



تعیین شدت آلودگی فلزات سنگین (Cu و Cd, Pb) در رسوبات سطحی تالاب انزلی طاهره خزایی^{۱*} و علیرضا پورخباز^۲

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشگاه بیرجند
۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بیرجند

تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۰/۵/۱۲

Determining Heavy Metal Pollution Intensity (Cd, Pb and Cu) in Surface Sediments from Anzali Wetland

Tahereh Khazaei^{1*} and Alireza Pourkhabbaz²

1- MSc. student of Environment, University of Birjand.

2- Assistant Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Agriculture, University of Birjand.

Abstract

Sediments are as a sink of various pollutants, especially heavy metals in aquatic ecosystems; that is, they are the potential source of toxic chemicals. The purpose of this investigation is the study of pollution intensity and source of heavy metals in sediments from Anzali Wetland. Sediment samples were selected from six sites in Anzali wetland in summer 2009. The determination of sediments contamination by heavy metals was performed using a sequential extraction process in four stages. The results showed that levels of cadmium and copper were higher in comparison with the values of the Earth's crust and of global sediments. In all the stations, the levels for the individual concentration factor for Cd and Cu was more than one. So these elements can be a danger for the health of the wetland because of high bioavailability. The ICF value for the studied metals in the six stations was following: $Pb < Cd < Cu$. In fact, it should be noted that the release of heavy metals from sediments are in the strong acidic conditions while stations, sediment have a neutral pH.

Keywords: Heavy metals, Anzaly wetland, ICF.

چکیده

در اکوسیستم‌های آبی، رسوبات به‌عنوان مخزن آلاینده‌های مختلف به ویژه فلزات سنگین محسوب شده و در واقع حامل و پتانسیل این منابع شیمیایی سمی می‌باشند. هدف از این تحقیق بررسی شدت آلودگی و منشأ فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی که یکی از مهم‌ترین اکوسیستم‌های مهم آبی ایران است می‌باشد. طی این مطالعه نمونه برداری از ۶ ایستگاه در تالاب انزلی در مرداد ۱۳۸۸ صورت پذیرفت. برآورد آلودگی رسوبات از طریق روش تفکیک شیمیایی چهار مرحله‌ای انجام گردید. نتایج بدست آمده از پژوهش حاضر نشان داد که میزان مس و کادمیوم رسوبات منطقه در مقایسه با مقادیر پوسسته زمین و رسوبات جهانی بالاتر می‌باشد. میزان فاکتور آلاینده فردی برای فلزات Cd و Cu در تمامی ایستگاه‌ها بیشتر از یک بوده که این مطلب از دیدگاه زیست‌محیطی نگران کننده است و فراهمی زیستی بالای این عناصر، سلامت تالاب انزلی را به خطر می‌اندازد. مقدار ICF برای فلزات مورد مطالعه در مجموع ۶ ایستگاه بدین صورت می‌باشد: $Cu > Cd > Pb$. بطور کلی باید توجه داشت که آزادسازی عناصر سنگین از رسوبات نیاز به شرایط قوی اسیدی داشته درحالی که رسوبات ایستگاه‌های حاضر دارای pH خنثی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: فلزات سنگین، تالاب انزلی، ICF.

* Corresponding author. E-mail Address: Tkhaezei685@gmail.com

مقدمه

امروزه بالاترین تمرکز آلودگی‌های وارد شده به رودخانه‌ها و مناطق دریایی در رسوبات دیده می‌شود. در واقع حضور رسوبات در بستر و ستون آب، به دلیل تمایل یون‌های فلزی برای جذب شدن ذرات رسوب، نقش مهمی در انتقال و سرنوشت یون‌های فلزات سنگین در رودخانه‌ها، تالاب‌ها، دریاها و غیره ایفا می‌کند (Mahdavi et al., 2008). بیش از ۹۰ درصد فلزات سنگین وارد شده به اکوسیستم‌های آبی به ذرات معلق متصل شده و یا در رسوبات تجمع پیدا می‌کنند (Wie et al., 2010)، که این تجمع ناشی از ورود پساب کارخانجات صنعتی، کشاورزی، خانگی و هم‌چنین ته‌نشست اتمسفری می‌باشد، بنابراین رسوبات نقش مهمی در ارزیابی آلودگی فلزات ایفا می‌کنند. در واقع توزیع فلزات در رسوب علاوه بر آن که نشان‌دهنده فعالیت‌های انسانی و اثرات آن‌ها بر اکوسیستم‌ها می‌باشد، هشدار می‌دهد برآیا اکوسیستم‌های آبی بویژه سواحل محسوب می‌گردد (Diagomanolin et al., 2004). بطور نسبی کلیه آلودگی‌های تجمع یافته در رسوبات، بجز فلزات سمی بر اثر واکنش‌هایی به تدریج تجزیه شده و از بین می‌روند و تنها عناصر سنگین هستند که در رسوبات تجمع یافته و تقریباً در محیط باقی می‌مانند. از طرفی فلزات در فازهای مختلف کانی‌شناسی در رسوبات توزیع گشته و بدین ترتیب تحرک و قابلیت دسترسی زیستی آن‌ها می‌تواند به اشکال مختلف ذرات رسوب بستگی داشته باشد (Gismera et al., 2004).

