیه باشد اما نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که تغییرات pH و ماده آلی در این ایستگاه، با چهار ایستگاه دیگر متفاوت است. در ایستگاه ۹، از سطح به عمق، کمترین افزایش را در مقدار pH و بیشترین کاهش را در درصد ماده آلی می‌توان مشاهده کرد در حالی که تغییرات غلظت تمامی عناصر، در این ایستگاه محسوس‌تر از سایر ایستگاه‌ها می‌باشد. بنابراین بهم ریختگی خاک در این ایستگاه در اثر شخم‌زده بودن زمین را می‌توان دلیلی احتمالی بر این تغییرات در نظر گرفت.

براساس نتایج بدست آمده از الگوهای پراکندگی، روند تغییرات غلظت عناصر بالقوه سمی در سطح و عمق، ضرایب غنی‌شدگی محاسبه شده و همچنین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک، می‌توان نتیجه گرفت که دو فلز کروم و نیکل و همچنین روی و وانادیوم دارای منشاء ژئوشیمیایی مشترکی در

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

خاک‌های منطقه هستند. جدول (۴-۷) مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی را در نمونه‌های خاک عمقی نشان می‌دهد.

جدول ۴-۷- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک عمقی

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	۱۲/۷۹	۲۶/۸۲	۲۰/۰۲
Ni	۳/۸۰	۶/۱۸	۴/۶۰
Cr	۲/۴۹	۳/۴۹	۲/۸۵
V	۲/۱۶	۲/۲۷	۲/۲۲
Zn	۳/۴۴	۳/۸۵	۳/۶۱
Cu	۱/۶۰	۱/۷۷	۱/۶۶
Pb	۱/۲۶	۲/۵۹	۱/۸۷

روند کلی ضریب غنی‌شدگی محاسبه شده در هر دو عمق ۰ تا ۱۵ و ۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متری مشابه بوده و بیشترین غنی‌شدگی به ترتیب زیر است:

مس > سرب > وانادیوم > کروم > روی > نیکل > آرسنیک

آرسنیک در عمق غنی‌شدگی بیشتری داشته که می‌تواند به تحرک‌پذیری بالای آن در pH قلیایی خاک مربوط باشد (Mico et al., 2006; Govil et al., 2008). میانگین غنی‌شدگی نیکل و کروم نیز در سطح بالاتر بوده و نشان‌دهنده تأثیر فعالیت کارخانه پتروشیمی بر غنی‌شدگی این دو فلز است (Huang et al., 2007). دو عنصر وانادیوم و روی نیز غنی‌شدگی به نسبت یکسانی (در هر چهار ایستگاه) در سطح و عمق دارند اما میانگین غنی‌شدگی این دو فلز در عمق، میزان بالاتری را نشان می‌دهد. افزایش pH در عمق و آبشویی کودها می‌تواند تأثیرگذار باشد. مس و سرب هم پایین‌ترین میزان غنی‌شدگی را در میان سایر فلزات مورد بررسی نشان می‌دهند اما میانگین غنی‌شدگی مس در سطح و عمق، تقریباً یکسان است. میانگین غنی‌شدگی سرب در نمونه‌های خاک سطحی کمی بالاتر از

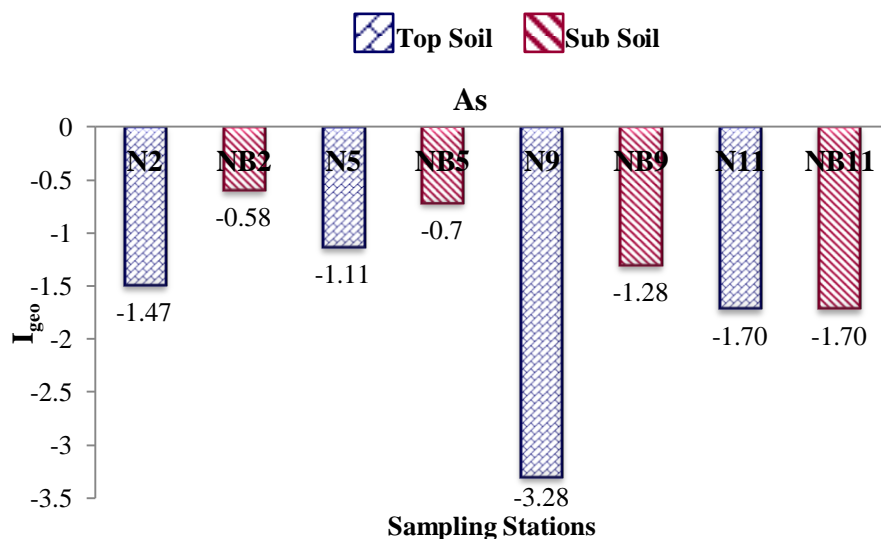
خاک عمقی است که مربوط به تحرک کم سرب و درصد بالاتر ماده آلی در خاک سطحی است (Chang et al., 2014). مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی در جدول (۴-۸) آورده شده است.

جدول ۴-۸- مقادیر عددی ضریب غنی‌شدگی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	۱/۴۷	۳۰/۵۵	۱۶/۹۱
Ni	۲/۰۴	۸/۶۸	۴/۸۸
Cr	۱/۲۲	۴/۲۷	۲/۹۲
V	۰/۶۶	۲/۴۱	۲/۱۶
Zn	۱/۵۹	۴/۱۳	۳/۴۷
Cu	۱/۱۱	۱/۸۶	۱/۶۲
Pb	۰/۲۸	۳/۸۸	۲/۰۰

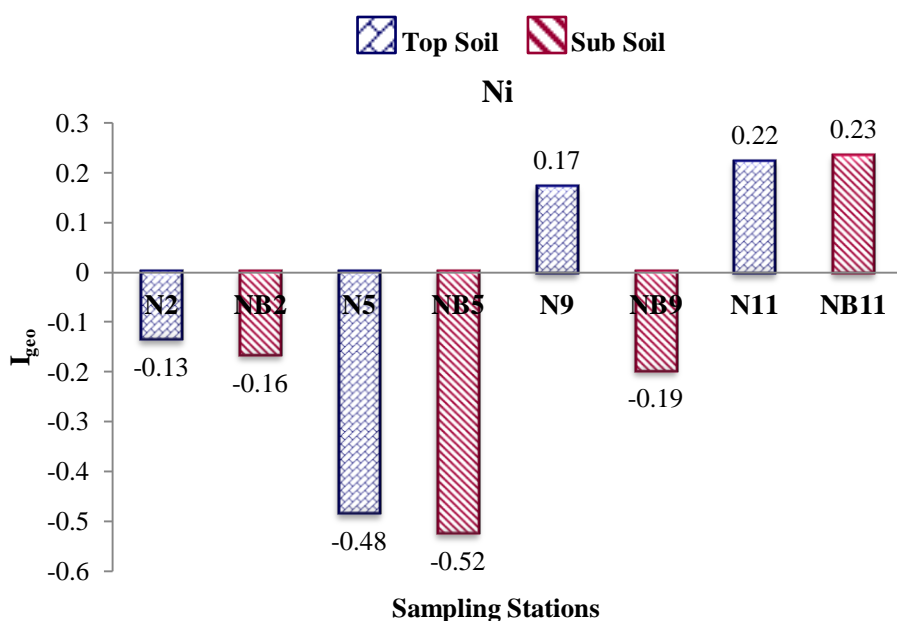
۴-۵-۲-۲- شاخص زمین‌انباشت

شکل ۴-۳۷ نشان می‌دهد که شاخص زمین‌انباشت آرسنیک در نمونه‌های خاک عمقی، منفی است و در فواصل دور از کارخانه (در نمونه‌های ۵ و ۲)، مقدار آن به صفر نزدیک‌تر می‌شود. با مقایسه مقادیر زمین‌انباشت آرسنیک در خاک سطحی و عمقی، مشاهده می‌شود که با افزایش عمق، انباشتگی آرسنیک نیز در نمونه‌های خاک روند افزایشی نشان می‌دهد.



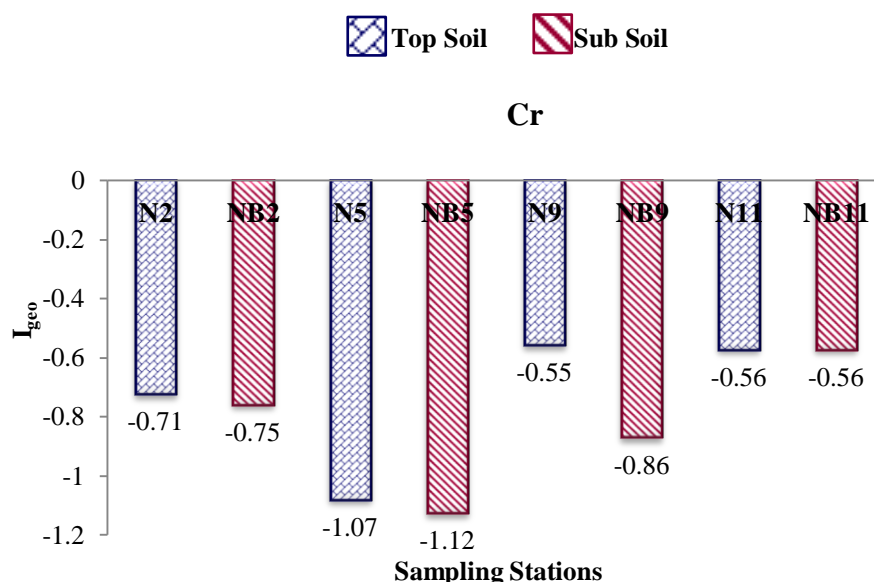
شکل ۴-۳۷- مقایسه شاخص زمین‌انباشت آرسنیک در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

نیکل نیز روند مشابهی را با کروم، در رابطه با شاخص زمین‌انباشت خاک‌های عمقی منطقه نشان می‌دهد به طوری که با نزدیک شدن به کارخانه، مقادیر ضریب زمین‌انباشت این فلز در خاک‌های عمقی (۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متری)، افزایش می‌یابد. خاک‌های عمقی مورد مطالعه نیز مانند خاک سطحی، از نظر آلودگی نیکل، در (رده ۱)، (آلودگی کم تا متوسط) قرار می‌گیرند (شکل ۴-۳۸). با مقایسه مقادیر شاخص زمین‌انباشت نیکل در دو عمق، مشاهده می‌شود که انباشتگی نیکل در خاک سطحی بیشتر بوده و می‌توان آن را متأثر از فعالیت کارخانه پتروشیمی دانست.



