

بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر در ایران

کریم لاکان^۲

عبدالحسین پری زنگنه^۱

پذیرش ۸۶/۴/۹

دریافت ۸۵/۶/۷

چکیده

در این مقاله، به بررسی غلظت فلزات سنگین نظیر آلومینیم، کادمیوم، مس، سرب، نیکل و روی ناشی از فعالیتهای صنعتی و اقتصادی در رسوبات ساحلی در طول سواحل ایرانی دریای خزر پرداخته شده است. بدین منظور تعداد چهارده ایستگاه نمونه برداری با فواصل تقریبی ۴۵ تا ۵۵ کیلومتر از یکدیگر در طول سواحل انتخاب و نمونه برداری از رسوبات ساحلی در تابستان سال ۱۳۸۴ صورت گرفته است. نمونه ها پس از انتقال به آزمایشگاه خشک و دانه بندی گردیده و از هر نمونه دانه هایی با ابعاد ۰/۳۵۵، ۰/۲۱۲ و ۰/۰۷۵ میلی متر به اضافه یک نمونه کلی از هر ایستگاه (جمعاً ۵۶ نمونه) جهت بررسی میزان فلزات سنگین در آنان انتخاب گردیدند. آماده سازی نمونه ها با استفاده از روش استخراج با اسید استیک سرد و تجزیه و تحلیل آنها توسط دستگاه آی سی پی انجام گردید. غلظت فلزات سنگین در رسوبات ساحلی ایستگاههای نمونه برداری یکنواخت نبود و اختلافات زیادی در میانگین غلظت آنها در ایستگاههای مختلف نمونه برداری مشاهده شد. رسم نمودار باکس و ویسکر نیز وجود اختلاف در غلظت آلودگی را در سطح ایستگاههای مختلف نمونه برداری نشان می دهد. به کارگیری راه حل های آماری تحلیل ممیزی نشان می دهد که هر شش فلز سنگین مورد مطالعه دارای غلظتهای آماری بالا و منحصر به فردی در محل ایستگاههای مختلف نمونه برداری در طول ساحل می باشند. وجود غلظتهای بالای فلزات سنگین در رسوبات ساحلی دریای خزر ناشی از تخلیه میزان قابل توجهی از آلاینده های انسانی در محل و یا در نزدیکی ایستگاههای نمونه برداری به دریا می باشد.

واژه های کلیدی: دریای خزر، فلزات سنگین، تحلیل ممیزی، محیط زیست دریایی، رسوبات ساحلی، ایران.

A Survey of Heavy Metal Concentrations in the Surface Sediments along the Iranian Coast of the Caspian Sea

Abdolhossein Parizanganeh¹ V. Chris Lakhan²

(Received Aug. 29, 2006 Accepted June 30, 2007)

Abstract

Metals discharged into coastal areas of marine environments are likely to be scavenged by particles and removed to the sediments. The sediments, therefore, become large repositories of toxic heavy metals. This research examined the concentrations of heavy metals (Al, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn) in the nearshore sediments in the alongshore direction of the Iranian coast of the Caspian Sea. Fourteen samples were collected and granulometric compositions were determined. The consideration of three grain size fractions (0.355 mm, 0.212 mm and 0.075 mm), plus fourteen bulk samples required analyzing 56 samples for the presence of heavy metals. Laboratory analysis of the samples was accomplished using the Cold Acetic Protocol, followed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. Preparation of the samples involved the utilization of the Cold Acetic Acid Extraction Protocol established by the Great Lakes Institute for Environmental Research (GLIER), Canada. The results provided evidence of large differences in total metal concentrations in the sediment samples from the fourteen sites. Box and Whisker plots demonstrated that metal

1. Assistant Prof. of Geography, Faculty of Humanities, Zanjan University, Zanganeh_h@yahoo.com

2. Professor, Faculty of Earth Sciences, Windsor University, Canada

۱- استادیار گروه جغرافیا، دانشکده علوم انسانی، دانشگاه زنجان،

Zanganeh_h@yahoo.com

۲- استاد دانشکده علوم زمین، دانشگاه ویندزور، کانادا

concentrations were not homogeneously distributed, and that there were large spatial variations in the median concentrations of heavy metals at each sample site. The statistical technique of discriminant analysis revealed that the six heavy metals had distinct and statistically significant concentrations at various locations along the coast. Concentrations reflected metal loadings from anthropogenic sources located at and in the vicinity of the sampling sites.

Keywords: Discriminant Analysis, Sediments, Toxic Heavy Metals, Marine Environment, Caspian Sea, Iran.

۱- مقدمه

پالایش نفت و مواد معدنی دیگر است [۱۳]. رودخانه ولگا یکی از منابع اصلی آلاینده‌آب دریای خزر، تنوع وسیعی از انواع آلاینده‌های صنعتی و کشاورزی را از سطح حوضه آبریز وسیع خود جمع‌آوری و به آن تخلیه می‌کند. نویل به استناد برآوردهای علمی بانک جهانی، میانگین سالانه تخلیه مواد نفتی را به دریای خزر ۶۰۰۰۰ تن، سولفیت ۲۴۰۰۰۰ تن، و کلرین را ۴۰۰۰۰۰ تن اعلام نموده است [۱۴]. با توجه به بسته بودن دریای خزر و جزر و مدی نبودن آن تمامی آلاینده‌هایی که به آن تخلیه می‌شوند، در حوضه دریا انباشته شده و تجمع آنها موجب آلودگی شدید دریا می‌شود. بنابراین درصد قابل توجهی از جمعیت ده میلیون نفری استانهای مجاور دریای خزر و جمعیت عظیم گردشگری که همه ساله به این منطقه وارد می‌گردد، در معرض غلظتهای بالایی از این آلاینده‌های سمی قرار می‌گیرند. مصرف منظم آبزیان توسط ساکنان منطقه نیز با توجه به تجمع آلاینده‌ها در بدن ماهیها و به خصوص ماهی خاویار، این آلاینده‌ها را وارد زنجیره غذایی انسان می‌نماید [۹]. هم اکنون این پرسش مطرح است که آیا آمار بالای وقوع سرطان در منطقه می‌تواند به مصرف ماهیهای صید شده از دریای خزر مربوط باشد؟ علاوه بر اثرات مخرب آلاینده‌ها بر سلامت انسان، نتایج مطالعات متعدد در منطقه کاهش شدید صید ماهی خاویار از دریای خزر را به آلودگی آب این دریا نسبت می‌دهند. بر اساس اطلاعات شبکه اینترنتی برنامه محیط زیست دریای خزر، صید ماهی خاویار از ۳۰۰۰۰ تن در سال ۱۹۸۵ به ۵۶۷۲ تن در سال ۱۹۹۵ کاهش یافته است [۱۵]. لازم به ذکر است که بیش از ۸۵ تا ۹۰ درصد ماهی خاویار جهان از دریای خزر صید می‌شود. کاهش شدید صید ماهی خاویار، صنعت خاویار را تهدید و بر اقتصاد بومی منطقه تأثیر زیادی خواهد داشت.

