

ارزیابی آلودگی و پتانسیل تحرک عناصر بالقوه سمی در رسوبات رودخانه

زاینده رود، کلانشهر اصفهان

رسول حمصیان اتفاق^۱، مهدی خراسانی پور^{۲*} و شهباز رادفر^۳

۱- کارشناسی ارشد گرایش زمین شناسی زیست محیطی، دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- دانشیار گروه زمین شناسی دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳- استادیار گروه زمین شناسی دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان

(تاریخ دریافت ۹۵/۰۸/۱۵ - تاریخ پذیرش ۹۷/۰۱/۱۸)

چکیده:

در زیست بوم های طبیعی محیط رسوبی دارای اهمیت ویژه ای می باشد؛ زیرا محل تجمع عناصر بالقوه سمی در محیط آب و رسوب بوده و در شرایط خاصی می تواند خود به عنوان منشا آلودگی در آب عمل کند. هدف از این پژوهش، ارزیابی غلظت و پتانسیل آلودگی عناصر بالقوه سمی، با تاکید بر تاثیر محیط شهری اصفهان، بر رسوبات رودخانه زاینده رود می باشد. برای این منظور ۲۳ نمونه از رسوبات این رودخانه در محدوده شهر اصفهان نمونه برداری شدند. بعد از طی مراحل آماده سازی، آنالیز غلظت کل به روش ICP-OES و آنالیز های استخراج گزینشی یک مرحله ای با استفاده از حلال های اسید استیک ۰/۴۳ مولار و EDTA ۰/۰۵ مولار بر روی نمونه های جمع آوری شده انجام شد. ارزیابی نتایج حاصل از غلظت کل بر اساس شاخص های زیست محیطی نشان داد که غلظت عناصر Zn, Pb, Cu, As, Ag و S نسبت به زمینه طبیعی منطقه در رسوبات دارای غنی شدگی با منشا انسانی می باشد. همچنین بر اساس این شاخص ها میزان آلودگی در امتداد رودخانه به سمت پائین دست و به ویژه پس از تصفیه خانه فاضلاب جنوب اصفهان افزایش می یابد. ارزیابی نتایج با استفاده از آزمون های آماری چند متغیره نیز مؤید رفتار مشابه عناصر بر اساس منشا آلودگی می باشد؛ به گونه ای که عناصر با منشا آلودگی انسانزاد غالباً در گروه های یکسان با همبستگی بالا قرار می گیرند. تعیین جزء محلول با استفاده از روشهای استخراج گزینشی یک مرحله نشان داد که تقریباً ۵۰ درصد از جامعه آماری عناصر مس و گوگرد دارای فاکتور تحرک نسبی بیشتر از ۳۰ درصد بوده که مطابق با میزان خطر بالا می باشد. همچنین ۵۰ درصد از جامعه آماری عناصر Mn, Pb و Zn فاکتور تحرک نسبی بین ۱۰ تا ۳۰ درصد را نشان می دهد که بیانگر پتانسیل خطر متوسط این عناصر می باشد.

کلید واژگان: رسوب، زاینده رود، فلزات سمی، پتانسیل تحرک

۱. مقدمه

با گسترش و توسعه محیط های شهری عوملی نظیر فعالیت های مربوط به ترافیک (احتراق سوخت های فسیلی، سائیدگی و پارگی لوازم خودروها و نشت روغن های موتور حاوی فلزات)، فعالیت های خاص صنعتی، دفع زباله های شهری (سوزاندن و محل دفن زباله) و فرسایش و خوردگی مواد ساختمانی بیشترین نقش را در آلودگی های زیست محیطی ایفا می نمایند (Kelly *et al.*, 1996; Tossavainen and Forssberg, 1999; Councell *et al.*, 2004; Nadal *et al.*, 2004). پیدایش و تجمع مراکز شهری، صنعتی و کشاورزی در اطراف رودخانه ها باعث شده که دامنه تاثیر فعالیت های انسان به رودخانه و منابع آب های سطحی نیز کشیده شود. در اینگونه موارد بدلیل سهولت دسترسی، رودخانه ها به یکی از دریافت کننده های اصلی فاضلاب های شهری، روانابهای خیابان ها، پسابهای صنعتی و کشاورزی تبدیل شده اند (Shirini *et al.*, 1999; Loska and Wiechula, 2003). عناصر بالقوه سمی از جمله آلاینده هایی هستند که به دلیل خواص سمی و تجمع پذیری حتی در غلظت های نسبتاً کم نیز اهمیت زیست محیطی ویژه ای دارند. این عناصر بر خلاف بیشتر آلاینده های آلی توسط موجودات زنده تجزیه نشده و غالباً ترکیبات پایداری را در طبیعت تشکیل می دهند (Jian *et al.*, 2008).

هرچند رودخانه ها قادرند بخشی از آلاینده های ورودی را خود پالایی نماید؛ اما در اثر تداوم این فرایند فلزات بالقوه سمی در رسوبات بستر رودخانه تجمع می یابند (Zhao *et al.*, 1999). رسوبات ظرفیت بالایی در نگهداشت آلاینده ها دارند به طوریکه در هر بخش از

