**علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره نوزدهم، ویژه نامه شماره ۵ ، تابستان۱۳۹۶**

# ارزیابی توزیع مکانی کادمیوم در خاک‌های سطحی اراضی اطراف پالایشگاه شیراز با استفاده از زمین آمار

**علیرضا نوروزی [۱]***

*alirezanowrouzi@gmail.com*

**محمدحسین روانبخش [۲]**

**تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۲۴** **تاریخ پذیرش:۱۳۹۴/۱۱/۰۶**

**چکیده**

**زمینه و هدف:** خاک در کلیه انواع حیات، به گونه‌ای نقش دارد. خاک یک محیط نهایی برای تجزیه مواد محسوب می‌شود. با توجه به اهمیت آلودگی خاک، بررسی امکان آلودگی خاک توسط صنایع گوناگون ضرورت پیدا می‌کند. خصوصیات توزیع مکانی آلودگی در خاک‌های آلوده عامل مهمی جهت شناسایی نقاط آلوده و بر طرف کردن آن می‌باشد. فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به شمار می‌روند. لذا این مطالعه با هدف ارزیابی توزیع مکانی کادمیوم در خاک‌های سطحی اراضی اطراف پالایشگاه شیراز با استفاده از زمین آمار انجام یافته است.

**روش بررسی:** تعداد ۴۰ نمونه ترکیبی از عمق ۵-۰ cm خاک تهیه شد. درصد کربنات کلسیم، میزان هدایت الکتریکی، pH و غلظت کل و قابل دسترس Cd اندازه‌گیری شد. سپس داده‌ها مورد تحلیل قرار گرفت و با استفاده از نرم‌افزارهای GS+ و ILWIS نقشه‌های توزیع مکانی عناصر مذکور تهیه شد.

**یافته‌ها:** میزان pH خاک‌های منطقه در محدوده pH خنثی به سمت قلیایی بوده و به طور متوسط خاک‌های منطقه دارای درصد کربنات کلسیم بالایی می‌باشند و شوری خاک‌ها در حد متوسط است. به طور میانگین غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل نسبت به استاندارد جهانی بسیار بیش‌تر و بیش‌ترین غلظت در منطقه نزدیک به پالایشگاه می‌باشد.

**بحث و نتیجه‌گیری:** به طور کلی می‌توان بیان کرد که فعالیت پالایشگاه در منطقه باعث افزایش غلظت کادمیوم در خاک سطحی منطقه شده است. این افزایش به نحوی بوده که باعث شده غلظت آن از حد مجاز نیز بیش‌تر شود.

**واژه‌های کلیدی**: آلودگی خاک، کادمیوم، توزیع مکانی، زمین آمار.

---

۱*- (مسوول مکاتبات): کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.

۲- دانشجوی دکتری خاکشناسی، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

*J.Env. Sci. Tech., Vol 19, Special No.5, summer 2017*

# Assessment of Cadmium spatial distribution in surface soil in the vicinity of Shiraz refinery by geostatistical method

**Alireza Nowrouzi [1]***

*alirezanowrouzi@gmail.com*

**Mohammad Hussein Ravanbakhsh [2]**

**Abstract**

**Background and Objective:** All forms of life on Earth are related to soil. Soil is the final environmental destination for material degradation. Considering the importance of soil contamination, evaluation of soil contamination by various industries seems to be necessary. Characteristics of spatial distribution of pollutants in contaminated soils are important factors to identify and eliminate pollution. Heavy metals are the most important environmental pollutants. This study was conducted to assess the environmental impact of Shiraz refinery.

**Method:** 40 composite soil samples were taken from a depth of 0-5 cm. Calcium carbonate percentage, electrical conductivity, pH and total and available Cd concentrations were measured. The data were analyzed and the spatial distribution maps were plotted using GS + and ILWIS software.

**Findings:** In the study area, soile pH was in the range of neutral to alkaline and contained a high percentage of calcium carbonate and moderate salinity. The average concentrations of available and total cadmium are much higher than the standard limit and the highest concentration is observed in an area close to the refinery.

**Conclusion:** In general, it can be stated that refinery activity in the region, has led to increase of Cd concentration in the surface soil. This increase was in the range to cause Cd concentration to exceede the standard limit.

**Keywords:** Soil pollution, Cadmium, Spatial distribution, Geostatistic.

1-MSc Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran.

* *(Corresponding Author)*

2- PhD Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Shiraz, Shiraz, Iran.

**مقدمه**

از دیدگاه جهانی پس از آب و هوا، خاک سومین جزء عمده محیط زیست انسانی تلقی می‌شود. خاک علاوه بر این که پایگاه موجودات خشکی‌زی، به ویژه جوامع انسانی است، محیط منحصر به فردی برای زندگی انواع موجودات زنده، به خصوص گیاهان به شمار می‌آید. لذا خاک در کلیه انواع حیات، به گونه‌ای نقش دارد. خاک یک محیط نهایی برای تجزیه مواد محسوب می‌شود. با توجه به اهمیت آلودگی خاک، بررسی امکان آلودگی خاک توسط صنایع گوناگون ضرورت پیدا می‌کند. خصوصیات توزیع مکانی آلودگی در خاک‌های آلوده عامل مهمی جهت شناسایی نقاط آلوده و بر طرف کردن آن می‌باشد؛ فلزات سنگین از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به شمار می‌روند که در چند دهه اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. تجمع فلزات سنگین در خاک علاوه بر اثراتی که بر فون و فلور خاک دارد، می‌تواند از طریق انتقال به آب‌های زیرزمینی موجب آلودگی آب‌ها و از طریق جذب توسط گیاه وارد زنجیره غذایی انسان و دام شده مخاطرات زیست محیطی و بهداشتی متعددی را به دنبال داشته باشد. در مبحث حفاظت محیط زیست، بهداشت و سلامت انسان‌ها فلزاتی مانند سرب، جیوه، مس، کادمیوم، نیکل، کروم و... جزء گروه فلزات سنگین است که این عناصر و بسیاری از ترکیبات آن‌ها به لحاظ اثرات سوء و زیانبارشان بر سلامت انسان و محیط زیست از سموم پرخطر پیرامون ما محسوب می‌گردند. یکی از اساسی‌ترین مسئله در مورد با فلزات سنگین عدم متابولیزه شدن آن‌ها در بدن است. در واقع فلزات سنگین پس از ورود به بدن دیگر از بدن دفع نشده بلکه در بافت‌هایی مثل چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب کرده و انباشته می‌گردند که همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود. فلزات سنگین همچنین جایگزین دیگر املاح و مواد معدنی مورد نیاز در بدن می‌گردند. برای مثال در صورت کمبود روی در مواد غذایی کادمیوم جایگزین آن می‌گردد(۱).

