مطالعه غلظت فرم‌های مختلف فسفر و تاثیر عوامل مختلف در آزاد سازی آن در رسوبات سطحی اعماق مختلف در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر

لیلا نیازی[۱]
حسن نصراله‌زاده ساروی[۲*]
محمدجواد چایچی[۳]
شعبان نجف‌پور[٤]

۱. دانشگاه مازندران، دانشکده علوم دریایی، دانش آموخته کارشناسی ارشد، بابلسر، ایران
۲. پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، استادیارگروه پژوهشی اکولوژی، ساری، ایران
۳. دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، دانشیار گروه شیمی، بابلسر، ایران
۴. پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، استادیار گروه پژوهشی آلاینده‌ها، ساری، ایران

***مسئول مکاتبات:**
hnsaravi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۰۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۳۰
این مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد می باشد.

چکیده

هدف از این تحقیق بررسی تغییرات غلظت فرم‌های مختلف فسفر در رسوبات و عوامل موثر در آزادسازی و انتقال آن‌ها به ستون آبی می‌باشد. تعداد ۳۶ نمونه (با سه بار تکرار) از رسوبات سطحی حوزهٔ جنوبی دریای خزر جمع‌آوری گردید و میزان غلظت فرم‌های مختلف فسفر (با روش استخراج متوالی) در چهار ایستگاه انزلی، تنکابن، نوشهر و امیرآباد و در اعماق ۵، ۱۰ و ۲۰ متر طی تابستان ۱۳۹۲ تعیین شد. از سویی دیگر غلظت آلومینیوم، آهن و کلسیم کل و پارامترهایی مانند EC, Eh و pH برای یافتن ارتباطی با میزان فسفر آزاد شده اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که بیش‌ترین غلظت فسفر معدنی مربوط به Ca-P (۹۲/۰۶ درصد) و کم‌ترین آن مربوط به Loosely-P (۰/۱۹ درصد) بوده است، به طوری‌که ترتیب فرم‌های مختلف به صورت Ca-P>Fe-P>Al-P>Loosely-P ثبت گردید. نتیجه این‌که با توجه به بالا بودن pH رسوبات و احیایی بودن آن(Eh<0) شرایطی را فراهم کرده است که فسفر متصل به آهن (Fe-P) با ۲/۷ درصد به ستون آبی انتقال/آزاد گردد و در ضمن این شرایط نیز برای آزادسازی فسفر متصل شده به سطح رسوبات (Loosely-P) به ستون آبی فراهم شده است.

واژگان کلیدی: فسفر، رسوبات سطحی، دریای خزر، ایران.

مقدمه

فسفر ماده فسفر ماده‌ای مغذی در اکوسیستم‌های آبی است و نقش مهمی در بازدهی بیولوژیکی مواد ایفا می‌کند. به همین دلیل تحقیقات بسیاری بر روی منشأ، مقدار و اشکال مختلف فسفر در اکوسیستم‌های آبی انجام شده است تا جزئیات بیش‌تری درباره چرخه بیوشیمیایی آن به دست آید (Carman *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2003). اشکال مختلف فسفر در رسوبات به طور کلی در چندین گروه تقسیم‌بندی می‌شوند، فسفر معدنی که شامل گونه‌هایی مانند Ca-P ,Fe-P ,Al-P ,Loosely-P می‌باشد و فسفر آلی که در فعالیت‌های شیمیایی و بیولوژیکی با یکدیگر اختلاف دارند. بنابراین با روش‌های مستقیم اندازه‌گیری اطلاعات چندانی درباره اشکال مختلف آن به دست نمی‌آید. از سویی بدون شناسایی این ترکیبات و فراوانی نسبی آن‌ها، درک چرخه فسفر در اکوسیستم‌های آبی دشوار خواهد بود. میزان اکسیژن محیط در آزادسازی فسفر از رسوبات تاثیر بسیاری دارد. در شرایط هوازی فسفر آب جذب رسوبات شده و تحت شرایط بی‌هوازی آزاد خواهد شد

(Yamada *et al*., 1987). باید به این نکته توجه شود که پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند EC، Eh و pH میزان مواد آلی، عناصری مانند آهن، آلومینیوم، کلسیم، منیزیم و دیگر عناصر بر ظرفیت آزادسازی فسفر از رسوبات و مبادلهٔ آن بین آب و رسوب موثرند. از سویی به دلیل اختلاف غلظت، فسفر آب میان بافتی در رسوبات که کمتر از ۱ درصد از کل فسفر رسوب را در اختیار دارد نیز آزاد می‌شود (Sondergaard *et al*., 2003; Wang *et al*., 2006; Aziz Okaba, 2006; Saglamtimur and Tugrul, 2004; Alvarez-Rogel *et al*., 2007; Katsaounsos *et al*., 2006 ;).