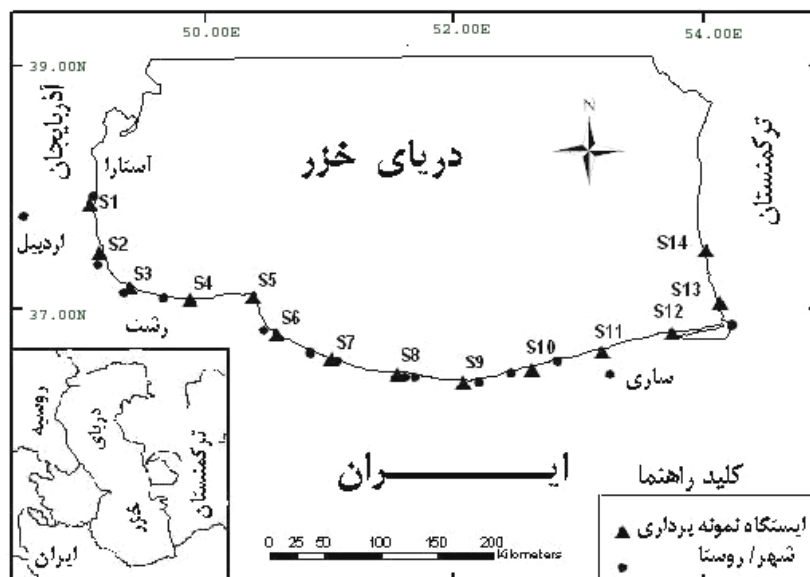
سواحل دریای خزر در ایران اکنون تحت تأثیر شدید اثرات تجمعی مخلوطی از آلاینده‌های سمی قرار گرفته و جانوران و نباتات دریایی شدیداً تهدید و کاهش یافته‌اند. یک نمونه از اثرات مخرب آلاینده‌ها بر حیات آبزیان را در گزارش مدیریت اطلاعات انرژی می‌توان یافت [۱۶]. بر اساس این گزارش هزاران خوک آبی ساکن دریای خزر، از سال ۲۰۰۰ به علت پیامدهای آلودگی آب که سیستم ایمنی آنها را مختل نموده است نابود شده‌اند. سطح

رسوبات طی سالیان سال و در اثر فرآیند رسوبگذاری رفته رفته بر روی هم انباشته شده و در نهایت می‌توانند به عنوان تثبیت کننده میزان آلودگیها در نظر گرفته شوند. مقدار فلزات سنگین در لایه‌ها و طبقات مختلف رسوبات نمایانگر میزان این فلزات و مقدار آلودگی اکوسیستم در زمان رسوبگذاری آن لایه‌هاست [۱].

دفع فلزات سنگین به محیط‌های آبی در نهایت موجب جذب رسوبات می‌گردد. از اینرو، رسوبات ساحلی، محل تجمع فلزات سنگین و سمی می‌شوند. با وجود پژوهش و مطالعات متعددی که در سطح جهان در خصوص آلودگی رسوبات ساحلی به فلزات سنگین و سمی در محیط‌های آبی انجام شده ولی مطالعات نسبتاً محدودی بر روی غلظت فلزات سنگین در سواحل دریای خزر صورت گرفته است [۲-۶]. مطالعات پیشین در دریای خزر عمدتاً تجمع آلاینده‌ها را در بدن آبزیان و ماهیها، غلظت فلزات سنگین، ترکیبات آلی کلردار در آب، و هیدروکربورهای آروماتیک و آلیفاتیک را در آب و رسوبات اعماق دریا اندازه‌گیری نموده‌اند [۷-۱۲]. با توجه به تجمع آلاینده‌ها در دریای بسته خزر، لازم است مطالعات دقیقی جهت تعیین غلظت و پراکنش این فلزات سمی در محیط آبی دریای خزر صورت پذیرد. در این مقاله غلظت این فلزات و پراکنندگی آنها را در رسوبات ساحلی در طول سواحل ایرانی دریای خزر مطالعه و بررسی می‌نماییم.

۲- منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه سواحل ایرانی دریای خزر است که به طول تقریبی ۷۰۰ کیلومتر از مرز کشور آذربایجان در غرب تا مرز کشور ترکمنستان در شرق ادامه دارد. این خط ساحلی به طور فزاینده‌ای توسط آلاینده‌هایی که از منابع مختلف انسانی (شامل پسابهای صنعتی، پسابهای کشاورزی و فاضلابهای شهری و روستایی) به آن وارد می‌شود آلوده گردیده است. شکل ۱ موقعیت محدوده مورد مطالعه و ایستگاههای مختلف اندازه‌گیری رسوب را در طول سواحل ایرانی دریای خزر نشان می‌دهد. متولی به استناد اطلاعات بانک جهانی، میزان دفع فاضلابهای تصفیه نشده که مستقیماً به دریای خزر تخلیه می‌شود را یک میلیون متر مکعب اعلام نموده است. قسمت اعظم این آلاینده‌ها مربوط به فعالیتهای استخراج و



شکل ۱- موقعیت محدوده مورد مطالعه و ایستگاههای اندازه‌گیری

نمونه‌برداری را در طول ساحل نشان می‌دهد. مختصات جغرافیایی ایستگاههای نمونه‌برداری، نام نزدیک‌ترین شهر یا روستا و کد ایستگاههای نمونه‌برداری نیز در جدول ۱ آمده است.

برای نمونه‌برداری، از روش استاندارد وان وین گراب^۱ استفاده گردید. نمونه‌برداری در هفته دوم و سوم مردادماه سال ۱۳۸۴ انجام گردید و از هر ایستگاه حدود ۴۰۰ گرم از رسوبات سطحی نزدیک خط ساحل برداشت شد. در هنگام نمونه‌برداری سعی گردید فقط از رسوبات سطحی تا عمق حداکثر ۳ سانتی متری برداشت گردد. نمونه‌ها در ظروف مخصوص پلاستیکی و در یخدان نگهداری شدند.

نمونه‌ها در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۵ ساعت در کوره گالن کمپ^۲ قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. با استفاده از ترازوی متلر^۳ مقدار ۱۰۰ گرم از هر نمونه برداشت و با استفاده از ده عدد الک (شماره الکهای مورد استفاده به ترتیب عبارت‌اند از: ۰/۲۱۲، ۰/۲۵، ۰/۳۵۵، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۷، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۳، ۰/۰۷۵، ۰/۱۲۵، میلی‌متری). نمونه‌ها دانه‌بندی و وزن هر طبقه تعیین گردید (جدول ۲). الکها توسط لرزاننده^۴، غربال شده و نمودار توزیع اندازه دانه‌ها در هر نمونه توسط نرم افزار استیستیکا^۵ تهیه گردید. [۱۷].

¹ Standard Van Veen Grab

² Gallenkamp OV-160

³ Mettler PC 4400

⁴ Tyler ROTAP Shaker

⁵ Statistica

آلودگیهای موجود و پتانسیل افزایش آلودگیها در دریای خزر و اثرات مخرب آلاینده‌های سمی بر انسان و حیات آبیان، مطالعه و بررسی غلظت فعلی آلاینده‌ها را در منطقه مورد مطالعه الزامی می‌سازد.