خاک یکی از منابع مهم و ارزشمند طبیعت است. خاک، خاستگاه هستی و میراث بشر برای آیندگان است. بدون داشتن خاک سالم حیات و زندگی روی زمین امکان‌پذیر نخواهد بود. ۹۵٪ غذای انسان از زمین حاصل می‌شود. برنامه ریزی برای داشتن خاکی سالم و تولید کننده، لازمه بقای انسان است. ورود مواد، موجودات زنده یا انرژی به درون خاک سبب تغییر کیفیت خاک می‌شود. همین مسئله باعث می‌شود که خاک از حالت طبیعی خود خارج شود. فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی متعددی در تشکیل انواع مختلف خاک نقش دارند. در طی فرآیندهای شیمیایی، مواد معدنی و آلی دچار تجزیه و تغییر می‌شوند و در ضمن فرآیندهای فیزیکی، مواد حاصل جا به جا شده و افق‌های مختلف خاک را به وجود می‌آورند. خاک مخلوط پیچیده ای از مواد معدنی، آلی، هوا و موجودات زنده است. خاک یکی از محصولات محیط است که به طور دایم در معرض تغییر و تحول قرار دارد. خاک همیشه و در همه حال در مناطق خشک به آهستگی و یا در مناطق مرطوب سریع توسعه می یابد. خاک با یک تکه سنگ خرد شده متفاوت است، خاصیت مهم خاک این است که زنده است و موجودات زنده را می پروراند که مثال بارز آن گیاهان هستند. به دیگر بیان می‌توان خاک را پوسته ای از زمین نامید که بدون آن زمین خواهد مرد(۲). آلاینده‌ها از جمله عوامل مختل کننده اکوسیستم به شمار می‌روند و از میان آلاینده‌ها فلزات سنگین به دلیل غیر قابل تجزیه بودن و اثرات فیزیولوژیکی آن‌ها بر موجود زنده در غلظت‌های کم، حایز اهمیت شناخته شده‌اند. کاربرد فلزات سنگین در صنعت، ضروری بودن تعدادی از آن‌ها به لحاظ دخیل بودن در برخی فعالیت‌های فیزیولوژیکی برای گیاهان و حیوانات و در نتیجه اثر مستقیم آن‌ها بر سلامت انسان، تاثیر آن‌ها بر تولیدات کشاورزی و نقش بسیاری از این عناصر در آلودگی محیط، جهات مختلفی است که این عناصر را حایز اهمیت می‌سازد(۳). آلودگی خاک بر اثر فعالیت‌های مختلف صنعتی، تولیدی ایجاد می‌شود. این موارد وارد کننده آلودگی به محیط زیست را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد: صنایع و کارخانجات، منابع خانگی و تولیدی، منابع کشاورزی، وسایل نقلیه موتوری و ساختمان سازی و جاده سازی(۴). فلزات‌سنگین به فلزاتی گفته می‌شود که جرم حجمی آن‌ها بیش‌تر از ۵ مگا گرم بر متر مکعب می‌باشد و به طور عمده به گروه عناصر واسطه جدول تناوبی تعلق دارد. این عناصر به میزان کم در خاک وجود دارند و برخی از آن‌ها عبارتند از Cd , Ni , Cu , Zn , Pb. برخی از این عناصر در کشاورزی جزء عناصر کم مصرف در نظر گرفته می‌شوند. غلظت بیش از حد مجاز

فلزات‌سنگین است که تعیین کننده مقدار سمیت برای انسان، حیوان و گیاه می‌باشد(۵). بسیاری از فلزات‌سنگین در مقادیر کم در خاک و آب یافت می‌شوند. این عناصر کمیاب در نتیجه هوادیدگی سنگ‌ها به طور طبیعی وارد محیط می‌شوند. آن‌ها می‌توانند شسته شده و به آب‌های سطحی یا زیرزمینی وارد شوند و یا توسط گیاهان جذب شوند، آن‌ها می‌توانند به شکل گاز وارد اتمسفر شوند یا با اجزای خاک مثل رس یا ماده آلی پیوند برقرار کنند (۶). رفتار فلزات‌سنگین در خاک از این لحاظ که می‌تواند سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی شده و همچنین می‌تواند وارد زنجیره غذایی شود، حایز اهمیت است(۵). فلزات سنگین به صورت گونه‌های یونی و شکل‌های ترکیبی ممکن است در آب محلول و توسط موجودات زنده جذب شوند. بعد از جذب شدن توسط موجودات زنده، این فلزات می‌توانند با ترکیبات سلولی حیاتی مثل پروتیین‌های ساختاری، آنزیم‌ها و نوکلئیک اسیدها ترکیب شوند و در عملکرد آن‌ها اختلال ایجاد کنند. در انسان‌ها برخی از این فلزات حتی در مقادیر کم می‌توانند می‌توانند اثرات سلامتی و فیزیولوژیکی بسیار شدیدی ایجاد کنند(۷). Campbell و همکاران (۱۹۸۳) با بررسی مقادیر فلزات آزاد شده از دو منبع انسانی و طبیعی به این نتیجه رسیدند که فعالیت‌های انسانی می‌تواند به ترتیب ۱۵، ۲۱، ۳۰ و ۱۰۰ بار بیشتر از منابع طبیعی کادمیوم، روی، مس و سرب را در محیط آزاد کند(۸).

