فصلنامه علوم محیطی، دوره یازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۲

۷۹-۸۸

منشاءیابی و تعیین پیوند فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی

فریبا زمانی هرگلانی[۱*]، عبدالرضا کرباسی[۲]، سید مسعود منوری[۳]، پرویز آبرومند آذر[۴]

[۱] دانشجوی دکترای دانشکده محیطزیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی

[۲] دانشیار، دانشکده محیطزیست، دانشگاه تهران

[۳] دانشیار، دانشکده محیطزیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی

[۴] دانشیار، دانشکده شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی

تاریخ دریافت: ۹۱/۵/۵ تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۹

چکیده

تالاب انزلی یکی از مهم‌ترین تالاب‌های بین‌المللی است که در ساحل جنوبی دریای خزر واقع شده است. تخلیه فاضلاب‌های خانگی، کشاورزی و صنعتی بر توزیع غلظت عناصر در فازهای مختلف رسوبات این تالاب تأثیر می‌گذارد. در این تحقیق غلظت ۸عنصر (آرسنیک، کادمیوم، کروم، مس، نیکل، سرب، روی و آهن) در نمونه‌های جمع‌آوری شده از این تالاب اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحیل نتایج حاصله نشان داد که به‌غیر از آهن و مس، غلظت بقیه فلزات بیشتر از مقدار موجود در پوسته زمین است. از طرفی در بررسیِ تفکیک شیمیایی و تعیین پیوند شیمیایی فلزات، پس از جداسازی غلظت فلزات در پیوندهای مختلف بخش‌های انسان‌ساخت و طبیعی، منشاء فلزات سنگین مشخص شد. بر این اساس، آرسنیک و کادمیوم بیشترین درصد پیوند سست را تشکیل می‌دهند و لذا، این عناصر برای آبزیان محیط زیست خطر عمده محسوب می‌شوند و از آلاینده‌های مهم منطقه به‌شمار می‌آیند. آرسنیک بالاترین درصد پیوند سولفیدی را دارد، ولی در پیوند آلی ـ فلزی بیشترین غلظت مربوط به عنصر کادمیوم است. این محاسبات همچنین نشان می‌دهد که نزدیک به ۵۰٪ غلظت این دو عنصر منشاء انسانی دارد که ناشی از فعالیت‌های انسان در منطقه است. بیشترین درصد پیوند مقاوم مربوط به عناصر آهن و کروم است و حاکی از آن است که این فلزات به‌شدت به رسوبات پیوند شده و آلودگی کم‌تری در محل ایجاد می‌کنند.

کلمات کلیدی: محیط زیست، آب، آلودگی، عناصر سمی، تالاب انزلی.

Origin and Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Anzali Wetland

Fariba Zamani Hargalani[1*], Abdolreza Karbassi[2], Seyed Masoud Monavari[3], Parviz Abroomand Azar[4]

[1] PhD Candidate, Department of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

[2] Associate Professor, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Iran

[3] Associate Professor, Department of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

[4] Associate Professor, Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract

Anzali, one of the most important international wetlands, is located on the southern coast of the Caspian Sea in Iran. This wetland receives discharges of domestic, agricultural and industrial wastewater, which affect the distribution of elements. In this study, ten sediment samples from the Anzali wetland were collected and analyzed for total concentration of metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Fe). The results showed relatively higher concentrations of most elements in comparison to that of crust. The chemical partitioning of metals in each sample was determined in four fractions (Loosely bonded, Sulphide bonded, Organo-metallic bonded, Resistant bonded). Based on the chemical partitioning of metals, As and Cd were the most abundant in the loosely bonded, so these elements were major hazard for the aquatic environment and were a major pollutant in this area. Cd is the metal that showed the highest percentages in the Organo-metallic bonded. As, Fe and Cr are displayed in the greatest percentages in the resistant bonded; this imply that these metals are strongly linked to the sediments.

Keywords: Environment, Water, Pollution, Toxic Elements, Anzali Wetland.

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

۱- مقدمه

رسوبات از راه‌های مختلف - مانند حمل آلاینده‌های شهری، صنعتی و کشاورزی از طریق دهانه رودخانه‌ها یا تخلیه مستقیم آلاینده‌ها - وارد محیط‌های آبی می‌شوند [۱]. در محیط‌های آبی، رسوبات از عمده‌ترین شاخص‌های آلودگی‌اند. همچنین، این رسوبات از مهم‌ترین منابع آلودگی در آبها به‌شمار می‌روند، زیرا می‌توانند تحت شرایطی خاص آلاینده‌ها را آزاد کنند[۲].

با توجه به سمیت فلزات سنگین و قابلیت تجمع آنها در موجودات زنده، آلودگی توسط این فلزات یک مشکل جدی است [۳]. یکی از مهم‌ترین خواص این فلزات که آنها را از سایر آلاینده‌های سمی متمایز می‌کند، تخریب‌ناپذیر بودن آنهاست [۴]. ورود آلاینده‌های ناشی از فعالیت‌های روزافزون بشری در اکوسیستم‌های آبزی به‌طور چشمگیری به تجمع فلزات سنگین در آن ناحیه می‌انجامد [۵]. در این اکوسیستم‌ها، عناصر در رسوبات ته‌نشین می‌شوند، اما با تغییر شرایط زیست‌محیطی (pH، پتانسیل اکسایش و کاهش، و غیره) می‌توان رسوبات را منبع آلاینده فلزات سنگین در آب برشمرد [۶]. اگرچه غلظت کل به‌عنوان معیاری برای ارزیابی اثرات بالقوه عناصر در رسوبات مد نظر قرار می‌گیرد، به‌تنهایی برای ارزیابی اثرات زیست‌محیطی رسوبات آلوده کافی نیست و تصویر کاملی از شرایط زیست‌محیطی ارائه نمی‌دهد [۷]، زیرا فلزات سنگین با فرم‌های شیمیایی مختلف در رسوبات موجودند، که میزان تأثیر آن‌ها به‌عنوان آلودگی نیازمند ارزیابی‌های بیشتر است. اخیراً، محققان به‌منظور برآورد جزء به جزء فلزات و تفکیک شیمیایی آنها در رسوبات به دنبال روش‌های مختلف استخراج متوالی هستند [۸، ۹، ۱۰].