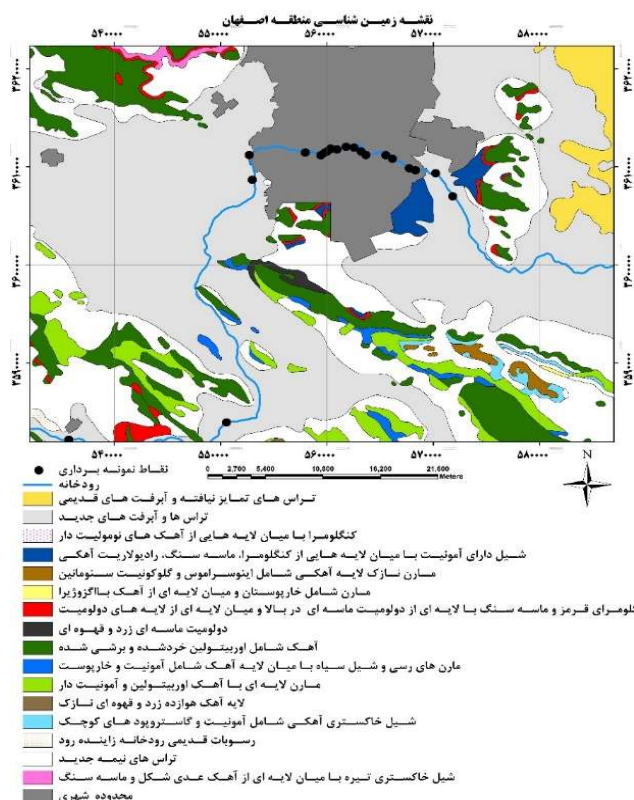
چرخه آب شناختی، کمتر از ۱ درصد آلاینده ها به صورت محلول در آب بوده و بیش از ۹۹ درصد آن ها در رسوبات ته نشین شده و یا در فاز معلق رسوبی حمل می شوند (Salomons and Stigliani, 1995). تغییر شرایط محیطی مانند pH، پتانسیل اکسایش/ احیاء (Eh) و یا حضور عوامل کمپلکس دهنده آلی در سامانه آب و رسوب می تواند موجب تحرک مجدد فلزات از رسوبات شود (Calmano *et al.*, 1993)؛ بنابراین، رسوبات بهترین انتخاب به عنوان شاخص آلودگی در زیست بوم رودخانه ای محسوب می شوند.

زاینده رود یکی از بزرگترین رودخانه های مرکزی ایران با مساحت حوضه آبریز ۴۱۵۵۰ کیلومتر مربع است که از ارتفاعات زردکوه بختیاری در غرب شهرستان فارسان سرچشمه می گیرد و با ورود به استان اصفهان در جهت شرق جریان یافته و با عبور از شهرهایی چون باغبهادران، زرین شهر، ورنامخواست، مبارکه، پیربکران، فلاورجان، درچه، کلانشهر اصفهان و... به تالاب گاوخونی منتهی می شود. در این پژوهش شناسایی و تعیین روند تغییرات عناصر بالقوه سمی و تعیین شدت آلودگی بر مبنای مقادیر زمینه طبیعی منطقه در رسوبات زاینده رود در محدوده شهر اصفهان و همچنین تعیین پتانسیل خطر و زیست دسترس پذیری برخی از این عناصر در نمونه های آلوده با استفاده از روش استخراج گزینشی یک مرحله ای مدنظر قرار گرفته است.

استان اصفهان سه حوضه بزرگ زمین ساختی ایران را شامل میشود که عبارتند از: (۱) قسمتی از زون سندانج-سیرجان؛ (۲) بخشی از ساختار زاگرس؛ و (۳) قسمت قابل توجهی از زون ایران مرکزی. شهر اصفهان

است. شکل ۱ نقشه زمین شناسی محدوده اطراف شهر اصفهان را نشان می دهد. انشعابات از زاینده رود برای آبیاری دشت های اصفهان به نام "مادی" وجود دارد و غیر از آن ها رود دائمی دیگری وجود ندارد.

در دشتی رسوبی بنا شده که زمین شناسان آن را یکی از حاصلخیزترین دشت های فلات مرکزی ایران به شمار آورده اند. این دشت در دوران چهارم زمین شناسی از رسوبات رودخانه زاینده رود به وجود آمده



شکل ۱- نقشه زمین شناسی محدوده اصفهان به همراه محل نمونه برداری از رسوبات در محدوده شهر اصفهان (Modified after geological survey of Iran, 1978).

چنین حجمی از فاضلاب در شرایط کم آبی رودخانه (در بعضی مواقع نزدیک به صفر می رسد) وارد آن شود، عواقب زیست محیطی ناهنجاری را بدنبال خواهد داشت. البته این فاضلاب تا حدودی تصفیه شده و بار مواد آلی آن کاهش پیدا می کند؛ اما متاسفانه راندمان تصفیه پایین بوده و بعلاوه در بدترین نقطه به رودخانه تخلیه می گردد. استان اصفهان یکی از قطب های صنعتی کشور است که دارای حدود ۶۵۰ واحد صنعتی

بزرگترین منبع انسانی آلوده کننده زاینده رود، فاضلاب شهر اصفهان است. مقدار کل فاضلاب ورودی به تصفیه خانه معادل ۱۲۶۴۰۰ متر مکعب در شبانه روز یا ۱/۴۶ متر مکعب در ثانیه است (Isfahan Environmental Protection Agency, 2000). در طرح توسعه تصفیه خانه فاضلاب جنوب اصفهان با دبی ورودی پایان طرح ۱۳۰/۰۰۰ مترمکعب در شبانه روز در نظر گرفته شده است (Isfahan Water and Sewage, 2013). هرگاه

کارخانه ای می باشد. میزان پسابهای این واحد های صنعتی از مرز ۳۷۰ هزار متر مکعب در شبانه روز گذشته است (Isfahan Environmental Protection Agency, 2000).

برخی مطالعات قبلی حاکی از نقش فاضلاب های صنعتی (Tabatabaie and Zahabsanie, 2010) و سایر منابع انسانزاد در افزایش آلودگی فلزات (Moore et al., 2011) در آب و رسوب رودخانه زاینده رود می باشد. همچنین افزایش مقادیر مس و نقره در رسوبات رودخانه زاینده رود و افزایش ضریب غنی شدگی با نزدیک شدن به پساب های مراکز صنعتی و شهری نیز توسط مدبری و همکاران (Modabberi et al., 2008) نشان داده شده است.

