

بررسی توزیع فلز آرسنیک در منابع آلاینده آب و خاک با استفاده از GIS در استان آذربایجان شرقی

دکتر سید محمد جواد کلینی
ایران دانشگاه تربیت مدرس
koleini@modares.ac.ir

دکتر احمد خدادادی
ایران دانشگاه تربیت مدرس
akdarban@modares.ac.ir

مهران جهان بخش شجاعی*
ایران دانشگاه تربیت مدرس
Mehran_jsh@yahoo.com

فاطمه هاشم زاده
ایران دانشگاه علم و صنعت
fa_hashemzadeh@yahoo.com

خلاصه مقاله

بررسی وضعیت موجود و تعیین اثرات زیست محیطی آلودگی‌های ناشی از فلز آرسنیک در استان آذربایجان شرقی از مهمترین اهداف این تحقیق می باشد. در این مطالعه، ابتدا ۱۲۰ واحد صنعتی و ۲۰ منبع طبیعی آلاینده شناسایی شد که حدود ۵۱ نمونه از پسابها (آبی) و حدود ۳۲ نمونه پسماند (جامد) به صورت زوج نمونه اخذ گردید. پس از مراحل آماده سازی شامل انحلال نمونه های پسماند و جامد به روش استاندارد، محلول های تهیه شده آنالیز گردیدند و سپس به منظور بررسی صحت نتایج از آزمون تست تی-زوج استفاده شد و سرانجام نقشه های با لایه های مورد نیاز با استفاده از نرم افزار GIS رسم گردید. نتایج نشان می دهد، که از بین منابع آلوده کننده طبیعی آبگرم بستان آباد و از بین منابع صنعتی حوله شفق و آبرکاری آذربایجان دارای آلودگی بیشتر از حد مجاز می باشند.

ABSTRACT

Consideration of present situation and determining of environmental effects of contaminations arising from Arsenic metal in east azerbaijan are the most important aims of this research. In this research, at first 120 industrial units and 20 contaminating natural sources were characterized that were taken about 51 sample from weakest water and about 32 solid sample as couple sample. After reading stages including dissolution of solid samples by means of standard method, prepared solutions were analyzed and then in order to consideration of results accuracy was used T-paried test and finally plots with required layers were drawn by means of GIS software. Results show that between natural contaminating sources, Bostan abad heat water and between industrial sources, Shafagh towel and Azerbaijan Abkari have contamination greater than allowed limit.

کلمات کلیدی : محیط زیست، آذربایجان شرقی، GIS، فلزات سنگین، آرسنیک

مقدمه

میزان غلظت آرسنیک در سنگ های آذرین و رسوبی، به طور میانگین در حدود ۲ میلی گرم در کیلوگرم است و غلظت های بالای آن در فسفریت ها و سنگ های گلی (Mudstone) وجود دارد.

آرسنیک در رسوبات دریایی احيایي تجمع حاصل می کند و میزان غلظت آن تا حدود ۳۰۰۰ میلی گرم در کیلوگرم می رسد، در حالی که در زغال ممکن است این میزان به دو هزار میلی گرم در کیلوگرم نیز برسد. تجزیه شیمیایی سنگ ها موجب انحلال و تحرک آرسنیک به صورت نمک های اسیدی می شود. تحت شرایط اکسایش، ترکیبات آرسنیک پایدارند، در حالی که در شرایط کاهش و احیا آرسنات ها در محیط حاکمند. ترکیبات غیر آلی آرسنیک توسط موجودات میکروسکوپی، گیاهان و انسان به گونه های متیلته (Methylated) آرسنیک تبدیل می شوند.