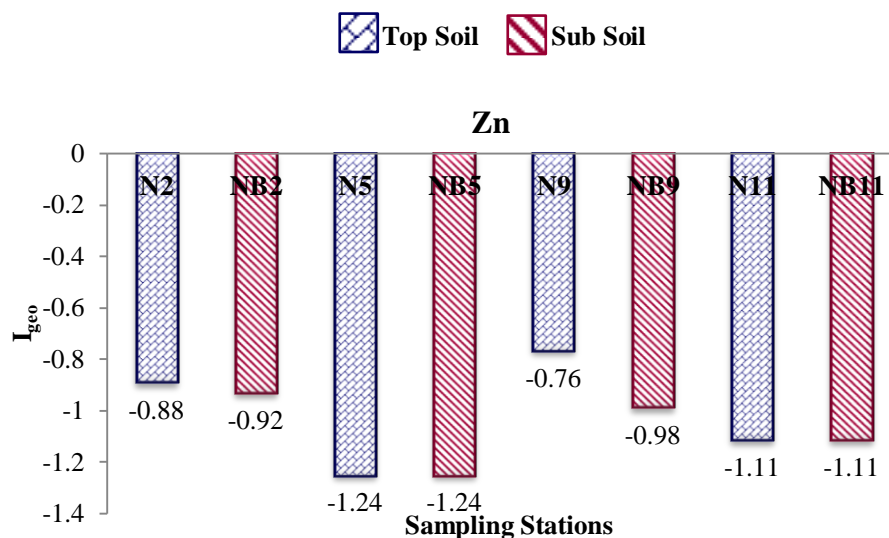
شکل ۴-۳۸- مقایسه شاخص زمین‌انباشت نیکل در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

بر اساس مقادیر محاسبه شده شاخص زمین‌انباشت و نمودار ترسیم شده آن، می‌توان مشاهده کرد که انباشتگی کروم در سطح بیشتر از عمق است و با افزایش عمق روند کاهشی را نشان می‌دهد. همچنین با نزدیک شدن ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک عمقی (NB)، به کارخانه پتروشیمی، مقادیر شاخص زمین‌انباشت، به صفر نزدیک‌تر می‌شود (شکل ۴-۳۹). انباشتگی بیشتر کروم در خاک سطحی را می‌توان به فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز نسبت داد و نمونه‌های خاک عمقی در تمامی ایستگاه‌ها از نظر آلودگی به کروم، در رده (+) یا نآلوده قرار می‌گیرند.



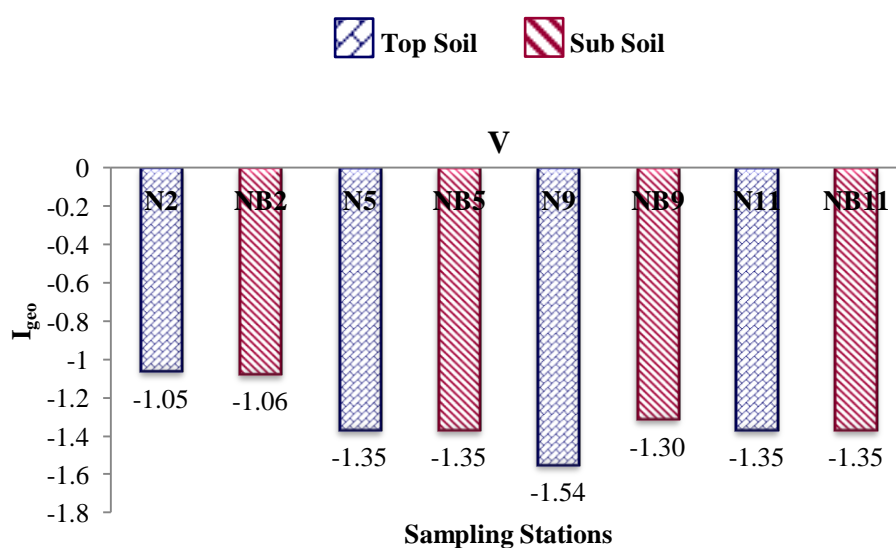
شکل ۴-۳۹- مقایسه شاخص زمین‌انباشت کروم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

روند شاخص زمین‌انباشت روی در نمونه‌های خاک عمقی (۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متر)، به نسبت فاصله افقی از کارخانه و ایستگاه‌های مجاور خود، متغیر بوده و خاک‌های عمقی مورد مطالعه نیز مانند نمونه‌های خاک سطحی، از نظر انباشتگی روی، نآلوده ارزیابی می‌شوند (شکل ۴-۴۰). به طور کلی شاخص زمین‌انباشت روی در خاک با عمق، رابطه عکس داشته و نشان‌دهنده بیشتر بودن انباشتگی روی در برخی نمونه‌های خاک‌های سطحی است.



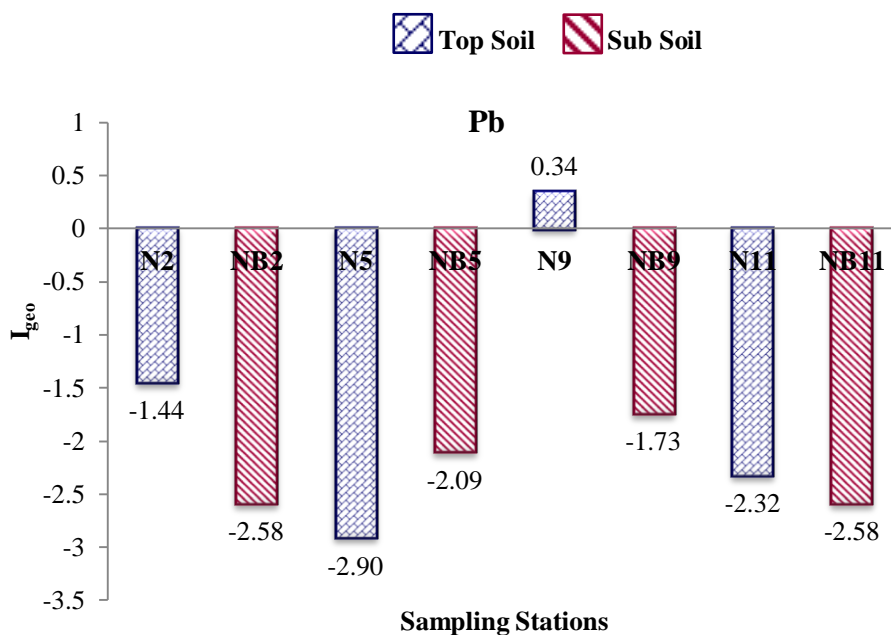
شکل ۴-۴- مقایسه شاخص زمین‌انباشت روی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

انباشتگی وانادیوم نیز در نمونه‌های خاک عمقی مورد مطالعه، در هر ایستگاه، نسبت به ایستگاه‌های مجاور خود و فاصله افقی از کارخانه، روند متغیری داشته و شاخص زمین‌انباشت محاسبه شده، بیان‌کننده عدم آلودگی خاک‌های عمقی نسبت به این فلز است (شکل ۴-۴). وانادیوم انباشته شده در خاک مورد مطالعه با افزایش عمق روند مشخصی نداشته و متغیر است. روند تغییرات نمودارهای زمین‌انباشت روی و وانادیوم، شباهت‌هایی را نسبت به هم نشان می‌دهند.



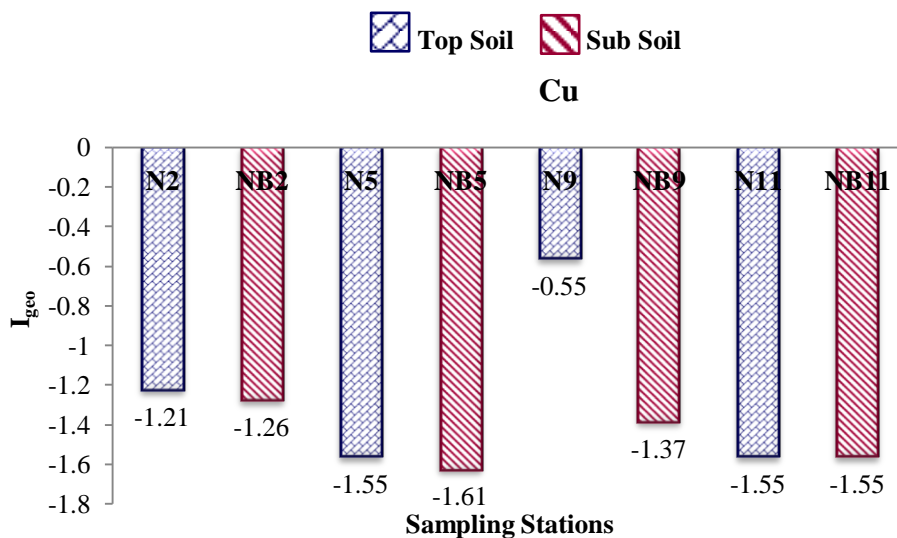
شکل ۴-۴- مقایسه شاخص زمین‌انباشت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

در رابطه با مقایسه شاخص زمین‌انباشت سرب در نمونه‌های خاک عمقی با توجه به مقادیر محاسبه شده، در رده (۰) یا نآلوده قرار گرفته به طوری که این شاخص در نمونه‌های خاک سطحی بیشتر بوده و با افزایش عمق، روند کاهشی را نشان می‌دهد (شکل ۴-۴۲).



شکل ۴-۴۲- مقایسه شاخص زمین‌انباشت سرب در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

نمودار ترسیمی شاخص زمین‌انباشت مس نشان می‌دهد که انباشتگی مس در نمونه‌های خاک عمقی منطقه متغیر است و این انباشتگی در حد ایجاد آلودگی نیست. به طور کلی انباشتگی مس در خاک سطحی بیشتر از خاک عمقی است که علت آن تمرکز این فلز توسط ماده آلی خاک در افق‌های سطحی است (شکل ۴-۴۳). جدول (۴-۹) مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک عمقی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴۳- مقایسه شاخص زمین‌انباشت مس در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

جدول ۴-۹- مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک عمقی

عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	-۱/۷۰	-۰/۵۸	-۱/۰۶
Ni	-۰/۵۲	-۰/۱۶	-۰/۱۶
Cr	-۱/۱۲	-۰/۵۶	-۰/۸۲
V	-۱/۳۵	-۱/۰۶	-۱/۲۷
Zn	-۱/۲۴	-۰/۹۲	-۱/۰۶
Cu	-۱/۶۱	-۱/۲۶	-۱/۴۵
Pb	-۲/۵۸	-۱/۷۳	-۲/۲۵

با توجه به نتایج بدست آمده از مقادیر محاسبه شده شاخص زمین‌انباشت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک عمقی (۱۵ تا ۳۰ سانتی‌متر)، مشاهده می‌شود که بیشترین زمین‌انباشت را فلز نیکل به خود اختصاص داده و به طور کلی عناصری که بیشترین مقادیر این شاخص را در خاک عمقی نشان می‌دهند با عناصری که بیشترین مقدار این شاخص را در خاک سطحی نشان می‌دهند متفاوت هستند.