بسیاری از روش‌های استخراج متوالی و تفکیک شیمیایی برای تعیین پیوندهای فلزی و فازهای مختلف ژئوشیمیایی فلزات در رسوبات [۸، ۹] توسعه یافته‌اند. در برخی پژوهش‌ها نشان داده شده که فلزات به‌صورت ترکیبات کربنی، سولفیدی و آلی ـ فلزی وجود دارند و به‌علت تجمع زیستی بالا سمی‌اند؛ درنتیجه از نقطه‌نظر ارزیابی ریسک زیست‌محیطی مهم تلقی می‌شوند.

در مطالعه حاضر علاوه بر تعیین غلظت کل هشت فلز (Cd، Cr، Cu، As، Ni، Zn، Pb و Fe) در رسوبات سطحی تالاب انزلی ــ به‌منظور بررسی و مقایسه آنها با غلظت عناصر در پوسته زمین ــ تعیین پیوند عناصر با فازهای مختلف رسوبی (سست، سولفیدی، آلی ـ فلزی و مقاوم) این عناصر نیز هدف قرار گرفته است. از آنجا که مقایسه غلظت عناصر با پوسته زمین اطلاعات مفیدی درخصوص آلودگی منطقه نمی‌دهد، لذا با تعیین غلظت عناصر در پیوندهای مختلف و نیز محاسبه بخش انسان‌ساخت، مقدار آلودگیِ عناصر تخمین زده می‌شود. این یافته‌ها علاوه بر این که اطلاعات مفیدی درمورد آلودگی عناصر می‌دهد، پیش‌بینی آزاد شدن فلزات در رسوبات را ــ زمانی که تغییراتی در محیط زیست (مثل تغییرات در pH، Eh و غیره) رخ می‌دهد ــ ممکن می‌سازد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

این مطالعات در رسوبات تالاب انزلی انجام شده است. تالاب انزلی واقع در ساحل جنوبی دریای خزر در استان گیلان، سیستمی بزرگ از تالاب‌های آب شیرین و نیزار است. جریان فاضلاب‌های خانگی، کشاورزی و صنعتی از شهرستان‌های مجاور، آب این تالاب را بسیار آلوده کرده و کیفیت آن را پائین آورده است. این تالاب در سال ۱۹۷۵ در سایت رامسر ثبت شده و در سطح بین‌المللی به‌عنوان تالابی مهم برای پرندگان مهاجر شناخته شده است. از سوی دیگر این تالاب محلی مناسب برای تخم‌ریزی و پرورش ماهیان و پرندگان است. انزلی در عرض جغرافیایی بین '۳۷°۲۵ و '۳۷°۳۲ شمالی و طول جغرافیایی بین '۴۹°۱۵ و '۴۹°۳۶ شرقی واقع شده است. مساحت این حوضه آبریز ۳۶۱۰ کیلومترمربع است از شمال به دریای خزر، از شرق به دلتای رودخانه سفیدرود، از جنوب به رشته کوه البرز و از غرب به کوه‌های تالش محدود است. ۱۵ رودخانه ورودی به این تالاب از کوه‌های تالش سرچشمه می‌گیرند. در میان تمام رودخانه‌های ورودی به انزلی، یازده رود نقش مهمی در محیط زیست منطقه و در تجمیع آب، رسوب و آلاینده‌ها دارند. منطقه غرب این تالاب تنها یک رودخانه اصلی دارد و منطقه جنوبی و شرقی آن دارای ده رودخانه اصلی است؛ براین اساس تالاب را می‌توان به دو منطقه تقسیم کرد [۱۱،۱۲]. چهار حوضه اصلی این تالاب عبارت‌اند از: منطقه حفاظت‌شده سیاه‌کشیم، و سه پناهگاه حیات وحشِ سرخانکل، سلکه و چوکم.

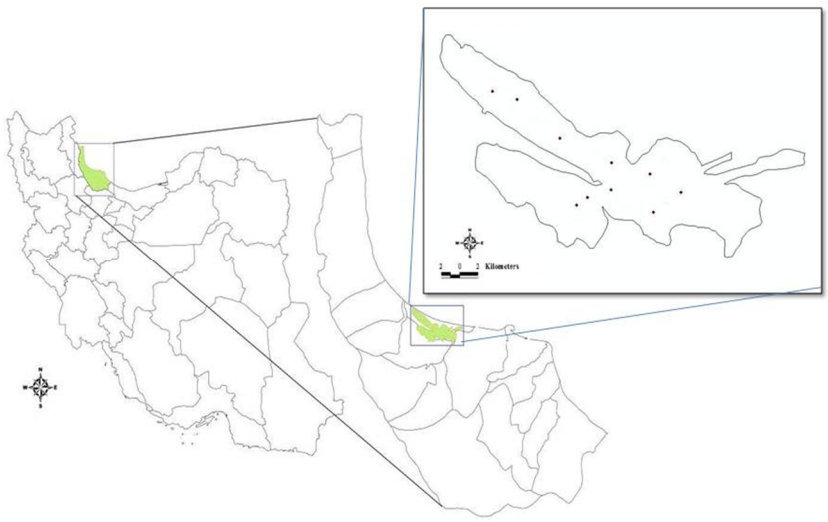
۲-۲- روش کار

نمونه‌های رسوب در آذرماه ۱۳۸۹ از ۱۶ ایستگاه در تالاب انزلی جمع‌آوری شد (شکل ۱). ایستگاه‌های نمونه‌برداری در کل تالاب به‌صورت تصادفی در چهار منطقهٔ تالاب ـــ شامل تالاب غرب، تالاب شرق، مرکزی و سیاه‌کشیم ـــ انتخاب شدند. سپس نمونه‌ها را با نمونه‌گیر اکمن برداشته و بلافاصله در کیسه‌های پلی‌اتیلن و در دمای ۴درجه سانتی‌گراد به آزمایشگاه منتقل کردند. نمونه‌ها را در دمای ۶۰درجه سانتی‌گراد خشک کرده و با الک ۶۳ میکرومتر الک کردند [۱۳].