مطمئن‌ترین روش در برآورد آلودگی رسوبات پی بردن به منشأ عناصر و نوع پیوند آن‌ها با فازهای مختلف رسوب است. بدین منظور تشخیص فعالیت

فرآیند فلزات ته‌نشست شده در رسوبات بستر و تعیین کمیت و کیفیت عملکرد این عناصر با اهمیت به نظر می‌رسد. یکی از این ابزارها روش استخراج شیمیایی بوده که جزئیات بیشتری در ارتباط با فلزات متصل شده به بخش‌های مختلف ذرات رسوب می‌دهد. در روش تفکیک شیمیایی گذشته از مقایسه و تأیید روش تجزیه کامل، می‌توان منشأ عناصر را نیز از نظر انسان ساخت یا طبیعی بودن مورد بررسی قرار داد. تفکیک شیمیایی توانایی تخمین پتانسیل آلودگی در رسوبات را افزایش می‌دهد (Karbassi et al., 2010). هم‌چنین با استفاده از روش استخراج چند مرحله‌ای می‌توان دسترسی زیستی و فیزیکوشیمیایی عناصر را فراهم نمود که می‌تواند در توصیف مسیر فلزات به محیط زیست طبیعی آن‌ها مفید واقع گردد. علاوه بر این، فرآیند استخراج چند مرحله‌ای شرایطی را مشابه‌سازی می‌نماید که ممکن است در محیط اتفاق بیفتد. این روش بر اساس کاربرد استخراج شیمیایی عناصر در یک فرآیند منطقی با استفاده از معرف‌های مختلف در جداسازی فلزات از فازهای گوناگون ذرات رسوب می‌باشد (Eduardo et al., 2011).

تالاب انزلی یکی از بزرگترین و مهم‌ترین بوم‌سازگان‌های آبی ایران است که در سواحل جنوب‌غربی دریای خزر در محدوده جغرافیایی بین ۳۷ درجه و ۲۸ دقیقه شمالی و ۴۹ درجه ۲۵ دقیقه شرقی با مساحت حدود ۲۱۸ کیلومتر مربع واقع شده است (Nezami balouchi et al., 2006). با توجه به پراکندگی و گسترش صنایع و فعالیت‌های کشاورزی در اطراف تالاب انزلی، ورود رودخانه پیربازار؛ که آلودگی آن بدلیل ورود پساب‌های کارخانجات مختلف می‌باشد؛ و نیز ورود عناصر

سنگین و مواد مغذی به این تالاب و افزایش میزان آن‌ها در آب و رسوبات بستر (paydar, 2001)، ضروری به نظر می‌رسد تا میزان تجمع و هم‌چنین منشأ عناصر سمی در رسوبات سطحی تالاب انزلی مورد تجزیه و تحلیل قرار گیرند.

برخی محققین میزان تجمع فلزات سنگین رسوبات سطحی تالاب انزلی را مورد مطالعه قرار دادند که نتایج حاصل نشان داد میزان این عناصر در ایستگاه‌های مختلف تفاوت زیادی ندارند همچنین تفاوت آماری معنی‌داری بین فصول مختلف مشاهده نگردید (Amini ranjbar *et al*, 1997).

طی سال‌های اخیر تحقیقاتی در زمینه سنجش عناصر سنگین در رسوبات سطحی تالاب انزلی انجام گرفت. نتایج حاصل از این بررسی حاکی از آن است که میزان غلظت فلزات سنگین در قسمت شرقی تالاب درای مقادیر بیشتری نسبت به سایر نقاط آن می‌باشد و رودخانه پیربازار، آلوده‌ترین رودخانه استان می‌باشد (Babaei & khodaparast, 2009).

هدف از این مطالعه تعیین غلظت عناصر سرب، کادمیوم و مس در نمونه‌های رسوب سطحی بستر تالاب انزلی با استفاده از روش چند مرحله‌ای می‌باشد. هم‌چنین با تعیین دسترسی زیستی و انتشار عناصر در فازهای مختلف رسوب، خطر سمیتی اکولوژیکی این نواحی را ارزیابی نمود.

مواد و روش‌ها

تعیین شش ایستگاه در یک بررسی مقدماتی از منطقه تالاب انزلی در تیر ماه ۱۳۸۸ انجام گرفت. ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر اساس منابع آلاینده تالاب و نیز رودخانه‌های ورودی به آن انتخاب

گردید. بطور کلی قسمت اعظم انواع آلودگی‌های کشاورزی (سموم و کودهای شیمیایی)، شهری، صنعتی و اجسام سنگین (قطعات فلزی و لاستیکی) توسط رودخانه‌های ورودی که از مناطق شهری و روستایی عبور می‌نمایند وارد مرداب انزلی می‌گردند. رودخانه‌هایی که از مناطق شهری و صنعتی عبور می‌کنند، نظیر پیربازار سهم بسزایی در حمل بار فاضلابی چندگانه فوق دارند. هم‌چنین تعدادی از زهکش‌هایی که از شرق وارد مرداب می‌شوند مواد سمی (آفت کش‌ها و علف‌کش‌ها) و کودهای شیمیایی را در بارندگی‌ها از سطح مزارع شسته و به مرداب حمل می‌نمایند (Monavari, 1990). موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه توسط دستگاه GPS ثبت گردیده (شکل ۱) و طول و عرض جغرافیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. تعداد ۳ نمونه سه تا پنج ترکیبی از هر ایستگاه از رسوبات سطحی تالاب (عمق ۰-۲۰ سانتی‌متر) در مرداد ماه ۱۳۸۸ توسط دستگاه نمونه‌گیر گرب مدل ون وین جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها در داخل پلاستیک قرار گرفته و به آزمایشگاه انتقال یافت. رسوبات در دمای اتاق خشک گردیده و بوسیله هاون سنگی خرد و از الک با مش ۲۳۰^۱ به منظور بررسی بیشتر عبور داده شدند. پودر کردن نمونه‌ها موجب می‌شود، اسیدها راحت‌تر بر روی نمونه اثر گذاشته و بنابراین با حداقل اسید می‌توان نمونه‌ها را تجزیه شیمیایی نمود. هیچ مواد نگهدارنده به نمونه‌های رسوب اضافه نگردید. در این تحقیق تفکیک شیمیایی رسوب به روش ۴ مرحله‌ای بوده که میزان فلزات سنگین آزاد شده در هر مرحله بطور جداگانه اندازه‌گیری گردید. شایان ذکر است که مرحله اول تفکیک شیمیایی

نشان‌دهنده پیوند قابل تبادل عناصر با رسوبات، مرحله دوم تفکیک شیمیایی نشان‌دهنده پیوند سولفیدی و نهایتاً مرحله سوم نشان‌دهنده پیوند آلی فلزی است. مجموع این سه پیوند، میزان آلودگی عناصر انسان ساخت و مرحله چهارم تفکیک شیمیایی، بخش زمینی عناصر سنگین را نشان می‌دهد (Rubio, 2000).