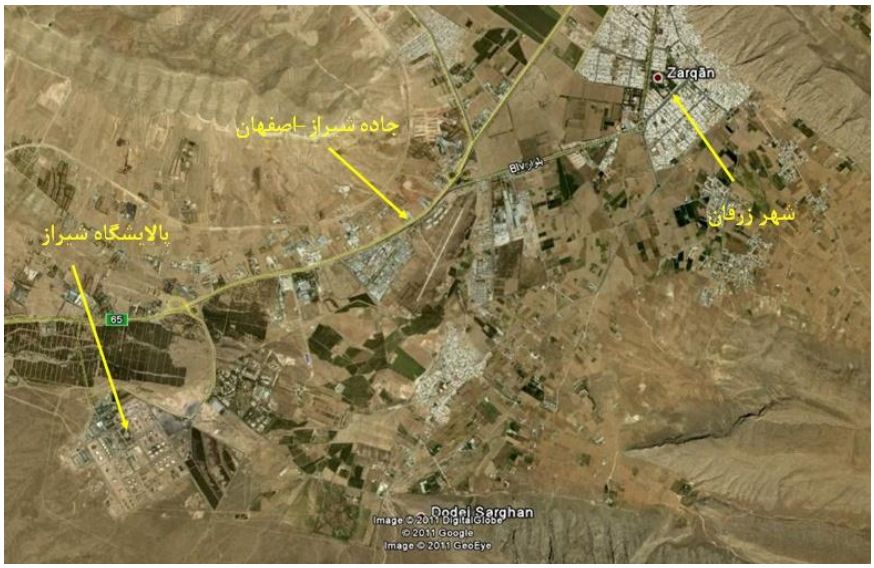
عناصرسنگینی که از منابع مختلف می‌باشند ممکن است در نهایت به خاک سطحی برسند و سرنوشت بعدی آن‌ها به خصوصیات فیزیکوشیمیایی آن‌ها و خاک بستگی دارد. متغیرهای اصلی خاک که در تحرک آلاینده‌ها دخالت دارند عبارتند از: مقادیر pH، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، ماده آلی(O.M)، کانی رسی و کربنات‌ها و نمک(۸، ۹). اندازه ذرات خاک نیز بر میزان آزاد سازی فلزات اثر گذار می‌باشد. بیشتر خاک‌های شنی دارای کمبود رس و مواد آلی هستند و همچنین دارای دانه‌بندی ضعیفی می‌باشند. تفاوت در اندازه دانه‌های شن، سیلت و رس بر روی مقدار و قدرت پیوندهای تشکیل شده آن‌ها با عناصر تاثیر می‌گذارد. با کاهش اندازه ذرات، اتصال فلزات‌سنگین با بخش‌های مختلف خاک‌های شنی افزایش می‌یابد که بیانگر این امر است که ساز وکارهای جذب سطحی کنترل‌کننده توزیع این عناصر در بین اندازه‌های مختلف ذرات می‌باشد و عناصرسنگین به راحتی از طریق ذرات ریز معلق به آب‌های سطحی انتقال می‌یابند(۱۰). تاثیر کارخانه سرب و روی زنجان بر روی خاک توسط گلچین و همکاران (۱۳۸۵) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد مقادیر قابل جذب عناصرسنگین در اراضی مجاور کارخانه حداکثر بوده و بیش‌ترین غلظت در ضلع غربی که در جهت باد غالب منطقه می‌باشد رخ داده است. نتایج تجزیه خاک بیانگر این امر بود که که تا شعاع ۱۰ کیلومتری خاک منطقه تحت تاثیر کارخانه قرار گرفته است و غلظت بعضی فلزات مثل سرب و روی از حد مجاز فراتر رفته است(۱۱). رفیعی و فرشباف (۱۳۸۳) در تحقیقی میزان آلودگی خاک توسط عناصر سنگین در محدوده پالایشگاه تهران را بررسی کردند. نتایج نشان می دهد که فلزات سنگین بیش‌تر در بخش ریزدانه خاک تجمع یافته و توسط کانی های رسی و مواد آلی خاک جذب شده اند. میزان این عناصر بالاتر از حد میانگین استانداردهای جهانی است(۱۲). Karim و همکاران (۲۰۱۳) در تحقیقی دیگر در منطقه بصره در عراق نشان دادند که میزان عناصر سنگین Cd, Co, Cr, Fe, Ni و Pb در خاک سطحی تحت تاثیر پالایشگاه نفت الشعیب بصره افزایش یافته است(۱۳). Adeniyi و Afolabi (۲۰۰۲) تحقیقی به منظور تعیین میزان غلظت عناصر سنگین و مواد هیدروکربنی در خاک‌های پیرامون پالایشگاه در لاگوس انجام دادند و مشخص شد که فعالیت‌های پالایشگاه و کنترل نامناسب و حمل و نقل غیر استاندارد محصولات نفتی باعث افزایش میزان غلظت این مواد در خاک منطقه شده است(۱۴). Tiwari و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیق خود به منظور بررسی تاثیر پالایشگاه نفت برای اراضی اطراف آن در هند نشان دادند که که اراضی اطراف پالایشگاه دارای غلظت بالایی از عناصر سنگین و مواد هیدروکربنی بوده اند و این میزان از حد استاندارد جهانی بیش‌تر بوده است(۱۵). Lian Svendsen و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیق خود تغییرات افقی و عمودی میزان غلظت عناصر سنگین را در اراضی اطراف کارخانه ذوب روی در نروژ بررسی کردند و نشان دادند که با افزایش فاصله از کارخانه از میزان غلظت این عناصر کاسته می‌شود و بیش‌تر میزان غلظت در اطراف این کارخانه می‌باشد(۱۶). پالایشگاه شیراز یکی از منابع آلوده کننده محیط زیست می‌باشد. لذا میزان آلودگی که به وسیله‌ی عناصر سنگین در اراضی محدوده پالایشگاه شیراز

ایجاد می‌شود با استفاده از روش‌های زمین آماری مورد بررسی قرار گرفت. پهنه‌بندی این عناصر در خاک و شناسایی مکان‌های آلوده کمک بسیار زیادی را در انجام مدیریت‌های لازم برای جلوگیری از گسترش آلودگی می‌کند. از مشکلات اصلی در ارزیابی وضعیت آلودگی منطقه عدم امکان نمونه برداری از تمامی نقاط می‌باشد. یکی از راهکارهای تجزیه و تحلیل‌های مکانی داده‌های ژئوشیمیایی محیطی، استفاده از روش‌های میان‌یابی برای مطالعه الگوی توزیع مکانی این داده‌ها و تهیه نقشه‌های مورد نظر می‌باشد. از اواسط قرن بیستم شاخه‌ای از علم آمار به نام زمین آمار که مبتنی بر "نظریه متغیرهای ناحیه‌ای" است، پا به عرصه علوم نهاد که امکان پردازش داده‌ها و توصیف مکانی آن‌ها را فرآهم آورد. هر متغیری که در فضای سه بعدی توزیع شده باشد و دارای وابستگی مکانی باشد، متغیر ناحیه‌ای نامیده می‌شود. در زمین آمار ابتدا به بررسی وجود یا عدم ساختار مکانی بین داده‌ها پرداخته می‌شود و سپس در صورت وجود ساختار مکانی تحلیل داده‌ها انجام می‌گیرد. تخمین زمین آماری شامل دو مرحله می‌باشد: در مرحله اول شناخت و مدل‌سازی ساختار فضایی متغیر است که به وسیله آنالیز نیم تغییرنما قابل بررسی می‌باشد. مرحله دوم تخمین متغیر مورد نظر بوده که به مرحله اول وابسته است. به کمک زمین آمار علاوه بر توصیف و صورت بندی الگوی تغییرات مکانی و زمانی داده‌ها می‌توان اقدام به تخمین و تهیه‌ی نقشه‌های کمی پراکنش آلودگی با حداقل واریانس نمود (۱۷).

این مطالعه با هدف ارزیابی توزیع مکانی کادمیوم در خاک‌های سطحی اراضی اطراف پالایشگاه شیراز با استفاده از زمین آمار انجام یافته است.