سرب > مس > وانادیوم > آرسنیک > روی > کروم > نیکل

در یک مقایسه و برداشت کلی از شاخص زمین‌انباشت محاسبه شده در دو عمق، (۰ تا ۳۰ سانتی‌متر)، از خاک منطقه مورد مطالعه مشخص شد که براساس این شاخص، به جز فلز نیکل، هیچ کدام از فلزات بالقوه سمی مورد نظر، منجر به ایجاد آلودگی در خاک نشده و شاخص زمین‌انباشت بدست آمده، ناآلوده بودن خاک منطقه را نسبت به این فلزات نشان می‌دهد. اما روند انباشتگی این عناصر می‌تواند تأییدی بر منبع احتمالی تمرکز آن‌ها در خاک باشد. به طور کلی، انباشتگی نیکل در خاک سطحی، مقادیر بیشتری را نسبت به خاک عمقی نشان می‌دهد. بیشتر بودن انباشتگی آرسنیک در خاک عمقی نسبت به خاک سطحی نیز متأثر از فعالیت‌های کشاورزی و آبشویی آرسنیک به افق‌های پایین‌تر خاک است. هر چند که بعد از نیکل، کروم در بین فلزات مورد بررسی بیشترین مقدار شاخص زمین‌انباشت را نشان می‌دهد. میانگین تغییرات شاخص زمین‌انباشت سه فلز وانادیوم، روی و مس نیز در سطح و عمق بسیار ناچیز است. در رابطه با سرب نیز مشاهده می‌شود که در میان این فلزات کمترین میانگین شاخص زمین‌انباشت را در سطح و عمق دارد. نتیجه بدست آمده از روند کلی انباشتگی فلزات بالقوه سمی (براساس مقادیر میانگین) در خاک مورد مطالعه، به این صورت است:

سرب > مس > وانادیوم > آرسنیک > روی > کروم > نیکل

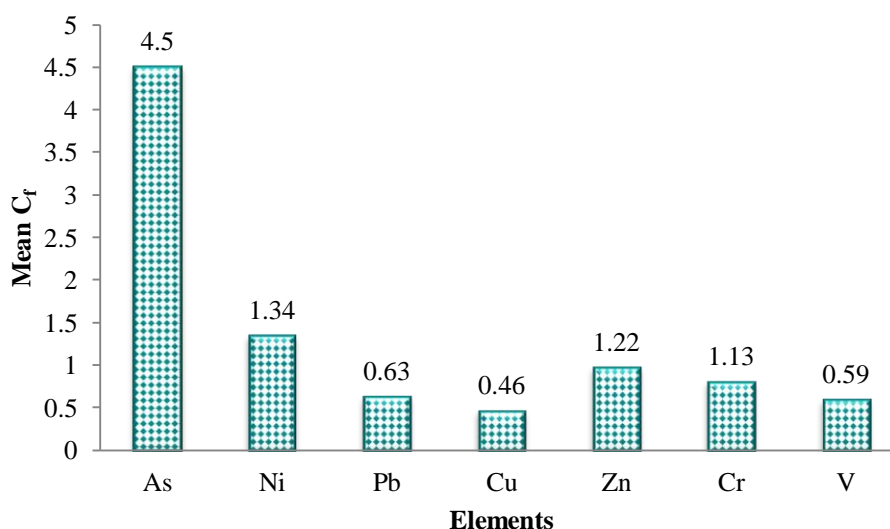
در جدول (۴-۱۰) مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت نمونه‌های خاک سطحی و عمقی آورده شده است.

جدول ۴-۱۰ - مقادیر عددی شاخص زمین‌انباشت در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

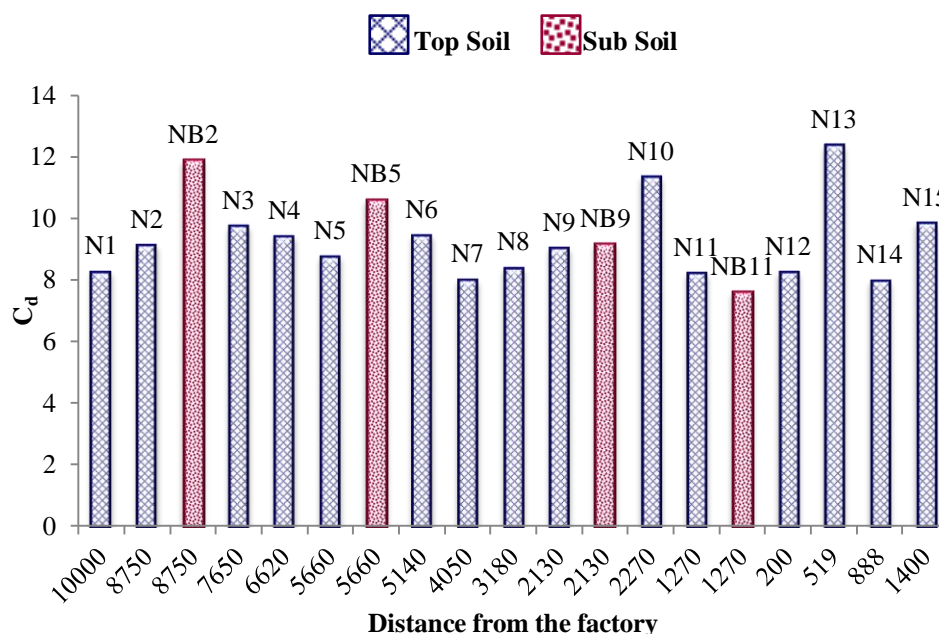
عنصر	حداقل	حداکثر	میانگین
As	-۳/۲۸	-۰/۵۸	-۱/۳۵
Ni	-۰/۵۲	۰/۵۹	-۰/۰۵
Cr	-۱/۱۲	-۰/۴۱	-۰/۷۵
V	-۱/۵۴	-۱/۰۰	-۱/۲۸
Zn	-۱/۳۲	-۰/۷۶	-۱/۰۷
Cu	-۱/۷۵	-۰/۵۵	-۱/۴۲
Pb	-۳/۹۰	۰/۳۴	-۲/۲۲

۴-۵-۳- ضریب آلودگی و درجه آلودگی

یکی دیگر از شاخص‌های کمی در ارزیابی آلودگی خاک، ضریب آلودگی و درجه آلودگی است. با مقایسه مقادیر میانگین بدست آمده از محاسبه این شاخص‌ها، مشخص شد که بالاترین میزان ضریب آلودگی مربوط به آرسنیک بوده تا آنجا که در خاک منطقه مورد مطالعه، آلودگی قابل توجه و در برخی نمونه‌ها آلودگی بسیار بالا را نشان می‌دهد. خاک منطقه نسبت به سه عنصر نیکل، کروم و روی نیز آلودگی نشان داده به گونه‌ای که این سه عنصر در رده آلودگی متوسط قرار می‌گیرند. فلزات وانادیوم، مس و سرب نیز با ضریب آلودگی کمتر از ۱، آلودگی پایینی را در نمونه‌های خاک مورد مطالعه ایجاد کرده‌اند. مقادیر درجه آلودگی محاسبه شده و رده‌بندی مربوط به آن، بالاترین درجه آلودگی خاک را در ایستگاه شماره ۱۳ نشان می‌دهد که بیانگر درجه آلودگی متوسط است. به طور کلی نمونه‌های خاک مورد مطالعه در رده‌بندی درجه آلودگی، درجه آلودگی متوسط را نشان می‌دهد. نمودارهای ترسیمی مقادیر میانگین ضریب آلودگی و درجه آلودگی در شکل‌های (۴-۴) و (۴-۵) ارائه شده است.



شکل ۴-۴- میانگین ضریب آلودگی فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی



شکل ۴-۴- درجه آلودگی فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی

۴-۶- تحلیل آماری داده‌ها و تعیین منشاء عناصر بالقوه سمی

۴-۶-۱- تحلیل همبستگی داده‌ها (Correlation Analysis)

در بسیاری از مطالعات زیست‌محیطی، لازم است که رابطه بین دو یا چند متغیر، مورد بررسی قرار گیرد. برای پی بردن به شدت رابطه بین متغیرها و اهمیت آماری آن‌ها از روش‌های آماری چند - متغیره و آزمونی به نام همبستگی (Correlation) استفاده می‌شود. در این آزمون میزان رابطه خطی را با ضریب همبستگی (r) نشان می‌دهند. به طور معمول برای تحلیل بهتر همبستگی بین متغیرها، داده‌ها بر روی نمودارهای پراکنش (Scatter Plot) نیز نشان داده می‌شوند. در این پژوهش از ضریب همبستگی کیندال برای تحلیل روابط بین متغیرها استفاده شد که نتایج آن در جدول (۴-۱۱) آورده شده است.