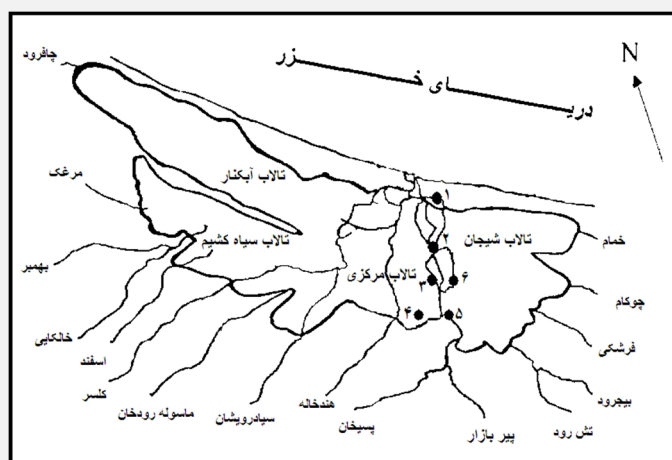
مرحله قابل تبادل (قابل تبادل)^۲

ابتدا ۱۰ گرم رسوب از هر نمونه داخل بطری‌های شیشه‌ای ریخته شد و سپس ۵۰ سی‌سی استات آمونیوم ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) یک مولار به آن اضافه گردید. نمونه‌های رسوب به مدت ۲ ساعت در شیکر^۳ با سرعت ۱۵۰ rpm قرار گرفتند. سپس برای

جداسازی فاز جامد و مایع، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۵۰۰ rpm سانتریفوژ شدند. بخش مایع نمونه‌ها از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتر به درون باکس‌های پلاستیکی جهت اندازه‌گیری فلزات فیلتر شدند.

مرحله سولفیدی (احیای اسیدی)^۴

رسوب باقیمانده از مرحله اول جهت انجام مرحله دوم مورد استفاده قرار گرفت. قبل از شروع، رسوبات شسته شدند، سپس به هر یک از نمونه‌های رسوب باقیمانده مرحله اول ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲۵ مولار هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (NH_2OHCL) اضافه گردید. فاز جامد و مایع مانند مرحله اول جدا و رسوبات باقیمانده جهت مرحله سوم مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری شده

جدول ۱- طول و عرض جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری شده

ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	۴۹/۴۶۸۷۱۲۶۰	۳۷/۴۶۴۲۸۱۴۷
۲	۴۹/۴۸۷۱۷۲۳۲	۳۷/۴۲۵۷۷۹۶۲
۳	۴۹/۴۵۳۱۷۳۹۸	۳۷/۴۱۷۹۷۸۷۵
۴	۴۹/۴۳۲۹۴۳۷۵	۳۷/۴۰۴۰۸۰۲۱
۵	۴۹/۴۹۹۴۰۶۳۸	۳۷/۴۰۸۰۱۰۲۳
۶	۴۹/۴۱۴۷۵۰۶۶	۳۷/۴۱۳۸۴۳۲۸

مرحله اکسیداسیون مواد آلی^۵

در این مرحله به رسوب باقی مانده از مرحله دوم ۱۵ میلی لیتر پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۵ درصد اضافه نموده و نمونه‌ها در حمام آب گرم با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. بعد از اینکه رسوب کاملاً خشک شد، ۵۰ میلی لیتر استات آمونیوم ۱ مولار به آن اضافه گردید. مرحله آماده‌سازی فاز مایع جهت اندازه گیری فلزات مانند ر مراحل قبل صورت پذیرفت.

مرحله مقاوم (باقیمانده)^۶

در مرحله پایانی اسید پرکلریک ($HClO_4$) ۷۰-۷۲ درصد و اسید نیتریک (HNO_3) ۶۵ درصد به نسبت ۲ به ۵ با هم مخلوط گردیدند. میزان ۱۰ میلی لیتر از این مخلوط به نمونه رسوب باقیمانده از مرحله قبل اضافه و روی حمام شن^۷ با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از آماده‌سازی اولیه، مقدار ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و نمونه به مدت ۲ ساعت شیک گردید تا فلزات آزاد شده رسوب، وارد آب شوند. اندازه گیری غلظت فلزات سنگین (کادمیوم، سرب، کروم، مس و روی) در نمونه‌های رسوب در مراحل مختلف بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله^۸ مدل (AAS) (کمپانی ترمو انگلستان^۹) صورت پذیرفت.

جهت اندازه گیری مواد آلی ابتدا میزان ۵ گرم رسوب با قطر ۰/۰۶۳ میلی متر در بوته‌های چینی ریخته شد و سپس وزن گردید. بوته‌های در بسته داخل کوره با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند تا مواد آلی موجود در رسوب کاملاً بسوزد، بوته‌های حاوی رسوب، مجدداً وزن شدند و میزان ماده آلی رسوب مطابق ذیل محاسبه گردید.

$$100 * (\text{وزن اولیه} / \text{وزن ثانویه} - \text{وزن اولیه}) = \text{درصد مواد آلی} [11]$$

آنالیز آماری

برای هر عنصر میانگین غلظت و انحراف معیار در نمونه‌های رسوب محاسبه گشت. سطح آماری اختلاف بین ایستگاه‌های مورد مطالعه بوسیله ANOVA one way تجزیه و تحلیل گردید. داده‌های فلزات سنگین توسط نرم‌افزاری SPSS و Macro مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه میانگین‌ها بر اساس آزمون LSD و رسم نمودارها در محیط Minitab انجام گردید.