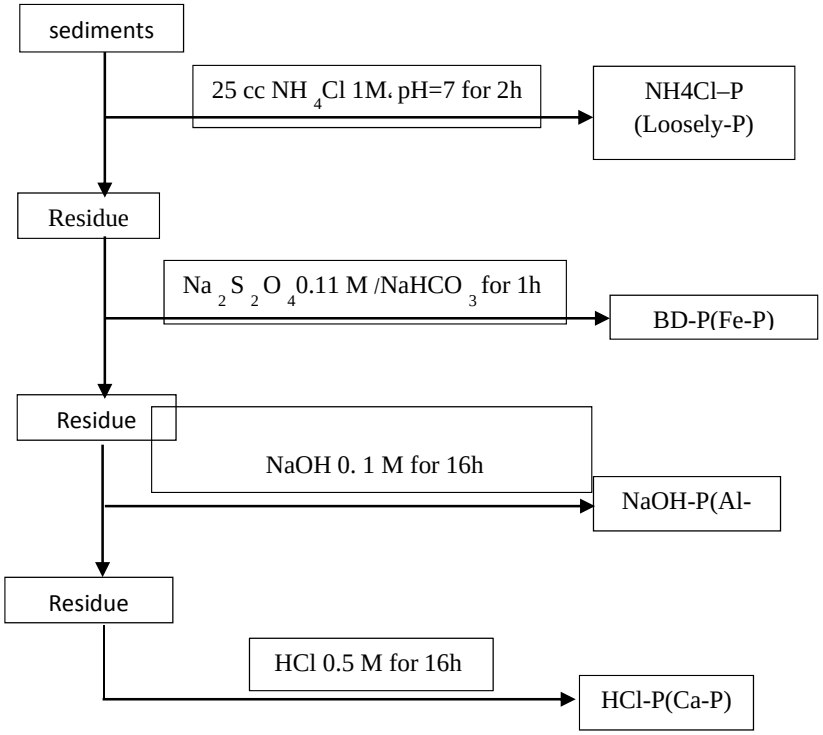
فسفر از منابع مختلفی (مخصوصاً منابع کشاورزی و فاضلاب‌های خانگی و صنعتی) وارد آب دریا می‌شوند. افزایش نمایی میزان تولیدات کشاورزی در مجاورت دریای خزر سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی بسیاری طی دو سال اخیر شده است. این مشکلات بیش از آن‌که در ستون آب مشکل‌ساز باشند سبب ازدیاد مواد آلی، تجمع نیتروژن و فسفر و افزایش فعالیت باکتری‌ها در رسوبات خواهند شد. بنابراین اهداف این تحقیق تعیین غلظت فرم‌های مختلف فسفر (معدنی و آلی) و همچنین دستیابی به عوامل موثر در آزادسازی آن‌ها در رسوبات سطحی سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای‌خزر خواهد بود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از رسوبات سطحی چهار ایستگاه (انزلی، تنکابن، نوشهر و امیر آباد) و سه عمق ۵، ۱۰ و ۲۰ مترحوزه جنوبی دریای خزر طی فصل تابستان در سال۹۲ انجام شد. مشخصات ایستگاه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. تعداد ۳۶ نمونه (با سه با تکرار) با نمونه‌بردار ون وین گرب جمع‌آوری گردید و پس از انتقال به آزمایشگاه با دستگاه فریز درایر (Zirbus Technology مدل Vaco۲) خشک شد. در این مطالعه از روش Pssener و Pucska (۱۹۸۴، به همراه برخی اصلاحات در روش Hieltjes و Lijklema، ۱۹۸۰) (شکل ۱) برای تعیین میزان فسفر استفاده گردید. این روش شامل چهار مرحله است که طی هر مرحله به ترتیب Ca-P, Al-P, Fe-P, Loosely-P تعیین گردیدند. غلظت فسفر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل Cecil۱۰۲۰) در طول موج ۸۸۵ نانومتر و با استفاده از روش مولیبدات اندازه‌گیری شد (APHA, 2005). پارامترهای EC و Eh/pH به ترتیب با دستگاه‌های HATCH و WTW ۳۱۱ تعیین شدند. برای اندازه‌گیری میزان آهن (Fe_{tot})، آلومینیوم (Al_{tot}) و کلسیم کل (Ca_{tot}) از روش ارائه شده در استاندارد MOOPAM (۲۰۰۵) با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Thermo M5 استفاده شد. درصد بار مواد آلی (TOM) به روش وزنی تعیین گردید (Holme and Mcintyre, 1984). کلیه داده‌ها را بر اساس رتبه‌بندی انتقال داده و سپس با رسم شکل Q-Q و همچنین آزمون Shapiro-Wilk نرمال بودن آن تایید گردید (Siapatis *et al*., 2008). برای تجزیه و تحلیل آماری از داده‌های نرمال شده در برنامه آماری SPSS نسخه ۲۲ استفاده گردید. طبقه‌بندی داده‌ها باآزمون مولفه اصلی (PCA=Principal Component Analysis) که روش ریاضی برای تقلیل داده‌ها است صورت گرفت (Semenov *et al*., 2001). در ابتدا آزمون شایستگی داده‌ها (کفایت نمونه‌برداری) تحت آزمون کیزرمایر (Kaiser-Meyer-Olkin Test=KMO) انجام شد. ارزشیابی وضعیت ماتریس همبستگی بین متغیرها تحت آزمون بارتلت صورت پذیرفت. در صورت مشخص نشدن دسته یا گروه عامل برای متغیرها، از طریق دوران عاملی (Factor Rotation) واریماکس استخراج جدید صورت گرفت (غیاثوند، ۱۳۸۷). همچنین براساس تعداد نمونه‌ها و متغیرها بار عاملی بیش از ۰/۴ در نظر گرفته شد (Hair *et al*., 1998).