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز

جدول ۴-۱۱- مقادیر همبستگی کیندال بین عناصر بالقوه سمی و پارامترهای مورد مطالعه

Correlations										
	As	Ni	Cr	Zn	V	Pb	Cu	pH	OM	Clay Content
As	۱									
Ni	-۰/۳۰۲	۱								
Cr	-۰/۳۴۶*	۰/۹۰۸**	۱							
Zn	-۰/۱۶۸	۰/۰۳۶	۰/۰۹۶	۱						
V	۰/۲۴۶	۰/۰۴۸	۰	۰/۴۸۹**	۱					
Pb	-۰/۰۱۳	-۰/۰۹۷	-۰/۰۶۷	۰/۴۶۲**	۰/۱۸۰	۱				
Cu	-۰/۱۵۶	۰/۰۰۶	۰/۰۸۲	۰/۸۹۳**	۰/۵۵۰**	۰/۴۲۵*	۱			
pH	-۰/۱۳۵	-۰/۳۷۱*	-۰/۳۳*	۰/۲۴۴	۰/۳۰۰	۰/۳۳۹*	۰/۲۵۵	۱		
OM	-۰/۱۱۷	۰/۰۲۴	۰/۰۰۶	-۰/۰۲۴	-۰/۲۵۵	۰/۰۴۳	-۰/۰۵۷	-۰/۲۹۵	۱	
Clay Content	-۰/۰۸۲	۰/۴۰۵*	۰/۳۸۲*	۰/۱۹۶	۰/۱۲۳	-۰/۰۴۳	۰/۲۰۵	-۰/۰۹۶	-۰/۰۹۱	۱

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

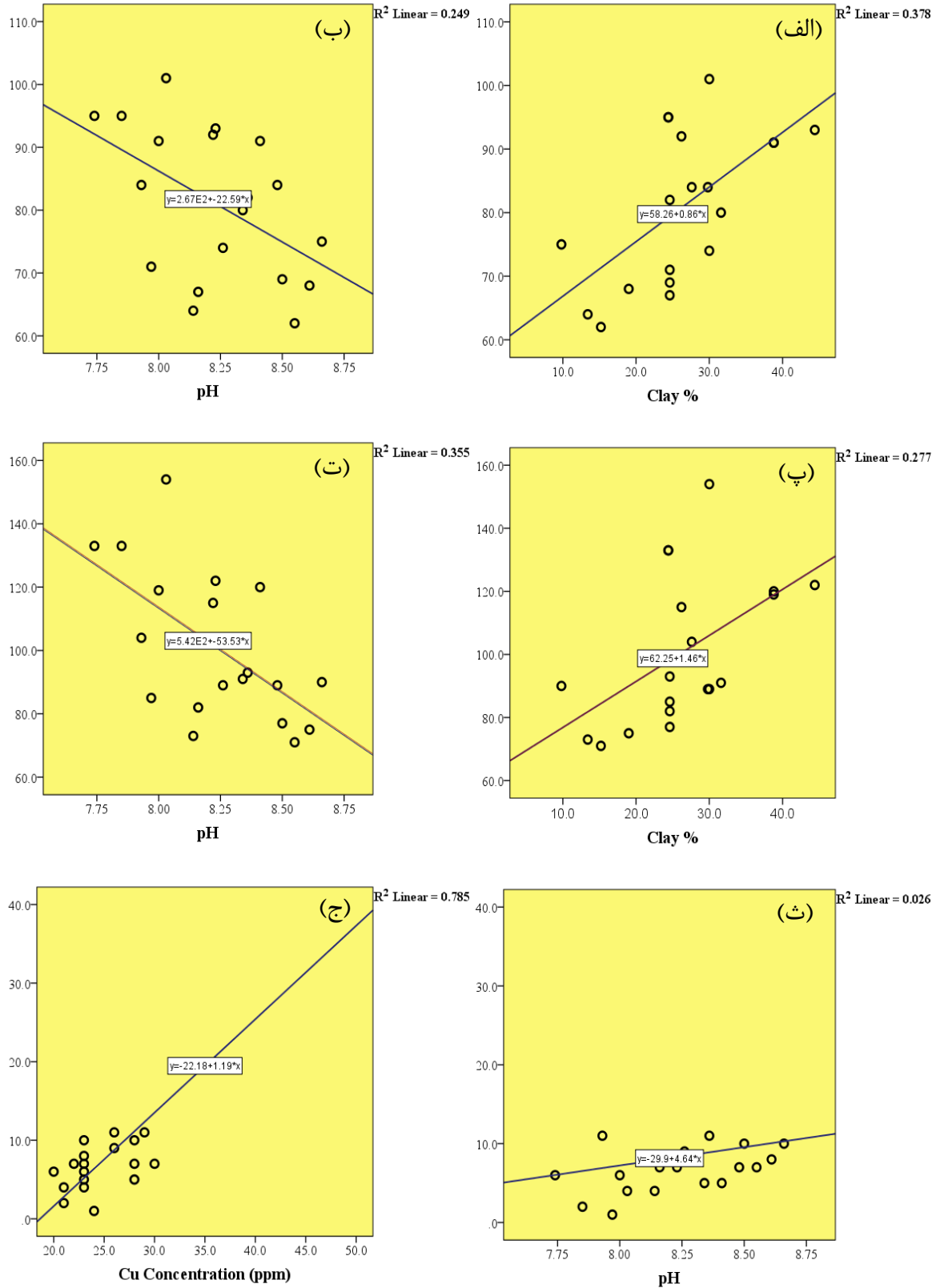
**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

با توجه به ضرایب بدست آمده، در سطح اطمینان ۰/۰۱، (وانادیوم و روی)، (سرب و روی)، (نیکل و کروم)، (مس و روی)، (مس و وانادیوم) همبستگی معنادار و رابطه خطی قوی وجود دارد. همچنین همبستگی معناداری در سطح اطمینان ۰/۰۵ نیز بین (سرب و مس) وجود دارد. از بین خواص فیزیکوشیمیایی خاک نیز در سطح اطمینان ۰/۰۵، همبستگی معنادار منفی بین کروم و نیکل با pH، همبستگی مثبت معنادار بین سرب و pH، و همچنین همبستگی مثبتی بین (نیکل و کروم با درصد رس خاک) وجود دارد. در یک بررسی و نگاه کلی، همبستگی بین متغیرها را با استناد به نتایج بدست آمده و نتایج پژوهش‌های انجام گرفته توسط سایر محققین در جهان می‌توان چنین توجیه کرد که همبستگی، رابطه خطی بسیار قوی و مثبت و ضریب تعیین بالای (۰/۹) بین دو فلز کروم و نیکل (شکل ۴-۴۶) نشان‌دهنده منشاء و رفتار ژئوشیمیایی آن‌ها است. روند کاهش غلظت این دو فلز با فاصله از کارخانه و همچنین با عمق نشان می‌دهد که منشاء دو فلز کروم و نیکل در خاک‌های مورد مطالعه به احتمال زیاد فعالیت کارخانه پتروشیمی است. در این مورد مطالعه‌های مختلف نشان داده است

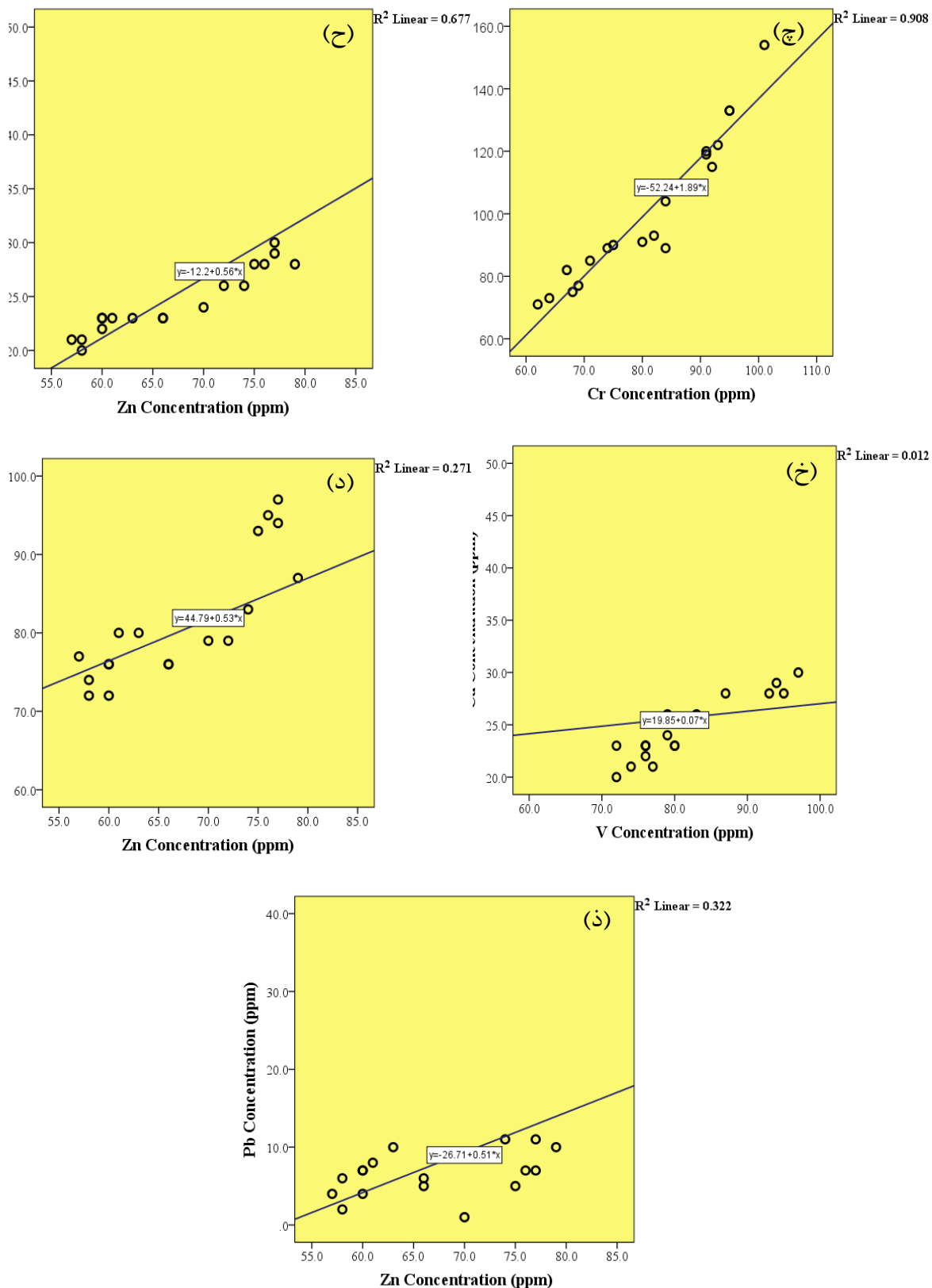
که در صنایع شیمیایی و پتروشیمی از نیکل و کروم به طور گسترده‌ای به عنوان یک کاتالیزور استفاده می‌شود. در واحدهای آمونیاک مجتمع‌های پتروشیمی نیز از این دو فلز در محلول اسیدسولفوریک (روش هیدرومتالوژی)، به عنوان کاتالیزور استفاده می‌گردد (Al-Jabri & Baawain., 2010). با این حال با توجه به همبستگی این دو فلز با درصد رس خاک (شکل ۴-۴۶-الف و ب) می‌توان نتیجه گرفت که منابع زمین‌زاد (تشکیل خاک) نیز در تمرکز این فلزات در خاک سهم داشته‌اند. همبستگی بالای مس با سرب ($r^2=0/7$) (شکل ۴-۴۶-ج) و روند تغییرات مشابه آن‌ها با فاصله و عمق نشانگر آن است که منشاء این دو فلز در نمونه‌های خاک مورد مطالعه یکسان است. اگر چه مس و سرب غلظت بالایی را در نمونه‌های خاک نشان نمی‌دهند اما می‌توان منشاء آن‌ها را به فعالیت‌های کشاورزی نسبت داد. سرب و مس از جمله فلزات موجود در ترکیب کودها و آفت‌کش‌های شیمیایی هستند (Zhang et al., 2007; Li et al., 2007). از طرف دیگر همبستگی مثبتی بین دو فلز روی و مس (شکل ۴-۴۶-ح) مشاهده می‌شود. روند تغییرات و تشابه غنی‌شدگی آن‌ها در سطح و عمق نشان‌دهنده هم‌منشاء بودن این دو فلز است چرا که فعالیت‌های کشاورزی و استفاده از کودهای شیمیایی و آلی باعث تجمع روی و مس در خاک می‌شود (Huang & Jin., 2008; Omwoma et al., 2010). همبستگی مثبت بین روی و سرب ($r^2=0/4$) (شکل ۴-۴۶-د) نیز می‌تواند بیانگر منشاء مشترک آن‌ها باشد. روی، مس و سرب در خاک (به ویژه در خاک‌های کنار جاده‌ای)، می‌توانند از ترافیک وسایل نقلیه منشاء بگیرند اما کاربرد کود در کشاورزی نیز منجر به افزایش غلظت این فلزات در خاک‌های دوردست شده است (Li et al., 2007; Al-Jabri & Baawain., 2010). رابطه نه‌چندان قوی ولی معناداری بین روی و وانادیوم وجود دارد ($r^2=0/2$) (شکل ۴-۴۶-د) ضمن آنکه این دو فلز روند تغییرات کاملاً مشابهی را با فاصله و با عمق نشان می‌دهند که این مسئله نشان می‌دهد که یک عامل بر تغییرپذیری این دو فلز در خاک تأثیر گذاشته است. با توجه به افزایش غلظت این دو فلز در نمونه‌های نزدیک به جاده، می‌توان منشاء آن‌ها را به عبور و مرور وسایل نقلیه مربوط دانست (Duzgoren-Aydin et al., 2006; Li et al., 2007). همبستگی مثبت و معناداری بین مس و