**روش تحقیق**

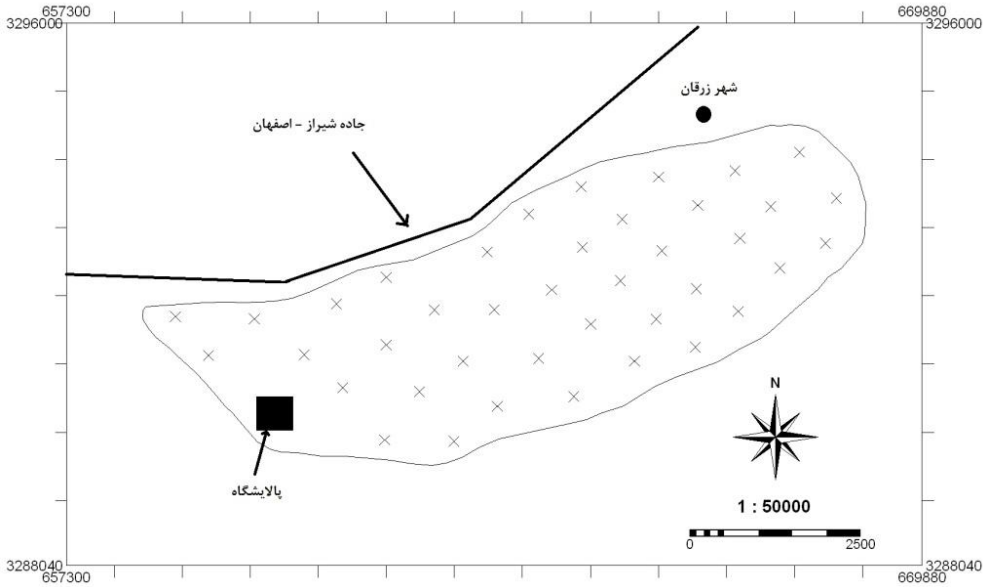
پالایشگاه شیراز در فاصله ۱۵ کیلومتری شهر قرار دارد و در طول سال‌های ۵۲-۱۳۴۹ به وسیله شرکتی ایتالیایی طراحی و ساخته شد و در زمستان ۵۲ به دست متخصصان ایرانی مورد بهره‌برداری قرارگرفت. پالایشگاه در سمت جنوب غربی شهر زرقان واقع شده است. شهر زرقان در ارتفاع ۱۶۰۰ متر از سطح دریا قرار گرفته و بارندگی سالانه بر مبنای آمار ارایه شده توسط ایستگاه زرقان در یک دوره متوالی ۳۵۴ میلی لیتر اندازه‌گیری شده است. متوسط دمای سالیانه ایستگاه شهر زرقان برابر ۱۶ درجه سلیسیوس ثبت شده است. در طی دوره مدت بررسی جهت باد غالب در ایستگاه زرقان ۳۱۵ درجه (شمال غربی) با سرعت ۷/۳ نات ثبت شده است. به طور کلی محدود مورد مطالعه از لحاظ ظاهری شامل دشت‌های رسوبی خاک‌های واریزه‌ای دشت‌های دامنه‌ای اراضی گود و سیل گیر اراضی پست، کوه‌ها و لایه‌های سنگی می‌شود که بر اساس مطالعات اجمالی منطقه درودزن، دشت‌های رسوبی شامل سری رامجرد، بند امیر، مرودشت و دشت‌های دامنه ای در برگیرنده خاک‌های رسی بیضا و تخت جمشید می‌باشد. در اراضی گود و سیل گیر نیز خاک‌های سری کربال مشاهده می‌شود و سری ساردوئی در اراضی پست واقع شده است.




**شکل ۱- موقیت پالایشگاه و شهر زرقان در منطقه مورد مطالعه**

**Figure 1- Location of the refinery and Zarghan city in the study area**

چون هدف ما تحلیل مکانی عناصر سنگین در منطقه بود، به منظور بررسی تاثیر پالایشگاه بر ورود عناصر سنگین به خاک سطحی منطقه و پهنه‌بندی آلودگی خاک، نقاط نمونه‌برداری به نحوی انتخاب شد که در جهت باد غالب منطقه بوده و از نزدیکی پالایشگاه شروع شده و تا جنوب شهر زرقان ادامه یافته است. به منظور جلوگیری از خطا در آزمایش، از مناطق دور از آلودگی‌های نقطه‌ای مثل حواشی جاده‌ها و محل جمع‌آوری کودها و مواد شیمیایی نمونه‌برداری انجام گرفته است. برای نمونه‌برداری و الک کردن خاک از ابزار پلاستیکی استفاده شد تا از ایجاد خطا جلوگیری شود. نمونه‌برداری از خاک سطحی به صورت ترکیبی بوده و از ۴۰ نقطه از عمق ۵-۰ cm نمونه‌برداری انجام یافت. خصوصیات مورد اندازه‌گیری در این جا شامل اسیدیته (pH)، قابلیت هدایت الکتریکی (EC)، درصد کربنات کلسیم و همچنین قابلیت دسترسی Cd بودند. ابتدا برای هر نمونه گل اشباع تهیه شده و از آن عصاره گیری شد. برای اندازه‌گیری قابلیت هدایت الکتریکی از دستگاه قابلیت هدایت الکتریکی‌سنج استفاده شد. میزان pH خاک نیز با استفاده از دستگاه pH سنج مورد اندازه گیری قرار گرفت. اندازه‌گیری غلظت Cd قابل دسترس در خاک با روش DTPA انجام یافت. مقادیر کادمیوم با دستگاه جذب اتمی قرائت شد. در پایان داده‌های خام به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار اکسل مورد تجزیه و تحلیل ابتدایی قرار گرفتند و سپس با استفاده از نرم‌افزار SPSS تجزیه و تحلیل آماری بر روی داده‌ها صورت گرفت. جهت مقایسه نمونه‌ها از نظر آماری از روش تجزیه واریانس استفاده شد. نقشه‌های توزیع مکانی کادمیوم قابل دسترس و کل با استفاده از نرم افزارهای Ilwis و +GS تهیه شد.




**شکل ۲- نقاط نمونه برداری**

**Figure 2- Sampling points**

**نتایج و یافته‌ها**

در جدول ۱ خصوصیات فیزیکوشیمایی خاک آورده شده و در شکل ۳ تغییرات این پارامترها به صورت نموداری نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود میزان pH این خاک‌ها در محدوده ۷/۳۵ تا ۸ می‌باشد که متوسط pH در این‌خاک‌ها برابر است با ۷/۷۲. این امر نشانگر این مطلب است که خاک‌های منطقه در محدوده pH خنثی به سمت قلیایی قرار دارند. با توجه به شکل ۳ و جدول ۱ مشاهده می‌شود که حداکثر شوری در خاک منطقه در نقطه ۲۳ برابر با ۴/۹ dS/m بوده است و حداقل میزان شوری در نقطه ۱ برابر با dS/m ۰/۳۷ می‌باشد. میانگین قابلیت هدایت الکتریکی این خاک‌ها برابر با ۱/۰ dS/m است که نشان می‌دهد به طور متوسط خاک‌های منطقه شور نمی‌باشند.