۲. مواد و روش ها

در این پژوهش به منظور دست یابی به الگوی مشخصی از روند انتقال عناصر، تعیین منابع آلاینده و همچنین مشخص نمودن محل های نمونه برداری، ابتدا رودخانه زاینده رود به سه بخش شامل محدوده قبل از شهر، داخل شهر و بعد از شهر اصفهان تقسیم و بازدیدهای میدانی در چندین مرحله انجام شد. مشاهدات میدانی حاکی از آن بود که منابع آلاینده مختلفی در طول رودخانه وجود دارند که پسابهای صنعتی، کشاورزی و انسانی و همچنین رواناب های شهری را به داخل رودخانه تخلیه میکنند. برای مثال شکل ۲ تخلیه پساب تصفیه خانه جنوب اصفهان به داخل رودخانه زاینده رود را نشان می دهد. پس از بازدید های میدانی نمونه های رسوب سطحی (صفر تا ۱۰ سانتیمتری) از میانه

رودخانه (در زمانی که رودخانه به دلیل بسته شدن سد زاینده رود خشک بود) نمونه برداری شدند.

در هر ایستگاه، حدود دو کیلوگرم نمونه رسوب در کیسه های پلاستیکی ضخیم پلی اتیلنی برداشت گردید. در تحقیق حاضر از تعداد ۲۴ نمونه برداشت شده، دو نمونه به عنوان نمونه های زمینه برداشت شدند. در انتخاب نمونه زمینه سعی شد تا لایه سطحی بدلیل احتمال آلودگی های جوی کنار زده شود و سپس از رسوبات نمونه برداری شود. نمونه های زمینه از دو محل و از حاشیه داخلی "پیچان رود" (مئاندر^۱) رودخانه در عمق ۵۰ سانتی متری در فاصله ۳ متری از مسیر فعلی رودخانه، نمونه برداری شدند. محل نقاط نمونه برداری از رسوبات بر روی نقشه زمین شناسی منطقه نشان داده شده اند (شکل ۱).

نمونه های دارای رطوبت در هوای آزاد و دمای اتاق خشک شدند. تمام نمونه های رسوب با استفاده از الک های پلاستیکی و پارچه ای تا قطر کمتر از ۸۰ میکرون الک شدند؛ زیرا بررسی های زیست محیطی ثابت کرده است که بخش ریز رسوبات (کمتر از ۶۳ میکرون) در واقع فعال ترین جزء آن بوده و کلیه فرایندهای جذب سطحی، رسوبگذاری و واجذب سطحی بر روی این بخش صورت میگیرد.

برای تعیین غلظت کل عناصر^۲ عناصر نمونه-های رسوب تا قطر کمتر از ۲۰۰ مش (۷۴ میکرون) در آزمایشگاه پودر شدند. از آنجائیکه پودر کردن نمونه می تواند تاثیر قابل ملاحظه ای بر نتایج تفکیک شیمیایی عناصر سمناک از طریق افزایش جایگاه های جذب

1 -Meander

2 -Total Concentration

تعیین جزء زیست دسترس در شرایط طبیعی، نمونه های رسوب برداشت شده صرفا الک شدند و هیچگونه فرایند خردایشی بر روی آنها انجام نشد. برای این منظور هضم کامل نمونه توسط روش " هضم چند اسیدی در

سطحی، آزاد شدن اکسیدها و هیدروکسید های آهن و منگنز و همچنین احتمال افزایش غلظت عناصر بالقوه سمی در مراحل ابتدایی روش های استخراج گزینشی داشته باشد (Violante et al., 2007)، برای



شکل ۲- تخلیه پساب تصفیه خانه جنوب اصفهان به داخل رودخانه زاینده رود

برای دو نمونه تکراری کمتر از ۱۰ درصد باشد، دقت نتایج مطلوب ارزیابی می شود. از این نظر متوسط مقادیر انحراف معیار نسبی برای عناصر مورد نظر ± 5 درصد بدست آمد که دقت مطلوبی محسوب می گردد. با توجه به اینکه غلظت کل نمی تواند معرف میزان زیست دسترس پذیری و یا پتانسیل خطر عناصر بالقوه سمی باشد، در این پژوهش از روش های استخراج گزینشی یک مرحله ای^۳ برای جداسازی فاز محلول عناصر در نمونه های آلوده استفاده شد. برای این منظور در ابتدا بر اساس غلظت کل، نوع عناصر آلاینده و شدت آلودگی در نمونه های مختلف تعیین گردید و سپس از بین نمونه های رسوب آلوده و غیرآلاینده نسبت به میزان اهمیت نمونه ها، برای آنالیز استخراج گزینشی انتخاب شدند. روش های استفاده شده، روش های

ماکروویو^۱ انجام شد. در این روش هضم کامل نمونه توسط چند اسید قوی (هیدروکلریک، پرکلریک، نیتریک و هیدروفلوریک) در محفظه بسته در دما و فشار بالا انجام می شود. در این شرایط از خروج عناصر به صورت فرار جلوگیری شده و مقادیر بسیار نزدیک به مقدار کل بدست می آید. به منظور تعیین دقت آنالیز، از نمونه های برداشت شده ۳ نمونه به عنوان نمونه تکراری انتخاب و آنالیز شدند. دقت مقادیر گزارش شده با استفاده از شاخص انحراف معیار نسبی^۲ به صورت درصد مورد ارزیابی قرار گرفت (رابطه ۱).

$$RSD = \frac{\delta}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

در رابطه فوق δ انحراف معیار و $\bar{X}$ میانگین دو داده تکرار شده می باشد. اگر مقدار RSD به دست آمده

استخراج گزینشی یک مرحله ای توصیه شده توسط اتحادیه اروپا بودند. این روشها شامل استفاده از محلول های اسید استیک ۰/۴۳ مولار و محلول ۰/۰۵ مولار اتیلن دیامین تترا استیک اسید^۱ می باشند (Rauret *et al.*, 2001). تفکیک شیمیایی یک مرحله ای در آزمایشگاه مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت محیط دانشگاه اصفهان انجام و برای آنالیز شیمیایی و تعیین زیست دسترس پذیری عناصر آلاینده محلول های استخراج شده به آزمایشگاه زرازا فرستاده شدند.