جدول۱: موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌ها و اعماق مختلف نمونه‌برداری در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).

نام ایستگاه	نماد هر ایستگاه		۵ متر	۱۰ متر	۲۰ متر
بندرانزلی	۵A	طول جغرافیایی	۴۹° ۲۹`	۴۹° ۲۹`	۴۹° ۲۹`
	۱۰A				
	۲۰A	عرض جغرافیایی	۳۷° ۲۹`	۳۷° ۲۹`	۳۷° ۳۰`
تنکابن	۵T	طول جغرافیایی	۵۰° ۵۴`	۵۰° ۵۴`	۵۰° ۵۵`
	۱۰T				
	۲۰T	عرض جغرافیایی	۳۶° ۴۹`	۳۶° ۴۹`	۳۶° ۵۰`
نوشهر	۵N	طول جغرافیایی	۵۱° ۳۰`	۵۱° ۳۰`	۵۱° ۳۰`
	۱۰N				
	۲۰N	عرض جغرافیایی	۳۶° ۴۰`	۳۶° ۴۱`	۳۶° ۴۱`
بندرامیرآباد	۵AA	طول جغرافیایی	۵۳° ۱۸`	۵۳° ۱۷`	۵۳° ۱۶`
	۱۰AA				
	AA۲۰	عرض جغرافیایی	۳۶° ۵۲`	۳۶° ۵۳`	۳۶° ۵۶`



شکل۱: نمودار روش استخراج متوالی فسفر در رسوب‌ات (Pseener and Pucska, 1984).

نتایج

غلظت اشکال مختلف فسفر در رسوبات در شکل‌های ۲ تا ۵ و میانگین و درصد هر یک از پارامترها در شکل ۶ آورده شده است. نتایج نشان داد که میزان میانگین آهن کل برابر (۱/۵±)۲۳/۴ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک و حداقل و حداکثر آن بین ۳۰/۲۰-۱۳/۰۲ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک متغیر بوده است که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های انزلی (۵ متر) و تنکابن (۲۰ متر) ثبت گردید. غلظت میانگین کلسیم به همراه حداقل و حداکثر برابر (۳/۸±)۶۱/۷ و ۳۴/۷۴-۶۵/۶۴ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک بود که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های انزلی (۵ متر) و امیر آباد (۵ متر) بوده است. همچنین میزان میانگین آلومینیوم کل برابر (۱/۰۱±) ۱۶/۰۲ و حداقل و حداکثر آن بین ۱۰/۰۵-۲۲/۹۵ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک بود که به ترتیب به ایستگاه‌های امیر آباد (۵ متر) بوده است (جدول ۴).