وانادیوم و رابطه خطی نه‌چندان قوی بین آن‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۴-۴۶-خ). در میان عناصر مورد مطالعه، آرسنیک با هیچ یک از فلزات مورد مطالعه رابطه آماری نشان نمی‌دهد. این عدم همبستگی نشان‌دهنده منشاء متفاوت یا رفتار متفاوت این عنصر در محیط خاک است. آرسنیک به دلیل شبه‌فلز بودن، در بسیاری از موارد رفتاری متفاوت از سایر فلزات نشان می‌دهد. روند تغییرات متفاوت و حتی شاخص زمین‌انباشت منفی‌تر این عنصر نسبت به سایر فلزات، تأییدی بر این امر است. از میان خواص فیزیکوشیمیایی خاک، pH خاک با دو فلز نیکل و کروم رابطه منفی نشان می‌دهد (شکل ۴-۴۶-ب و ت) که این مسئله با روند تغییرات عمقی نامتشابه این پارامترها مورد تأیید قرار می‌گیرد (نیکل و کروم با عمق کاهش یافته در حالی که pH با افزایش عمق به طور نسبی افزایش می‌یابد). نکته قابل توجه همبستگی منفی این دو فلز با pH خاک آن است که تغییرپذیری دو فلز کروم و نیکل به وسیله pH کنترل نمی‌شود چرا که در نمونه‌های نزدیک به کارخانه که میزان pH خاک به طور نسبی پایین است، غلظت کروم و نیکل افزایش می‌یابد. همبستگی مثبت و پایینی بین pH و سرب ($r^2 = 0/02$) (شکل ۴-۴۶-ث) وجود دارد که این همبستگی در ایستگاه‌های دوردست از کارخانه که در آن‌ها مقادیر pH خاک به طور نسبی بالاتر است، با غلظت بالاتر سرب هم‌خوانی نشان می‌دهد. ماده آلی نیز به دلیل بازه اندک تغییرات خود با هیچ یک از فلزات مورد مطالعه رابطه آماری معنادار نشان نمی‌دهد. رابطه آماری معناداری در سطح اطمینان ۰/۰۵ برای دو فلز نیکل و کروم با درصد رس خاک وجود دارد که این امر بیانگر این مطلب است که این دو فلز، جذب سطحی کانی‌های رسی خاک شده (منبع انسان‌زاد) و یا این که در داخل شبکه بلوری این کانی‌ها حضور دارند (منشاء زمین‌زاد) (Kabata- Pendias., 2011; Alloway., 2013).

ارزیابی آلودگی خاک‌های کشاورزی شمال شرق کارخانه پتروشیمی شیراز



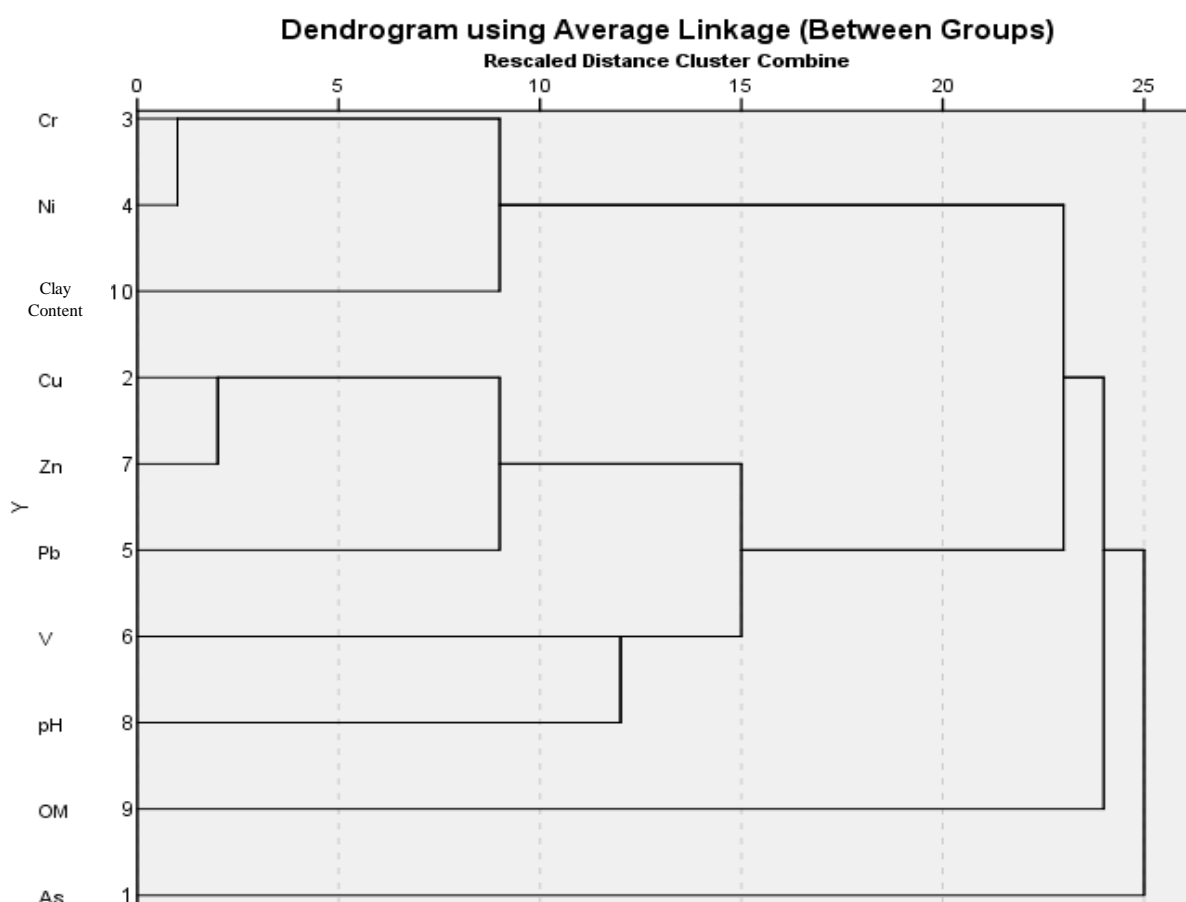
شکل ۴-۴۶- نمودار پراکنش عناصر بالقوه سمی مورد مطالعه



شکل ۴-۴۶ - ادامه

۴-۶-۲- خوشه‌بندی (Clustering) یا تحلیل خوشه‌ای داده‌ها (Cluster Analysis)

از جمله کاربردی‌ترین روش‌های آماری چند متغیره، روش تحلیل خوشه‌ای است که هدف آن طبقه‌بندی متغیرها براساس شباهت داده‌ها در هر خوشه است. علاوه بر کاهش ابعاد داده‌ها، با کشف خوشه‌ها و گروه‌هایی که بین داده‌ها وجود دارد، تحلیل آن‌ها راحت‌تر صورت می‌گیرد. در این روش آماری، هر خوشه شامل مشابه‌ترین متغیرها بوده و بین خوشه‌ها حداقل تشابه وجود دارد.



شکل ۴-۴۷- نمودار خوشه‌ای عناصر بالقوه سمّی و پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک

در شکل (۴-۴۷) نمودار خوشه‌ای پارامترهای اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک آورده شده است.

همان گونه که ذکر شد در داخل هر خوشه متغیرهایی با بالاترین تشابه قرار می‌گیرند و به طور معمول اولین خوشه مشابه‌ترین داده‌ها را شامل می‌شود. براساس نمودار ترسیم شده، اولین خوشه‌ای که کمترین فاصله و بیشترین شباهت آماری را دارا است دو فلز کروم و نیکل و همچنین درصد رس خاک را شامل می‌شود. خوشه دوم نیز شامل مس و روی با کمترین فاصله است که سه متغیر سرب، وانادیوم و pH خاک با فاصله بیشتر به آن پیوند می‌خورند. ماده آلی خاک از میان خواص فیزیکوشیمیایی خاک، بیشترین فاصله را با سایر متغیرها نشان می‌دهد. آرسنیک نیز در یک شاخه مجزا و با حداکثر فاصله (۲۵)، از سایر متغیرهای خاک قرار گرفته است که مؤید رفتار و تغییرپذیری متفاوت این شبه‌فلز در نمونه‌های خاک است. نتایج بدست آمده از تحلیل خوشه‌ای داده‌ها تأییدکننده نتایج حاصل از همبستگی داده‌ها است. نتایج تحلیل‌های آماری به طور کلی نشان می‌دهد که دو منشاء متفاوت و اصلی‌تر، یعنی فعالیت کارخانه پتروشیمی و فعالیت‌های کشاورزی بر غلظت و تغییرپذیری فلزات در خاک‌های منطقه مورد مطالعه تأثیر گذاشته است. (در مورد منشاء آرسنیک در چارچوب داده‌های موجود نمی‌توان اظهار نظر قطعی کرد ولی شاید بتوان برای آن منشاء دوگانه انسان‌زاد (کودها و آفت‌کش‌ها) و همچنین منشاء زمین‌زاد در نظر گرفت).