مراحل انجام آنالیز تفکیک شیمیایی یک مرحله ای برای هر یک از روشهای مذکور به شرح زیر می باشد: استخراج گزینشی با استفاده از اسید استیک ۰/۴۳ مولار

۱. ریختن ۵ گرم از رسوب خشک در ظرف بوروسیلیکاتی ۲۵۰ میلی لیتری
۲. اضافه کردن ۲۰۰ میلی لیتر اسید استیک (۰/۴۳ مول بر لیتر)

۳. هم زدن ظرف حاوی نمونه بمدت ۱۶ ساعت در محدوده دمای محیط روی دستگاه همزن رفت و برگشتی با سرعت ۳۰ دور در دقیقه

۴. سانتریفیوژ کردن با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه بمدت ۱۰ دقیقه و سپس جدا کردن مایع شناور با استفاده از پیپت. این مایع سپس در یک ظرف پلی اتیلن تمیز در ۴ درجه سانتی گراد تا قبل از آنالیز ذخیره می شود.

استخراج گزینشی با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار EDTA:

۱. ریختن ۵ گرم از رسوب خشک در ظرف بوروسیلیکاتی ۲۵۰ میلی لیتری

۲. اضافه کردن ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار EDTA

۳. هم زدن ظرف حاوی نمونه بمدت یک ساعت در محدوده دمای محیط روی دستگاه همزن رفت و برگشتی با سرعت ۳۰ دور در دقیقه

۴. سانتریفیوژ کردن نمونه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه بمدت ۱۰ دقیقه و سپس جدا کردن مایع شناور با استفاده از پیپت. این مایع سپس در یک ظرف پلی اتیلن تمیز در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا قبل از آنالیز ذخیره می شود. در محاسبه غلظت فاز متحرک در هر کدام از روشهای فوق دو شاخص مهم یکی حجم محلول استفاده شده (حجم رقیق سازی) و دیگری وزن نمونه جامد اولیه در نظر گرفته شدند. غلظت محاسبه شده برای فازهای متحرک عناصر حاصلضرب حجم رقیق سازی در مقدار خام گزارش شده آزمایشگاه تقسیم بر وزن اولیه نمونه جامد می باشد.

۳. نتایج

۱.۳. غلظت کل

جدول ۱ خلاصه توصیف آماری داده شامل توصیف جامعه آماری هر یک از عناصر بر مبنای شاخص های گرایش به مرکز (میانگین و میانه)، شاخص های پراکندگی توزیع آماری (انحراف معیار) را نشان می دهد. با نگاهی کلی میتوان دریافت که برای بعضی از عناصر، تفاوت قابل ملاحظه ای بین شاخص های آماری وجود دارد و یا مقادیر بعضی از عناصر نسبت به مقادیر زمینه طبیعی منطقه، میانگین پوسته زمین و یا

شیل میانگین فراتر می باشد. نتایج حاصل از غلظت کل به منظور شناسایی نوع عناصر آلاینده و شدت آلودگی با استفاده از شاخص های زیست محیطی ارزیابی شدند. در پژوهش های زیست محیطی برخی از شاخص های محاسباتی وجود دارند که بر مبنای غلظت کل، نوع عناصر آلوده و شدت آلودگی را مورد ارزیابی قرار می دهند. برخی از محققین نیز مقیاس هایی را برای تبدیل نتایج عددی بدست آمده به درجه هایی از شدت آلودگی پیشنهاد کرده اند (Muller, 1969).

نکته قابل توجه اینکه هیچکدام از شاخص های زیست محیطی ارائه شده اطلاعاتی در زمینه نوع گونه شیمیایی و یا شکل حضور عناصر، انحلال پذیری و زیست دسترس پذیری آن ها فراهم نمی آورند (Weisz et al., 2000). در این پژوهش از شاخص زمین انباشت^۱ برای ارزیابی غلظت کل عناصر در نمونه های رسوب استفاده گردید. این شاخص یکی از کاربردی ترین شاخص های زیست محیطی می باشد که اولین بار توسط Muller در سال ۱۹۶۹ پیشنهاد شد و سپس توسط Förstner و همکاران (۱۹۹۰) برای اندازه گیری درجه کمی آلودگی فلزات در رسوبات مورد استفاده قرار گرفت. این شاخص بر اساس رابطه ۲ محاسبه می گردد.

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

رابطه ۲

در رابطه فوق C_n غلظت عنصر مورد نظر در نمونه آلوده و B_n مقدار همان عنصر در نمونه مرجع، زمینه محلی و یا استاندارد می باشد. در رابطه فوق ضریب ۱/۵ به عنوان عامل تصحیح برای شار طبیعی یا زمین

شناختی عناصر در نظر گرفته شده است. نتایج بدست آمده از ضریب و یا شاخص زمین انباشت به کلاس های متفاوتی از آلودگی تقسیم می شوند (جدول ۲).

شاخص زمین انباشت بر اساس سه معیار مقدار زمینه طبیعی منطقه (نمونه های زمینه برداشت شده از حاشیه قدیمی رودخانه) مقادیر میانگین پوسته زمین (Taylor, 1964)، مقادیر شیل میانگین (WWW.SOEST.Hawaii.edu) محاسبه گردید.

نتایج حاصل از شاخص زمین انباشت بر اساس مقدار زمینه طبیعی منطقه شکل ۳- الف نشان می دهد که غالب عناصر در کلاس صفر بوده و در رده غیر آلوده قرار می گیرند؛ هرچند عناصر مس، سرب، گوگرد و روی غنی شدگی از غیرآلوده تا آلودگی زیاد را نشان می دهند. بیش از ۵۰ درصد جامعه آماری عناصر مس و روی در کلاس ۲ یعنی آلودگی متوسط قرار می گیرند. همچنین عنصر نقره در تقریباً ۷۵ درصد از نمونه ها در کلاس غیرآلوده قرار گرفته است؛ اما سه نمونه از این عنصر که مربوط به نمونه های پس از تصفیه خانه فاضلاب جنوب اصفهان است در کلاس ۴ قرار گرفته و آلودگی زیادی را نشان می دهند. حداکثر مقدار غنی شدگی بر اساس شاخص زمین انباشت مربوط به عنصر مس است که در رده ۴ قرار می گیرد. این عنصر در نمونه ۲۱ در کلاس ۵ قرار می گیرد. این نمونه پس از تصفیه خانه برداشت شده و علت آلودگی و میزان بالای این عنصر به دلیل تخلیه فاضلاب های نیمه تصفیه شده و تصفیه نشده اصفهان به رودخانه می باشد. محاسبه شاخص زمین انباشت بر مبنای میانگین پوسته زمین شکل ۳- ب نشان می دهد که ۵۰ درصد از جامعه آماری عناصر Zn، Pb، As و Bi در کلاس یک