بر اساس جدول ۱ و شکل ۳ مشخص می‌شود که محدوده تغییرات غلظت کربنات کلسیم خاک از ۴۲/۵ تا ۷۷/۵ ٪

می‌باشد و میانگین کربنات کلسیم در این خاک‌ها برابر است با ۵۲/۴ ٪ که حاکی از این امر است که در منطقه درصد کربنات کلسیم بالا است. اهمیت کربنات کلسیم در کنترل حرکت کادمیوم در خاک و افزایش pH خاک می‌باشد. زیرا عناصر سنگین در خاک‌های اسیدی دارای حرکت بیش‌تری بوده و قابلیت دسترسی بیش‌تری دارند.

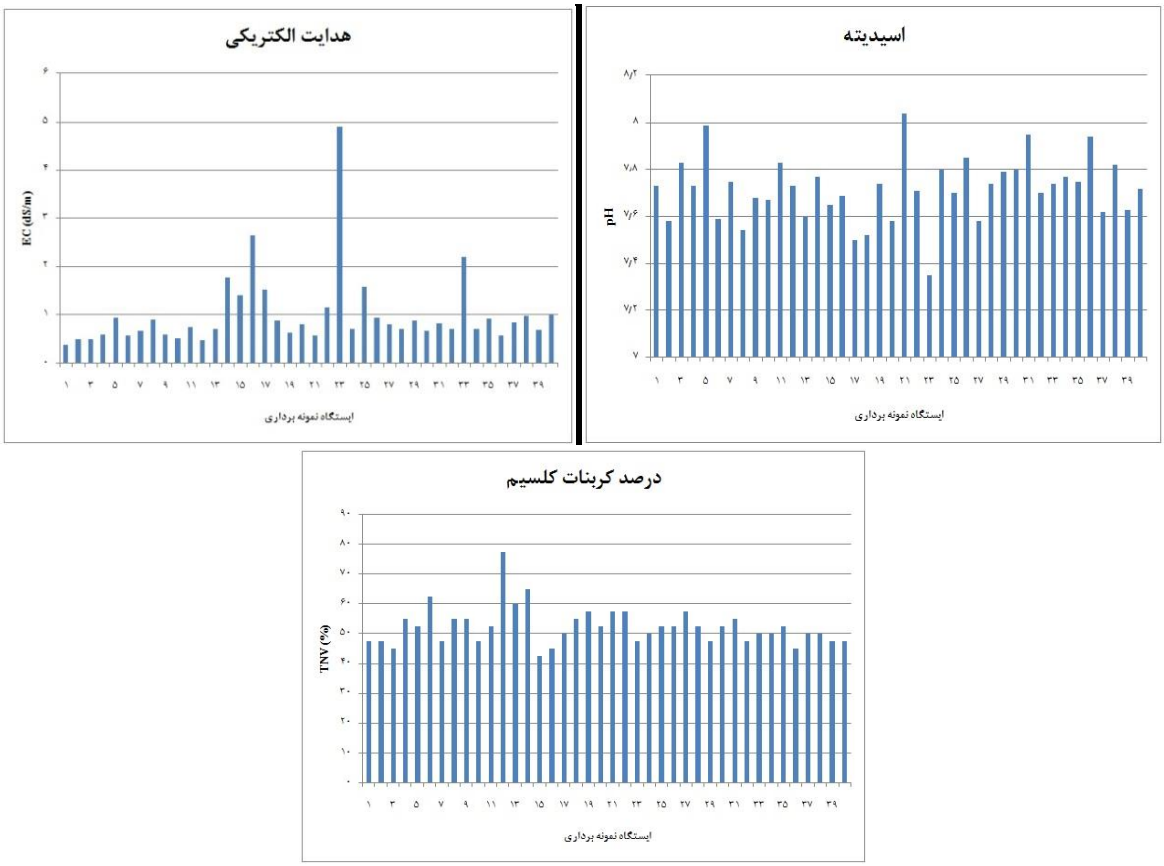
**جدول ۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل خاک در عمق cm ۵-۰**

**(پالایشگاه شیراز- ۱۳۹۱)**

**Table 1- Physico-chemical characteristics and available and total cadmium concentration at 0-5 cm soil depth (Shiraz Refinery, 2012)**