غلظت میانگین Loosely-P برابر (۰/۰۰۰۴±)۰/۰۰۴۱ و حداقل و حداکثر آن بین ۰/۰۰۱-۰/۰۰۶ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک ثبت گردید که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های انزلی (۵ متر) و نوشهر (۵ و۱۰ متر) است. میزان میانگین و به همراه حداقل و حداکثر Fe-P برابر (۰/۰۰۵±)۰/۰۶۰ و۰ ۰/۰۳۴-۰/۰۹۲ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک است که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های امیر آباد عمق ۵ متر و ۲۰ متر می‌باشد. میزان میانگین Al-P برابر (۰/۰۰۶±)۰/۰۲۴ و حداقل و حداکثر آن بین ۰/۰۰۶-۰/۰۷۱ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک در ایستگاه امیر آباد (عمق ۵ متر) و ایستگاه انزلی (عمق ۱۰ متر) متغیر بوده است. غلظت میانگینCa-P برابر (۰/۱۱±)۲/۰۱ و حداقل و حداکثر آن بین ۱/۲۹۵-۲/۵۷۹ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک بوده است که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های امیر آباد (۲۰ متر) و نوشهر (۲۰ متر) است (شکل ۲). میزان میانگینloosely-TP برابر (۰/۰۰۱±)۰/۰۱۳ و حداقل و حداکثر آن بین ۰/۰۱۶-۰/۰۰۹ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک ثبت گردید که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های انزلی (۵متر) و امیرآباد (۱۰ متر) مربوط می‌شود. غلظت میانگین به همراه حداقل و حداکثر Fe- TP برابر (۰/۰۰۷±)۰/۰۷۲ و۰/۱۱-۰/۰۴ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک است که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های تنکابن (۵ متر) و انزلی (۱۰ متر) بوده است. میزان میانگین Al-TP برابر (۰/۰۱±)۰/۰۶ و حداقل و حداکثر بین ۰/۱۷-۰/۰۲ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک است که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های تنکابن (۵ متر) و انزلی (۱۰ متر) می‌شود. میزان میانگین Ca-TP برابر (۰/۱۱±) ۲/۰۴ و حداقل (ایستگاه امیرآباد و عمق ۵ متر) و حداکثر (ایستگاه نوشهر و عمق۲۰ متر) بین ۲/۵۸-۱/۳۰ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک متغیر بوده است (شکل ۳). شکل ۴ نشان می‌دهد که غلظت فسفر کل در ایستگاه‌های مختلف بیش از ۱/۵ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک ثبت گردید در صورتی‌که فسفر آلی به کمتر از ۰/۲ میلی‌گرم/گرم.وزن خشک رسیده است. بیش‌ترین میزان انواع فسفر مربوط به فسفر معدنی (۹۶/۰۷ درصد) بوده است. در میان اشکال مختلف فسفر، فرم Ca-P با ۹۲/۰۶ درصد بیش‌ترین میزان را به خود اختصاص داده است (شکل ۵). میزان میانگین درصد TOM برابر (۰/۱۳±) ۱/۵۴ و حداقل و حداکثر آن ۲/۰۴-۰/۹۳ تعیین شد که به ترتیب مربوط به ایستگاه‌های نوشهر (۵ متر) و امیرآباد (۲۰ متر) بوده است. در سه ایستگاه تنکابن، نوشهر و امیرآباد با افزایش عمق مقدار TOM نیز افزایش یافت. از PCA برای تشخیص عوامل موثر در تغییر اجزا فسفر در رسوبات استفاده کردیم. آزمون مولفه اصلی (PCA) برای ۸ متغیر در جدول ۲ نشان می دهد که سه مولفهٔ اصلی برای توصیف ۸۲/۸ درصد واریانس تجمعی کافی است. در این جدول مولفهٔ اول برای ۴۵/۹ درصد از واریانس کل محاسبه شد که در این حالت همبستگی مثبت بین Fe-P، Al-P، TOM، Org-P و Eh و همبستگی منفی با pH دیده شد. در مولفهٔ دوم که برای ۲۳/۱ درصد از واریانس کل محاسبه شد همبستگی مثبت میان Fe-P و TOM و همبستگی منفی با Loosely-P مشاهده شد. در مولفهٔ سوم که برای ۱۳/۸ درصد از واریانس کل محاسبه شده است که متغیر Ca-P مشارکت داشته است.