رودخانه ایجاد شده است. شاخص زمین انباشت محاسبه شده بر مبنای شیل میانگین شکل ۳- ج نیز نشان می دهد که تنها عناصر Cu, Pb, Ag, Zn و S دارای غنی شدگی بالای صفر هستند. این شاخص بیان میکند که عنصر نقره دارای غنی شدگی از اندکی آلوده تا آلودگی متوسط می باشد. در نمونه های ۲۲، ۲۳ و ۲۴ که مربوط به پس از ورودی تصفیه خانه فاضلاب هستند، غنی شدگی زیاد تا شدیدی را نشان می دهند.

بوده و درجه غنی شدگی آن ها غیر آلوده تا اندکی آلوده می باشد. عنصر Sb در کلاس ۲ و غالب غنی شدگی عنصر نقره نیز در کلاس ۲ می باشد، ولی تعدادی از نمونه های عنصر نقره دارای غنی شدگی بیشتری بوده و در کلاس ۵ قرار می گیرند. این نمونه ها مربوط به بعد از تصفیه خانه جنوب اصفهان می باشند که همانطور که عنوان شد در اثر تخلیه فاضلاب های نیمه تصفیه شده و تصفیه نشده شهر اصفهان به داخل

جدول ۱- توصیف آماری داده های گروه مربوط به عناصر بالقوه آلاینده (تمامی مقادیر بر حسب mg/kg)

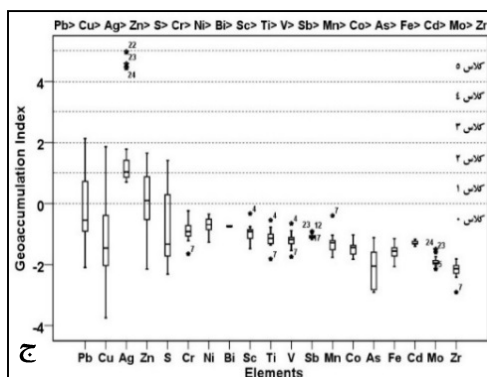
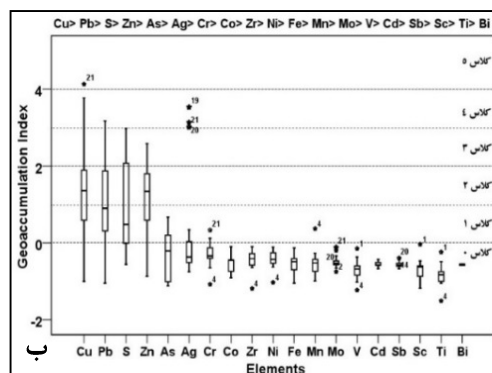
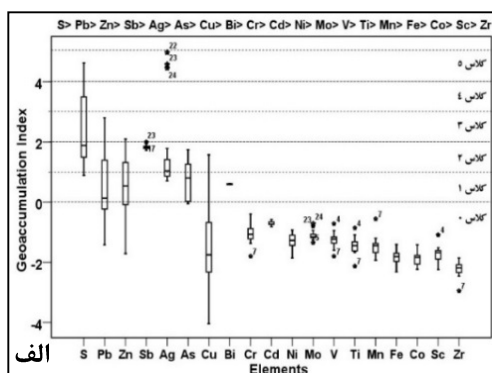
Mo	Mn	Fe	Cu	Cr	Co	Cd	Bi	As	Ag	
۱/۰۵	۵۲۱	۲۴۰۰۰	۵۳	۷۴	۱۰	۰/۱۸	۰/۳۸	۵	۰/۵۷	میانگین
۱/۰۲	۵۱۴	۲۴۲۰۰	۳۰	۷۲	۱۱	۰/۱۸	۰/۳۸	۴/۷	۰/۲۲	میانه
۰/۱۱	۱۲۰	۳۶۵۰	۶۳	۱۴	۱/۵۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۲	۰/۸۸	انحراف معیار
۰/۸۸	۳۷۵	۱۶۸۰۰	۷	۴۳	۸	۰/۱۷	۰/۳۸	۲/۶	۰/۱۷	حداقل
۱/۳۷	۹۶۵	۳۱۸۰۰	۲۴۵	۱۱۴	۱۴	۰/۲	۰/۳۹	۹	۳/۳	حداکثر
۱/۵	۹۵۰	۵۶۳۰۰	۵۵	۱۰۰	۲۵	۰/۲	۰/۱۷	۱/۸	۰/۰۷	متوسط پوسته زمین ^a
۲/۶	۸۵۰	۷۲۲۰۰	۴۵	۹۰	۱۹	۰/۳	۰/۴۳	۱۳	۰/۰۷	شیل میانگین ^b
۰/۹۹	۴۹۸	۲۳۲۰۰	۹/۳	۶۰	۱۰	۰/۱۸	۰/۳۸	۳/۷۷	۰/۱۹	زمینه طبیعی منطقه
عنصر										
Zr	Zn	V	Ti	Sc	Sb	S	Pb	Ni		
۵۴	۲۰۵	۸۵	۳۱۰۰	۹/۹	۱/۰۷	۳۱۸۰	۳۷	۴۷		میانگین
۵۴	۱۷۵	۸۶	۳۱۰۰	۱۰/۳	۱/۰۵	۱۶۴۰	۲۴	۴۶		میانه
۸	۱۲۴	۱۳	۴۵۲	۱/۳	۰/۰۶	۲۸۹۰	۲۹	۶		انحراف معیار
۳۲	۴۱	۵۸	۱۹۰۰	۷	۰/۹۹	۸۰۹	۷	۳۱		حداقل
۶۸	۴۴۸	۱۲۳	۳۹۰۰	۱۲/۶	۱/۱۹	۹۵۶۰	۱۳۱	۵۹		حداکثر
۱۵۶	۷۰	۱۳۵	۵۷۰۰	۲۲	۰/۲	۲۶۰	۱۲	۷۵		متوسط پوسته زمین ^a
۱۶۰	۹۵	۱۳۰	۴۶۰۰	۱۳	۱/۵	۲۴۰۰	۲۰	۵۰		شیل میانگین ^b
۴۸	۵۰	۹۰	۳۶۹۰	۱۰/۶	۱/۰۵	۸۰۶	۹/۶	۴۲		زمینه طبیعی منطقه