برای اندازه‌گیری غلظت کل فلزات، ۰/۵ گرم از رسوب خشک را وزن کرده در تیوپ تفلونی ماکروویو ریخته و بر رسوب ۸ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۶۵٪، ۵ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریدریک ۳۷٪، و ۱/۵میلی‌لیتر اسید فلوریدریک ۴۰٪ اضافه کردیم و به مدت ۱۵ دقیقه در مایکروویو Mileston، با دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادیم [۱۴].

فلزات سنگین پیوندهای متفاوت ـــ نظیر پیوندهای سست۱، سولفیدی۲، آلی فلزی۳ و مقاوم۴ ـــ با رسوبات تشکیل می‌دهند [۸و۹]. مطالعات تفکیک شیمیایی و تعیین پیوند عناصر در چهار مرحله انجام شده است: الف) پیوند سست: ۲ گرم از رسوبات وزن شده با ۱۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک ۱۵٪ v/v ، داخل ارلن مایر ریخته به مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن ۱۵۰ دور در دقیقه هم زده شدند. نمونه‌ها را با واتمن ۱ فیلتر کرده و توسط اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰cc رسانده شدند. ب) پیوند سولفیدی: ۲ گرم از رسوب، ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۱۵٪ و هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۱ مولار به‌مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن ۱۵۰ دور در دقیقه هم زده شدند. نمونه‌ها بعد از فیلترشدن با کلریدریک اسید ۱ نرمال به حجم ۵۰cc رسانده شدند. ج) پیوند آلی فلزی: ۱۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰٪ را روی ۲ گرم رسوب ریخته در حمام آبی ۷۰°C قرار دادیم. سپس نمونه‌ها را با واتمن ۱ صاف کرده و با اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰cc رساندیم. د) پیوند مقاوم: ۲ گرم از نمونه خشک و ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۵۰٪ (داغ) را مخلوط کرده و محلول را تحت دمای ۱۲۵°C تا مرز خشک شدن حرارت دادیم. بعد از فیلتر شدن با اسید کلریدریک ۱ نرمال به حجم ۵۰cc رساندیم.

عناصر موجود در نمونه‌های هضم‌شده رسوبی فوق (Cd، Cr، Cu، As، Ni، Zn، Pb و Fe) با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی۵ (Varian مدل SpectrAA.200) با تصحیح زمینه دوتریم اندازه‌گیری شد. دقت روش آنالیز غلظت فلزات، با استفاده از استاندارد مرجع۶ ۳۲۰ (رسوب مواد مرجع) مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل تکرار نمونه‌های استاندارد مرجع دقت خوبی را نشان داد. از این استاندارد همچنین برای بررسی دقت و صحت نمونه‌های تفکیک شیمیایی استفاده شد. نرخ بازیابی۷ فلزات سنگین در استاندارد مرجع بین ۹۶٪ و ۱۰۵٪ بود.



شکل ۱- محل نمونه‌برداری رسوبات در تالاب انزلی.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۱ غلظت کل عنصرهای موجود در رسوبات تالاب انزلی و میانگین غلظت عناصر در پوسته زمین [۱۵] ارائه شده است. این اطلاعات حاصلِ محاسبه میانگین غلظت با سه بار تکرار در هر ایستگاه است، و همچنین خطای نسبی دستگاه برای هر فلز سنگین در این جدول آورده شده است. مقایسهٔ غلظت فلزات مورد مطالعه با میانگین پوسته نشان می‌دهد که بسیاری از نمونه‌های رسوبات تالاب انزلی آلوده به عناصر کادمیوم، کروم، سرب، ارسنیک، نیکل و روی هستند. این آلودگی در خصوص عناصر کادمیوم، نیکل و سرب بیشتر است. بالاترین مقدار کادمیوم در ایستگاه سیاه‌درویشان، بیشترین میزان نیکل در ایستگاه سلکه و بالاترین مقدار سرب مربوط به ایستگاه مرکزی است. نتایج به دست آمده نشان‌گر وجود رودخانه‌های آلوده، به‌ویژه در منطقه جنوب و جنوب شرقی است؛ این رودخانه‌ها تحت تأثیر جریانات فاضلاب خانگی، کشاورزی و صنعتی از شهرستان‌های مجاورند. در مقابل، در نمونه‌های مورد مطالعه مقادیر کم‌تر مس و آهن ـــ نسبت به میانگین پوسته ـــ دیده می‌شود و این حاکی از آن است که منابع عمده آلودگی برای این عناصر در منطقه انزلی وجود ندارد.

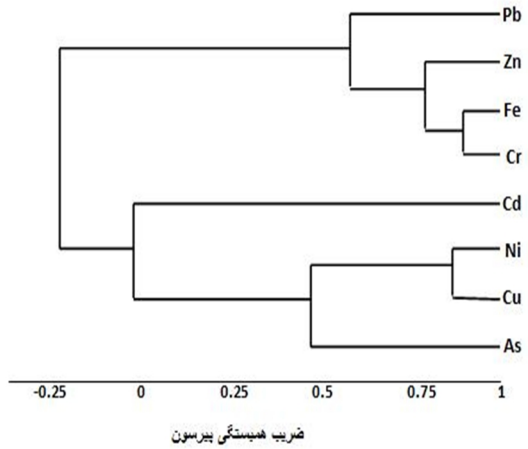
انحراف معیار بین غلظت عناصر در ایستگاه‌های مختلف ذکر شده در جدول ۱، نشان از پراکندگی غلظت عناصر در تالاب دارد، و این به‌معنای بالا بودن مقدار عناصر (حتی بالاتر از غلظت عناصر در پوسته زمین) در برخی ایستگاه‌ها و پایین بودن آن در ایستگاه‌های دیگر است. چنان که پیش‌تر بیان شد این پراکندگی در مدخل رودخانه‌ها بیشتر است.

نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل خوشه‌ای که در شکل ۲ نشان داده شده، نشان‌گر درجه تشابه میان فلزات است. در بسیاری از موارد پژوهشگران از روش تجزیه و تحلیل خوشه‌ای برای تعیین ارتباط بین فلزات مختلف و شاخص‌های زیست‌محیطی بهره گرفته‌اند [۱۶]. این آنالیز نشان می‌دهد عناصر سرب، روی و کروم درجه تشابه بالایی با آهن دارند و از آنجا که آهن منشاء زمینی دارد [۱۷] پس این عناصر هم می‌توانند منشاء زمینی داشته باشند. از طرف دیگر نیکل و مس درجه تشابه بالایی با هم دارند و چون نیکل نشان‌دهنده آلودگی نفتی است [۱۸] پس مس می‌تواند منشاء نفتی داشته باشد.

غلظت فلزات مورد مطالعه در فازهای مختلف رسوبی و درصد این عناصر در فازها در جدول‌های ۲، ۳ و ۴ ارائه شده است. میانگین غلظت عناصر در فازهای مختلف نشان می‌دهد که در پیوند سست عناصر آرسنیک، کادمیوم و روی به‌ترتیب با ۲۱/۸٪، ۱۹/۳٪ و ۱۸/۸٪ بیشترین غلظت و آهن و کروم به‌ترتیب با ۳/۱٪ و ۲/۱٪ کم‌ترین غلظت را دارند. غلظت عناصر در پیوند سولفیدی نشان‌دهنده بیشترین غلظت در عناصر روی، آرسنیک و کادمیوم

جدول ۱- غلظت عناصر در رسوبات تالاب انزلی

%	mg/Kg							
Fe	Zn	Pb	Ni	As	Cu	Cr	Cd	ایستگاه
۲/۹۰	۷۸	۲۲	۱۵۹	۴/۹	۳۹	۸۴	۲/۴	۱
۳/۸۰	۹۰	۳۶	۱۱۹	۳/۹	۳۵	۱۳۰	۲/۳	۲
۴/۴۰	۹۷	۳۰	۱۳۵	۳/۹	۳۸	۱۴۳	۳/۱	۳
۴/۲۵	۹۹	۳۲	۱۴۱	۴/۲	۴۱	۱۶۶	۲/۴	۴
۲/۹۷	۸۳	۳۳	۱۳۲	۳/۱	۲۹	۵۸	۳/۶	۵
۳/۲۸	۹۱	۲۶	۱۰۱	۳/۱	۲۶	۱۳۰	۱/۷	۶
۴/۱۲	۱۰۵	۳۳	۱۳۸	۳/۵	۳۵	۱۵۹	۱/۵	۷
۴/۴۳	۱۲۳	۳۵	۱۶۰	۳/۷	۴۳	۱۷۲	۱/۳	۸
۴/۰۱	۸۸	۳۶	۱۲۲	۴/۵	۳۱	۱۷۶	۱/۴	۹
۴/۵۳	۱۱۵	۳۸	۱۳۸	۳/۲	۳۵	۱۶۹	۱/۳	۱۰
۲/۹۰	۷۸	۲۲	۱۰۱	۳/۱	۲۶	۵۸	۱/۳	کمینه
۴/۵۳	۱۲۳	۳۸	۱۶۰	۴/۹	۴۳	۱۷۶	۳/۶	بیشینه
۳/۸۷	۹۶/۹	۳۲/۱	۱۳۴/۵	۳/۸	۳۵/۲	۱۳۸/۷	۲/۱	میانگین
۰/۴۱	۰/۷۳	۶/۴۹	۱/۸۹	۸/۱۷	۲/۷۴	۲/۱۱	۱/۷۸	درصد خطای نسبی
۰/۶۱	۱۴/۱۰	۴/۹۳	۱۷/۷۷	۰/۷۱	۵/۳۴	۳۹/۷۹	۰/۸۰	انحراف معیار
۴/۶۰	۷۵	۱۴	۸۰	۲	۵۰	۱۰۰	۰/۳	میانگین پوسته [۱۵]



شکل ۲- آنالیز خوشه‌ای عناصر در رسوبات تالاب انزلی.

به‌ترتیب ۱۷/۱٪ ، ۱۷/۰٪ و ۱۶/۹٪ است در حالی که کم‌ترین غلظت برای کروم ۱/۳۹٪ و برای آهن ۲/۵٪ است. بیشترین غلظت عناصر در پیوند آلی ـ فلزی به‌ترتیب مربوط به کادمیوم (۱۰/۶٪)، مس (۹/۸٪)، آرسنیک (۷٪) و کم‌ترین غلظت برای آهن (۰/۴٪) و سرب (۱/۹٪) است. پیوند مقاوم برعکس پیوندهای قبلی بوده و عناصر کروم و آهن با ۹۴/۲٪ و ۹۴/۱٪ دارای بیشترین غلظت و کادمیوم و آرسنیک به‌ترتیب با ۵۳/۳٪ و ۵۴/۲٪ کم‌ترین میزان غلظت را دارند.

مقایسه درصد میانگین عناصر مختلف در چهار پیوند سست، سولفیدی، آلی ـ فلزی و مقاوم به‌ترتیب درصدها عبارت است از:

پیوند سست: $Cr < Fe < Ni < Pb < Cu < Zn < Cd < As$

پیوند سولفیدی: $Cr < Fe < Pb < Cu < Ni < Cd < As < Zn$

پیوند آلی فلزی: $Fe < Pb < Cr < Ni < Zn < As < Cu < Cd$

پیوند مقاوم: $Cd < As < Zn < Cu < Ni < Pb < Fe < Cr$

آرسنیک فلز سنگینی است که بالاترین درصد را در پیوند سست (بیش از ۲۰درصد در اکثر نمونه‌ها) دارد. این پیوند ارتباط عناصر سنگین با رسوبات را بسیار سست و ضعیف نشان می‌دهد و با کوچک‌ترین تغییر در خصوصیات فیزیکی ـ شیمیایی آب‌های فوقانی احتمال شکسته شدن این پیوندها و آزاد شدن عناصر وجود دارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً آرسنیک موجود در منطقه مورد مطالعه بیشتر در ترکیباتی موجود است که آزاد شدن و حل شدن این ترکیبات به‌راحتی ممکن باشد. آرسنیک همچنین در پیوند سولفیدی غلظت زیادی دارد؛ پیوند سولفیدی به‌مراتب قوی‌تر از پیوند سست است و احتمال شکسته شدن آن در طبیعت کم‌تر است. غلظت فلزاتی که در پیوندهای سست، سولفیدی و آلی ـ فلزی وجود دارند از فعالیت‌های انسانی سرچشمه گرفته‌اند [۱۷]. از این‌رو به مجموع درصدهای سه پیوند سست، سولفیدی و آلی ـ فلزی بخش انسان‌ساخت گفته می‌شود. غلظت انسان‌ساخت برای عناصر آرسنیک و کادمیوم نزدیک به ۵۰٪ است. پس در رسوبات انزلی برای این دو فلز بیشترین آلودگی وجود دارد.