جدول۲: روابط بین غلظت فرم‌های مختلف فسفر و برخی پارامترهای محیطی در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر در ماتریکس مولفه‌های دوران یافته در آنالیز چند متغیره PCA (سال ۱۳۹۲).

متغیرها	مولفه‌ها		
	PC1 (٪٤٥/٩)	PC2 (٪٢٣/١)	PC3 (٪١٣/٨)
Fe-P	۰/۴۸۲	۰/۷۹۹	
Al-P	۰/۹۵۳		
Ca-P			۰/۹۷۷
Loosley-P		−۰/۹۰۱	
TOM	۰/۶۰۱	۰/۵۸۱	
Organic-P	۰/۸۶۶		
Eh	۰/۹۴۰		
pH	−۰/۷۵۲		

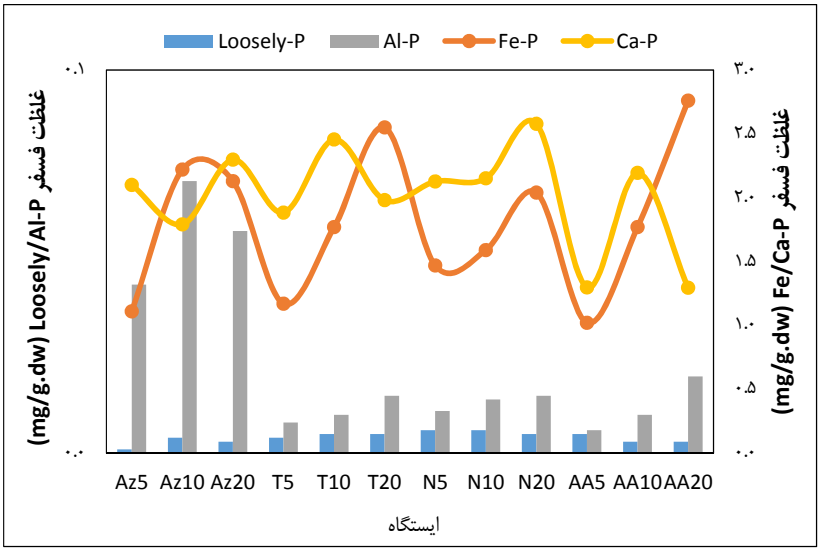
آزمون مولفه اصلی (PCA) برای ۸ متغیر در جدول ۳ نشان می‌دهد که سه مولفهٔ اصلی برای توصیف ۸۰/۸ درصد واریانس تجمعی کافیست. در این جدول مولفهٔ اول برای ۳۸/۸ درصد از واریانس کل محاسبه شده است که در این حالت همبستگی مثبت میان Eh، Al، Fe-P، Al-P و همبستگی منفی با pH بوده است. مولفهٔ دوم برای ۲۵ درصد از واریانس کل محاسبه شده است که در این حالت همبستگی مثبت بین Fe، Al، Fe-P و Ca-P را شاهد هستیم. در مولفهٔ سوم که برای ۱۷ درصد از واریانس کل محاسبه شده است همبستگی منفی میان Ca با Ca-P به دست آمد.

جدول۳: روابط بین غلظت فرم‌های مختلف فسفر و برخی پارامترهای محیطی در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر در ماتریکس مولفه‌های دوران یافته در آنالیز چند متغیره PCA (سال ۱۳۹۲).