a: Taylor, 1964

b: WWW.SOEST.Hawaii.edu

جدول ۲- شدت آلودگی در نمونه های رسوب و یا خاک بر اساس شاخص زمین انباشت (I_{geo})

مقدار I_{geo}	کلاس I_{geo}	درجه آلودگی
۰	۱	غیر آلوده
۰-۱	۲	غیر آلوده تا اندکی آلوده
۱-۲	۳	آلودگی متوسط
۲-۳	۴	آلودگی متوسط تا زیاد
۳-۴	۵	آلودگی زیاد
۴-۵	۶	آلودگی زیاد تا شدید
>۵	۷	به شدت آلوده



شکل ۳- نتایج حاصل از محاسبه شاخص زمین انباشت بر اساس مقدار زمینه طبیعی منطقه (الف)، میانگین پوسته زمین (ب)، و شیل میانگین (ج)

بزرگتر از یک بوده و مجموعاً حدود ۸۱/۸ درصد از واریانس داده ها را به خود اختصاص داده اند که نشان می دهد آزمون PCA برای این داده ها مناسب می باشد (جدول ۳).

ارزیابی نتایج بدست آمده از سنجش غلظت کل با استفاده از روش آماری تحلیل مؤلفه های اصلی^۱ نشان می دهد که ۵ مؤلفه یا فاکتور اصلی دارای ویژه مقدار^۲

- 1 -Principal Component Analysis, PCA
- 2 -Eigenvalue

جدول ۳- نتایج حاصل از انجام آزمون تحلیل مولفه های اصلی در حالت چرخش واریماکس بر روی داده های بدست آمده

متغیرها (عناصر)	فاکتورهای اصلی					ضریب اشتراک
	F1	F2	F3	F4	F5	
Co	۰/۹۱	*	*	*	*	۰/۹۱
Cr	۰/۷۱	*	*	*	*	۰/۸۹
Fe	۰/۹۳	*	*	*	*	۰/۹۲
Ni	۰/۶۲	*	*	*	*	۰/۶۵
Sc	۰/۹۷	*	*	*	*	۰/۹۷
Ti	۰/۸۳	*	*	*	*	۰/۸۱
V	۰/۹۲	*	*	*	*	۰/۸۶
Zr	۰/۵۹	*	*	*	*	۰/۶۸
Ag	*	۰/۷۷	*	*	*	۰/۸۵
Cu	*	۰/۸۵	*	*	*	۰/۹۶
Mo	*	۰/۸۲	*	*	*	۰/۷۸
Pb	*	۰/۶۵	*	*	*	۰/۵۷
S	*	۰/۸۱	*	*	*	۰/۷۵
Sb	*	۰/۸۲	*	*	*	۰/۸۱
Zn	*	۰/۷۹	*	*	*	۰/۹۷
As	*	*	۰/۷۳	*	*	۰/۷۵
Cd	*	*	۰/۸۵	*	*	۰/۸۱
Mn	*	*	*	۰/۹۱	*	۰/۸۷
Bi	*	*	*	*	۰/۸۵	۰/۸
ویژه مقدار اولیه	۷/۲۳	۴/۵۱	۱/۶۲	۱/۱۴	۱/۰۴	
درصد واریانس	۳۸/۰۷	۲۳/۷	۸/۵۳	۶/۰۰	۵/۴۹	
درصد تجمعی واریانس	۳۸/۰۷	۶۱/۸۴	۷۰/۳۸	۷۶/۳۸	۸۱/۸۷	

این موضوع به خوبی نشان می دهد که این عناصر همبستگی بالایی در رسوبات نسبت به هم دارند و در یک گروه قرار می گیرند. قرار گرفتن عناصر Cr، Co، Fe، Ni، Ti و V در یک گروه و همراهی آنها با عناصر Sc و Zr نشان دهنده منشاء زمین زاد این عناصر در

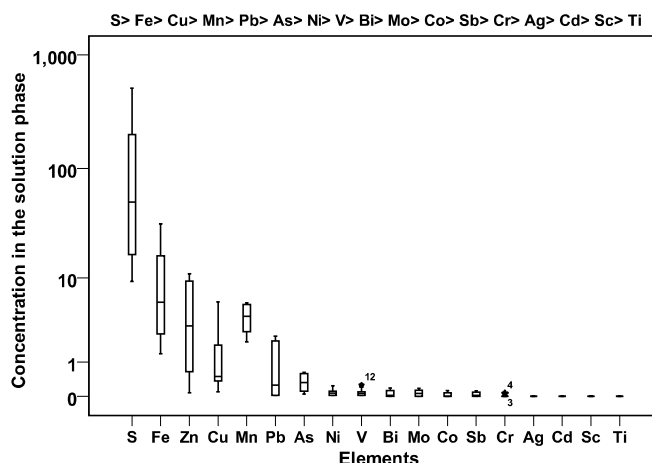
نتایج حاصل از طریق آزمون تحلیل مؤلفه های اصلی در وضعیت چرخش واریماکس ارزیابی شدند. مولفه اول آزمون PCA که بیشترین درصد واریانس داده ها (۲۹/۶ درصد) را به خود اختصاص داده است شامل عناصر Co، Cr، Fe، Ni، Sc، Ti و V و Zr می باشد.

داده است، عنصر Bi قرار می گیرد.