۳- مواد و روشها

۳-۱- روش نمونه‌برداری

در این بررسی، برای انجام نمونه‌برداری از رسوبات ساحلی، تعدادی ایستگاه نمونه‌برداری در طول ساحل دریای خزر از مرز کشور آذربایجان در غرب تا مرز کشور ترکمنستان در شرق انتخاب گردید. انتخاب محل نمونه‌برداری بر اساس حضور منابع آلاینده، توزیع آنها، محل پیوستن رودخانه‌ها به دریا، امکانات و تجهیزات موجود، و سهولت دسترسی به محل جهت انجام نمونه‌برداری صورت گرفته است. همچنین در انتخاب ایستگاههای نمونه‌برداری سعی گردید تا یک فاصله معینی (حدود ۴۵ تا ۵۵ کیلومتر) بین ایستگاهها رعایت گردد. بدین ترتیب تعداد چهارده ایستگاه نمونه‌برداری (S1-S14) در طول سواحل جنوبی دریای خزر انتخاب گردیدند. ایستگاههای نمونه‌برداری عمدتاً واقع در نزدیکی مناطق مسکونی و از غرب به شرق شامل: آستارا (S1)، لیسار (S2)، تازه آباد (S3)، حسن رود (S4)، دستک (S5)، گسکر محله (S6)، تنکابن (S7)، هاچی رود (S8)، وانوش (S9)، سیاه کلا (S10)، زرین آباد (S11)، امیر آباد (S12)، گامیش تپه (S13)، و مخدوم قلی (S14) می‌باشند. شکل ۱ موقعیت ایستگاههای

جدول ۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری

کد نمونه	نام نزدیک ترین شهر - روستا	موقعیت جغرافیایی		نام استان
		عرض شرقی	طول شمالی	
S1	آستارا	۳۸°	۴۸° ۵۰'	گیلان
S2	لیسار	۳۷°	۴۸° ۵۶'	گیلان
S3	تازه آباد	۳۷°	۴۹° ۲۳'	گیلان
S4	حسن رود	۳۷°	۴۹° ۴۲'	گیلان
S5	دستک	۳۷°	۵۰° ۱۳'	گیلان
S6	گسکر محله	۳۷°	۵۰° ۳۰'	گیلان
S7	تنکابن	۳۶°	۵۰° ۵۷'	مازندران
S8	هاچی رود	۳۶°	۵۱° ۲۰'	مازندران
S9	وانوش	۳۶°	۵۱° ۵۴'	مازندران
S10	سیاه کلا	۳۶°	۵۲° ۲۸'	مازندران
S11	زرین آباد	۳۶°	۵۳° ۰۰'	مازندران
S12	امیر آباد	۳۶°	۵۳° ۳۰'	مازندران
S13	گامیش تپه	۳۷°	۵۴° ۰۲'	گلستان
S14	مخدوم قلی	۳۷°	۵۳° ۵۷'	گلستان

۱- ۰/۵ گرم نمونه در لوله گریزانه^۱ ۳۰ میلی گرمی ریخته شد.
 ۲- ۲۰ میلی لیتر اسید استیک ۵ درصد به آن اضافه و درب ظروف پس از ده دقیقه (جهت خروج گازهای احتمالی) محکم بسته شد.
 ۳- نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در دستگاه لرزاننده قرار داده شد.
 ۴- فیلتر واتمن شماره ۴ را دو بار با اسید نیتریک ۱ درصد، سه مرتبه با آب مقطر بدون یون شده^۲ و سه مرتبه نیز با اسید استیک ۵ درصد شست و شو و سپس خشکانده شد.
 ۵- محتویات لوله گریزانه از صافی مذکور عبور داده شد.
 ۶- وزن محلول زیر صافی تعیین و با اضافه نمودن آب مقطر بدون یون شده وزن محلول به ۵۰ گرم (۰/۱± گرم) رسانده شد. دقت گردید تا ظروف مورد استفاده کاملاً خشک و قبلاً وزن شده باشند تا از خطای افزوده به وزن نهایی محلول اجتناب گردد.

۳-۳- کنترل کیفیت و تعیین غلظت فلزات سنگین

کنترل کیفیت آنالیز نمونه‌ها با استفاده از روش استاندارد گلیر انجام گردید [۱۸]. کنترل کیفیت هر دسته از نمونه‌های آماده‌سازی شده با گذاشتن سه نمونه شاهد، دو نمونه تکراری، یک نمونه استاندارد تهیه شده در آزمایشگاه و دو نمونه استاندارد تأیید شده (Mess-3) و (LKSD-4) صورت گرفت. این رسوبات استاندارد نیز مطابق

بر اساس توزیع وزنی اندازه دانه‌ها و وزن تجمعی آنها در ده الک، گروه دانه‌های با ابعاد ۰/۳۵۵، ۰/۲۱۲، ۰/۰۷۵ میلی متری که به طور متوسط بیشترین وزن نمونه‌ها را به خود اختصاص داده بودند برای تحلیل و اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین در آنها انتخاب گردیدند. از انتخاب و آنالیز گروه دانه‌های بسیار ریز (۰/۰۵۳ و ۰/۰۲۵ میلی متری) به علت عدم وجود این دانه‌ها در اکثر نمونه‌های رسوب صرف نظر گردید.

ابعاد دانه‌های انتخابی رسوب (۰/۳۵۵، ۰/۲۱۲، ۰/۰۷۵ میلی متری) به اضافه چهارده نمونه کلی و الک نشده (جمعاً به تعداد ۵۶ نمونه) جهت اندازه‌گیری میزان غلظت ۱۸ فلز شامل آلومینیم، آرسنیک، بیسموت، کادمیوم، کلسیم، کبالت، کروم، مس، آهن، پتاسیم، منیزیم، منگنز، سدیم، نیکل، سرب، روی و وانادیم انتخاب گردیدند. در این مقاله تنها به تحلیل نتایج غلظت فلزات سنگین آلومینیم (Al)، کادمیوم (Cd)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، و روی (Zn) در نمونه‌های رسوب پرداخته شده است.

۳-۲- آماده سازی نمونه‌ها

روش آماده‌سازی نمونه‌ها برای استخراج فلزات سنگین از رسوبات ساحلی، بر اساس دستورالعمل مؤسسه تحقیقات زیست‌محیطی گریت‌لیکز در دانشگاه ویندزور کانادا صورت گرفت [۱۸]. در این شیوه به منظور استخراج فلزات از روش اسید استیک سرد استفاده می‌گردد. بر این اساس آماده‌سازی نمونه‌ها طی مراحل زیر انجام گردید.

¹ Centrifuge Tube

² Whatman # 4

³ Distilled Water(MQ)

جدول ۲- توزیع وزنی دانه‌های تشکیل دهنده رسوب در ایستگاههای نمونه برداری بر حسب گرم