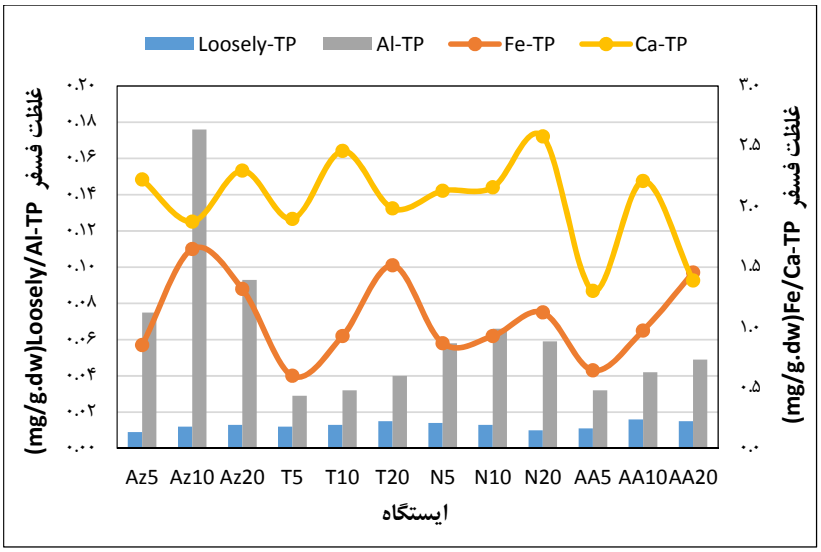
متغیرها	مولفه ها		
	PC1 (٪۳۹)	PC2 (٪۲۵)	PC3 (٪۱۷)
Eh	۰/۹۴۹		
pH	−۰/۷۵۳		
Fe		۰/۹۴۶	
Al	۰/۴۷۲	۰/۷۸۶	
Ca			−۰/۸۴۳
Fe-P	۰/۶۶۰	۰/۴۸۷	
Al-P	۰/۹۶۲		
Ca-P		۰/۴۰۵	۰/۶۴۸

جدول٤: تغییرات غلظت عناصر آهن، آلومینیوم و کلسیم و کل مواد آلی در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).

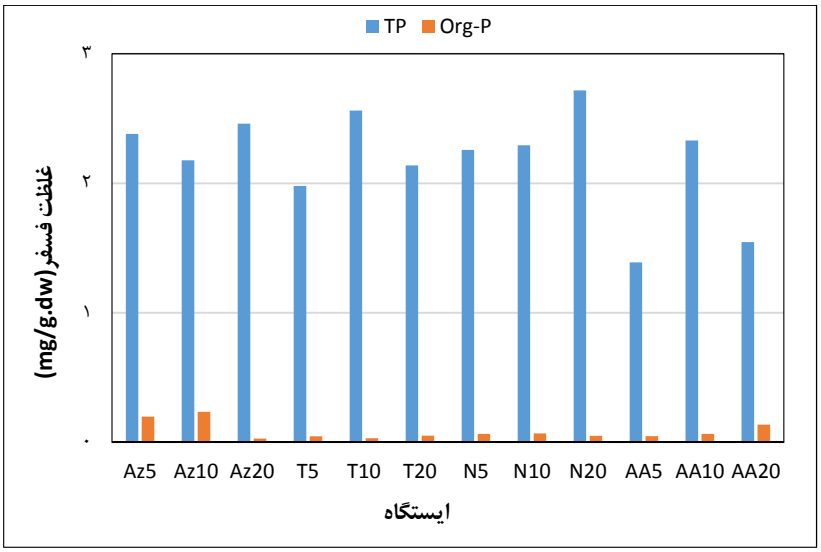
Phosphorus forms	Fe_{tot} (mg/g.dw)	Al_{tot} (mg/g.dw)	Ca_{tot} (mg/g.dw)	TOM (%)
Max-Min	۱۳/۲-۳۰/۲	۱۰/۰۵-۲۲/۹۴	۳۴/۷۴-۸۵/۶۴	۰/۹۳-۲/۴۰
Mean	۲۳/۴(±۱/۵۶)	۱۶/۰۱(±۱/۰۱)	۶۱/۷۹(±۳/۸۵)	۰/۱۳)±۱/۵۴(