غلظت آرسنیک در خاک ها، به طور کلی بیشتر از سنگ هاست. کمترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های ماسه ای و خاک هایی است که از گرانیت ها منشأ گرفته اند، در حالی که بیشترین میزان تمرکز آرسنیک در خاک های با ماده آلی زیاد است. [۵،۶]

کانی های آرسنیک

آرسنیک، یکی از عناصر تشکیل دهنده بیش از ۲۰۰ گونه کانی است و در بسیاری از کانی های سولفیدی و ترکیبات دیگر موجود است. آرسنوپیریت و اورپیمان از کانی های اصلی هستند که این عنصر در آنها یافت می شود، ولی در پیریت، کالکوپیریت، گالن و اسفالریت نیز وجود دارد. [۶]

منابع آلودگی طبیعی

آرسنیک در ذخایر فلزدار مانند: ذخایر سرب - روی و مس انارژیت دار، ذخایر مس پیریتی - آرسنیک و نقره طبیعی، ذخایر آرسنو - نیکل - کبالت و ذخایر طلای آرسنیکی و ذخایر غیرفلزی مانند کانی های رسی، مواد آلی و زغال سنگ یافت می شود. آرسنیک معمولاً با نقره، کبالت، نیکل، آهن، آنتیموان یا سولفور و برخی اوقات به صورت خالص یافت می شود. آرسنوپیریت و اورپیمان از کانی های اصلی هستند که این عنصر در آنها یافت می شود، ولی در پیریت، کالکوپیریت، گالن و اسفالریت نیز وجود دارد. [۶]

منابع آلودگی صنعتی

زهاب معادن فلزی متروک

تشویه کانه های سولفیدی حاوی آرسنیک

زهابهای حاصل از فعالیتهای معدن کاری و فرآوری

سنگها و سدهای باطله آلوده به آرسنیک

سوزاندن زغالهای غنی از آرسنیک

رنگرزی

تولید مواد شیمیایی و صنایع پتروشیمی

الکترونیک

مواد منفجره

حشره کشها [۲،۸]

پیامدهای حاصل از انتشار آرسنیک در طبیعت

آرسنیکی که در بدن ماهیها و حلزونها تجمع می یابد، خطری در بر ندارد. آرسنیک در طبیعت از بین نمی رود بلکه از شکلی به شکل دیگر تغییر می کند و بیشتر ترکیبات آن در آب حل می شوند. آرسنیک موجود در هوا در روی زمین می نشیند و توسط آب باران شسته می شود.

نظر به مصرف روز افزون مواد شیمیایی حاوی فلزات سنگین مانند جیوه، آرسنیک و کادمیم و همچنین اثرات سوء آنها بر سلامت انسان و محیط زیست و با توجه به خاصیت انتقال و انتشار آنها در فواصلی بسیار دورتر از منبع تولید کننده آن موجب شد تا سازمان محیط زیست بین الملل از کشورها درخواست نماید تا در اجرای برنامه فلزات سنگین مهم مانند جیوه و آرسنیک و ... در سطح ملی و منطقه ای مشارکت و همکاری نمایند تا از طریق همکاریهای منطقه ای و بین المللی نقش بیشتری در جلوگیری و کنترل آلودگیهای ناشی از این فلزات سنگین ایفا نمایند. [۱]

استان آذربایجان شرقی با داشتن حدود ۴۰۰۰ کارخانه و کارگاه صنعتی یکی از قطب های مهم صنعتی کشور محسوب می گردد و از طرفی خاصیت گوناگون زمین شناسی استان آذربایجان شرقی نظیر پدیده های ماگماتیک، متامورفیک و شرایط ویژه حوضه های رسوبی سبب گردیده تا در استان آذربایجان شرقی مجموعه ای غنی از ذخایر معدنی فلزی و غیرفلزی وجود داشته باشد. با عنایت به موارد مطرح شده لزوم بررسی و شناسایی بیش از پیش منابع آلوده کننده فلز آرسنیک جهت مدیریت و اجرای برنامه های پیش و پاکسازی در استان نمود بیشتری پیدا می کند. (شکل ۱). [۲،۳]



شکل ۱ - موقعیت جغرافیایی استان آذربایجان شرقی منبع پایگاه داده Encarta

بررسی تحقیقات انجام شده:

گزارش تحقیقاتی بررسی و تعیین میزان فلزات سنگین در منابع آب زیرزمینی تبریز و ارائه روش های کنترل، سازمان آب منطقه ای استان آذربایجان شرقی