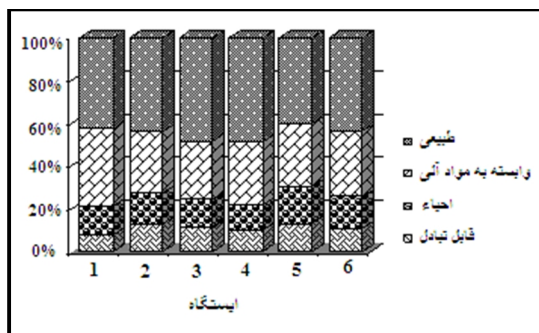
فاکتور آلاینده فردی با استفاده از فرمول ارائه شده توسط Ikem *et al.*, (2003) محاسبه شد. فاکتور مذکور برای یک عنصر مشخص، از تقسیم مجموع مراحل تفکیک شیمیایی فاز متحرک یا انسان ساخت بر فاز طبیعی، که عنصر غیرقابل تحرک است، بدست می‌آید.

نتایج و بحث

در جدول شماره ۲ میانگین غلظت کلی عناصر در ایستگاه‌های مختلف را نشان می‌دهد. نتایج آماری این تحقیق نشان داد که حداکثر غلظت متوسط کادمیوم، سرب و مس مربوط به ایستگاه شماره ۵ به ترتیب ۲/۵۲، ۷/۶۸ و ۷۲/۴۹ میکروگرم بر گرم در بین ۶ ایستگاه نمونه برداری می‌باشد. در حالی که حداقل مقدار برای کادمیوم، سرب و مس ۱/۴۶، ۵/۰۴ و ۴۸/۸۷ در ایستگاه ۱ مشاهده گردید. روند توالی غلظت فلزات سمی در رسوبات سطحی تالاب انزلی به صورت مس < سرب < کادمیوم بدست آمد. این روند نشان داد که غلظت مس در رسوب تالاب انزلی نسبت به سایر عناصر بیشتر می‌باشد.

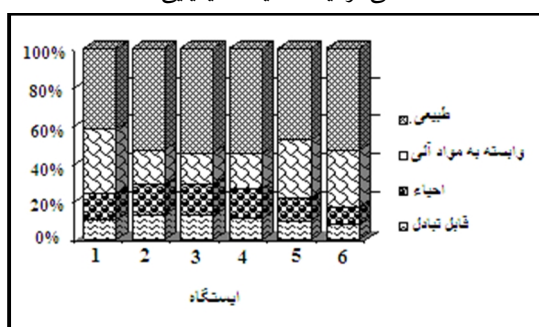
جدول ۲- میانگین غلظت عناصر در ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	Pb	Cu	Cd	درصد مواد آلی
۱	۵/۰۴	۴۸/۸۷	۱/۴۶	۴/۲
۲	۵/۴۷	۵۷/۷۸	۱/۸۷	۶/۱
۳	۵/۷۲	۵۵/۷۰	۱/۷۲	۷/۱
۴	۶/۴۵	۵۶/۲۷	۲/۰۲	۵/۵
۵	۷/۶۸	۷۲/۴۹	۲/۵۲	۱۱/۱
۶	۷/۰۰	۵۶/۷۸	۱/۸۸	۸/۹
میانگین کل	۶/۲۳	۵۷/۹۸	۱/۹۱	۷/۱۶
SD	۱/۰۰	۷/۷۹	۰/۳۵	۲/۴۹



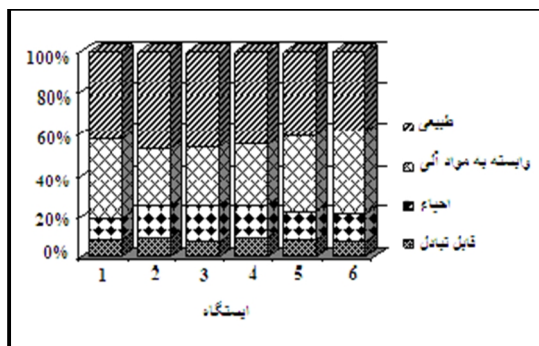
شکل ۲- درصد غلظت کادمیوم در ایستگاه‌های مورد مطالعه

طی فرآیند تفکیک شیمیایی



شکل ۳- درصد غلظت سرب در ایستگاه‌های مورد مطالعه

طی فرآیند تفکیک شیمیایی



شکل ۴- درصد غلظت مس در ایستگاه‌های مورد مطالعه

طی فرآیند تفکیک شیمیایی

غلظت فلزات سنگین در رسوبات

رسوبات بعنوان مخزن و انباشت مواد آلاینده از جمله فلزات سنگین در محیط‌های آبی می‌باشند به همین دلیل جهت استفاده بهتر و تعیین بار آلودگی محیط‌های آبی در بیشتر مطالعات (Salomons and Forstner 1984; Sobczyński and Siepak, 2001;

درصد غلظت عناصر در ایستگاه‌های مختلف طی فرآیند چند مرحله‌ای در اشکال ۲-۴ نشان داده شده است. در این تحقیق حداکثر غلظت کادمیوم در فاز قابل تبادل و مربوط به ایستگاه ۳ و ۴ می‌باشد همچنین اختلاف معناداری بین ایستگاه‌های ۱ و ۵ با دیگر ایستگاه‌ها در این مرحله وجود دارد ($p < 0.05$). حداکثر غلظت کادمیوم در فاز سولفیدی و مقاوم در ایستگاه‌های ۲ و ۵ در فاز اکسیداسیون مواد آلی در ایستگاه ۱ مشاهده گردید. این میزان برای فلز سرب در فاز قابل تبادل و سولفیدی در ایستگاه ۲ و در فاز آلی ایستگاه ۱ و در مرحله مقاوم ایستگاه ۴ بیشترین بود. این مقدار برای فلز مس در فاز قابل تبادل و فاز اکسیدهای آهن و منگنز به ترتیب در ایستگاه ۴ و ۳ و در مرحله اکسیداسیون مواد آلی و فاز مقاوم در ایستگاه ۵ و ۲ یافت گردید.