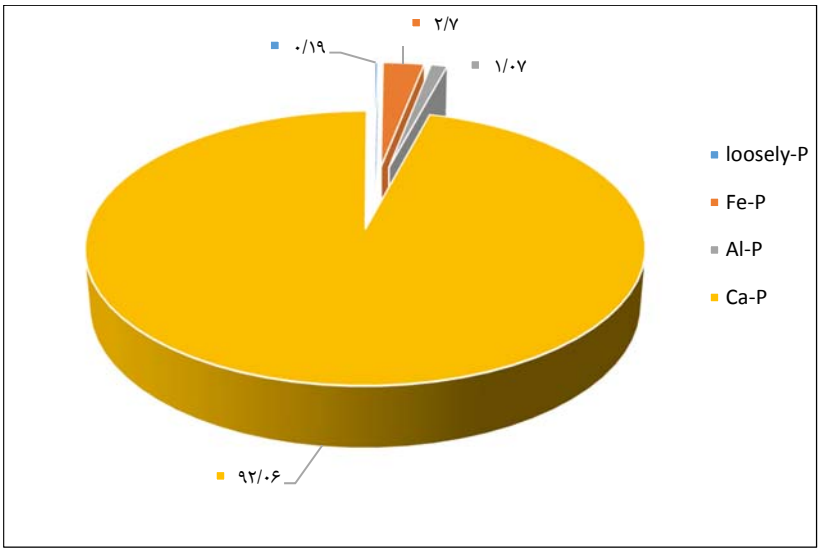
شکل۲: تغییرات غلظت فرم‌های مختلف فسفر معدنی در ایستگاه‌های مختلف رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).



شکل۳: تغییرات غلظت فرم‌های مختلف فسفر کل در ایستگاه‌های مختلف رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).

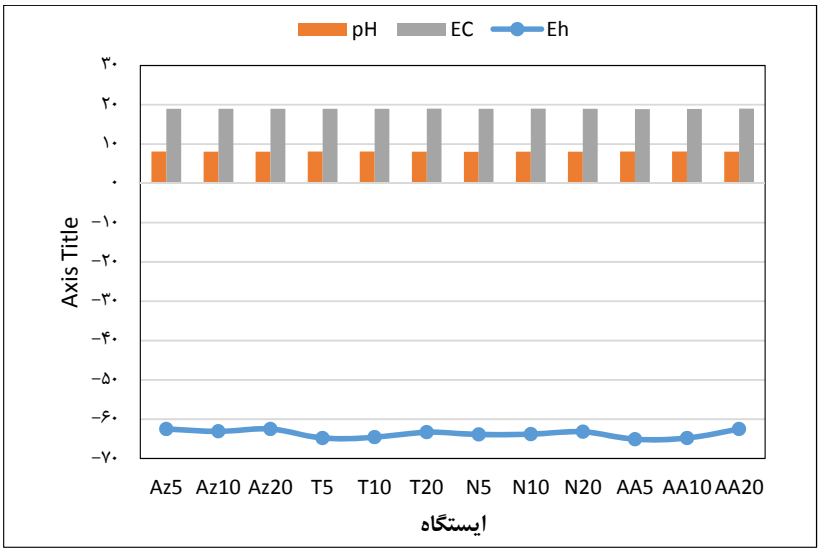


شکل٤: تغییرات غلظت فسفر کل و آلی در ایستگاه‌های مختلف رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).



شکل٥: درصد اشکال مختلف فسفر در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).

در شکل ۶ پارامترهایی را که تصور می‌شد بر آزادسازی میزان فسفر تاثیر گذارند را مورد بررسی قرار دادیم. مقدارمیانگین Eh (±۰/۲۷) ۶۳/۶۷- با حداقل و حداکثر ۶۵/۱- و ۶۲/۵- mv بود که به ترتیب مربوط به امیرآباد (۵ متر) و انزلی (۵ متر) می‌باشد. مقدار میانگین pH (±۰/۰۰۵) ۸/۰۵۵ با حداقل و حداکثر ۸/۰۱۳-۸/۰۸۴ که به ترتیب مربوط به نوشهر (۵ متر) و تنکابن (۱۰ متر) است. مقدار میانگین EC نیز (±۰/۰۰۸) ۱۸/۹۸۴ با حداقل در ایستگاه امیرآباد (عمق ۵ متر) و حداکثر در ایستگاه تنکابن (عمق ۲۰ متر) برابر ۱۸/۸۸ -۱۸/۹۸ ms/cm متغیر بوده است.



شکل٦: تغییرات پارامترهای Eh، EC و pH در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۹۲).