کادمیوم عنصر دیگری است که بالاترین پیوند سست را نشان می‌دهد. بنابراین چون احتمال آزاد شدن آن در آب‌های فوقانی وجود دارد، افزایش آن به‌لحاظ زیست‌محیطی اهمیت می‌یابد؛ این افزایش در بخش غربی قابل توجه است. از طرفی طبق جدول ۲، در بین عناصر مورد مطالعه کادمیوم بیشترین درصد (۱۱/۹۷٪) را در پیوند آلی ـ فلزی دارد. پیوند آلی ـ فلزی عناصر پیوند محکمی است و با تغییرات فیزیکی ـ شیمیایی آب‌های فوقانی شکسته نمی‌شود و عملاً نه‌تنها خطری برای محیط زیست ندارد، بلکه تاحدی به حذف آلودگی‌های محیط کمک می‌کند. کادمیوم همچنین سهم بالایی در پیوند سولفیدی نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که مقدار زیادی از کادمیوم در نتیجه فعالیت‌های انسانی وارد این تالاب شده است.

اگرچه بیشتر از ۲۰٪ از غلظت مس مربوط به بخش انسان‌ساخت است که در اثر فعالیت‌های شهری، کشاورزی و صنعتی به وجود آمده است، گفتنی است که این عنصر بیشترین غلظت (۹/۳۲٪) را در پیوند آلی ـ فلزی دارد. از طرفی آنالیز خوشه‌ای نشان می‌دهد که مس موجود در این تالاب می‌تواند منشاء نفتی [۱۸] داشته باشد ولی برای بقیه عناصر این احتمال وجود ندارد. آلودگی‌های نفتی می‌تواند منشاء آلودگی‌های برخی فلزات باشد [۱۹]. همچنین درصد غلظت آرسنیک در پیوند آلی ـ فلزی بالاست که با توجه به پیوندهای سست و سولفیدی این عنصر می‌توان گفت که این عنصر بالاترین درصد فاز انسان‌ساخت (۴۵/۲٪) را در بین عناصر مورد مطالعه دارد.

جدول۲- غلظت عناصر در پیوندهای مختلف رسوبات تالاب انزلی (mg/Kg)

	Cd				Cr				Cu			
ایستگاه	a	b	c	d	a	b	C	d	a	b	C	d
۱	۰/۲	۰/۱	۰/۱	۲	۲	۴	۲	۷۶	۳	۱	۳	۳۲
٪	۸/۳	۴/۲	۴/۲	۸۳/۳	۲/۴	۴/۷	۲/۴	۹۰/۵	۷/۷	۲/۶	۷/۷	۸۲/۲
۲	۰/۶	۰/۶	۰/۳	۰/۶	۳	۱	۴	۱۲۲	۲	۱	۷	۲۵
٪	۲۸/۶	۲۸/۶	۱۴/۲	۲۸/۶	۲/۳	۰/۸	۳/۱	۹۳/۸	۵/۸	۲/۸	۲۰	۷۱/۴
۳	۰/۵	۰/۵	۰/۱	۲	۴	۳	۳	۱۳۳	۴	۱	۴	۲۹
٪	۱۶/۱	۱۶/۱	۳/۲	۶۴/۴	۲/۸	۲/۱	۲/۱	۹۳	۱۰/۵	۲/۶	۱۰/۵	۷۶/۴
۴	۰/۵	۰/۵	۰/۱	۲	۴	۳	۲	۱۵۷	۲	۱	۴	۳۴
٪	۱۶/۷	۲۰/۸	۸/۳	۵۴/۲	۲/۴	۱/۸	۱/۲	۹۴/۶	۴/۹	۲/۴	۹/۸	۸۲/۹
۵	۰/۳	۰/۱	۰/۱	۳/۱	۱	*	۱	۵۶	۵	۲	۲	۲۰
٪	۸/۳	۲/۸	۲/۸	۸۶/۱	۱/۷	*	۱/۷	۹۶/۶	۱۷/۲	۶/۹	۶/۹	۶۹
۶	۰/۲	۰/۲	۰/۱	۱/۲	۲	۱	۲	۱۲۵	۴	۱	۲	۱۹
٪	۱۱/۸	۱۱/۸	۵/۹	۰۷/۶	۱/۵	۰/۸	۱/۵	۹۶/۲	۱۵/۴	۳/۸	۷/۷	۷۳/۱
۷	۰/۴	۰/۴	۰/۱	۰/۶	۲	۱	۳	۱۵۳	۲	۲	۴	۲۷
٪	۲۶/۷	۲۶/۷	۶/۶	۴۰	۱/۳	۰/۶	۱/۹	۹۶/۲	۵/۷	۵/۷	۱۱/۴	۷۷/۲
۸	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰/۷	۳	۲	۳	۱۶۴	۲	۴	۳	۳۴
٪	۱۳/۶	۹/۱	۴۵/۵	۳۱/۸	۱/۷	۱/۲	۱/۷	۹۵/۳	۴/۶	۹/۳	۷	۷۹/۱
۹	۰/۱	۰/۱	۰/۳	۰/۹	۵	۳	۷	۱۶۱	۱	۱	۲	۲۷
٪	۷/۱	۷/۱	۲۱/۴	۶۴/۴	۲/۸	۱/۷	۴	۹۱/۵	۳/۲	۳/۲	۶/۵	۸۷/۱
۱۰	۰/۵	۰/۳	۰/۱	۰/۴	۳	۲	۲	۱۶۲	۴	۱	۲	۲۸
٪	۳۸/۵	۲۳/۱	۷/۶	۳۰/۸	۱/۸	۱/۲	۱/۲	۹۵/۸	۱۱/۴	۲/۹	۵/۷	۸۰
میانگین	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۳/۳	۱	۱	۱	۵۶	۱	۱	۲	۱۹
٪	۱۷/۶	۱۵	۱۲	۵۵/۴	۱/۲	۱/۵	۲/۱	۹۴/۴	۸/۶	۴/۲	۹/۳	۷۷/۸
انحراف معیار	۰/۱۶	۰/۱۹	۰/۰۸	۰/۸۸	۱/۲۰	۱/۲۵	۱/۶۶	۳۷/۸۳	۱/۲۹	۰/۹۷	۱/۵۷	۵/۱۹