فصل پنجم:

نتیجہ گیری و پیشہ ادا

۵-۱- مقدمه

در چند دهه اخیر، با توسعه صنعت و تکنولوژی، اثرگذاری انسان بر بخش‌های مختلف محیط زیست نیز به طور روزافزونی افزایش یافته است. یکی از مهم‌ترین بخش‌های محیط زیست، خاک است که می‌توان آن را از جنبه‌های گوناگون، به عنوان اولین و آسیب‌پذیرترین بخش محیط، نسبت به آلودگی‌های انسان‌زاد در نظر گرفت. آلاینده‌های انسان‌زاد به ویژه فلزات بالقوه سمی در صورت ورود به محیط خاک با اجزای مختلف آن پیوند تشکیل داده و به آسانی در آن متمرکز می‌شوند که پیامد نهایی آن، آلودگی خاک به این عناصر است. طیف وسیعی از منابع انسان‌زاد باعث ورود فلزات به محیط خاک می‌شوند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها صنایع شیمیایی و پتروشیمی است. پژوهش حاضر نیز با هدف ارزیابی آلودگی فلزی در خاک‌های کشاورزی اطراف کارخانه پتروشیمی شیراز است که در طی آن با نمونه‌برداری سطحی و عمقی از خاک و اندازه‌گیری غلظت کل برخی فلزات بالقوه سمی و همچنین برخی از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکوشیمیایی نمونه‌های خاک، شدت آلودگی فلزی و منشاء احتمالی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این فصل به مهم‌ترین نتایج حاصل از این پژوهش اشاره شده و در نهایت براساس نتایج بدست آمده، نتیجه‌گیری‌های لازم و پیشنهادهایی برای مطالعات آتی ارائه شده است.

۵-۲- مروری بر نتایج بدست آمده از این مطالعه

نتایج کلی بدست‌آمده از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- بافت خاک در نمونه‌های برداشت شده تقریباً یکسان بوده و درصد سیلت و رس در آن‌ها بیشتر از ماسه و دانه‌ریز است. براساس نتایج طبقه‌بندی (USDA, 1999)، بافت بیشتر نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه، لومی-سیلتي و لومی-رسی است. بنابراین با توجه به بافت خاک بدست‌آمده می‌توان احتمال داد که خاک منطقه مورد مطالعه توانایی و ظرفیت بالایی را در انباشت و تجمع فلزات بالقوه سمی داشته باشد. همچنین تغییرات ناچیز خواص بافتی خاک، نشان‌دهنده یکسان بودن سنگ منشاء خاک در منطقه مورد مطالعه است.

۲- محدوده pH نمونه‌های خاک مورد مطالعه در بازه ۷/۷۴ تا ۸/۶۶ (کمی قلیایی تا بسیار قلیایی) قرار می‌گیرند. روند تغییرات pH خاک‌های مورد مطالعه با افزایش عمق در خاک، رابطه مستقیم داشته و نمونه‌های خاک عمقی مقادیر بالاتری از pH را نشان می‌دهند. همچنین میزان این پارامتر در نمونه‌های خاک با دور شدن از کارخانه پتروشیمی افزایش یافته و ایستگاه‌های با فاصله افقی بیشتر از کارخانه، pH بالاتری را نشان می‌دهند. این روند تغییرات با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که فعالیت کارخانه پتروشیمی تا حدی باعث تغییر pH نمونه‌های خاک در نزدیکی آن گردیده است.

۳- درصد ماده آلی در نمونه‌های خاک مورد مطالعه محدوده از ۱/۱۲ تا ۲/۳۴ درصد متغیر است. مقدار ماده آلی با افزایش عمق خاک کاهش می‌یابد و نمونه‌های خاک سطحی دارای مقادیر بالاتری از ماده آلی هستند. همچنین با نزدیک شدن به کارخانه پتروشیمی، میزان ماده آلی خاک اندکی، افزایش می‌یابد. معمولاً با افزایش ماده آلی در خاک و تجزیه آن، pH خاک به طور نسبی کاهش می‌یابد. علت بازه کم تغییرات ماده آلی خاک را می‌توان به یکسان بودن منشاء و ترکیب خاک و همچنین استفاده از کودهای شیمیایی در خاک‌های اطراف کارخانه نسبت داد. بنابراین مصرف کود در این زمین‌ها و بالاتر بودن ماده آلی در نمونه‌های خاک سطحی و در نمونه‌های نزدیک به کارخانه پتروشیمی، روند معکوس تغییرات pH را با درصد ماده آلی در نمونه‌های خاک توجیه می‌کند.

۴- براساس نتایج بدست‌آمده در رابطه با روند پراکندگی و تغییرات غلظت فلزات بالقوه سمی در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که:

- غلظت آرسنیک در نمونه‌های خاک، بالاتر از میانگین پوسته‌ای و خاک‌های جهانی است. همچنین غلظت این شبه فلز با افزایش عمق، افزایش یافته و می‌توان احتمال داد که استفاده از کود و آفت‌کش‌ها در فعالیت‌های کشاورزی و آبخوبی آن‌ها به قسمت‌های عمقی خاک، می‌تواند دلیل احتمالی افزایش غلظت این عنصر در عمق باشد. بنابراین فعالیت کارخانه پتروشیمی در تمرکز آرسنیک در خاک‌های منطقه تأثیری نداشته و تمرکز آرسنیک

خاک‌های مورد مطالعه احتمالاً متأثر از دیگر فعالیت‌های انسان‌زاد (فعالیت‌های کشاورزی) در منطقه است.

- غلظت نیکل در خاک سطحی مورد مطالعه بالاتر از خاک عمقی، میانگین پوسته‌ای و همچنین خاک‌های جهانی است. در نمونه‌های خاک ایستگاه‌های نزدیک‌تر به کارخانه پتروشیمی مشاهده می‌شود که درصد بالاتری از ماده آلی و در مقابل pH پایین‌تری را دارا هستند، غلظت نیکل نیز افزایش نشان می‌دهد. چنین روندی از تغییرات غلظت نیکل در خاک منطقه، بیانگر انسان‌زاد بودن آلودگی منطقه به نیکل و اثرگذاری فعالیت کارخانه پتروشیمی بر تغییرپذیری این فلز در نمونه‌های خاک است. غلظت فلز کروم در خاک‌های مورد مطالعه نیز با افزایش عمق کاهش می‌یابد و غلظت‌های بالاتری از آن در نمونه‌های خاک سطحی به ویژه در ایستگاه‌هایی که در نزدیکی کارخانه پتروشیمی قرار دارند قابل مشاهده است. غلظت کروم در نمونه‌های برداشت شده در مقایسه با میانگین پوسته‌ای پایین‌تر بوده اما از غلظت میانگین آن در خاک‌های جهانی بالاتر است. درصد بالاتر رس در خاک سطحی منجر به جذب سطحی کروم می‌شود. با افزایش فاصله و دورتر شدن از کارخانه و همچنین افزایش pH، از غلظت کروم کاسته شده که بیانگر ارتباط آن با فعالیت کارخانه پتروشیمی و انسان‌زاد بودن این فلز در خاک منطقه است. قابل ذکر است که مشابه بودن الگوی پراکندگی، روند غنی‌شدگی و دیگر شاخص‌های عناصر کروم و نیکل در منطقه، نشانگر هم‌منشاء بودن این دو فلز در خاک‌های مورد مطالعه است.

- بازه تغییرات غلظت وانادیوم در نمونه‌های خاک سطحی و عمقی بسیار کم بوده و روند خاصی را با افزایش عمق نشان نمی‌دهد. همچنین غلظت وانادیوم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه نسبت به میانگین خاک‌های جهانی و میانگین پوسته‌ای پایین‌تر است. بنابراین می‌توان منشاء وانادیوم را در خاک منطقه، زمین‌زاد و طبیعی در نظر گرفت. هر چند که در برخی

ایستگاه‌های نزدیک به جاده تردد وسایل نقلیه و سوخت مورد استفاده در آن‌ها، باعث افزایش غلظت وانادیوم می‌شود.

- در بیشتر نمونه‌های برداشت شده، غلظت روی، بالاتر از میانگین آن در خاک‌های جهانی و میانگین پوسته‌ای است. این بالا بودن نسبی غلظت و عدم ارتباط آن با فاصله از کارخانه نشان می‌دهد که فعالیت کارخانه پتروشیمی تأثیری بر غلظت این فلز در نمونه‌های خاک نداشته است و احتمالاً تغییرپذیری این فلز در نمونه‌های خاک متأثر از دیگر فعالیت‌های انسان‌زاد به ویژه فعالیت‌های کشاورزی است.

- غلظت سرب در تعدادی از نمونه‌ها بالاتر از میانگین پوسته‌ای بوده اما از میانگین خاک‌های جهانی پایین‌تر است. با افزایش عمق از غلظت سرب در نمونه‌های خاک کاسته می‌شود. بالا بودن غلظت سرب در خاک‌های سطحی و در ایستگاه‌های نزدیک‌تر به جاده اصلی، می‌تواند ارتباط آن را با جاده (سوخت وسایل نقلیه)، نشان دهد. سرب در pH قلیایی تحرک پایینی داشته و تمرکز بالاتر سرب در نمونه‌های خاک دورتر از کارخانه با افزایش pH خاک در آن ایستگاه‌ها، می‌تواند قابل توجیه باشد.

- براساس مقایسه غلظت میانگین مس در نمونه‌های مورد مطالعه با غلظت این عنصر در خاک‌های جهانی و همچنین ترکیب میانگین پوسته، پایین‌تر بودن غلظت مس در نمونه‌های مورد مطالعه نشان‌دهنده نآلوده بودن خاک‌های منطقه نسبت به این فلز است. نتایج بیانگر این است که روند تغییرات غلظت مس در نمونه‌های خاک مورد مطالعه از سطح به عمق به صورت کاهشی بوده و بالاتر بودن درصد ماده آلی در خاک سطحی می‌تواند دلیل احتمالی بیشتر بودن تمرکز این فلز در سطح باشد، چرا که مس با مواد آلی کمپلکس تشکیل داده و در سطح خاک باقی می‌ماند.