روند عناصر در فرآیندهای مختلف به صورت:

فاز مقاوم < فاز اکسیداسیون مواد آلی < فاز

سولفیدی < فاز قابل تبادل

(Wang, 2011; Eggleton and Thomas 2004) تاکید شده است.

مطالعه رسوبات ایستگاه‌های مختلف در این بخش تالاب انزلی نشان می‌دهد که بیشترین میانگین غلظت فلزات سنگین مورد بررسی مربوط به ایستگاه ۵ بود که ناشی از پساب صنعتی و کشاورزی که از طریق رودخانه به این ایستگاه جاری می‌شود می‌تواند باشد. بالا بودن آلودگی رسوبات بستر تالاب مخصوصاً حوضچه شرقی نسبت به فلز سمی کادمیوم دور از ذهن نیست چرا که بیشتر کودهای شیمیایی بویژه کودهای ازته و سموم، از جمله سموم فسفره که در زمین‌های کشاورزی و شالیزارهای اطراف تالاب مورد استفاده قرار می‌گیرند و هم‌چنین لجن فاضلاب‌های خانگی، از منابع اولیه کادمیوم محسوب می‌گردند (Ardebili et al., 2006). برخی از محققین کودهای معدنی و عمدتاً کود فسفات را منبع اصلی کادمیوم می‌دانند (Babaei, 2009). مطالعه پیشین توسط بابایی در سال ۱۳۸۴ هم‌چنین نشان داد که آلودگی کادمیوم در این منطقه کاملاً معمول است. در این مطالعه غلظت فلزات کادمیوم و سرب در مقایسه با مطالعات مشابه در سواحل بندرلنگه و بندرعباس به طور معناداری پایتتر است در حالی که در مورد فلز مس بسیار بالاتر می‌باشد (Dadolahi et al., 2011).

Salomons and Forstner (1984) میانگین غلظت فلزات سرب و کادمیوم را در رسوبات سطحی به ترتیب ۱۹ و ۰/۱ گزارش کرده‌اند. بنابراین میانگین غلظت فلز سرب در رسوبات ایستگاه‌های مختلف تالاب انزلی کمتر از حد میانگین گزارش شده توسط محققین مذکور است، اما میزان عنصر کادمیوم در تمام ایستگاه‌های مورد مطالعه از حد

گزارش شده بسیار بالاتر بود. با توجه به جدول ۳ غلظت عناصر سرب و کادمیوم در مقایسه با سایر مطالعات انجام شده بسیار پایین تر می‌باشد. غلظت بالای عنصر مس نسبت به سایر تحقیقات می‌تواند به دلیل سنگ بستر و نوع منبع طبیعی آن باشد. طبق تحقیقات سهرابی و همکاران، بر اساس مطالعات برنامه محیط‌زیست خزر، حداکثر سطح مجاز میزان مس حدود ۳/۹ بار بیشتر می‌باشد. هم‌چنین آن‌ها دلیل افزایش غلظت برخی عناصر مانند سرب و کادمیوم در تالاب انزلی را وجود پایانه بندرانزلی و زون نفتی در این منطقه اعلام کردند. بنا به برخی گزارشات ناحیه انزلی تحت تاثیر مقدار زیادی آلاینده ناشی از فعالیت‌های انسانی قرار گرفته هم‌چنین آلاینده‌های کشاورزی، فرآیندهای مواد غذایی و فاضلاب‌های شهری جمع‌آوری شده از منابع مختلف در این تالاب تخلیه می‌شوند (Sohrabi et al., 2010; Parizanganeh et al., 2007).

نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که اختلاف سطح عناصر با سایر مطالعات ممکن است نتیجه فازهای مختلف کانی‌شناسی فلزات در رسوب باشد و هشدار افزایش آلودگی محیط‌زیست با این فلزات محسوب نمی‌گردد (Sobczyński and Siepak, 2001). به هر حال محققین معتقدند که غلظت پایه عناصر در رسوبات نمی‌تواند با مطالعات جهانی مقایسه گردد چرا که این مقدار در نمونه‌های رسوب سطحی مقدار طبیعی عنصر را نشان می‌دهد و این میزان می‌تواند در نمونه‌های رسوب در مسافت کم نیز متفاوت باشد (Kruopiene, 2007). در هر صورت

چنین مقایسه‌هایی فقط یک دیدگاه کلی در مورد کیفیت رسوب در بدنه آب منطقه مطالعاتی به ما می‌دهد. بر اساس مطالعه حاضر غلظت‌های حادی از عناصر در نمونه‌های رسوب یافت نگردید، هر چند که میزان برخی از آنها از حد استاندارد بالاتر بود.

سطح آلودگی فلزات

برای مشخص نمودن سطح آلودگی رسوبات به فلزات سنگین و دسترسی زیستی فلزات در تالاب انزلی، از شاخص آلودگی فردی (ICF) استفاده گردید که در جدول شماره ۴ نشان داده شده است. در واقع ICF خطر آلودگی یک ساختار آبی، توسط یک آلاینده را منعکس می‌نماید که نشان‌دهنده دسترسی زیستی بالای فلز در اکوسیستم آبی بوده که در نهایت خطرات زیست‌محیطی بسیاری برای ارگانیسم‌های زنده موجود در این اکوسیستم‌ها به دنبال خواهد داشت (Ebrahimipour and Mushrifah, 2008). به عبارت دیگر سطح بالاتر عناصر در فرآیندهای متحرک (قابل تبادل، سولفیدی و اکسیداسیون مواد آلی) در رسوبات، خطر بالای آلودگی بالقوه آب، توسط رسوبات

تالاب را سبب می‌شود. آزاد سازی فلزات از رسوب بداخل حجم آب تالاب بستگی به فاکتورهای مانند pH، اشکال شیمیایی فلزات و خصوصیات فیزیکی شیمیایی آب دارد (Uzairu et al., 2009).