۲,۳. نتایج استخراج گزینشی یک مرحله ای

استخراج گزینشی یک مرحله ای بر روی تعدادی از نمونه های رسوب شامل نمونه زمینه منطقه، نمونه غیر آلوده، نمونه با آلودگی متوسط، نمونه آلوده و نمونه با آلودگی بالا انجام شدند. شکل ۴ روند تغییرات غلظت جزء زیست دسترس پذیر و تبادل پذیر عناصر موردنظر در محلول های استخراج شده را نشان می دهد. بر این اساس عناصر S, Fe, Zn, Cu, Mn, Pb و As بیشترین غنی شدگی در فاز محلول را نشان دادند.

بیشتر نمونه ها است؛ در واقع در بیشتر نمونه ها غلظت این عناصر در حد میانگین بوده و در نمونه های رسوب فاقد غنی شدگی بودند. در مؤلفه دوم که ۲۶/۱ درصد از واریانس داده ها را به خود اختصاص داده است، عناصر Ag, Cu, Mo, Pb, S, Sb و Zn قرار می گیرند. همانطور که عنوان شد این عناصر مهمترین عناصری هستند که در رسوبات بررسی شده درجاتی از غنی شدگی انسان زاد را نشان می دهند. در مؤلفه سوم آزمون PCA نیز عناصر As و Cd و در مؤلفه چهارم این آزمون عنصر Mn قرار دارد و در نهایت در مؤلفه پنجم که تنها ۶/۲ درصد از داده ها را به خود اختصاص



شکل ۴- روند تغییرات غلظت عناصر در محلول بدست آمده از استخراج گزینشی یک مرحله ای

تحرک^۱ یکی از معیارهای برآورد خطر عناصر می باشد. این شاخص برای هر یک از عناصر مورد نظر بر مبنای مقایسه غلظت عناصر در فاز محلول و تبادل پذیر به غلظت کل آن ها در نمونه جامد محاسبه می گردد (رابطه ۳):

$$MF = \frac{\text{غلظت در فاز تبادل پذیر}}{\text{غلظت کل}} \times 100 \quad \text{رابطه ۳}$$

1-Mobility factor

۴. بحث و نتیجه گیری

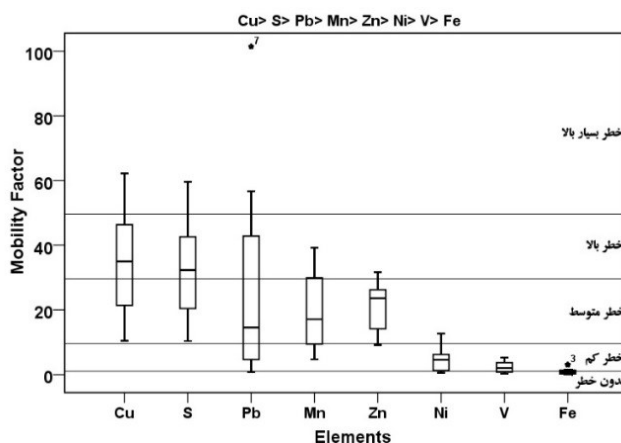
در این پژوهش علاوه بر غلظت کل پتانسیل رهاسازی، تحرک و میزان زیست دسترس پذیری عناصر بالقوه سمی نیز از طریق روش استخراج گزینشی یک مرحله ای با استفاده از دو واکنشگر اسید استیک ۰/۴۳ مولار و محلول ۰/۰۵ مولار EDTA تعیین گردد فاکتور

صورت فلز مربوطه به شدت خطرناک بوده و قابلیت ورود به چرخه های غذایی و زیستی را خواهد داشت. روند تغییرات فاز محلول عناصر مورد نظر و تطبیق آن با کدهای خطر در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه شاخص تحرک نسبی با نتایج حاصل از غلظت کل می دهد که عناصر با منشا آلودگی انسانی (Cu, Zn, Pb, S, و As) دارای بیشترین غنی شدگی و بیشترین شاخص تحرک نسبی نیز می باشند. این موضوع از لحاظ زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است.

رابطه فوق بیانگر مجموع مقادیر هر فلز سمناک در اجزاء با انحلال پذیری بالا نسبت به کل اجزاء آن در نمونه خاک و یا رسوب می باشد. بر اساس مقدار بدست آمده از رابطه فوق کدهای ارزیابی خطر پیشنهاد شده اند (Perin et al., 1985). جدول ۴ کدهای ارزیابی خطر را نشان می دهد. بر این اساس رسوبی که حاوی کمتر از ۱ درصد مقدار کل یک عنصر سمناک به صورت اجزاء محلول و تبادل پذیر باشد از نظر زیست محیطی فاقد خطر و ایمن در نظر گرفته می شود؛ درحالیکه اگر مقدار هر فلز سمناک در اجزاء ذکر شده بیشتر از ۵۰ درصد مقدار کل آن فلز باشد؛ در این

جدول ۴- کدهای ارزیابی خطر بر اساس میزان تحرک نسبی عناصر سمناک در رسوبات (Perin et al., 1985)

فاکتور تحرک نسبی	کد ارزیابی خطر
<۱	بدون خطر
۱-۱۰	خطر کم
۱۱-۳۰	خطر متوسط
۳۱-۵۰	خطر بالا
>۵۰	خطر بسیار بالا



شکل ۵- پتانسیل خطر عناصر آلاینده در رسوبات بررسی شده بر اساس شاخص تحرک

اصفهان بیشتر بر روی ویژگی های زیستی (بیولوژیکی) و عوامل بیماری زای آلی متمرکز است؛ در حالی که آلودگی های فلزی نیز در این فاضلاب ها وجود دارند که باید تصفیه شوند.