گزارش مطالعات خاک شناسی نیمه تفضیلی دقیق دشت تبریز، شرکت مهندسی مشاور یکم

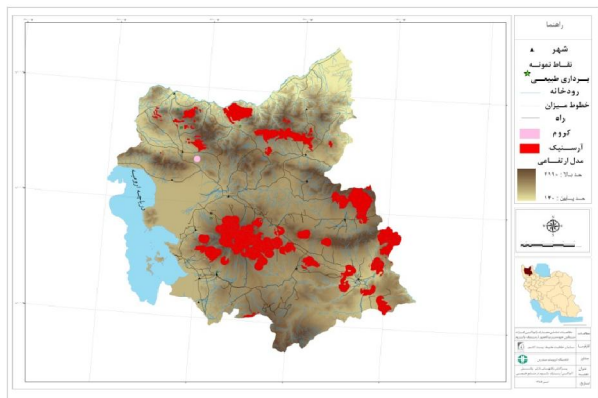
تعیین آلودگی آبهای زیر زمینی منطقه صنعتی چرم سازی غرب تبریز، آرمان فر

ژئوشیمی زیست محیطی دشت مایان (جنوب غرب تبریز)، سبحان وردی و همکاران [۴]

آرسنیک (As)

آرسنیک یک شبه فلز سمی و به رنگ خاکستری - نقره ای (یا فولادی) و دارای جلای فلزی است که سطح آن در هوای مرطوب اکسید می شود. این فلز بلورهای سه گوشه تشکیل می دهد که بسیار شکننده اند. حالت های اکسیداسیون این عنصر در ترکیبات عبارتند از +۳، +۵ و -۳ است.

این واحدها بسیار با صرف وقت زیاد و بعد از تهیه نامه ای هماهنگی زمان دار مکرر انجام پذیرفت.



شکل ۲: جانمایی مکان‌های دارای پتانسیل آلودگی طبیعی آرسنیک در استان آذربایجان شرقی

شرح عملیات آماده سازی

در هنگام عملیات آماده سازی نمونه های حاکی عملیات استخراج عنصر یا به اصطلاح عملیات لیچ، باید بر روی نمونه انجام پذیرد که با توجه به نوع دستگاه طیف سنجی جذب اتمی Varian Spectrometer Atomic Absorption استرالیا مدل: 220Z مجهز به سیستم هایپرید VGA (اندازه گیری کمی عناصر سمی در حد $Hg-As-Se-Bi-Te-Sn-Sb$ ppb)، آنالیز گردد. در نمونه های مایع اهم آماده سازی رساندن pH به زیر ۷ (به اصطلاح pH اسیدی) و فیلتر نمودن نمونه می باشد.

The screenshot shows the TTEST software interface. It displays two data arrays: Array1 with formula $As(a);100;0;7;23;0;0;<'>$ and Array2 with formula $As(b);101;0;12;24;0;0;<'>$. The test parameters are set to F:F, G:G, Tails: 1, and Type: 1. The results show a p-value of 0.15832917. Below the results, there is a note about Student's t-Test and a legend for Type: 1 (two samples, equal variance) and 2 (two samples, unequal variance). The final result is 0.15832917, and there are buttons for 'موافق' (OK) and 'لغو' (Cancel).

شکل ۳: مقدار بدست آمده از تابع آزمون تست تی زوج با استفاده از نرم افزار excel

در نمونه های آبی با اندازه گیری pH، در صورت بالا بودن pH از اسید نیتریک رقیق جهت رساندن pH به کمتر از ۷ استفاده می شود تا رسوبات احتمالی بعد از نمونه گیری دوباره به فاز مایع برگردد و همچنین با توجه به نوع اسید که از لحاظ تداخل دستگاهی نیز مشکلی بوجود نیاورد. سپس با فیلتر کردن نمونه آبی آنها را در ظرف پلی اتیلن ریخته و اقدام به کد گذاری ظروف جهت ارسال به آزمایشگاه می نماییم.