طبق محاسبات انجام شده حداکثر مقدار ICF فلز کادمیوم در ایستگاه ۵ (۱/۵) بدست آمد. میزان این فاکتور برای سرب تنها در ایستگاه ۱ و ۵ بالا بوده و در سایر ایستگاه‌ها مقدار آن زیر یک می‌باشد. فلز مس نیز در ایستگاه ۶ دارای بیشترین فراهمی زیستی بوده است. به طور کلی گرچه درصد عناصر در مراحل تفکیک شیمیایی با توجه به شاخص آلودگی نشان از آلودگی انسانی ندارند ولی فاکتور آلاینده فردی نشان می‌دهد که عناصر می‌توانند در دسترس موجودات داخل آب قرار گیرند که ممکن است این امر ناشی از واکنش‌های شیمیایی داخل آب باشد. ترتیب دسترسی زیستی فلزات در ۶ ایستگاه مورد مطالعه به صورت ذیل نمایش داده می‌شود: $Cu > Cd > Pb$.

به هر حال آزادسازی بیشتر فلز کادمیوم به درون آب نسبت به سایر عناصر بدلیل پیوند حداکثری با فاز قابل تبادل در شرایط طبیعی می‌باشد.

جدول ۳- مقایسه مطالعه حاضر با پوسته زمین و رسوبات جهانی و سایر تحقیقات

درصد مواد آلی	Cd	Pb	Cu	میانگین + انحراف معیار
۷.۱۶±۲.۵	۱.۹۱±۰.۳۵	۶.۲۳±۱.۰	۵۷.۹±۷.۷۹	مطالعه حاضر
	۰.۲	۱۴	۵۰	پوسته زمین
	-	۱۹	۳۳	رسوبات جهانی
بابائی، ۱۳۸۴	۱/۶۴	۷/۹۲	۲۵/۸	تالاب انزلی
پایدار، ۱۳۸۰	-	۵۹/۰۴	-	تالاب انزلی
وحیددستجردی، ۱۳۸۸	۴/۵	۳۷/۵	۱۹/۹۵	تالاب گاوخونی
خراسانی، ۱۳۸۴	-	۷/۵	۲۹/۴	شمال جزیره هرمز
کریمی شهری، ۱۳۸۲	-	۳/۴	۳۳/۲	سواحل بندرعباس
باپ‌تیستانتو، ۲۰۰۰	-	۶۱	۵۱	جورجوبا-برزیل
بینینگ و بارد، ۲۰۰۱	-	۲۴.۷	۹.۵	رودخانه اسوار تکوپس-آفریقای جنوبی
وانگ، ۲۰۰۴	۶/۰۵	۳۷۲/۹	۴۴/۶	تایهو-شرق چین
گرفات، ۲۰۰۶	۱۲/۵	-	۶۰	سد وادی العرب-اردن

جدول ۴- میزان فاکتور آلاینده فردی

فلزات سنگین در رسوبات سطحی

ایستگاه	Cd	Pb	Cu
۱	۱/۳۵	۱/۳۸	۱/۳۶
۲	۱/۲۸	۰/۸۹	۱/۱۳
۳	۱/۰۷	۰/۸۳	۱/۱۶
۴	۱/۰۴	۰/۸۲	۱/۲۵
۵	۱/۵۰	۱/۰۸	۱/۴۸
۶	۱/۲۹	۰/۸۷	۱/۵۶
میانگین	۱/۲۶	۰/۹۸	۱/۳۲

تفکیک شیمیایی فلزات

گرچه غلظت کل فلزات سنگین اطلاعات مفیدی در ارتباط با رفتار فلزات سنگین ارائه می‌دهد (Marengo *et al.*, 2006; Hochella *et al.*, 2005)، اما اشکال شیمیایی مختلف فلزات اثرات بالقوه متفاوتی روی اکوسیستم‌های آبی و دسترسی زیستی آنها می‌گذارد و نمی‌توان فقط با اندازه‌گیری غلظت آنها این اثرات را تعیین کرد؛ بدین ترتیب است که تکنیک‌های فرآیند چند مرحله‌ای توسعه یافته و برای نمونه‌های رسوب جمع‌آوری شده از آب‌ها بکار می‌رود (Singh *et al.*, 2005). در مورد فلز کادمیوم، سرب و مس در روش تفکیک شیمیایی نشان می‌دهد که مقایسه با رسوبات جهانی و یا سایر منابع روش صحیح نمی‌باشد چرا که زمین‌شناسی هر اکوسیستم با سایرین تفاوت دارد که این امر تاثیر زیادی روی غلظت عناصر دارد. بنابراین بهترین روش در تعیین بارالودگی فلزات، دریافتن منشأ عناصر و نوع پیوند آنها با فازهای مختلف رسوبی از طریق تفکیک شیمیایی می‌باشد (Kharat sadeghi and karbassi, 2008). فازهای قابل تبادل به دلیل پیوند بسیار ضعیف عناصر و آزاد سازی بالقوه عناصر

به درون آنها از لحاظ زیست‌محیطی اهمیت بالایی دارند و در شرایط طبیعی به درون بدنه آب‌ها آزاد می‌گردند. فلزات متصل شده در فاز سولفیدی به جهت حضور فلزات آهن و منگنز و هم‌چنین ایجاد شرایط احیا در محیط‌های آبی دارای دسترسی زیستی متوسط عناصر در آب‌ها می‌باشند اما در شرایط نرمال امکان آزاد سازی عناصر وجود ندارد چرا که حلالیت ترکیبات آهن و منگنز در فرآیندهای متابولیکی طبیعی نسبتاً پایین است (Eggleton & Thomas, 2004). فلزات باند شده به مواد آلی در فاز سوم یعنی فاز اکسیداسیون مواد آلی به محکمی به ذرات رسوب چسبیده اند و غیر متحرک هستند، ولی عناصر ممکن است به دلیل فرآیندهای شیمیایی در لایه‌های سطحی رسوبات دوباره متحرک شده و به داخل بدنه آب آزاد گردند (Szarek-Gwiazda *et al.*, 2006). مطالعات نشان داده است که عناصر پیوند یافته در فاز چهارم یا همان فاز مقاوم نمایانگر منبع طبیعی آنها بوده (Kharat sadeghi & karbassi, 2008) و کاملاً غیر متحرک و غیر قابل دسترس می‌باشند.