وزن کل (gr)	اندازه دانه‌ها										کد نمونه
	>/< ۷۰ میلی‌متر	>/< ۱۰۰ میلی‌متر	>/< ۱۵۰ میلی‌متر	>/< ۲۰۵ میلی‌متر	>/< ۲۵۰ میلی‌متر	>/< ۳۰۰ میلی‌متر	>/< ۳۵۰ میلی‌متر	>/< ۴۰۰ میلی‌متر	>/< ۴۷۵ میلی‌متر	>/< ۵۰۰ میلی‌متر	
۱۰۰/۰۰	۱/۲۴	۰/۳۰	۰/۴۶	۱/۳۸	۱۰/۳۱	۴/۲۱	۶۴/۱۲	۱۷/۳۶	۰/۲۷	۰/۰۰	S1
۱۰۰/۰۰	۷/۲۰	۵/۵۰	۲۵/۴۰	۱۷/۸۵	۱۸/۲۴	۷/۴۵	۱۴/۶۶	۳/۴۰	۰/۰۳	۰/۰۰	S2
۱۰۰/۰۰	۳/۰۰	۲/۵۰	۱۸/۹۷	۲۷/۶۵	۲۱/۱۲	۸/۸۶	۱۶/۶۵	۱/۲۵	۰/۰۰	۰/۰۰	S3
۱۰۰/۰۰	۰/۱۲	۰/۰۸	۰/۳۲	۵/۷۵	۴۴/۸۸	۱۸/۱۷	۲۷/۶۳	۲/۸۵	۰/۰۲	۰/۰۰	S4
۱۰۰/۰۰	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۱۰	۲/۲۴	۵۴/۱۹	۲۲/۱۳	۲۰/۹۰	۰/۱۲	۰/۰۱	۰/۰۰	S5
۱۰۰/۰۰	۱/۸۰	۰/۵۶	۰/۶۵	۳/۸۷	۲۳/۴۳	۹/۸۸	۵۳/۶۲	۶/۰۷	۰/۰۰	۰/۰۰	S6
۱۰۰/۰۰	۰/۳۰	۰/۲۲	۸/۵۰	۲۶/۲۰	۳۱/۶۲	۱۳/۱۰	۱۹/۱۱	۰/۹۲	۰/۰۰	۰/۰۰	S7
۱۰۰/۰۰	۱/۱۷	۳/۵۵	۶/۴۵	۵/۴۸	۱۵/۶۲	۶/۳۸	۵۲/۳۷	۸/۸۱	۰/۱۱	۰/۰۰	S8
۱۰۰/۰۰	۲۸/۱۲	۰/۴۷	۰/۷۰	۱/۲۵	۱۱/۷۵	۴/۸۰	۴۷/۷۶	۴/۸۸	۰/۱۲	۰/۰۰	S9
۱۰۰/۰۰	۱۶/۷۵	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۶۲	۴/۴۰	۱/۸۰	۶۱/۹۴	۱۴/۱۱	۰/۰۴	۰/۰۰	S10
۱۰۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۸۵	۵/۱۰	۱۹/۰۳	۷/۷۷	۶۲/۴۰	۴/۷۲	۰/۰۲	۰/۰۰	S11
۱۰۰/۰۰	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۶	۲/۶۵	۱۹/۱۳	۷/۸۱	۶۴/۰۴	۶/۲۲	۰/۰۳	۰/۰۰	S12
۱۰۰/۰۰	۴۰/۱۰	۲۱/۳۰	۲۴/۵۰	۸/۸۰	۲/۴۹	۱/۰۲	۰/۷۷	۰/۳۳	۰/۶۵	۰/۰۱	S13
۱۰۰/۰۰	۷۱/۲۰	۷/۷۰	۶/۵۰	۳/۷۰	۳/۱۲	۱/۲۸	۳/۰۷	۱/۱۲	۲/۲۹	۰/۰۲	S14

از ایستگاههای نمونه برداری، غلظتهای بالاتری را نسبت به بقیه ایستگاهها نشان می‌دهند. مثلاً در بخش غربی منطقه مورد مطالعه یعنی در ایستگاههای شماره ۱ تا ۴ واقع در نزدیکی مرز کشور آذربایجان غلظتهای بسیار بالای فلزات آلومینیم، کادمیوم، مس، روی و سرب را می‌توان یافت. میانگین غلظت تمامی فلزات نیز در محل ایستگاههای نمونه برداری شماره ۵ و ۶ در مقایسه با ایستگاههای دیگر بالا می‌باشد. به استثنای کادمیوم، میانگین غلظت تمامی فلزات دیگر در محدوده جغرافیایی واقع در بین ایستگاههای نمونه برداری شماره ۷ الی ۱۲ نسبتاً ثابت باقی مانده است. پس از آن غلظت فلزات مذکور به مقدار قابل توجهی در ایستگاه شماره ۱۳ افزایش می‌یابد. در ایستگاه شماره ۱۴ واقع در حاشیه جنوب شرقی دریای خزر و در نزدیکی مرز کشور ترکمنستان میانگین غلظت تمامی فلزات به بالاترین حد خود در مقایسه با ایستگاههای دیگر نمونه برداری می‌رسد.

۴-۲- تحلیل آماری داده‌ها

با توجه به اینکه بسیاری از مطالعات قبلی، ابعاد دانه‌های تشکیل دهنده رسوبات را به عنوان یک متغیر مهم و مؤثر در غلظت و

نمونه‌ها آماده و غلظتشان توسط دستگاه اندازه‌گیری شد. غلظت فلزات در نمونه‌های رسوب توسط دستگاه ICP مدل IRIS # (Thermo Jarrell Ash Corporation) 701776 تعیین گردید. حدود تشخیص (بر مبنای واحد میکروگرم بر گرم) بر اساس شیوه اسید استیک سرد برای هر یک از فلزات مورد مطالعه به ترتیب برابر آلومینیم ۱۰/۷، کادمیوم ۰/۲، مس ۰/۸، نیکل ۰/۸، سرب ۱/۷ و روی ۰/۲ به دست آمده است.

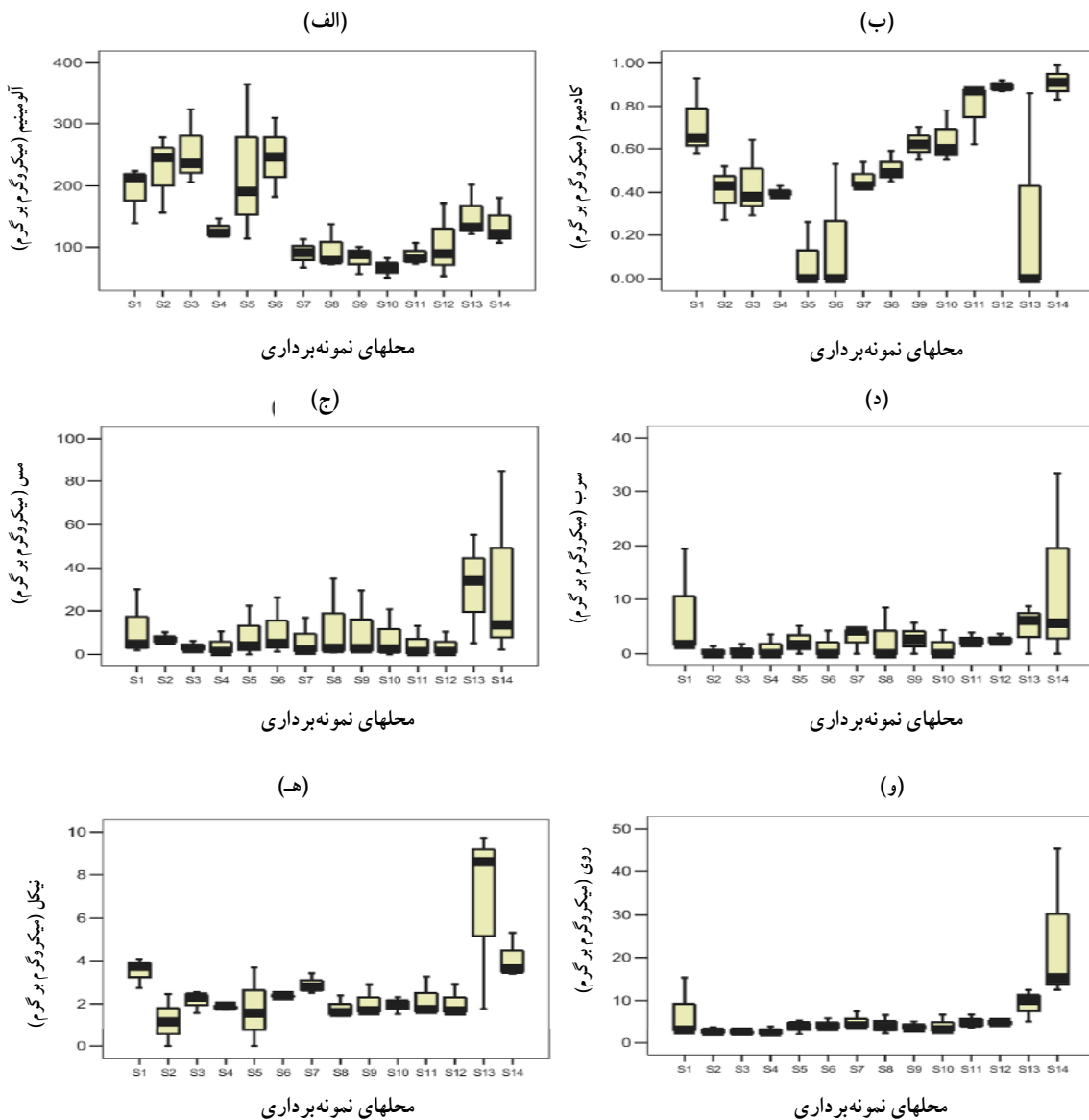
۴- تحلیل داده‌ها

۴-۱- تحلیل گرافیکی داده‌ها

نتایج به دست آمده حاکی از وجود اختلاف نسبتاً زیاد در غلظت کل فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب چهارده ایستگاه نمونه برداری است. نمایش غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های کلی رسوب و طبقات دانه‌بندی شده انتخابی نمونه‌ها به وسیله نمودار باکس و ویسکر^۲ (شکل ۲) نشان‌دهنده وجود غلظتهای بالای فلزات مورد مطالعه در نمونه‌های رسوب می‌باشد. بعضی فلزات در تعدادی