امروزه به علت اثر سمی تری اکسید آرسنیک As_2O_3 و تری هیدرید یا آرسنید هیدروژن AsH_3 تولید آن محدود شده است و مقدار ۷۰ تا ۳۰۰ میلی گرم تری اکسید آرسنیک بر حسب شرایط فیزیکی و مقاومت افراد، می تواند کشنده باشد و در صورت عدم دسترسی به مراکز پزشکی مرگ بیمار بین ۱۲ تا ۴۸ ساعت قطعی است. قرار گرفتن به مدت کم (بین ۲-۲۴ ساعت) در مکانی که آلودگی در حد ۳ ppm باشد، باعث ایجاد مسمومیت با علائم سردرد، سر گیجه، دل درد، تهوع، بی اشتها، یرقان و کم خونی می شود.

بیماری های ناشی از قرار گیری در معرض آرسنیک

- ✓ آرسنیک و تعداد زیادی از مواد مرکب آن سم های قوی هستند و با از بین بردن سیستم گوارشی باعث سرطان و یا مرگ می شوند.
- ✓ کراتوسیز
- ✓ سرطان پوست
- ✓ سرطان بیضه و مئانه
- ✓ سرطان ریه
- ✓ قانقاریا
- ✓ فشار خون
- ✓ بیماریهای قلبی
- ✓ هضم مقادیر بالای آرسنیک کشنده است.

علائم ناشی از آلودگی به عنصر آرسنیک

- ✓ مشکلات پوستی دست و پا
- ✓ سردرد، سر گیجه و استفراغ، دل درد، تهوع، بی اشتها
- ✓ یرقان و کم خونی
- ✓ مشکلات تنفسی و گرفتگی عضلات
- ✓ پوکی و شکنندگی استخوان
- ✓ اختلالات کلیوی، کم خونی، نفخ و از بین رفتن حس بویایی
- ✓ تخریب مجاری بینی [۲،۸،۷]

مصارف آرسنیک در بخش های مختلف

- به طور کلی استفاده از آرسنیک در صنایع مختلف به شرح زیر می باشد:
- ✓ در صنعت شیمیایی به طور عمده به عنوان محافظ های چوب
- ✓ در کشاورزی شیمیایی (دفع آفات نباتی و مزارع به عنوان علف کش و حشره کش)
- ✓ صنایع شیشه سازی
- ✓ در متالورژی و صنعت الکترونیک
- ✓ عوامل شیمیایی سمی در بمب های شیمیایی
- ✓ ساچمه سازی
- ✓ فولاد سازی
- ✓ در صنعت رنگ سازی
- ✓ در آتشباری و مهمات [۲،۸]

شرح عملیات نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها

قبل از بازدید از واحدهای صنعتی کلیه وسایل موجود مورد نیاز تهیه گردید. با عنایت به لزوم اندازه گیری از محل و پایدار نگه داشتن نمونه های مایع به جهت جلوگیری از رسوب، از هنگام برداشت تا رسیدن به آزمایشگاه، وسایل زیر جهت نمونه برداری تهیه گردید.

نمونه برداری بصورت مرکب و زوجی از منابع طبیعی (شامل خاک، رودخانه، چشمه و ..) (شکل ۲) و منابع مصنوعی (فاضلاب نقطه ای، فاضلاب ورودی به رودخانه و پسماندها) انجام گردید. لازم به توضیح است محل نمونه برداری پس از بازدید از کارخانجات صورت پذیرفته تا دقیقاً فاضلاب خروجی واحد مشخص گردد. بدیهی است با توجه به حساسیت واحدهای صنعتی نسبت به محیط زیست نمونه برداری از

در صنعت آبکاری با توجه به اینکه میزان آرسنیک بالا بوده لذا یک مورد مشکوک بوده که بایستی مورد بررسی قرار گرفته و مواد اولیه استفاده شده مورد بررسی بیشتر قرار گیرد.

در واحد حوله شفق با توجه به واحد رنگرزی و استفاده از مواد شیمیایی رنگی نوع مواد رنگرزی بایستی مورد بازبینی قرار گیرد.