a: پیوند سست، b: پیوند سولفیدی، c: پیوند آلی فلزی، d: پیوند مقاوم (* غیر قابل تشخیص)

جدول ۳- غلظت عناصر در پیوندهای مختلف رسوبات تالاب انزلی (mg/Kg)

	As				Ni				Pb			
ایستگاه	a	b	c	d	a	B	c	d	a	b	C	d
۱	۰/۹	۰/۴	۰/۶	۲/۶	۴	۳	۳	۱۴۹	۳	۱	۰/۵	۱۷/۵
٪	۲۰/۴	۱۸/۴	۸/۱	۵۳/۱	۲/۵	۱۹	۱/۹	۹۳/۷	۱۳/۶	۴/۵	۲/۳	۷۹/۶
۲	۰/۹	۰/۷	۰/۳	۲	۱۸	۱۶	۴	۸۱	۱	۱	۰/۵	۳۳/۵
٪	۲۳/۱	۱۷/۹	۷/۷	۵۱/۳	۱۵/۱	۱۳/۴	۳/۴	۶۸/۱	۲/۸	۲/۸	۱/۴	۹۳
۳	۰/۶	۰/۵	۰/۲	۲/۶	۱۲	۱۰	۵	۱۰۸	۱	۱	۰/۷	۱۳۳
٪	۱۵/۴	۱۲/۸	۵/۱	۶۶/۷	۸/۹	۷/۴	۳/۷	۸۰	۳/۳	۳/۳	۲/۴	۹۱
۴	۰/۷	۰/۵	۰/۱	۲/۹	۱۱	۱۰	۴	۱۱۶	۳	۲	۱/۴	۲۵/۶
٪	۱۶/۷	۱۱/۹	۲/۴	۶۹	۷/۸	۷/۱	۲/۸	۸۲/۳	۹/۴	۶/۲	۴/۴	۸۰
۵	۰/۷	۰/۵	۰/۱	۱/۸	۲	۳	۳	۱۲۴	۲	۱	۱	۲۹
٪	۲۲/۶	۱۶/۱	۳/۲	۵۸/۱	۱/۵	۲/۳	۲/۳	۹۳/۹	۶/۱	۳	۳	۷۹/۹
۶	۰/۸	۰/۵	۰/۱	۱/۷	۷	۶	۲	۷۶	۱	۱	۰/۲	۲۳/۸
٪	۲۵/۸	۱۶/۱	۳/۲	۵۴/۹	۶/۹	۵/۹	۲	۸۵/۲	۳/۹	۳/۸	۰/۸	۹۱/۵
۷	۰/۸	۰/۷	۰/۳	۱/۷	۹	۷	۳	۱۱۹	۲	۱	۰/۵	۲۹/۵
٪	۲۲/۹	۲۰	۸/۵	۴۸/۶	۶/۵	۵/۱	۲/۲	۸۶/۲	۶/۱	۳	۱/۵	۸۹/۴
۸	۰/۸	۰/۷	۰/۴	۱/۸	۱۰	۷	۲	۱۴۱	۲	۱	۰/۲	۳۱/۸
٪	۲۱/۶	۱۸/۹	۱۰/۸	۴۸/۷	۶/۲	۴/۴	۱/۳	۸۸/۱	۵/۷	۲/۸	۰/۶	۹۰/۹
۹	۱/۱	۱	۰/۴	۲	۵	۲	۲	۱۱۳	۲	۱	۱/۸	۳۱/۲
٪	۲۴/۴	۲۲/۱	۸/۹	۴۴/۵	۴/۱	۱/۶	۱/۶	۹۲/۷	۵/۶	۲/۷	۵	۸۶/۷
۱۰	۰/۷	۰/۵	۰/۳	۱/۷	۹	۷	۱	۱۲۱	۲	۲	۰/۲	۳۳/۸
٪	۲۱/۹	۱۵/۶	۹/۴	۵۳/۱	۶/۵	۵/۱	۰/۷	۸۷/۷	۵/۳	۵/۳	۰/۵	۸۸/۹
میانگین	۰/۶	۰/۵	۰/۱	۵۴/۸	۱/۹	۷/۴	۳/۶	۱۵۲	۲/۴	۱/۴	۰/۶	۲۸/۷
٪	۲۱/۵	۱۷	۶/۷	۵۴/۸	۶/۲	۳/۷	۲/۲	۸۹	۱۶/۹	۱۵/۸	۴/۳	۶۳
انحراف معیار	۰/۱۴	۰/۱۸	۰/۱۶	۰/۴۵	۴/۵۷	۴/۱۸	۱/۲۰	۲۲/۸۴	۰/۷۴	۰/۴۲	۰/۵۴	۳۳/۴۵

a: پیوند سست، b: پیوند سولفیدی، c: پیوند آلی فلزی، d: پیوند مقاوم

جدول ۴- غلظت عناصر در پیوندهای مختلف رسوبات تالاب انزلی (mg/Kg)