۵- مقادیر بدست آمده از ضریب غنی‌شدگی محاسبه شده، نشان‌دهنده غنی‌شدگی کم تا قابل توجه (شدید) عناصر بالقوه سمی در خاک منطقه مورد مطالعه است. بیشترین میزان غنی‌شدگی عناصر

بالمقدور سمی در خاک منطقه مورد مطالعه، به ترتیب مربوط به آرسنیک با غنی‌شدگی بسیار بالا و نیکل با غنی‌شدگی قابل توجه است. همچنین سرب و مس نیز با غنی‌شدگی کم، پایین‌ترین میزان غنی‌شدگی را به خود اختصاص داده‌اند و عناصر روی، کروم و وانادیوم نیز غنی‌شدگی متوسط را در نمونه‌های خاک نشان می‌دهند. همچنین با بررسی نتایج بدست آمده از محاسبه دو شاخص ضریب آلودگی و درجه آلودگی مشخص شد که به طور کلی خاک منطقه مورد مطالعه از نظر آلودگی در درجه متوسط قرار می‌گیرد. این در حالی است که آرسنیک با ضریب آلودگی بسیار بالا و فلز نیکل با ضریب آلودگی قابل توجه، بالاترین مقادیر ضرایب آلودگی را از میان فلزات مورد بررسی به خود اختصاص داده‌اند. همچنین نتایج بیانگر ضریب آلودگی متوسط برای سه فلز کروم، وانادیوم و روی ضریب آلودگی پایین برای مس و سرب در خاک منطقه است.

۷- براساس محاسبه شاخص ژئوشیمیایی زمین‌انباشت در نمونه‌های مورد مطالعه خاک منطقه نسبت به فلزات بالمقدور سمی مورد مطالعه به استثنای فلز نیکل، نآلوده است. خاک منطقه از نظر انباشتگی نیکل، در رده متوسط شاخص زمین‌انباشت و آلودگی متوسط، قرار گرفته است، این در حالی است که براساس نتایج حاصل از محاسبه سه شاخص ژئوشیمیایی (ضریب غنی‌شدگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی) انتظار می‌رفت که شاخص زمین‌انباشت نیز مقادیر بالاتر و رده‌های بالاتری از آلودگی را نشان دهد و تأییدکننده نتایج دیگر شاخص‌ها باشد. علت احتمالی این امر نیز می‌تواند مرتبط با زمین‌شناسی منطقه و حضور سازندهای آهکی مارن‌دار در محدوده مورد نظر باشد. با توجه به شباهت مارن با شیل‌ها و براساس این که ماده مرجع در این شاخص ترکیب شیل میانگین است، بنابراین انباشتگی این فلزات در خاک منطقه در اندازه‌ای نیست که بتواند بالاتر از مقادیر این فلزات در شیل باشد و رده‌های آلودگی بیشتری را نشان دهد. شایان ذکر است که در محاسبه سه شاخص (ضریب غنی‌شدگی، ضریب آلودگی و درجه آلودگی) ماده زمینه ترکیب پوسته میانگین است.

۸- براساس نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها مشخص شد که فلز نیکل و کروم از میان فلزات بالمقدور سمی مورد بررسی، بیشترین شباهت آماری را دارند. اگر چه نیکل عمدتاً دارای منشاء

انسان‌زاد است ولی؛ قرارگیری آن با فلز کروم در یک خوشه و همچنین همبستگی آن با درصد رس نشان می‌دهد که بخشی از غلظت این دو فلز در خاک، منشاء طبیعی یا زمین‌زاد دارد. مس و روی نیز با کمترین فاصله در یک خوشه قرار گرفته‌اند و سه متغیر سرب، وانادیوم و pH خاک با فاصله بیشتر به آن‌ها می‌پیوندند. غلظت بالای سرب در ایستگاه‌های نزدیک به جاده می‌تواند ناشی از تردد وسایل نقلیه (سوخت وسایل نقلیه) باشد. آرسنیک نیز با رفتار و تغییرپذیری متفاوت در خاک منطقه (نسبت به دیگر فلزات) دارای منشاء احتمالاً دوگانه (زمین‌زاد و انسان‌زاد) است. منشاء انسان‌زاد احتمالی آرسنیک می‌تواند؛ کاربرد کود، سموم، قاچ‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در زمین‌های کشاورزی باشد.

۳-۵- پیشنهادهایی برای مطالعات آینده

به منظور کاهش اثرات ناشی از فعالیت کارخانه پتروشیمی بر آلودگی خاک‌های اطراف آن پیشنهادهای زیر ارائه می‌گردد:

- ۱- مطالعه زمین‌پزشکی به منظور بررسی تأثیر آلودگی ناشی از فعالیت کارخانه پتروشیمی شیراز بر خاک و سلامتی افراد محلی (شهرستان مرودشت و روستاهای مجاور کارخانه).
- ۲- بررسی زیست‌دسترس‌پذیری فلزات بالقوه سمی در خاک و نیز ارزیابی غلظت آن‌ها در محصولات کشاورزی پیرامون کارخانه پتروشیمی شیراز.
- ۳- ارزیابی اثر فعالیت کارخانه پتروشیمی و پساب آن بر غلظت عناصر بالقوه سمی در منابع آب زیرزمینی منطقه.
- ۴- بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی خاک‌ها از قبیل CEC و کربنات و ارتباط با غلظت فلزات بالقوه سمی.

منابع فارسی

- احمدی خسرو، اسماعیل. (۱۳۹۲)، *ارزیابی آلودگی آهن و منگنز در خاک‌های کنار جاده‌های زابل- زاهد/ن*. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه زابل.
- جنیدی جعفری، احمد. رستگار، ایوب. فرزادکیا، مهدی. رضایی کلانتر، روشنگر. رضایی گزل آباد، زهرا. (۱۳۹۲). " بررسی تاثیر جنس خاک بر نشت و جذب فلزات سنگین (کروم، سرب و کادمیوم) بعد از کاربرد کمپوست بر روی خاک‌ها." *مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران*. شماره چهارم. ص ۵۲۳-۵۳۴.
- سلماسی، رامین. (۱۳۸۹). " تاثیر پساب صنایع پتروشیمی بر آلودگی خاک‌ها و علوفه اطراف آن." *همایش ملی مدیریت پسماندها و پساب‌های کشاورزی*. تهران. ص ۴.
- سازمان نقشه‌برداری کشور، (۱۳۸۹)، *اطلس راه‌های ایران*.
- شایسته‌فر، محمدرضا. رضایی، علی. (۱۳۹۰). " ارزیابی میزان آلودگی و توزیع فلزات سنگین در رسوبات معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری." *نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن*. دوره ششم. شماره یازدهم. ص ۲۵-۳۴.
- عندلیبی، محمد جمیل. اویسی، بهنام. یوسفی، طهمورث. (۱۳۸۸). *سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور*. گزارش نقشه زمین‌شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ شیراز.
- قشلاقی، افشین. (۱۳۸۸)، *ارزیابی اثرات زیست‌محیطی معدنکاری، فرآوری و استحصال کانسنگ در منطقه معدنی انگوران، استان زنجان شمال باختری ایران*. پایان نامه دکتری، دانشگاه شیراز.
- کریمی، مهرداد. قاسمپور، سید محمودرضا. (۱۳۹۱). " توزیع ژئوشیمیایی و میزان آلودگی فلزات سنگین (سرب، روی، نیکل، کروم و آرسنیک) در رسوبات رودخانه گُر (جنوب مرودشت)." *فصلنامه زمین‌شناسی کاربردی*. سال هشتم، شماره ۲، ص ۱۴۵-۱۳۳.

میسون، برایان. مر، کارلتون ب. (۱۳۸۹). "اصول ژئوشیمی." ترجمه مر، فرید، شرفی، علی اصغر.

(ویراسته ناهید پورمحمد قنواتی)، چاپ هشتم، شیراز: انتشارات دانشگاه شیراز.

مرکز تحقیقات کاربردی اداره کل هواشناسی، (۱۳۹۱). اداره کل هواشناسی استان فارس.

هاشمی نسب، محمودرضا. قاسمپور شیرازی، سید محمدرضا. کریمی، مهرداد. قربانی، منصور. (۱۳۹۱).

"توزیع ژئوشیمیایی عناصر آلاینده در رسوبات رودخانه گر در جنوب شهر مرودشت." سی و

یکمین گردهمایی علوم زمین. ص ۸.

منابع انگلیسی

Abdullah, M., Saat, A., Hamzah, Z. (2012). "Assessment of the impact of petroleum and petrochemical industries to the surrounding areas in Malaysia using mosses as bioindicator supported by multivariate analysis." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 184, pp. 3959– 3969.

Abraham, G. M. S., Parker, R. J. (2008). "Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 136, pp. 227- 238.

Achiba, W., Gabteni, N., Lakhdar, A., and Laing, G. (2009). "Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil." *Agric. Ecosyst. Environ.*, Vol. 130, pp. 156- 163.

Adebiyi, F. M., Afedia, M. O. (2011). "The Ecological Impact of Used Petrochemical Oils on Soil Properties with Special Reference to Physicochemical and Total Petroleum Hydrocarbon Contents of Soils around Automobile Repair Workshops." *Energy. Sources.*, Vol. 33, pp. 1556- 1565.

Al-Jabri, M., Baawain, M. (2010). "Petrochemicals." *Water Environ Res.*, Vol. 82, p. 10.

Alloway. B. J. (2013). "Heavy Metals in Soils." *Blackie Academic and Professiona, UK.* p. 613.

Amin, N., Ibrar, D., Alam, S. (2014). "Heavy metal accumulation in soil irrigated with industrial effluents of gadoon industrial estate pakistan and its comparison with fresh water irrigated soil." *J. Agr Chem.* Vol. 3, p. 5.