مراجع

- 1) www.irandoe.org/
- 2) www.ngdir.ir
- 3) www.ostan-as.gov.ir
- ۴) سبحان وردی، ۱۳۸۷، ژئوشیمی زیست محیطی دشت مایان (جنوب غرب تبریز)، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت معلم تهران،
- ۵) استفن ا. کسلر، ترجمه مر- فرید و همکاران، ۱۳۷۵، «منابع معدنی از دیدگاه اقتصادی و زیست محیطی»، مؤسسه انتشاراتی ویژه نشر.
- ۶) غضبان، فریدون، (۱۳۸۱)، "زمین شناسی زیست محیطی"، انتشارات دانشگاه تهران.
- ۷) کریم پور، محمد حسن، سعادت، سعید، (۱۳۸۱)، "زمین شناسی اقتصادی کاربردی"، نشر مشهد.
- 8) www.niosh.com
- 9) APHA, AWWA, WPCF, 1976. Anon., 1976. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th ed.
- 10) J.C.Miller and J.N.Miller Statistics For Analytical Chemistry. Translated by Seyed Mehdi Golabi. Benton Franklin Health District
- 11) Sherriff John. Manastyrski Mary, 2000, Heavy Metal Contamination of Surface Water. Report to the Environment Committee. Report 99.678
- 12) Rulkens. W.H. Grotenhuis.J.T.C and Tichy. R.1995.Methods for cleaning contaminated soils and sediments. Heavy Metals: Problems and Solutions. Springer. Berlin.pp. 169-191.
- 13) Rulkens. W.H. Grotenhuis.J.T.C and Tichy. R.1995.Methods for cleaning contaminated soils and sediments. Heavy Metals: Problems and Solutions. Springer. Berlin.pp. 169-191
- 14) Mbila. M.O. 2000, Mobility and bioavailability of heavy metals in selected soils from Nigeria and Iowa.Ph.D. diss. Iowa State Univ.. Ames. IA.
- 15) Promma. K., Zheng. C. and Asnachinda. P., Demirel. Z. 2007. Monitoring of heavy metal pollution of groundwater in a phreatic aquifer in Mersin Turkey. Environ. Monit. Assess.. 132, 15-23.
- 16) Facchinelli. E. Sacchi. L. 2001, Mallen Environmental Pollution, Volume 114, Issue 3, October 2001, Pages 313-324

آماده سازی برای نمونه ای جامد

حدود ۱ گرم از نمونه موجود بعنوان معرف مطابق شرح فوق برداشت شده و پس با حدود ۲۰ میلی لیتر از اسید به نسبت ۲ قسمت اسید هیدروکلریک (HCL) و یک قسمت اسید نیتریک (HNO₃) لیج شده و به حمام آب در دمای ۶۰ درجه منتقل شده تا اینکه نمونه ها تا حد خشک شدن رسیده که متوسط زمان انجام این فرآیند حدود ۲۴ ساعت می باشد، سپس ۱۰ میلی لیتر اسید هیدرو کلریک مخلوط با آب مقطر به نسبت یک به یک را اضافه نموده و حدود ۱۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه حرارت داده سپس نمونه ها را فیلتر نموده و به حجم ۵۰ میلی لیتر رسانده و به ظروف مربوطه کد گذاری شده جهت ارسال به به آزمایشگاه و ارسال می گردد. [۹،۱۰]

بررسی صحت نمونه برداری و آنالیز های شیمیایی با استفاده از

آزمون مقایسه زوجها (تی - زوج)

در این آزمون فرض را مطابق زیر تعریف می گردد.

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 \mid \mu_d \geq 0 \\ H_1 \mid \mu_d < 0 \end{array} \right\} \text{نقیض ادعا}$$

در این ادعا ما فرض می شود H_1 فرض بر معنی دار بودن تفاوت بین زوجها است و H_0 به معنی بی معنی بودن این تفاوت یا به عبارت دیگر نقیض ادعا مورد نظر است.