^۱ Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP)

^۲ Box and Whisker Plots

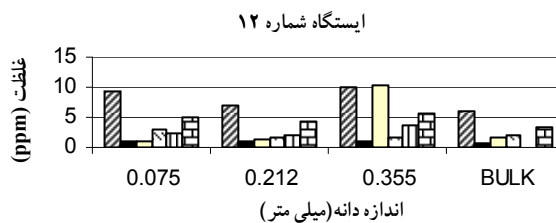
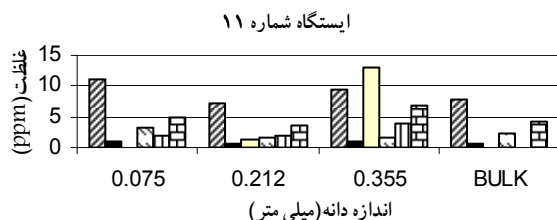
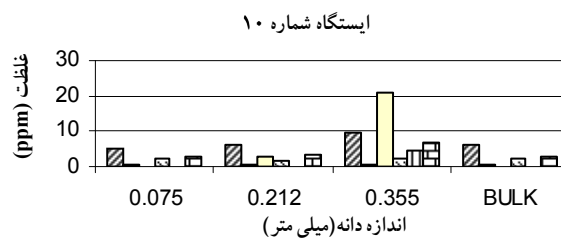
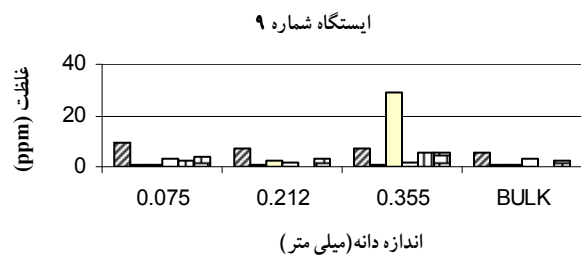
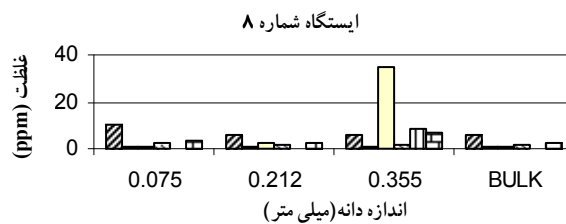
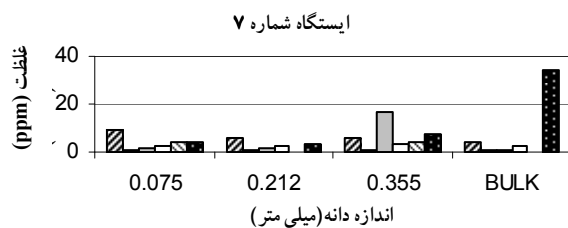
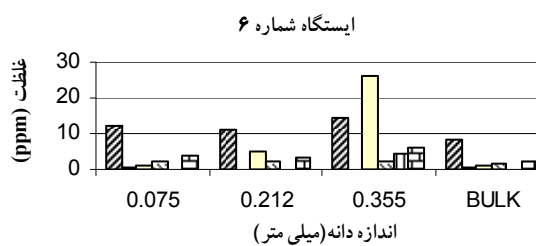
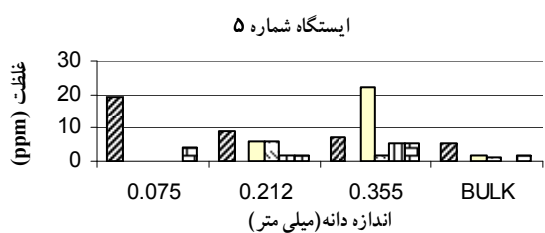
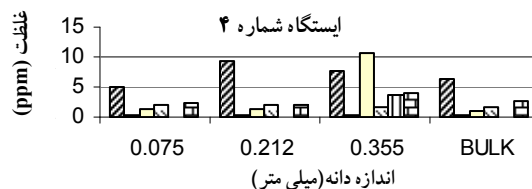
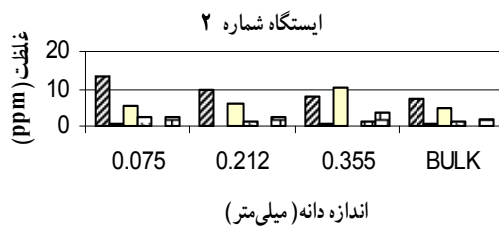
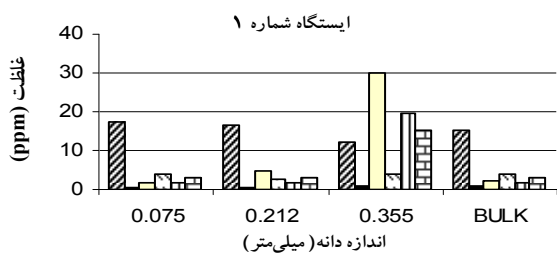


شکل ۲- نمایش غلظت فلزات سنگین با نمودار باکس و ویسکر
 میله عمودی در هر جعبه محصور نشانگر میانگین ارزشها، انتهای میله‌ها در بالا و پایین جعبه‌ها،
 دامنه تغییرات داده‌ها و نوار مشکی بین میانگین و حداکثر دامنه داده‌ها را نشان می‌دهد.

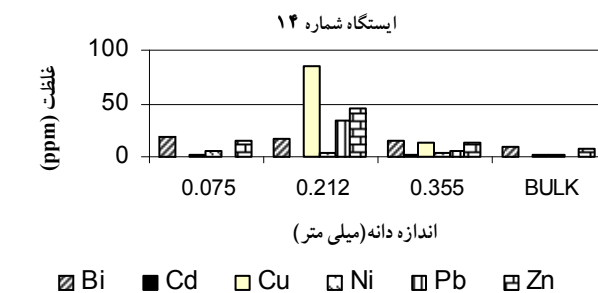
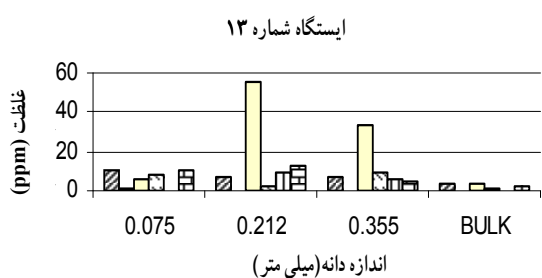
رسوب کوچک‌تر از $0.63 \mu\text{m}$ میلی‌متری مشاهده شده است در حالی که در سطح منطقه مورد مطالعه و در اکثر نمونه‌ها غلظت آلودگی در دانه‌های درشت‌تر رسوب ($0.355 \mu\text{m}$ میلی‌متری) مشاهده می‌گردد [۴، ۲۲-۲۵]. شکل ۳ غلظت آلودگی به فلزات سنگین را در ابعاد مختلف دانه‌های رسوب و همچنین در نمونه کلی و برای تمامی ایستگاههای نمونه برداری نمایش می‌دهد.