| Cd ($mgKg^{-1}$) | | TNV | pH | EC | ردیف | Cd ($mgKg^{-1}$) | | TNV | pH | EC | ردیف |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Total | Ava. | % | | dS/m | | Total | Ava. | % | | dS/m | |
| ۶/۸۵ | ۰/۱۵ | ۵۷/۵ | ۸/۰۴ | ۰/۵۶ | **۲۱** | ۱/۶ | ۰/۱۲ | ۴۷/۵ | ۷/۷۳ | ۰/۳۷ | **۱** |
| ۶/۹۵ | ۰/۱۶ | ۵۷/۵ | ۷/۷۱ | ۱/۱۵ | **۲۲** | ۴/۶ | ۰/۱۱ | ۴۷/۵ | ۷/۵۸ | ۰/۴۹ | **۲** |
| ۸/۶۵ | ۰/۱۸ | ۴۷/۵ | ۷/۳۵ | ۴/۹ | **۲۳** | ۲/۱۵ | ۰/۰۸ | ۴۵ | ۷/۸۳ | ۰/۴۹ | **۳** |
| ۷/۹ | ۰/۱۸ | ۵۰ | ۷/۸ | ۰/۷ | **۲۴** | ۲/۲۵ | ۰/۰۴ | ۵۵ | ۷/۷۳ | ۰/۵۹ | **۴** |
| ۷/۲ | ۰/۱۱ | ۵۲/۵ | ۷/۷ | ۱/۵۷ | **۲۵** | ۲/۵۵ | ۰/۰۴ | ۵۲/۵ | ۷/۹۹ | ۰/۹۳ | **۵** |
| ۸/۱ | ۰/۱۷ | ۵۲/۵ | ۷/۸۵ | ۰/۹۳ | **۲۶** | ۲/۹ | ۰/۱۱ | ۶۲/۵ | ۷/۵۹ | ۰/۵۷ | **۶** |
| ۶/۹ | ۰/۲ | ۵۷/۵ | ۷/۵۸ | ۰/۷۹ | **۲۷** | ۲/۰۵ | ۰/۰۷ | ۴۷/۵ | ۷/۷۵ | ۰/۶۷ | **۷** |
| ۶/۴ | ۰/۲ | ۵۲/۵ | ۷/۷۴ | ۰/۷ | **۲۸** | ۳/۰۵ | ۰/۱۳ | ۵۵ | ۷/۵۴ | ۰/۹ | **۸** |
| ۴ | ۰/۱۹ | ۴۷/۵ | ۷/۷۹ | ۰/۸۷ | **۲۹** | ۳/۳۵ | ۰/۱۸ | ۵۵ | ۷/۶۸ | ۰/۵۹ | **۹** |
| ۶/۴ | ۰/۰۹ | ۵۲/۵ | ۷/۸ | ۰/۶۷ | **۳۰** | ۵ | ۰/۱ | ۴۷/۵ | ۷/۶۷ | ۰/۵۱ | **۱۰** |
| ۷/۲۵ | ۰/۱۶ | ۵۵ | ۷/۹۵ | ۰/۸۱ | **۳۱** | ۵/۵۹ | ۰/۱۶ | ۵۲/۵ | ۷/۸۳ | ۰/۷۴ | **۱۱** |
| ۰/۷۵ | ۰/۰۴ | ۴۷/۵ | ۷/۷ | ۰/۷۱ | **۳۲** | ۶/۲۵ | ۰/۱۸ | ۷۷/۵ | ۷/۷۳ | ۰/۴۷ | **۱۲** |
| ۴/۳۵ | ۰/۰۱ | ۵۰ | ۷/۷۴ | ۲/۲ | **۳۳** | ۶ | ۰/۱۶ | ۶۰ | ۷/۶ | ۰/۷۱ | **۱۳** |
| ۵/۸۵ | ۰/۰۸ | ۵۰ | ۷/۷۷ | ۰/۷۱ | **۳۴** | ۷ | ۰/۱۸ | ۶۵ | ۷/۷۷ | ۱/۷۷ | **۱۴** |
| ۳/۱ | ۰/۱۶ | ۵۲/۵ | ۷/۷۵ | ۰/۹۱ | **۳۵** | ۴/۲۵ | ۰/۱۸ | ۴۲/۵ | ۷/۶۵ | ۱/۴ | **۱۵** |
| ۳/۵ | ۰/۰۸ | ۴۵ | ۷/۹۴ | ۰/۵۷ | **۳۶** | ۴/۳۵ | ۰/۱۳ | ۴۵ | ۷/۶۹ | ۲/۶۴ | **۱۶** |
| ۲/۳۵ | ۰/۰۱ | ۵۰ | ۷/۶۲ | ۰/۸۴ | **۳۷** | ۳/۴ | ۰/۱۱ | ۵۰ | ۷/۵ | ۱/۵۲ | **۱۷** |
| ۳/۵ | ۰/۰۱ | ۵۰ | ۷/۸۲ | ۰/۹۷ | **۳۸** | ۵/۱ | ۰/۱۶ | ۵۵ | ۷/۵۲ | ۰/۸۷ | **۱۸** |
| ۴/۸۵ | ۰/۰۵ | ۴۷/۵ | ۷/۶۳ | ۰/۶۸ | **۳۹** | ۷/۱ | ۰/۱۸ | ۵۷/۵ | ۷/۷۴ | ۰/۶۳ | **۱۹** |
| ۴/۰۵ | ۰/۰۴ | ۴۷/۵ | ۷/۷۲ | ۱ | **۴۰** | ۴/۹۵ | ۰/۱ | ۵۲/۵ | ۷/۵۸ | ۰/۷۹ | **۲۰** |

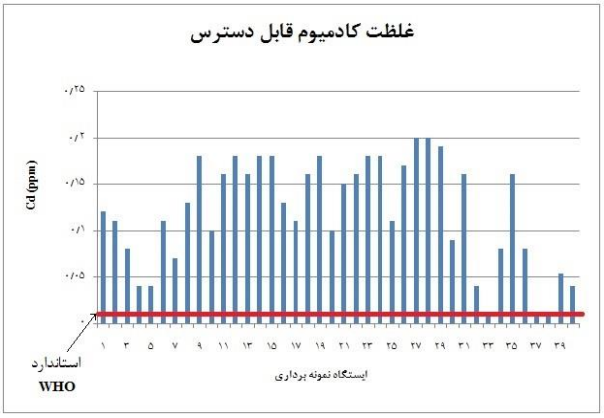
در شکل ۴ تغییرات غلظت کادمیوم قابل دسترس نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱ و شکل ۴ مشاهده می‌شود که بیش‌ترین میزان کادمیوم قابل دسترس در منطقه $mgKg^{-1}$ ۰/۲ بوده و حداقل آن $mgKg^{-1}$ ۰/۰۱ می‌باشد. به طور میانگین غلظت کادمیوم قابل دسترس در این خاک‌ها $mgKg^{-1}$ ۰/۱۲ است که نسبت به استاندارد جهانی که $mgKg^{-1}$ ۰/۰۱ است، بسیار بیش‌تر می‌باشد.




**شکل ۳- نمودار تغییرات خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک**

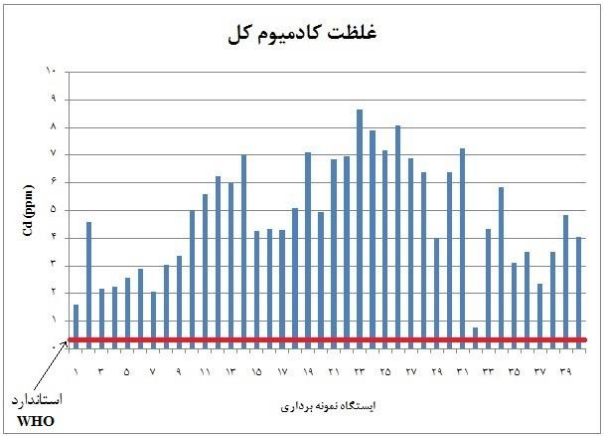
**Figure 3- Physicochemical Characteristics of Soil**

در شکل ۵ تغییرات غلظت کادمیوم کل خاک نشان داده شده است. با توجه به جدول ۱ و شکل ۵ مشاهده می‌شود که محدوده تغییرات کادمیوم کل خاک از ۰/۷۵ $mgKg^{-1}$ تا ۸/۶۵ $mgKg^{-1}$ در نوسان می‌باشد و میانگین آن $mgKg^{-1}$ ۴/۸۳ است که در مقایسه با استاندارد جهانی که ۰/۴ $mgKg^{-1}$ است، بسیار بالاتر می‌باشد.