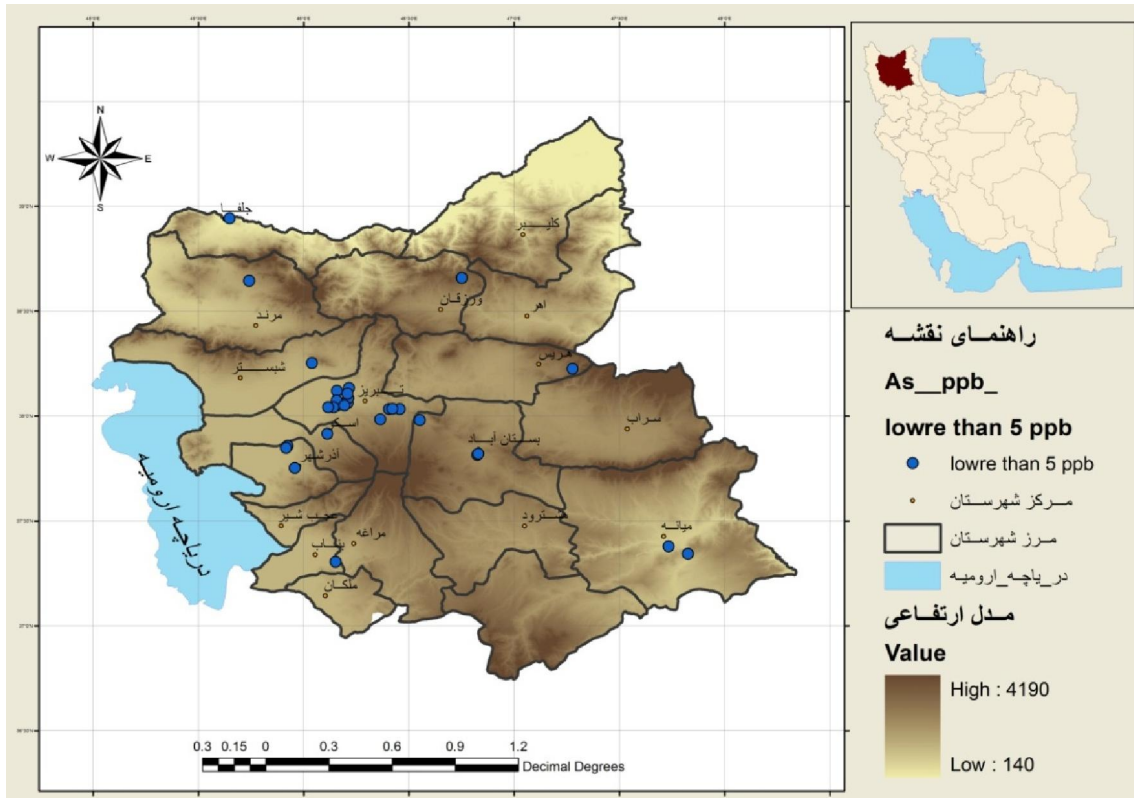
با توجه به انجام عملیات دستی در عملیات بالا و احتمال بروز خطاهای سیستماتیکی در محاسبات لذا بدین وسیله در آنالیز شیمیایی از نرم افزار excel استفاده می شود.

با توجه به شکل ۲ و سطح اعتماد ۹۵٪ $\alpha = 0.05$ و جدول سطح زیر منحنی راست توزیع آزمون t ، مقدار بحرانی t استیوونت با خطای ۰/۰۵ درصد و درجه آزادی $n-1=46$ مساوی ۲/۵۷۶ است. در فرآیند تصمیم گیری در مقایسه با مقدار بحرانی در ناحیه H_0 در سطح خطای پنج درصد پذیرفته می شود. به عبارت دیگر فرضیه ما مبنی بر معنی دار بودن تفاوت دو مقدار زوج نمونه های رد شده و نقیض مبنی بر بی اهمیت بودن تفاوت و به تناسب آن معنی صحت آنالیز مورد تایید قرار می گیرد. [۱۰]