از روش آماری تحلیل ممیزی نیز برای بررسی اختلافهای مکانی در میزان فلزات سنگین در رسوبات ساحلی استفاده شد و محدوده‌های جغرافیایی خاصی در طول ساحل با غلظتهای قابل

توزیع مکانی فلزات سنگین در محیط‌های آبی دانسته‌اند، تحلیل رگرسیون و همبستگی برای بررسی احتمال تأثیر آن بر پراکنش و غلظت آلاینده‌ها در طول سواحل دریای خزر انجام گردید [۱۹، ۲۰، ۲۱]. نتایج همبستگی بین هر شش فلز مورد مطالعه با طبقات دانه‌بندی شده رسوبات نشان می‌دهد که ابعاد دانه‌های رسوب تأثیر قابل توجهی بر توزیع مکانی فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه ندارند. یکی از دلایل مهم این رخداد عدم وجود دانه‌های بسیار ریز در رسوبات محدوده مورد مطالعه می‌باشد. در بسیاری از مطالعات پیشین، بیشترین غلظت آلودگی در دانه‌های



شکل ۳- مقدار آلودگی رسوبات به فلزات سنگین در ابعاد مختلف دانه‌های رسوب و در کل نمونه‌ها در ایستگاه‌های مختلف



ادامه شکل ۳

جدول ۳- خلاصه نتایج تحلیل ممیزی برای شش فلز سنگین در چهارده ایستگاه نمونه برداری در طول سواحل دریای خزر در ایران

فلزات	همبستگی استاندارد	ویلکس لامبدا	کای اسکویر	درجه آزادی	ارزش*
آلومینیم	۰/۸۲۵	۰/۳۱۹	۲۸/۳۰۰	۱۳	۰/۰۰۰
کادمیوم	۰/۸۴۳	۰/۲۸۹	۴۱/۵۳۶	۱۳	۰/۰۰۰
مس	۰/۵۴۴	۰/۷۰۴	۱۱/۷۶۳	۱۳	۰/۵۴۷
سرب	۰/۵۴۷	۰/۷۰۱	۱۱/۸۶۶	۱۳	۰/۵۳۷
نیکل	۰/۷۵۹	۰/۴۲۴	۲۸/۷۸۲	۱۳	۰/۰۰۷
روی	۰/۷۶۸	۰/۴۱۱	۲۹/۸۲۱	۱۳	۰/۰۰۵

* Significance

همبستگی استاندارد بیشتر باشد، اختلاف بین گروهی به عنوان نسبتی از کل تغییرات بیشتر خواهد بود. روش ویلکس لامبدا برای بررسی مناسبت و کیفیت آنالیز داده‌ها به کار گرفته شده است. هر چه عدد ویلکس لامبدا بیشتر باشد اختلاف درون گروهی به عنوان نسبتی از پراکنش کل، بیشتر و کامیابی تابع ممیزی در محدوده بین گروهها کم‌تر است. در عدد صفر ارزش لامبدا نشانگر ممیزی حداکثر و عدد $1/0$ نشانگر عدم ممیزی است [۱۷]. روش ویلکس لامبدا عکس روش نسبت F است و می‌تواند به ارزش کای اسکویر تبدیل و سپس برای آزمایش اعتبار آماری تابع ممیزی به کار گرفته شود. براساس جدول ۳ دامنه اعداد همبستگی استاندارد بین $0/544$ تا $0/825$ می‌باشد، بنابراین دلالت بر وجود درجه بالایی از اختلافات بین ایستگاههای نمونه برداری از نظر غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه دارد. در روش آماری ویلکس لامبدا به استثنای مقادیر مربوط به مس و سرب، برای بقیه فلزات مورد مطالعه، ارزشهای کمتر از $0/5$ به چشم می‌خورد. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که غلظتهای متمایزی از فلزات سنگین در طول ساحل وجود دارند. برای شناسایی مناطق جغرافیایی در طول ساحل که شامل ایستگاههای نمونه برداری هم گروه یا همسان از نظر

توجه آماری شناخته شدند. شرح کامل تحلیل ممیزی را می‌توان در مطالعات مک لاکان^۱ یافت و کاربرد این شیوه آماری در مطالعه غلظت فلزات سنگین در محیط‌های ساحلی نیز توسط لاکان^۲ و همکاران ارائه گردیده است [۳، ۲۰ و ۲۶]. در این بررسی از مدل تحلیل ممیزی در بسته نرم‌افزار آماری SPSS برای علوم اجتماعی استفاده شد و چون این روش به منظور تأیید وجود اختلاف در میزان غلظت آلودگی در ایستگاههای مختلف نمونه برداری به کار گرفته شد، ایستگاههای نمونه برداری (S1 تا S14) به عنوان متغیرهای گروهی و غلظت شش فلز سنگین نیز به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شدند [۲۷]. برنامه برای هر یک از شش فلز و سپس برای تمامی آنان اجرا گردید. نتایج تحلیل ممیزی برای هر یک از فلزات مورد مطالعه به طور خلاصه در جدول ۳ آمده است. ارزیابی نتایج نیاز به بررسی آماری همبستگی استاندارد^۳، روش ویلکس لامبدا^۴ و ارزش کای اسکویر^۵ دارد. روش آماری همبستگی استاندارد نشان دهنده نسبت بین گروهی به پراکنش کل متغیرهای برآورد شده در طول تابع ممیزی^۶ است. بنابراین هرچه

¹ McLachlan

² Lakhan

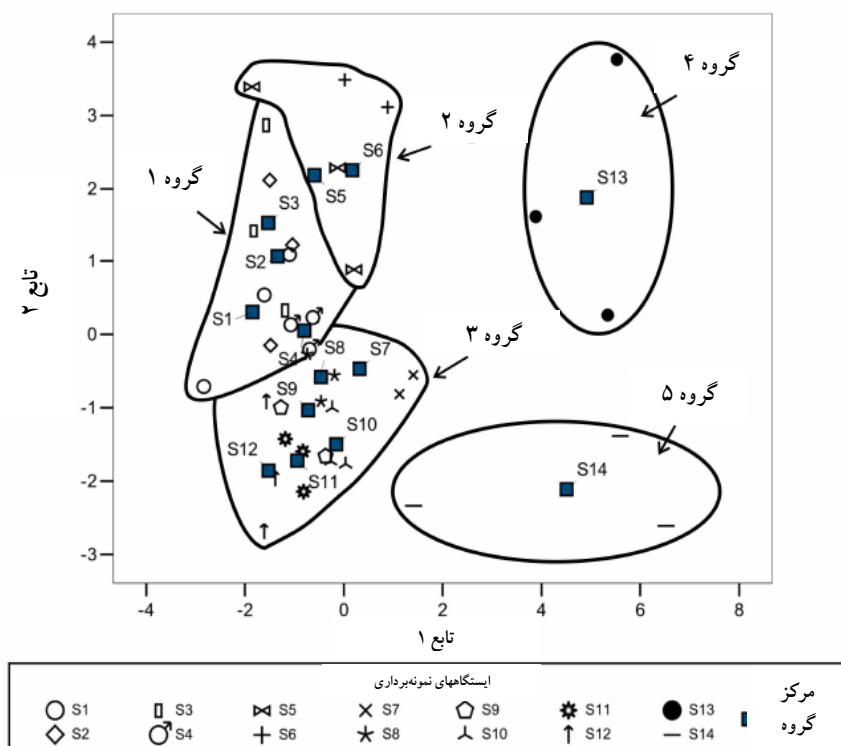
³ Canonical Correlation

⁴ Wilks' Lambda Statistic

⁵ Chi- Square Value

⁶ Discriminant Function

⁷ F-Ratio



شکل ۴- تابع استاندارد ممیزی برای شش فلز مورد مطالعه

منطقه توسط پسماندهای سمی و آلودگیهای ناشی از فلزات سنگین بسیار آلوده است [۱۰]. منابع آلاینده در این محدوده شامل صنایع استخراج و پالایش نفت و مجتمع پتروشیمی در کشور آذربایجان است که با جریان خلاف جهت عقربه‌های ساعت آب دریا، وارد سواحل ایران می‌شود.