	Zn				Fe			
ایستگاه	a	b	c	d	a	b	c	d
۱	۲۰	۲۳	۹	۲۶	۳۸۴	۷۳۷	۱۶۷	۲۷۷۰۰
٪	۲۵/۶	۲۹/۵	۱۱/۶	۳۳/۳	۱/۳	۲/۵	۰/۶	۹۵/۶
۲	۱۰	۸	۳	۶۹	۳۴۵	۱۰۶	۵۴	۳۷۵۰۰
٪	۱۱/۱	۸/۹	۳/۳	۷۶/۷	۰/۹	۰/۳	۰/۱	۹۸/۷
۳	۱۰	۶	۱	۸۰	۵۴۸	۲۱۱	۹۷	۴۳۱۰۰
٪	۱۰/۳	۶/۲	۱	۸۲/۵	۱/۳	۰/۵	۰/۲	۹۸
۴	۱۸	۱۷	۳	۶۱	۸۳۹	۲۶۷	۱۱۱	۴۱۳۰۰
٪	۱۸/۲	۱۷/۲	۳	۶۱/۶	۲	۰/۶	۰/۳	۹۷/۱
۵	۸	۹	۳	۶۳	۴۱۱	۸۲۳	۴۰۶	۲۸۱۰۰
٪	۹/۶	۱۰/۹	۳/۶	۷۵/۹	۱/۴	۲/۷	۱/۳	۹۴/۶
۶	۱۶	۱۵	۵	۵۵	۲۳۸۷	۲۳۰۸	۴۲	۲۸۱۰۰
٪	۱۷/۶	۱۶/۵	۵/۵	۶۰/۴	۷/۲	۷	۰/۱	۸۵/۷
۷	۲۵	۲۲	۲	۵۶	۲۱۵۸	۱۲۵۷	۱۰۳	۳۷۷۰۰
٪	۲۳/۸	۲۱	۱/۹	۵۳/۳	۵/۲	۳	۰/۳	۹۱/۵
۸	۱۷	۱۹	۱	۸۶	۳۵۵۰	۲۲۸۷	۶۸	۳۸۴۰۰
٪	۱۳/۸	۱۵/۵	۰/۸	۶۹/۹	۸	۵/۲	۰/۲	۸۶/۶
۹	۱۹	۱۷	۹	۴۳	۴۷۷	۴۵۴	۱۳۳	۳۹۰۰۰
٪	۲۱/۶	۱۹/۳	۱۰/۲	۴۸/۹	۱/۲	۱/۱	۰/۳	۹۷/۴
۱۰	۲۰	۱۵	۳	۷۷	۱۱۳۹	۱۰۰۳	۴۵	۴۳۱۰۰
٪	۱۷/۴	۱۳	۲/۶	۶۷	۲/۵	۲/۲	۰/۱	۹۵/۲
میانگین	۱۸/۸	۱۸/۲	۳/۹	۶۱/۷	۱۲۱۹/۸	۹۵۰/۳	۱۳۰/۵	۳۶۶۳۱/۳
٪	۳/۱	۲/۵	۰/۴	۹۴	۳/۱	۲/۵	۰/۴	۹۴
انحراف معیار	۵/۴۰	۵/۸۰	۲/۹۲	۱۸/۰۰	۱۱۰۲/۷۷	۸۰۰/۰۷	۱۰۷/۳۸	۶۱۵۴/۶۷

a: پیوند سست، b: پیوند سولفیدی، c: پیوند آلی فلزی، d: پیوند مقاوم

روی از جمله عناصری است که در پیوند سست و سولفیدی غلظت بالایی دارد. پس چون در شرایط ویژه امکان آزاد شدن این عنصر و ورود آن به آب تالاب وجود دارد، به‌عنوان یکی از عناصر دارای ریسک در تالاب محسوب می‌شود. نیکل و سرب رفتار نسبتاً مشابهی درنمونه‌ها نشان می‌دهند. بیش از ۸۵٪ این عناصر مربوط به پیوند مقاوم و فاز طبیعی است و درصد نسبتاً مشابهی در پیوندهای دیگر دارند. در پیوند سولفیدی غلظت آهن ۲/۵٪ است. وجود پیوندهای سولفیدی نشان‌گر شرایط خطرناک آب است و نشان می‌دهد که اکسیژن آب‌های فوقانی کاهش یافته است. وجود مواد آلی بسیار زیاد موجب کاهش اکسیژن می‌شود و رفته‌رفته شرایط احیاء (محیط فاقد اکسیژن) به وجود خواهد آمد و شرایط برای تشکیل سولفیدهای آهن و منگنز ایجاد خواهد شد. بنابراین وجود پیوندهای سولفیدی شاخص یا زنگ خطری برای محیط‌های آبی به شمار می‌روند [۲۰].

مطابق جداول ۲ و ۴، غلظت آهن و کروم در پیوند مقاوم بیش از ۹۴ درصد است. در این پیوند ارتباط عناصر با اجزاء خاک و رسوب بسیار قوی است و احتمال شکست این پیوند در محیط زیست تحت هیچ شرایطی وجود ندارد و لذا این عناصر تحرکی در نمونه‌های رسوب این تالاب ندارند. به این بخش فاز طبیعی هم گفته می‌شود [۲۱] و فقط کم‌تر از ۶٪ این عناصر مربوط به فاز انسان‌ساخت است. آهن عنصری است که غلظت بالایی از آن در فاز طبیعی دیده می‌شود [۲۲].

٤- نتیجه‌گیری

رسوبات تالاب انزلی نسبتاً به عناصر کادمیوم، کروم، سرب، ارسنیک، نیکل و روی آلوده است. از طرف دیگر غلظت پائین عنصر مس نشان می‌دهد که هیچ منبع آلودگی عمده برای این عنصر وجود ندارد. با بررسی‌های انجام شده در این مقاله اطلاعات ارزشمندی از پتانسیل تحرک فلزات سنگین [۲۳] در رسوبات تالاب به دست آمده است. در این تحقیق با توجه به داده‌های فازهای مختلف شیمیایی، تفاوت‌های قابل توجهی در توزیع فلزات مشاهده شد. آرسنیک، کادمیوم و روی بالاترین درصد غلظت را در پیوند