- Atafar, Z., mesdaghinia, A., Nouri, J., and Homaeae, M. (2010). "Effect of fertilizer application in soil heavy metal concentration." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 160, pp. 83– 89.
- Aziz, O., Inam, I., Samiullah. (1999). "Utilization of petrochemical industry waste water for agriculture." *Water. Air. Soil. Pollut.*, Vol 115, pp. 321– 335.
- Bermudez, G. M. T., Jasan, R. Pla, R. Pignata, M. L. (2011). "Heavy metal and trace element concentrations in wheat grains: Assessment of potential non-carcinogenic health hazard through their consumption." *J. Hazard. Mater.*, Vol. 193, pp. 264- 271.
- Bradl, H. B. (2005). "Heavy Metals in the Environment." *Ins . Sci. Tech.*, Vol. 6, Elsevier Academic Press. p. 270.
- Chang, C. Y., Yu, H. Y., Chen, J. J., and Li, F. B. (2014). "Accumulation of heavy metals in leaf vegetable from agricultural soils and associated potential health risks in the pearl river delta, south china." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 186, pp. 1547– 1560.
- Chopin, F. I. B., Alloway, B. J. (2007). "Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain." *Water. Air. Soil. Pollut.* Vol. 182, pp. 245- 261.
- Dang, Z., Liu C., Haigh, M. J. (2002). "Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine soils." *Environ. Pollut.* Vol. 118, pp. 419- 426.
- Dave, H., Ramakrishna, C., Bhatt, B. D., and Desai, J. D. (1994). "Biodegradation of slop oil from a petrochemical industry and bioreclamation of slop oil contaminated soil." *World. J. Microb. Biot.*, Vol. 10, pp. 653- 656.
- Dragovic, S., Mihailovic, N., Gajic, B. (2008). "Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources." *Chemosphere.* Vol. 72, pp. 491- 495.
- Duzgoren- Aydin, N. S., Wong, C. S. C., Aydin, A. and Song, Z., (2006) "Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China." *Environ. Geochem. Health.*, Vol. 28, pp. 375- 391.
- Faulkner, B. C., Lochmiller, R. L. (2000). "Increased abundance of terrestrial isopod populations in terrestrial ecosystems contaminated with petrochemical weasts." *Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 39, pp. 86– 90.

- Foley, B. (2002). "Paper mill residuals and compost effects on soil carbon and physical properties." *J. Environ. Qual.* Vol. 31(6), pp. 2086- 95.
- Godarzi Nik, M., Shahbazi, B., Grigoryan, K. (2012). "The study of mercury pollution distribution around a chlor- alkali petrochemical complex, Bandar Imam, southern iran." *Environ. Earth. Sci.*, d.o.i 10.1007/s.
- Govil, P. K., Sorlie, J. E., Murthy, N. N., and Sujatha, D. (2008). "Soil contamination of heavy metals in the Katedan Industrial Development Area, Hyderabad, India." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 140, pp. 313- 323.
- Hakanson, L. (1980). "An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach." *Water. Res.*, Vol. 14, pp. 975- 1001.
- Huang, S., Yun Jin, J. (2008). "Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use." *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 139, pp. 317– 327.
- Huang, S. S., Liao, Q.L., and Hua, X.M. (2007). "Survey of heavy metal pollution and assessment of agricultural soil in Yangzhong district, Jiangsu province china." *Chemosphere.* Vol. 67, pp. 2148– 2155.
- Kabata, Pendias, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed. CRC Press. Boca Raton, London, New York. p. 505.
- Kaldor, J., Harris, J. A., Glazer, T. E. (1984). "Statistical Association between Cancer Incidence and Major-Cause Mortality, and Estimated Residential Exposure To Air Emissions from Petroleum and Chemical Plants." *Environ. Health. Perspect.*, Vol. 54, pp. 319- 332.
- Khani, M., Ranjbar, A., and Moradpour, Y. (2014). "Isolated and identification and cadmium degrading indigenus bacteria from the soils around Shiraz petrochemical factory and investigation of their growth kinetics." *Eur. J. Exp. Bio.*, Vol. 4(3), pp.659- 664.
- Li, J., Lu, Y., Yin, W., and Gan, H. (2009). "Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, china." *Environ. Monit. Assess.* Vol. 153, pp. 365– 375.
- Li, R. F., Kang, L. F., and Gao, X. Q. (2007). "Traffic- related heavy metal accumulation in soils and plant in north west china." *Soil. Sediment. Contam.*, Vol. 16, pp. 473– 484.
- Limei, C., Lanchun, H., and Yongzhang, Z. (2010). "Heavy metal concentrations of agricultural Malmasi, S., Jozi, S . A . , Monavari, S .M., Jafarian, M. E. (2010).

- “Ecological impact analysis on Mahshehr petrochemical industries using analytic hierarchy process method.” *Environ. Res.* Vol. 4(4), pp.725- 734.
- Mehlman, M. A. (1992). “Dangerous and Cancer-Causing Properties of Products and Chemicals in the Oil Refining and Petrochemical Industry.” *Environ. Res.*, Vol. 59, pp. 238- 249.
- Mico, C., Recatala, L., Peris, M., Sa’nchez, J. (2006). “Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis.” *Chemosphere.*, Vol. 65, pp. 863– 872.
- Nadal, M., Mari, M., Schuhmacher, M., Domingo, J. (2009). “Multi-compartmental environmental surveillance of a petrochemical area: Levels of micropollutants.” *Environ. Inter.*, Vol.35, pp. 227- 235.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J. L. (2004). “Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry.” *Sci. Total. Environ.*, Vol. 321, pp. 59– 69.
- Omwoma, S., Joseph, O., Lalah David, M., Onger, K. (2010). “Impact of Fertilizers on Heavy Metal Loads in Surface Soils in Nzoia Nucleus Estate Sugarcane Farms in Western Kenya.” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 85, pp. 602– 608.
- Qishlaqi, A., Moore, F., Forghani, G. (2008). “Impact of untreated wastewater irrigation on soils and crops in Shiraz suburban area, SW Iran.” *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 141, pp. 257- 273.
- Rahman, S. H., Khanam, D., Adyel, T. M., and Islam, M. Sh. (2012). “Assessment of Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation and Indices.” *Appl. Sci.*, Vol. 2, pp. 584- 601.
- Rey, R. D., Fierros, F. D., Barral, M. T. (2009). “Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach”. *Microchem. J.* Vol. 91, pp. 253- 265.
- Schroder, J. K., Nicholas, T., Basta, R. L. (2000). “Soil Contamination And Bioaccumulation Of Inorganics On Petrochemical Sits.” *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 19, P. 8.soils avd vegetables from Dongguan, Guangdong.” *Geogr. Sci.* Vol. 20(1), pp. 121- 134.
- Selvaraj, K., Ram Mohan, V., Szefer, P. (2004). “Evaluation of metal contamination in

- coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches.” *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.49, pp. 174- 185.
- Soil Science Society of America, (1997). *Glossary of soil science terms*.Madison, WI, p. 138.
- Soil Survey Staff, (1999). *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. USDA Agri. Handbook No: 436. Washington, D. C., p. 870.
- Sutherland, R. A. (2000). “Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii.” *Environ. Geol.*, Vol. 39, pp. 611- 627.
- Thepanondh, S., Varoonphan, J., Sarutichart, P., Makkasap, T. (2011). “Airborne Volatile Organic Compounds and Their Potential Health Impact on the Vicinity of Petrochemical Industrial Complex.” *Water. Air. Soil. Pollut.* . Vol. 214, pp. 83– 92.
- Weidong, D., Yunyang, W., Ningning, Z. (2011). “Status quo of soil petroleum contamination and evolution of bioremediation.” *Pet. Sci.*, Vol. 8, pp. 502-514.
- Yan- Feng, Z., Xue- Zhang, S., Biao, H., and Dong- Sheng, Y. (2007). “Spatial Distribution of Heavy Metals in Agricultural Soils of an Industry-Based Peri-Urban Area in Wuxi, China.” *Pedosphere.*,Vol. 17(1), pp. 44- 51.
- Yaqin, J., Yinchang, F., Jianhui, W., and Tan, Z. (2008). “Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China.” *J. Environ. Sci.*, Vol. 20, pp. 571- 578.
- Zhang, J., Wang, S., Wang, C., Hu, H. (2012). “Chemical identification and genotoxicity analysis of petrochemical industrial wastewater.” *Front. Environ. Sci. Eng.*, Vol. 6(3), pp. 350–359.
- Zhang, L., Ye, X., Feng, H., and Jing, Y. (2007). “Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China.” *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 54, pp. 974- 982

Abstract

The study area is located at a distance of 45 kilometers from Shiraz, neighboring the Kor River and near the town of Marvdasht. This study is generally aimed at evaluating metal contamination in the agricultural soils surrounding Shiraz Petrochemical Complex, with a special focus on the agricultural lands in the north-eastern sides of the plant, which are along the prevailing winds direction. Petrochemical plants can be potential sources entering various types of organic and inorganic pollutants into their surrounding environment.

In the present study, 19 soil samples including 15 top soils and 4 ones sub soils were collected. Having prepared the soil samples in the laboratory and in order to achieve the main purpose of the study, the physical and chemical properties of the soil samples (including pH, organic matter (OM)), and the concentrations of potentially toxic metals were measured. The obtained data was compared with the international standards data and their geochemical indices (Enrichment Factor, Geoaccumulation Index, Contamination Degree and Contamination Factor) were also calculated, in addition; the multivariate statistical analyses of Correlation Coefficient and Cluster Analysis were applied.

The obtained results revealed that the concentrations of arsenic, nickel and zinc are higher than the crustal average and the world-soil average values. Also, Chromium content is higher than the world-soil average values. This means that the soil of the study area is contaminated with these elements. In some of the samples, the concentration of lead is higher than the crustal average, but is lower than its corresponding world soil average. In addition; vanadium and copper concentration in the samples, are lower than the world soil average and the crustal average values. It was also revealed that the potentially toxic elements, in the top soil samples are higher than those of the sub soil ones. However, arsenic content increases with any increase in the depth.

The calculation of the geochemical indices revealed that the highest degree of contamination in the studied soils, belongs to arsenic and nickel. Moreover, it is evident that the soil of the region is moderately contaminated with Chromium, vanadium and zinc, and slightly contaminated with copper and lead. The findings generally revealed that the metal contamination of the soils studied, is probably originated from anthropogenic activities. In addition to the emissions from the Petrochemical Complex, agricultural activities such as widespread and inappropriate use of agrochemicals have also intensified the contamination status in the study area.

Key Words: Potentially Toxic Elements, Soil Contamination, Shiraz Petrochemical Complex, Agricultural Activity.



Shahrood University of Technology

Faculty of Earth Sciences

Hydrogeology and Environmental Geology Group

M. Sc. Thesis

**Evaluation of contamination of agricultural soils in the North East of
Shiraz Petrochemical complex**

Elham Naghizadeh Jahromi

Supervisor

Dr. Afshin Qishlaqi

Advisor

M. Sc. Atefeh Nimrouzi

February 2016