**شکل ۴- نمودار تغییرات غلظت کادمیوم قابل دسترس در خاک**

**Figure 4- Variations diagram of available cadmium concentration in the soil**




**شکل ۵- نمودار تغییرات غلظت کادمیوم کل در خاک**

**Figure 5- Variations diagram of total cadmium concentration in the soil**

در جدول ۲ همبستگی بین خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل خاک نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که میزان اسیدیته خاک با میزان قابلیت هدایت الکتریکی خاک در سطح ۱ ٪ دارای همبستگی منفی می‌باشند. همچنین میزان قابلیت هدایت الکتریکی خاک با غلظت کادمیوم کل خاک و درصد کربنات کلسیم خاک با غلظت کادمیوم قابل دسترس و کادمیوم کل در سطح ۵ ٪ دارای همبستگی مثبت می‌باشد.

**جدول ۲- همبستگی بین خصوصیات فیزیکوشیمیایی و غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل در خاک**

**Table 2- Correlation between physicochemical properties and available and total cadmium concentration in the soil**

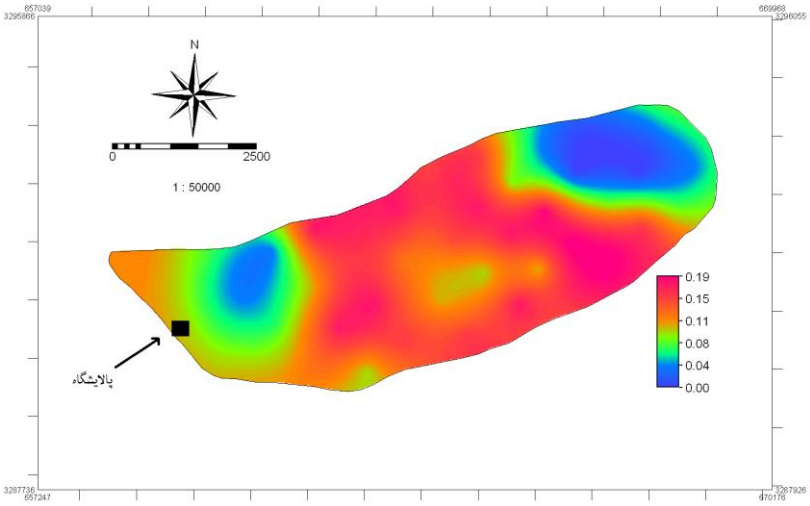
| | قابلیت هدایت الکتریکی | اسیدیته | درصد کربنات کلسیم | کادمیوم قابل دسترس | کادمیوم کل |
|---|---|---|---|---|---|
| **قابلیت هدایت الکتریکی** | ۱ | | | | |
| **اسیدیته** | -۰/۴۱۴ (**) | ۱ | | | |
| **درصد کربنات کلسیم** | -۰/۱۷۹ | ۰/۰۱۷ | ۱ | | |
| **کادمیوم قابل دسترس** | ۰/۱۰۳ | -۰/۱۱۵ | ۰/۳۶۴ (*) | ۱ | |
| **کادمیوم کل** | ۰/۳۱۸ (*) | -۰/۰۰۹ | ۰/۳۳۴ (*) | ۰/۶۰۱ (**) | ۱ |

*. Correlation is significant at the 0. 05 level (2-tailed).
**. Correlation is significant at the 0. 01 level (2-tailed).

بعد از جمع‌آوری داده و آنالیز اولیه آن‌ها، اقدام به تهیه نقشه‌های ژئواستاتیکی برای خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک و غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل نمودیم. برای این کار ابتدا با نرم‌افزار GS+ 5.1 داده‌های موجود برای هر عمق را برازش کرده و سپس با استفاده از نرم‌افزار ILWIS 3.2 نقشه‌های زمین آماری در مورد پارامترهای خاک و غلظت کادمیوم خاک برای هر عمق به صورت مجزا تهیه شد.

در شکل ۶ تغییرات مکانی غلظت کادمیوم قابل دسترس در خاک نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت کادمیوم قابل دسترس در اطراف پالایشگاه افزایش یافته است و به سمت مرکز از غلظت آن کاسته می‌شود. این امر نشان می‌دهد که فعالیت پالایشگاه در افزایش کادمیوم قابل دسترس خاک موثر بوده است. البته به سمت شرق منطقه دوباره شاهد افزایش غلظت کادمیوم در خاک هستیم که این افزایش به علت وجود زمین های کشاورزی در آن‌جا می‌باشد،

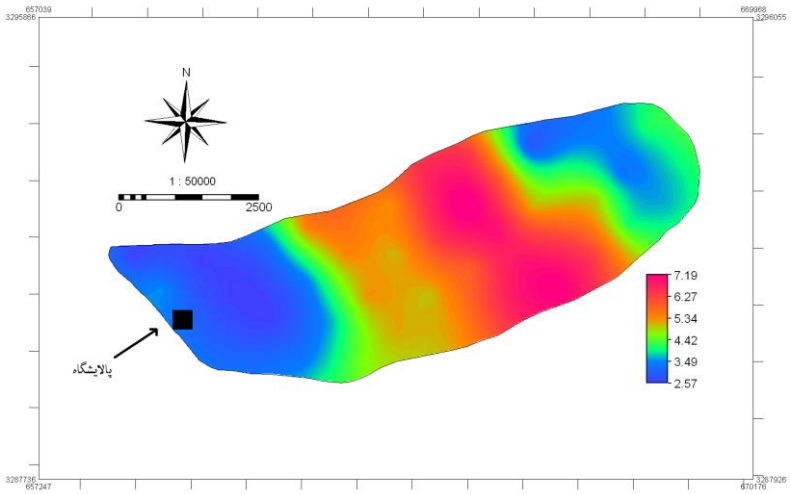
زیرا در کاربری‌های کشاورزی به علت کاربرد کودهای فسفره که دارای کادمیوم می‌باشد، غلظت این عنصر در خاک‌ها افزایش می‌یابد. اما در انتها دوباره شاهد کاهش غلظت کادمیوم قابل دسترس هستیم.




**شکل ۶- تغییرات مکانی غلظت کادمیوم قابل دسترس در خاک**

**Figure 6- Spatial variations of available cadmium concentration in the soil**

در شکل ۷ تغییرات مکانی غلظت کادمیوم کل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود روند تغییرات غلظت کادمیوم کل بسیار شبیه به کادمیوم قابل دسترس می‌باشد. از سمت غرب منطقه که محل واقع شدن پالایشگاه است، به سمت شرق منطقه شاهد افزایش غلظت کادمیوم کل هستیم و سپس در انتها دوباره شاهد کاهش آن می‌باشیم. بنابراین مهم‌ترین عوامل ورود کادمیوم به خاک در این منطقه پالایشگاه و زمین‌های کشاورزی می‌باشد.