این در حالی است که فازهای انسان ساخت (مجموع فازهای قابل تبادل، سولفیدی و اکسیداسیون مواد آلی) تمایل زیادی دارند که بداخل بدنه آب آزاد شوند. این مطالعه هم‌چنین نشان داد که ماتریکس رسوبی یا فاز مقاوم تالاب انزلی بخش مهمی از فلزات را نیز در بر می‌گیرد. این فاز بیانگر آن بخش از فلزات است که با کریستال‌های رسوب پیوند برقرار کرده و غیر قابل تحرک می‌باشند مگر تحت شرایط خیلی حاد. در واقع بیشترین نگرانی مربوط به فازهای قابل تبادل، به دلیل

شرایط فیزیکی و شیمیایی، و نیز فاز سولفیدی به جهت اکسایش می‌باشد که عناصر به داخل آب‌ها آزاد می‌شوند (Karbassi & Jafari zadeh, 1997). فلزات در فاز قابل تبادل و سولفیدی قادرند حتی به مقدار بسیار کم بصورت بالقوه سمیت ایجاد کنند (Kim et al., 2009).

افزایش معنادار عنصر کادمیوم در ایستگاه‌های مختلف می‌تواند ناشی از آلاینده‌های انسانی ناشی از تخلیه پساب‌های انسانی و صنعتی در تالاب انزلی باشد. در فاز مقاوم اختلاف آماری بین ایستگاه‌ها در کادمیوم باند شده مشاهده نگردید این در حالی است که در ایستگاه ۱ و ۵ میزان عنصر مذکور همراه با سایر عناصر افزایش نسبی در مقایسه با سایر ایستگاه‌ها دارند. تقریباً ۵۰ درصد فلز سرب در سه فاز قابل تبادل، سولفیدی و اکسیداسیون مواد آلی قرار دارند که روند نزولی این فلز شبیه کادمیوم در فرآیندهای مختلف نمی‌باشد. درصد بالای مس باند شده با مواد آلی (۳۳٪) نشان‌دهنده تمایل زیاد عنصر مذکور در برقراری پیوند با مواد آلی می‌باشد (McBride, 1994). در مقایسه با سایر فلزات، پایین‌ترین میانگین مرحله قابل تبادل، مربوط به فلز مس (۸/۳٪) می‌باشد. هم‌چنین در فاز قابل تبادل و اکسیداسیون مواد آلی بین ایستگاه‌های مختلف اختلاف معناداری در ارتباط با باند شدن فلز مس وجود دارد.

به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که فاکتور آلاینده فردی برای عناصر مس و کادمیوم در تمام ۶ ایستگاه مورد مطالعه و برای فلز سرب در ایستگاه‌های ۱ و ۵ بالاتر از ۱ می‌باشد. زدودن فلزات مس و سرب از رسوبات نیاز به شرایط قوی اسیدی

داشته و ممکن نیست قابل دسترس موجودات قرار گیرند چرا که رسوبات زیستگاه‌های مطالعه حاضر دارای pH خنثی و کمی متمایل به قلیایی (۷/۳) دارند. عنصر کادمیوم بدلیل پیوند بالا با فاز قابل تبادل توانایی آزادسازی بیشتر در درون محیط آبی را دارد و ورود بیش از حد آن از منابع مختلف به تالاب انزلی در این مطالعه و بررسی‌های پیشین توسط سایر محققین به اثبات رسیده است. لذا بایستی توجه داشت از آنجایی که تالاب انزلی یکی از مهم‌ترین زیستگاه‌های آبی کشور می‌باشد ایجاد سیستم‌های مناسب تصفیه برای فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی و نیز اعمال مدیریت بهینه، جهت جلوگیری از ورود هر نوع آلاینده‌ها به آن توصیه می‌گردد.

پی‌نوشت

1. Mesh
2. Exchangeable Fraction
3. Shaker
4. Acid Reduction Fraction
5. Organic Oxidation
6. Residual Fraction
7. Sand bath
8. Flame
9. Thermo England

منابع

- Amini ranjbar, Q., A. Hasanpour and H. Khodaparast (1997). The study of the effect of heavy metals on A chlorophyll concentrations in the leaves of three species of aquatic plants in Anzaly wetland. Journal of Research and Development. Issue 47. Pp: 3. In Persian.
- Ardebili, I., B. Rafiee., H. Khodaparast and H. Mohseni (2006). Examine the distribution of elements Pb, Cd, Cu and Zn in surface sediments of the Anzali Wetland. Tenth congress of geological society in Iran. In Persian.