بر اساس نتایج حاصل از روشهای تفکیک شیمیایی یک مرحله ای عناصر با منشا آلودگی انسانی درصد تحرک و زیست دسترس پذیری بالاتری را نسبت به عناصر با منشا طبیعی در رسوبات نشان می دهند. این موضوع بویژه برای اکوسیستم پائین دست رودخانه زاینده رود و همچنین مزارع کشاورزی که از آب زاینده رود در حوضه پائین دست برای کشاورزی استفاده می کنند بسیار حائز اهمیت می باشد. محاسبه شاخص تحرک و کد ارزیابی خطر در نمونه های استخراج گزینشی تک مرحله ای نشان می دهد که ۵۰ درصد از جامعه آماری عناصر Cu و S دارای فاکتور تحرک نسبی بیشتر از ۳۰ درصد بوده و خطر بالایی دارند. همچنین ۵۰ درصد از جامعه آماری عناصر Pb، Mn و Zn فاکتور تحرک نسبی بین ۱۰ تا ۳۰ درصد داشته و خطر متوسطی دارند. عناصر V و Ni دارای خطر کم و عنصر Fe نیز بر اساس شاخص تحرک نسبی محاسبه شده بدون خطر ارزیابی می گردد.

ارزیابی غلظت کل عناصر در رسوبات رودخانه زاینده رود در محدوده شهر اصفهان بر اساس شاخص آلودگی نشان

می دهد که عناصر Ag، Cu و Zn در نمونه های رسوب بعد از تصفیه خانه فاضلاب جنوب اصفهان دارای شاخص آلودگی خیلی بالایی می باشند. این نتایج همچنین نشان می دهد که عناصر S، Pb و As نیز درجاتی از غنی شدگی با منشا انسانی را نشان می دهند. بیشترین غنی شدگی ها در پایین دست رودخانه زاینده رود و پس از عبور از شهر اصفهان ایجاد شده اند که علت آن می تواند به دلیل تخلیه رواناب های شهری آلوده و همچنین تخلیه پساب های نیمه تصفیه شده و تصفیه نشده تصفیه خانه جنوب اصفهان به داخل رودخانه زاینده رود باشد. بنظر می رسد تخلیه پساب های واحد های کارگاهی و صنعتی کوچک به شبکه فاضلاب شهر اصفهان نقش برجسته ای را در آلودگی رسوبات پائین دست تصفیه خانه جنوب اصفهان داشته باشند. قسمت عمده فاضلاب های شهر اصفهان شامل فاضلاب های خانگی، کارگاهی و رواناب های شهری است که به وسیله شبکه فاضلاب شهری جمع آوری و به تصفیه خانه جنوب (آبشار سوم) منتقل می گردد. به نظر می رسد که فرایند تصفیه در تصفیه خانه جنوب

References:

Calmano, W., J. Hong, Forstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water Sci Technol 28:223-235.

Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of

Zn to the environment. Environmental Science and Technology, 38:4206-4214.

Isfahan Environmental Protection Agency, 2000. Comprehensive plan to reduce the pollution of the Isfahan water resources. Detailed Report, 25pp (in Persian).

- Isfahan Water and Sewage, 2013. Available on <http://abfaesfahan.ir/fa/node/161>.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., 1990. Sediment criteria development – Contributions from environmental geochemistry to water quality management. In Heling, D., Rothe, P., Förstner, U., and Stoffers, P., (Eds.), *Sediments and environmental geochemistry: Selected aspects and case studies* (pp. 311–338). Berlin Heidelberg:Springer.
- Jian-feng, p., Yong-hui, S., Peng, Y., Xiao-yu, C., Guang-lei, Q., 2008. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 633-640.
- Kelly, J., Thornton, I., Simpson, P.R., 1996. Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. *Applied Geochemistry*, 11: 363-370.
- Loska K., Wiechula, D., 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source heavy metal contamination in surface sediments from Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51:723–733.
- Modabberi, S., Moussavi Harami, R., Alizadeh, A., Mahbobi, A., 2008. The study of potentially toxic elements in the Zayanderud River. The 12th conference of the Geological Society of Iran, National Iranian South Oil Company, Ahvaz, Iran (In Persian).
- Moore, F., Rastegarimehr, M., Keshavarzi, B., 2011. Investigation the concentration of Cd, Cr, Ni and Pb in the Zayanderud River (50 Km radius from the center of Isfahan city). The 15th conference of the Geological Society of Iran, Tarbiat Moallem University of Tehran, Iran (in Persian).
- Muller, G., 1969. Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo J* 2:108–118.
- Nadal, N., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *The Science of the Total Environment*, 321: 59-69.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orto, A.A., 1985. Heavy metal speciation in the sediments Northern Adriatic Sea, a new approach for environmental toxicity determination. *Heavy Met. Environ*, 2:454–456.
- Rauret, G., and López-Sánchez, J.F., 2001. New sediment and soil CRMs for extractable trace metal content. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 79: 81-95.
- Salomons, W., Stigliani, W., 1995. *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Heidelberg: Springer-Verlag, p. 352.
- Shirini, R., Ahmadiniyar, A., Torabi, G., 1999. Environmental study of Zayanderud and its contamination sources. The third conference of the Geological Society of Iran, Shiraz University, Shiraz, Iran, (in Persian). Available on: http://www.civilica.com/Paper-SGSI03-SGSI03_082.html
- Tabatabaie, J., Zahabsanie, A., 2010. Assessment the concentration of heavy metals and their variations in the Zayanderud River. National Water Conference with clean water approach, Power and Water University of Technology, Tehran, Iran (in Persian).
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust, *Geochimicuet Cosmochimicn Acta*, 28: 1273-1285.
- Tossavainen, M., Forssberg, E., 1999. The potential leachability from natural road construction materials. *The Science of the Total Environment*, 239,31-47.
- Violante, A., Huang, P.A., Gadd, G.M., 2007. *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environment*. Edt, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 681pp.
- Weisz, M., Polya, K., Hlavay, J., 2000. Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at Lake Balaton and its catchment area. *Microchem J*, 67: 207– 17.
- Weisz, M., Polya, K., Hlavay, J., 2000. Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at Lake Balaton and its catchment area. *Microchem J*, Vol. 67, pp: 207– 17.
- Zhao, Y., Marriott, S., Rogers, J., Lwugo, K., 1999. A preliminary study of heavy metal distribution on the floodplain of the River Severn, UK by a single flood event. *The Science of the Total Environment*, Vol. 244, pp: 219-231.