**شکل ۷- تغییرات مکانی غلظت کادمیوم کل در خاک**

**Figure 7- Spatial variations of total cadmium concentration in soil**

## بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده و بررسی نقشه های حاصل مشاهده می‌شود که پالایشگاه شیراز بر افزایش غلظت کادمیوم تاثیر به سزایی داشته است. همان طور که مشاهده می‌شود میزان pH خاک‌های منطقه در محدوده pH خنثی به سمت قلیایی بوده و به طور متوسط خاک‌های منطقه دارای درصد کربنات کلسیم بالایی می‌باشند و همچنین خاک‌های منطقه

دارای شوری متوسط هستند. اهمیت کربنات کلسیم در کنترل حرکت کادمیوم در خاک و افزایش pH خاک می‌باشد. زیرا عناصر سنگین در خاک‌های اسیدی دارای حرکت بیش‌تری بوده و قابلیت دسترسی بیش‌تری دارند. به طور میانگین غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل نسبت به استاندارد جهانی بسیار بیش‌تر می‌باشد و با توجه به نقشه تولید شده مشاهده می‌شود که بیش‌ترین غلظت کادمیوم قابل دسترس و کل در منطقه نزدیک به پالایشگاه می‌باشد. نتایج به دست آمده از این تحقیق با نتایج به دست آمده از تحقیقات دیگر همخوانی دارد. افزایش غلظت میزان کادمیوم در خاک سطحی تحت تاثیر پالایشگاه شیراز مشابه روند تغییرات در تحقیقات انجام یافته توسط Adeniyi و Afolabi (۲۰۰۲) بوده است. در تحقیقات مشابه دیگر نیز رفیعی و فرشباف (۱۳۸۳)، Karim و همکاران (۲۰۱۳) و Tiwari و همکاران (۲۰۱۱) نیز به نتایج مشابه با نتایج به دست آمده از این تحقیق دست یافتند. به طور کلی می‌توان بیان کرد که فعالیت پالایشگاه در منطقه باعث افزایش غلظت عنصر سنگین کادمیوم در خاک سطحی منطقه شده است و این افزایش به نحوی بوده که باعث شده غلظت آن‌ها از حد مجاز نیز بیش‌تر شود.

**منابع**


1- Chen T., Liu X., Li X., Zhao K., Zhang J., Xu J., Shi J., Dahlgren R.A., (2009). “Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field–scale vegetable soil of Hangzhou, China”, Environmental Pollution – Journal, 157: 1003-1010.

۲- خاکساریان، فرهاد، (۱۳۸۳). "آلودگی خاک‌ها و اثرات زیست محیطی"، ماهنامه علمی، کشاورزی، زیست محیطی، سال دوم، شماره هجدهم، اسفند.

۳- دبیری، مینو، (۱۳۹۲). مهندسی محیط زیست، جلد اول، چاپ هشتم، انتشارات اتحاد.

۴- موحدی راد، زهرا، (۱۳۸۵). بررسی تغییرات مکانی روی، سرب، نیکل و کادمیم در خاک‌های بخشی از استان قم. پایان نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ص ۱۷۳. ۴.

۵- نوروزی، علیرضا، (۱۳۸۵). بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و میزان و توزیع عناصر سنگین قابل دسترس در برخی از خاک‌های حوضه آبخیز سیاهرود استان گیلان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و تحقیقات اهواز، صفحات ۷۰ تا۷۶. ۵.

6- Amini M., Afyuni M., Khademi H., Abbaspour K. C., Schulin R., (2005). “Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of central Iran”, Science of the Total Environment. 347: 64-77.

7- Wayne G. Landis, Ming-Ho Yu, (2003). “Introduction to Environmental Toxicology”, third edition, Publisher: Taylor & Francis. 6

8- Alumaa P., Steinnes E., Kirso U., Petersell V., (2001). “Heavy Metal Sorption by Different Estonian Soil Types at low Equilibrium Solution Concentrations”, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry, 50 (2), 104–115. 7.

9- Probst A., Hernandez L., Probst J.L., (2005). “Distribution of Heavy Metal in some French Forest Soils: Natural and Anthropogenic Origin”, The Science of The Total Environment, 312(1-3):195-219. 8.

10- Zhang M. K., He Z. L., Calvert D. V., Stoffella P. J., Yang X. E., Li Y. C., (2003). “Phosphorus and Heavy Metal Attachment and Release in Sandy Soil Aggregate Fractions”, Soil Science Society of America Journal, 67:1158–1167. 9.

۱۱- گلچین، ا، شفیعی، س، (۱۳۸۵). "بررسی تاثیر کارخانه سرب و روی زنجان بر آلودگی خاک تا شعاع ۱۰ کیلومتری کارخانه"، مجموعه مقالات همایش خاک، محیط زیست و توسعه پایدار، آبانماه، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران (کرج). ۱۰

۱۲- رفیعی، ب، فرشباف قلعه‌چه، م، (۱۳۸۳). "بررسی میزان آلودگی خاک توسط عناصر سنگین در محدوده پالایشگاه تهران و تاثیر آن بر سلامت

انسان"، پنجمین همایش ملی دو سالانه انجمن متخصصان محیط زیست ایران، ۶-۷ اسفند، تهران، ایران. ۱۱

13- Kareem H. K., Habib R. A., Khaldoun S. A., (2013). "Study of Distribution of Some Heavy Metals in the Soil of Basra City-South of Iraq", Iraqi Journal of Science, 50 (3): 533-542.

14- Adeniyi A.A., Afolabi J.A., (2002). "Determination Of Total Petroleum Hydrocarbons And Heavy Metals In Soils Within The Vicinity Of Facilities Handling Refined Petroleum Products In Lagos Metropolis", Environment International J., 28 (1–2): 79–82. 13.

15- Tiwari J.N., Chaturvedi P., Ansari N.G., Patel D.K., Jain S.K., Murthy R.C., (2011). "Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Heavy Metals in The Vicinity of an Oil Refinery in India", Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 20 (3): 315-328(14). 14.

16- Lian Svendsen M., Steinnes E., Blom H. A., (2007). "Vertical and Horizontal Distributions of Zn, Cd, Pb, Cu, and Hg in Uncultivated Soil In The Vicinity Of a Zinc Smelter at Odda, Norway", Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 16 (6): 585-603.

۱۷- چرخابی، ا، تنها، م، لامعی، م، (۱۳۸۴). "ارزیابی توزیع مکانی جیوه کل در دشت رسوبی خوزستان در محیط GIS"، همایش خاک، محیط زیست و توسعه پایدار، ۱۷ – ۱۸ آبان، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، ایران.