- Karbassi, A. and Jafari zadeh (1997). Sequential extraction of heavy metals in the central part sediments of the Persian Gulf . The first conference of Iran's Earthquake. Chabahar. In Persian.
- Karbassi, A., G.H. Nabibidhendi, F. Ghazban and S.H. Kokabi (2010). Chemical Partitioning & Pollution Intensity of Heavy Metals in Siahруд River Sediment. *Journal of Environmental Studies*, 53:11-20. In Persian.
- Kharat sadeghi, M. and A. karbassi (2008). Comparison indicators of Igeo and Ef in estimate the severity of environmental pollution in order to maintain sustainable development criteria in the Shiroudi River. In Persian.
- Kim, Y., B.k. Kim and K. Kim (2009). Distribution and speciation of heavy metals and their sources in Kumho River sediment, Korea. *Environmental Earth Sciences*. Doi:10.1007/s12665-009-0230-2.
- Kruopiene, J. (2007). Distribution of Heavy Metals in Sediments of the Nemunas River (Lithuania) Polish. *Environ Stud*, 16: 715-722.
- Mahdavi, A., M.H.omid and M.R. Ganjali (2008). Experimental Study of Sorption and Transport of Cadmium in the Presence of Bed Load. *Journal of Environmental Studies*, 48: 1-12. In Persian.
- Marengo, E., M.C. Gennaro, E. Robotti, P. Rossanigo, C. Rinaudo and M. Roz-Gastaldi (2006). Investigation of anthropic effects connected with metal ions concentration, organic matter and grain size in Bormida river sediments. *Anal Chim Acta*, 560:172-183. In Persian.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. In Persian.
- Monavari, M. (1990). *The study of Anzaly wetland,s ecologic*. Gilan publication. pp:105. In Persian.
- Nezami balouchi, S.H.A., H. khara, F. jamalzadeh and A. akbarzadeh (2006). Survey factors of water physical and chemical in Anzali wetland , it's inlet and outlet rivers. *Pajouhesh & Sazandegi* No. 73: 83-76. In Persian.
- Parizanganeh, A., V.C. Lakhan and H. Jalalian (2007). A geochemical and statistical
- Babaei, H. and H. khodaparast (2009). Quality survey of some industrial effluent (Gillan). Twelfth National Conference on Environmental Health, Iran. pp: 1222-1233. In Persian.
- Dadolahi, S. (2011). Heavy metals (Ni, Cd, Pb, Cu) concentrations in seaweed and sediments along the coastal areas of Hormuzgan province (Bandar Abbas and Bandar Lengeh). *Iranian Scientific Fisheries Journal*. Issue 1. pp: 31-42. In Persian.
- Diagomanolin, V., M. Farhang, M. Ghazi-Khansari and N. Jafarzadeh (2004). Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon waterway river, Iran. *Toxicology Letter*, 151: 63-68.
- Ebrahimpour, M. and I. Mushrifah (2008). Heavy metal concentrations in water and sediments in Tasik Chini a freshwater lake, Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141: 297-307.
- Eggleton, J. and K.V. Thomas (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ Int*. 30: 973-980.
- Eduardo, V.V., R. Varejão Carlos, P.F. Bellato Mauricio and W.V. Fontes Jaime (2011). Mello, Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. *Environ Monit Assess*, 172: 631-642.
- Gismera, M. J., J. Lacal, P. Silva, R. Garcia, M.T. Sevilla and J.R. Procópio (2004). Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environmental Pollution*, 127: 175-182.
- Hochella, M.J.R., J.N. Moore, C.V. Putnis, A. Putnis, T. Kasama and D.D. Eberl (2005). Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: implications for metal transport and bioavailability. *Geochim Cosmochim Acta*, 69:1651-1663.
- Ikem, A., N.O. Egiebor and K. Nyavor (2003). Trace Elements in water, fish and Sediment from Tuskegee Lake. *Southeastern USA Water, Air, and Soil Pollution*, 149: 51-75.

AMBIO. 39: 367–375.

Ying Wang Zhifeng Yang Zhenyao Shen.,
Zhenwu Tang Junfeng Niu. (2011). Fan
Gao Assessment of heavy metals in
sediments from a typical catchment of the
Yangtze River, China. *Environ Monit
Assess*, 172:407–417.



approach for assessing heavy metal
pollution in sediments from the southern
Caspian coast. *Int J Environ Sci Tech*.
4:351–358. In Persian.

Paydar, M., M. S.H. Fazeli and A. Riyahi
bakhtiari. (2001). The effect of heavy
metals pollution on The *Astacus*
Leptodactylus's muscle and Crust in the
Anzaly wetland. Master's thesis. Tarbiyat
modarres University. pp: 103-110. In
Persian.

Rubio, B. (2000). Geochemistry of Major and
Trace Elements in Sediments of the
RiadVigo (NW Spain), *Marine Pollution
Bulletin* 40: 968-980.

Salomons, W. and U. Forstner. (1984). Metals
in the Hydrocycle. Springer, Berlin, pp:
349.

Singh, K., P. Mohan, D. Singh and V.K.
Amrita Malik (2005). Studies on
distribution and fractionation of heavy
metals in Gomti river sediments—a
tributary of the Ganes, India. *Hydrol*.
312:14–27.

Sohrabi, T., A. Ismail and M.B. Nabavi
(2010). Distribution and Normalization of
some Metals in Surface Sediments from
South Caspian Sea Bull. *Environ Contam
Toxicol*, 85: 502–508.

Sobczyński, T. and J. Siepak. (2001).
Speciation of Heavy Metals in Bottom
Sediments of Lakes in the Area of
Wielkopolski National Park Polish .
Environmental Studies, 10:463-474.

Szarek-Gwiazda, E., A. Amirowicz and R.
Gwiazda (2006). Influence of cadmium
and lead partitioning in water and sediment
on their deposition in the sediment of a
eutrophic dam reservoir. *International
Journal of Oceanography and
Hydrobiology*. XXXV: 141-157.

Uzairu, A., G.F.S. Harrison, M.L. Balarabe
and J.C. Nnaji (2009). Concentration levels
of trace metals in fish and sediment from
Kubanni river, northern Nigeria Bull.
Chem. Soc. Ethiop, 23: 9-17.

Wei Luo, Yonglong Lu, Tieyu Wang, Wenyou
Hu, Wentao Jiao, Jonathan E. Naile, Jong
Seong Khim and P. John (2010) . Giesy
Ecological risk assessment of arsenic and
metals in sediments of coastal areas of
northern Bohai and Yellow Seas, China.