گروه شماره دو، ایستگاههای نمونه‌برداری شماره ۵ و ۶ را شامل می‌شود که تحت تأثیر حجم انبوه آلاینده‌هایی که از رودخانه سفید رود به این منطقه تخلیه می‌شود قرار دارند. این مواد آلاینده شامل پسابهای کشاورزی، فاضلابهای صنعتی و شهری می‌باشند که منابع آنان در حوضه آبریز وسیع رودخانه سفید رود (به وسعت ۶۷۰۰۰ کیلومتر مربع) واقع شده‌اند. منابع آلاینده آب و آلودگی آبهای سطحی ایران به فلزات سنگین قبلاً توسط دیگومانولین^۲ و همکاران، غلامی، پری زنگنه و همکاران، خسروی و همکاران مطالعه و تأیید گردیده است [۲۸-۳۳]. به علاوه منطقه کم عمق ساحلی بین دستک تا گسکر محله به طور مداوم تحت تأثیر رسوبات ناشی از امواج بلند قرار دارد و رسوبات واقع در بخش پایینی و میانی کمربند ساحلی را به ساحل منتقل می‌کند.

غلظت فلزات سنگین در طول ساحل باشند، برنامه تحلیل ممیزی برای تمامی فلزات مورد مطالعه اجرا گردید. شکل ۴ نمودار اولین و دومین تابع استاندارد ممیزی را برای هر شش فلز مورد مطالعه در طول ساحل نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌گردد، گروههای متمایزی شامل یک یا چند ایستگاه نمونه‌برداری غلظتهای متمایزی از فلزات سنگین را نمایش می‌دهند.

۵- بحث و نتیجه گیری

نتایج تحلیل ممیزی وقتی همراه نمودار باکس و ویسکر به کار گرفته شود. شواهد آماری توزیع غیر همگن فلزات سنگین را در طول سواحل ایران به خوبی نمایش می‌دهد. گروههای کاملاً متمایزی از غلظت فلزات در طول ساحل شناسایی و هر یک از گروهها را می‌توان به یک یا چند ایستگاه نمونه‌برداری که در مجاورت یکدیگر قرار دارند تعمیم داد (شکل ۴).

گروه شماره یک شامل ایستگاههای نمونه‌برداری ۱ تا ۴ در جنوب غربی دریا و در نزدیکی مرز کشور آذربایجان واقع شده‌اند. مطالعات اخیر توسط دی مورا^۱ و همکاران نشان می‌دهد که این

² Diagonanolin

¹ De Mora

قبلی که اندازه دانه‌های تشکیل دهنده رسوبات را به عنوان عامل اصلی کنترل کننده تراکم و توزیع مکانی فلزات سنگین دانسته‌اند نیست [۲۰، ۱۹ و ۳۴]. ولی تحلیل ممیزی داده‌ها، مناطق جغرافیایی مشخصی را که در آنها غلظت‌های متمایزی از فلزات سنگین تمرکز یافته‌اند را به خوبی در طول ساحل نشان می‌دهد.

با توجه به تداوم تخلیه آلاینده‌های سمی به مناطق ساحلی دریا، پتانسیل زیادی جهت افزایش سریع و تجمعی غلظت فلزات سنگین و سمی و رسیدن غلظت آنان به حد بحرانی در مناطقی که مواد آلاینده به طور منظم به دریا تخلیه می‌شوند وجود دارد. برای پیشگیری از آلودگی ناشی از فلزات سنگین و سمی در سواحل مورد مطالعه لازم است ضمن نظارت دائمی، راه‌حلهای مناسبی با هدف کاهش دفع پسابهای صنعتی به دریا و پیشگیری از تجمع فلزات سنگین در محیط‌های ساحلی ارائه گردد.

۶- تقدیر و تشکر

از همکاری صمیمانه پروفسور برایان فرایر مدیر محترم مؤسسه تحقیقات زیست محیطی گریت لیکز (GLIER) در شهر ویندزور کانادا که بدون حمایت مالی و تخصصی ایشان آنالیز نمونه‌های رسوب امکان‌پذیر نبود، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌گردد. همچنین از همکاری پروفسور احسان ریاست محترم دانشکده علوم زمین دانشگاه ویندزور تقدیر و تشکر می‌گردد.

تحلیل ممیزی همچنین موفق به تشخیص گروه شماره سه شامل ایستگاههای نمونه‌برداری شماره ۷ الی ۱۲ یعنی منطقه وسیع جغرافیایی بین تنکابن تا امیرآباد گردید. همان طور که در نمودار باکس و ویسکر دیده می‌شود به جز فلز کادمیوم، میانگین غلظت سایر فلزات سنگین در این منطقه نسبتاً یکسان باقی مانده است.

گروه‌های چهار و پنج به ترتیب نشانگر ایستگاههای نمونه‌برداری ۱۳ و ۱۴ می‌باشند. هر دو گروه مذکور در حاشیه جنوب شرقی دریای خزر و در نزدیکی مرز کشور ترکمنستان واقع شده‌اند. این دو گروه از نظر آماری غلظتهای منحصر به فردی را برای تمامی فلزات مورد مطالعه نشان می‌دهند. غلظت بالای فلزات سنگین در گروه چهار یعنی در محل ایستگاه نمونه‌برداری شماره ۱۳ واقع در گامیش تپه مستقیماً از دفع فاضلاب صنایع مختلف و به خصوص صنایع چرم به دریا ناشی می‌شود. مرکز صنعتی بندر ترکمن نیز به‌عنوان یکی از منابع آلاینده آب دریا در این محل به شمار می‌رود. گروه پنجم یا منطقه‌ای که در اطراف ایستگاه شماره ۱۴ و در نزدیکی شهر مخدومقلی قرار دارد نیز تحت تأثیر منابع متعدد آلاینده واقع در مجتمع صنعتی بهشهر که پساب آن در نزدیکی این ایستگاه به دریا تخلیه می‌گردد قرار دارد. این منطقه تحت تأثیر کاهش سرعت جریان مخالف جهت عقربه‌های ساعت آب دریا و عدم پخش و پراکنش آلاینده‌ها به شدت آلوده گردیده است. اگر چه نتایج تحلیل همبستگی و رگرسیون موافق مطالعات

۷- مراجع

۱- خراسانی، ن.، شایگان، ج و کریمی، ن. (۱۳۸۴). "بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی سواحل بندرعباس". م. منابع

طبیعی ایران، ۵۸ (۴)، ۸۶۱-۸۶۹.