سست دارند و احتمال آزاد شدن این عناصر در آب تالاب وجود دارد. تحرک بالای این فلزات باعث می‌شود توسط بی‌مهرگان اعماق دریا، که در رسوبات زندگی می‌کنند، جذب شوند. بی‌مهرگان اعماق دریا زنجیره مهمی در انتقال فلزات به سطوح تغذیه‌ای بالاتر و تجمع زیستی این فلزات تشکیل می‌دهند [۲۴]. علاوه بر این، فلزات موجود در ستون آب جزء اصلی رژیم غذایی بسیاری از ماهی‌ها محسوب شده و باعث ورود این عناصر به زنجیره غذایی می‌شوند [۲۵]. به‌دلیل سمی بودن آرسنیک اهمیت این عنصر بیشتر است. غلظت بالای آهن و کروم در پیوند مقاوم نشان می‌دهد که احتمال آزاد شدن این عناصر در آب کم است. تالاب انزلی به‌دلیل برخورداری از موقعیت خاص ــ در مقایسه با تالاب‌های آلوده در سراسر جهان ــ و ثبت در کنوانسیون رامسر توجهات و دقت‌های بیشتری را می‌طلبد. اعمال محدودیت‌های بیشتر برای تخلیه زباله‌های شهری و صنعتی به داخل رودخانه‌های اطراف تالاب و نیز جلوگیری از استفاده‌های بی‌رویه از سموم کشاورزی و آفت‌کش‌ها از جمله این توجهات است.

پی‌نوشت‌ها

[1] Loosly bounded
[2] Sulphide bounded
[3] Organic-metalic bounded
[4] Resistant bounded
[5] Atomic Absorption Spectroscopy
[6] CRM: Certified Reference Materials
[7] Recovery

منابع

[1] Chibunda R T, Pereka A E, Phiri E C J, Tungara C. Ecotoxicity of mercury contaminated sediment collected from Mabubi River (Geita district, Tanzania) to the early life stage of stages of African Catfish. International Journal of Environmental Research; **2010**; **4**(1):49-56

[2] Xiaoyu L, Lijuan L, Yugang W, Geping L, Xi Ch, Xiaoliang Y, Bin G, Xingyuan H. Integrated assessment of heavy metal contamination in sediments from a coastal industrial basin, NE China. PLOS ONE; **2012**; **7**(6): e39690

[3] Morillo J, Usero J, Gracia I. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environmental International; **2002**; **28**: 263-271.

[4] Rauret G, LoopezSanchez J F, Sauquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller Ph. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. Journal of Environmental Monitoring; **1999**; **1**: 57-61.

[5] Nabi Bidhendi G R, Karbassi, A R, Nasrabadi T, Hoveidi H. Influence of copper mine on surface water quality. International Journal of Engineering Science and Technolog; **2007**; **4**: 85-92.

[6] Kaushik A, Kansal A, Santosh, Meena, Kumari S, Kaushik C P. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. Journal of Hazard Material; **2009**; **164**(1): 265-70.

[7] Nasrabadi T, Bidhendi G N, Karbassi A R, Mehrdadi N. Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin. Environmental Monitoring and Assessment; **2010**; **171**(1-4): 395-410.

[8] Chester R, Hughes R. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. Chemical Geology; **1967**; **2**: 249-262.

[9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry; **1979**; **51**: 844-851.

[10] Stamatis N, Kamidis N, Sylaios G. Sediment and suspended matter lead contamination in the Gulf of Kavala, Greece. Environmental Monitoring and Assessment; **2006**; **115**: 433-449.

[11] Vesali Naseh M, Karbassi A R, Ghazaban F, Baghvand A. Evaluation of heavy metal pollution in Anzali wetland, Guilan,Iran. Iranian Journal of Toxicology; **2012**; **5**: 565-576.

[12] Zare Khosh Eghbal M, Ghazban F, Sharifi F, Khosro Tehrani K. Using geostatistics and GIS to determinate of heavy metal pollution source in Anzali wetland sediments. International Journal of Forest, Soil and Erosion; **2012**; **2**: 105-111.

[13] Rauret G, Rubio R, Lopez-Sanchez J, Casassas E. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (River Tenes, Catalonia, Spain). Water Research; **1988**; **22**: 449-455.

[14] Mileston. Soil partical digestion. Digestion Application NoteDG-EN-13. **2003**.

[15] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elements. London, England Academic; **1979**. p. 333.

[16] Davis J C. Statistics and data analysis in geology. New York, Wily International; **1973**. p. 574.

[17] Karbassi A R, Monavari S M, Nabi Bidhendi Gh R, Nouri J, Nematpour K. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. Environmental Monitoring And Assessment; **2008**; **147**: 107-116.

[18] Karbassi A R. Geochemistry of Ni, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, V, Mn, Fe, Al and Ca in sediments of North Western part of the Persian Gulf. International Journal of Environmental Studies; **1996**; **54**: 205-212.

[19] Hosseini Alhashemi A, Karbassi A R, Hassanzadeh Kiabi B, Monavari S M, Nabavi M B. Accumulation and bioaccessibility of trace elements inwetland sediments. African Journal of Biotechnology; **2011**; **10**: 1625-1636.

[20] Saeedi M, Li L Y, Karbassi A R, Zanjani A J. Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. Environmental Monitoring and Assessment; **2013**; **185**(2): 1737-54.

[21] Hejabi A T, Basavarajappa H T. Heavy metals partitioning in sediments of the Kabini River in South India. Environmental Monitoring and Assessment; **2013**; **185**(2): 1273-83.

[22] Karbassi A R, Valvi S. Determination of heavy metal pollution (Hg, Pb, Cd, Ni, Fe and Zn) in the Bamdezh wetland sediments using Muller geochemical index. Journal of Envinmental Study; **2011**; **36**: 2-6. **[In Persion]**

[23] Taghinia Hejabi A, Basavarajappa H T, Karbassi A R, Monavari S M. Heavy metal pollution in water and sediments in the Kabini river, Karnataka, India. Environmental Monitoring and Assessment; **2011**; **182**(1-4): 1-13.

[24] Morillo J, Usero J, Gracia I. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environmental International; **2002**; **28**: 263-271.

[25] Summers R W. The diet and feeding behaviour of the flounder Platichthys flesus(L) in the Ythan Estuary, Aberdeenshire, Scotland. Estuarine and Coastal Marine Science; **1980**; **11**: 217-228.