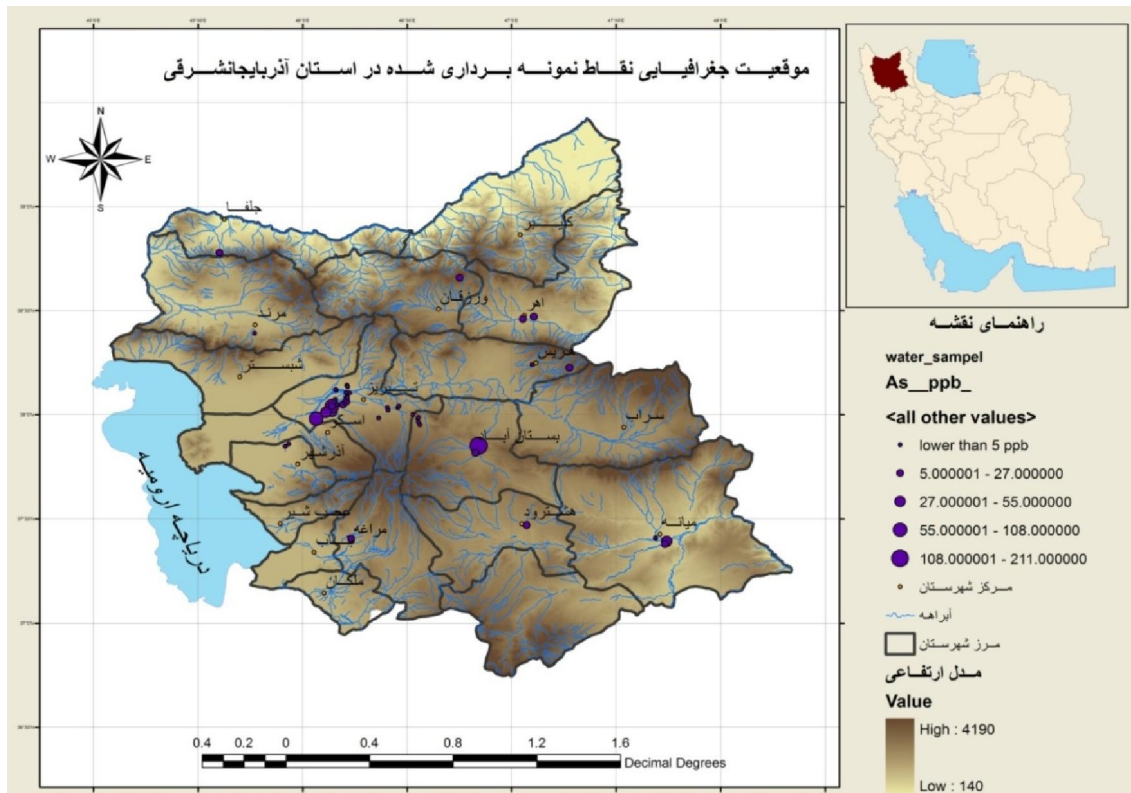
نتیجه گیری و بحث

با توجه به اطلاعات موجود و تصاویر ۴ الی ۶ وجود سه منبع آلاینده با توجه به جداول استاندارد های خروجی مورد تایید می باشد که اسامی آنها در ذیل آورده شده است.