2- Zabetoglou, K., Voutsas, D., and Samara, C. (2002). "Toxicity and heavy metal contamination of surficial sediments from the Bay of Thessaloniki (Northwestern Aegean Sea) Greece." *J. Chemosphere*, 49, 17-26.

3- Lakhan, V.C., Cabana, K., and LaValle, P.D. (2002). "Heavy metal concentrations in surficial sediments from accreting and eroding areas along the coast of Guyana." *J. Environmental Geology*, 42, 73-80.

4-Che, Y., He, Q., and Lin, W-Q. (2003). "The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang estuary and Hangzhou Bay." *J. Marine Pollution Bulletin*, 46, 123-131.

5-Chen, Z., Saito, Y., Kanai, Y., Wei, T., Li, L., Yao, H., and Wang, Z. (2004). "Low concentration of heavy metals in the Yangtze estuarine sediments, China: A diluting setting." *J. Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60 (1), 91-100.

6-Santos, I.R., Silva-Fiho, E.V., Schaefer, C.E.G.R., Albuquerque-Filho, M.R., and Campos, L.S. (2005). "Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island." *J. Marine Pollution Bulletin*, 50 (2), 185-194.

7-Anan, Y., Kunito, T., Ikemoto, T., Kubota, R., Watanabe, I., Tanabe, S., Miyazaki, N., and Petrov, E.A. (2002). "Elevated concentrations of trace elements in Caspian seals (*Phoca caspica*) found stranded during the mass mortality events in 2000." *J. Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42, 354-362.

8-Kajiwara, N., Ueno, D., Monirith, I., Tanabe, S., Pourkazemi, M., and Aubrey, D.G. (2003). "Contamination by organochlorine compounds in sturgeons from Caspian Sea during 2001 and 2002." *J. Marine Pollution Bulletin*, 46, 741-747.

9-Agusa, T., Cainito, T., Tanabe, S., Pourkazemi, M., and Aubrey, D.G. (2004). "Concentrations of trace

- elements in muscle of sturgeons in the Caspian Sea." *J. Marine Pollution Bulletin*, 49, 789-800.
- 10-De Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Wyse, E., Azemard, S., and Cassi, R. (2004a). "An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea." *J. Marine Pollution Bulletin*, 48, 61-77.
- 11-De Mora, S., Villeneuve, J-P., Sheikholeslami, M.R., Cattini, C., and Tolosa, I. (2004b). "Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediment." *J. Marine Pollution Bulletin*, 48, 30-43.
- 12-Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., and Cattini, C. (2004). "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments." *J. Marine Pollution Bulletin*, 46, 44-60.
- 13-Motavalli, J. (1999). "Black gold - Caspian Sea oil development." *The Environmental Magazine*, X (6), <http://findarticles.com/p/articles/mi_m1594/is_6_10/ai_57800730> (May, 2006).
- 14-Neville, R.(2006). "Environmental protection in the Caspian Sea: Policy constraints and prescriptions." International Institute for Caspian Studies, <[http://www.caspianstudies.com/article/Rachel Nevil.htm](http://www.caspianstudies.com/article/Rachel%20Nevil.htm)> (May 4, 2006).
- 15-Caspian Environment Programm. (2005). "Caspian Sea, Environmental Issues (Iran)." <<http://www.caspianenvironment.org/newsite/Caspian-EnvironmentalIssues.htm>> (May 5, 2006).
- 16-Energy Information Administration (2003). "Caspian Sea region: Environmental issues." <<http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/caspen.html#stats>> (May 5, 2006).
- 17-StatSoft, Inc. (1997). *Statistica for windows (Computer program manual)*, StatSoft, Inc., Tulsa, OK.
- 18-GLIER (1996). *Great Lakes Institute for Environmental Research laboratory manual*, Revised March 22, 1996, Section 4.10, University of Windsor, Windsor, ON., Canada.
- 19-Huang, K-M., and Lin, S. (2003). "Consequences and implication of heavy metal spatial variation in sediments of the Keelung River drainage basin, Taiwan." *J. Chemosphere*, 53, 1113-1121.
- 20-Lakhan, V.C., Cabana, K., and LaValle, P.D. (2003). "Relationship between grain size and heavy metals in sediments from beaches along the coast of Guyana." *J. of Coastal Research*, 19 (3), 600-608.
- 21-Gorenc, S., Kostaschuk, R., and Chen, Z. (2004). "Spatial variations in heavy metals on tidal flats in the Yangtze Estuary, China." *J. Environmental Geology*, 45 (8), 1101-1108.
- 22-Maurer, D., Robertson, G., and Gelingner, T. (1994). "Trace metals in the Newport Submarine Canyon, California and the adjacent shelf." *J. Water Environment Research*, 66 (2), 110-118.
- 23- De Gregori, I., Pinochet, H., Arancibia, M., and Vidal, A. (1996). "Grain-size effect of trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile" *Bull. Environ. Contam. Toxic Pollut.*, 57, 163-170.
- 24- Zhang, W., Yu, L., Hutchinson, S.M., Xu, S., Chen, Z., and Gao, X. (2001). "China's Yangtze Estuary: 1. Geomorphic influence on heavy metal accumulation in intertidal sediments." *J. Geomorphology*, 41 (2-3), 195-205.
- 25-Avila-Perez, P., Garcia-Aragon, J.A., Diaz-Delgado, C., Tejada-Vega, S., and Reyes-Gutierrez, R. (2002). "Heavy metal distribution in bottom sediments of a Mexican reservoir." *J. Aquatic Ecosystem Health & Management*, 5 (2), 205-216.
- 26-McLachlan, G.J. (2004). *Discriminant analysis and statistical pattern recognition*, Wiley-Interscience, New York.
- 27-SPSS, Inc. (2003). *Statistical package for the social sciences, Version 13 for Windows*, SPSS, Inc., Chicago, IL.
- 28-Diagomanolin, V., Farhang, M., Ghazi-Khansari, M., and Jafarzadeh, N. (2004). "Heavy metals (Ni, Cr, Cu) in the Karoon Waterway River, Iran." *J. Toxicology Letters*, 151, 63-68.
- ۲۹- غلامی، ح. (۱۳۸۰). "بررسی وضعیت آلودگی آب رودخانه های استان گیلان." *چهارمین همایش تخصصی آلاینده های محیط زیست، دانشگاه گیلان - رشت، ۳۲۷-۳۳۴.*
- ۳۰- پری زنگنه، ع. ح. (۱۳۸۰). "آلودگی و منابع آلاینده آب رودخانه های مهم استان زنجان." *سمینار سراسری بهداشت و توسعه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی- درمانی لرستان، ۱۳.*
- ۳۱- پری زنگنه، ع. ح.، عابدینی، ی.، قدیمی، ی.، و احدنژاد، م. (۱۳۸۴). "بررسی کیفی آب رودخانه های استان زنجان و تعیین اثرات توسعه صنعتی، کشاورزی و شهری بر آنان." *کنفرانس بین المللی مخاطرات زمین، دانشگاه تبریز.*
- ۳۲- پری زنگنه، ع. ح.، احدنژاد، م.، و عابدینی، ی. (۱۳۸۴). "اثرات توسعه بر محیط زیست: مطالعه موردی رودخانه انگوران در استان زنجان." *کنفرانس بین المللی مخاطرات زمین، دانشگاه تبریز.*
- 33- Khosravi, M., Ganji, T., and Rakhshae, R. (2005) "Toxic effect of Pb, Cd, Ni, and Zn on *Azolla filiculoides* in the International Anzali Wetland." *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2 (1), 35-40.
- 34-Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G., and Rawlinson, C.H. (1989). "Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States." *J. Environ. Sci. Technol.*, 23, 314-320.