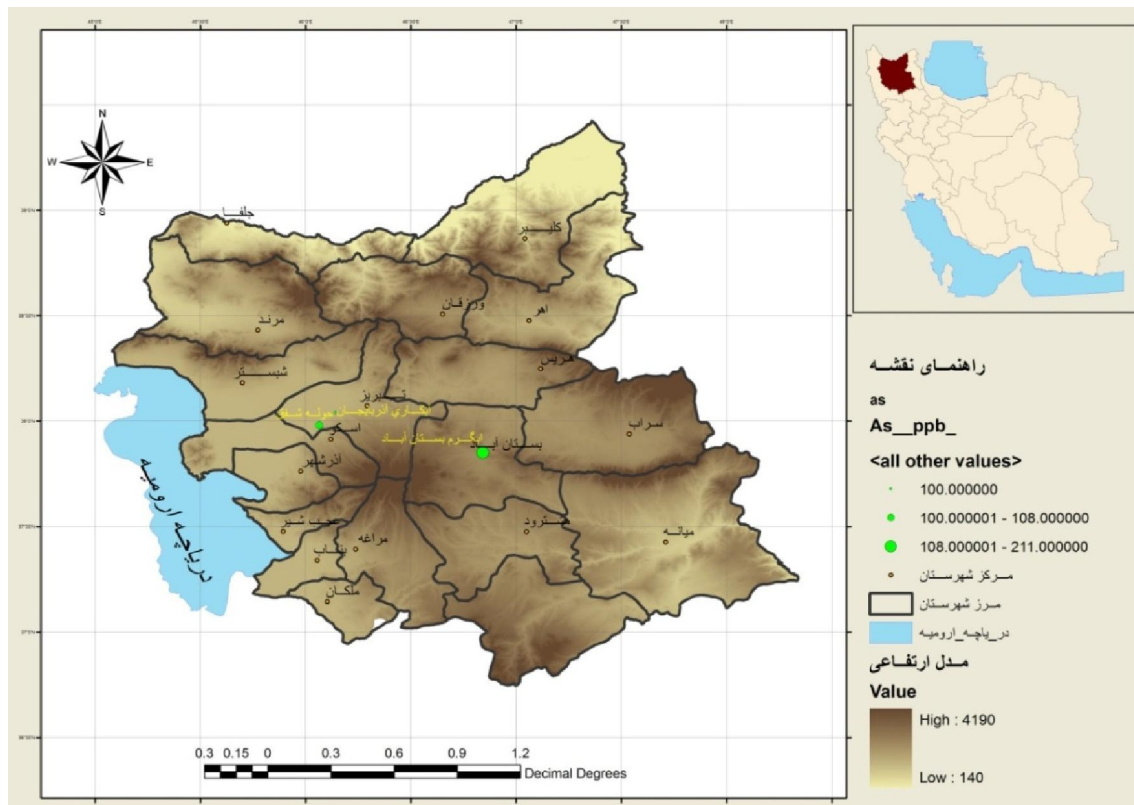
در آبگرم بستان آباد میزان آلایندهی بسیار بیشتر از حد مجاز بود، که با توجه به اینکه آبگرم به عنوان یک مرکز درمانی بین مردم عادی تلقی میگردد، و به عنوان یک مرکز گردشگری شهر محسوب می گردد، لذا لزوم بررسی نوع چشمه و سازندهای مربوط بیش از پیش اهمیت پیدا می نماید.



شکل ۴: مقدار عنصر آرسنیک در نمونه های جامد



شکل ۵: مقدار عنصر آرسنیک در نمونه های مایع



شکل ۶: نقاط منبع آلاینده‌گی عنصر آرسنیک در سطح استان

ردیف	مواد آلوده کننده	تخلیه به آبهای سطحی (mg/l)	تخلیه به چاه جاذب (mg/l)	مصارف کشاورزی و آبیاری (mg/l)
۱	نقره (Ag)	۱	۰/۱	۰/۱
۲	آلومینیم (Al)	۵	۵	۵
۳	آرسینیک (As)	۰/۱	۰/۱	۰/۱
۴	بور (B)	۲	۱	۱
۵	باریم (Ba)	۵	۱	۱
۶	برلیوم (Be)	۰/۱	۱	۰/۵
۷	کلسیم (Ca)	۷۵	-	-
۸	کادمیم (Cd)	۰/۱	۰/۱	۰/۰۵
۱۴	کوبالت (Co)	۱	۱	۰/۰۵
۱۵	کرم (Cr ⁶⁺)	۰/۵	۱	۱
۱۶	کرم (Cr ³⁺)	۲	۲	۲
۱۷	مس (Cu)	۱	۱	۰/۲
۱۸	فلوراید (F)	۲/۵	۲	۲
۱۹	آهن (Fe)	۳	۳	۳
۲۰	جیوه (Hg)	ناچیز	ناچیز	ناچیز
۲۱	لیتیم (Li)	۲/۵	۲/۵	۲/۵
۲۲	منیزیم (Mg)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
۲۳	منگنز (Mn)	۱	۱	۱
۲۴	مولیبدن (Mo)	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱

۲	۲	۲	Ni	نیکل	۲۵
-	۱	۲/۵	NH ₄	آمونیم	۲۶
-	۶	۶۰	P	فسفات	۲۹
۱	۱	۱	Pb	سرب	۳۰
۰/۱	۰/۱	۱	Na	سدیم	۳۱

جدول ۱: استاندارد خروجی فاضلاب [۲]