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که بیش‌ترین میزان از انواع فسفر (آلی و معدنی) مربوط به فسفر معدنی (۹۶/۰۷ درصد) بوده است (شکل ۲). Samadi و همکاران (۲۰۱۳) به بررسی تغییرات میزان فسفر در چهار ایستگاه آستارا، سفید رود، نوشهر و امیر اباد و در دو عمق ۱۰ و ۱۰۰ متر با استفاده از روش Ruttenberg پرداختند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز نشان داد که بیش از ۹۸ درصد از انواع فسفر (آلی و معدنی) را فسفر معدنی تشکیل داده است که با تحقیق این مطالعه هم‌خوانی داشته است. همچنین گزارش کردند که از میان چهار فرم معدنی فسفر، فرم P–authigenic با ۴۸–۸۳ درصد دارای بیش‌ترین توزیع و غلظت بوده است و اشکال مختلف فسفر در دریای خزر به صورت P-authigenic>P–Fe>loosely bound-P>organic-P>detrital-P بوده است. در مطالعه حاضر در میان اشکال مختلف فسفر معدنی، بیش‌ترین غلظت به فرم Ca-P (۹۲/۰۶ درصد) اختصاص داشته و میزان اشکال مختلف فسفر رسوبات به ترتیب Ca-P>Org-P>Fe-P>Al-P>Loosely-P ثبت گردید. شاید بتوان اختلاف در ترتیب اشکال مختلف فسفر معدنی در این دو تحقیق را به روش استخراج پی در پی نسبت داد. به طوری که هر یک از این دو روش Ruttenberg (Samadi *et al*., 2013) و Pssener (تحقیق حاضر) مزایا و معایبی را دارا می‌باشند. از مزایای روش Ruttenberg می‌توان به تشخیص گونه‌های مختلف آپاتیت و عدم توزیع دوبارهٔ فسفر در سطوح جامد باقی مانده حین فرایند استخراج اشاره کرد و از مزایای روش Pssener که ما در مطالعات خود از آن بهره بردیم می‌توان به ساده، عملی و کاربردی بودن آن اشاره نمود. از معایب روش Ruttenberg می‌توان طولانی و غیر کاربردی بودن و دشوار بودن استخراج بوتانول را نام برد. از معایب روش Pssener نیز می‌توان به حل شدن مقادیر اندکی از Fe-P و Al-P به وسیله NaOH، هیدرولیز فسفر آلی و ارتباط ناچیز با دسترسی زیستی اشاره کرد. به هرحال در طبیعت فرم Ca-P در رسوبات سطحی منشا مختلفی را داراست. بر اساس تحقیقات صورت گرفته توسط Ruttenberg (۱۹۹۲) باید بین دو گروه Ca-P تمایز قائل شویم که در یک گروه فلور آپاتیت آذرین و منبع دگرگونی (فسفر فرسایشی یا detrital-P) و از سوی دیگر اشکال مختلف برای مثال باقی مانده‌های اسکلتی بیوژنیک، کربنات کلسیم و فلوروآپاتیت کربناته (فسفر درون زاد یا آتوژنیک) قرار می‌گیرند. Penn و همکاران (۱۹۹۵) گزارش کردند که بالا بودن این گونه از فسفر (Ca-P و یا P-authigenic) بیانگر آهکی بودن رسوبات است. از آن جایی که بستر رسوبات دریای خزر آهکی می‌باشد (Kosarev, 2005) بنابراین بالا بودن غلظت Ca-P (در تحقیق حاضر) و یا P–authigenic (Samadi *et al*., 2013) در منطقه جنوبی دریای خزر سواحل ایران دور از انتظار نبوده است. بیش‌ترین میزان فسفر متصل به کلسیم را شاید بتوان به تبدیل میزان قبل ملاحظه‌ای از فرم-Org

P به authigenic-P در دمای بالا، و همچنین تجزیهٔ میکروبی آن در اعماق مورد بررسی و در فصول گرم (تابستان) دانست (Samadi *et al*., 2013). بالا بودن فسفر آلی در تحقیق حاضر نسبت به نتایج حاصل از تحقیقات Samadi و همکاران (۲۰۱۳) را می‌توان به افزایش میزان جلبک‌ها و شانه‌دار دریای‌خزر (*Mnemiopsis leidyi*) که موکوس حاوی مواد مغذی تولید می‌کنند نسبت داد (Nasrollahzadeh *et al*., 2011).

در میان گونه‌های مختلف طبیعی اکسی-هیدروکسی آهن بیش‌ترین ظرفیت جذب را با فسفر دارا هستند (Berner,1973). در این تحقیق این نوع از فسفر ۲/۷ درصد را بخود اختصاص داده است. از سویی با ایجاد لایه‌های حرارتی در فصل تابستان و میزان کم اکسیژن محلول در این لایه، Fe-P قادراست که از طریق میکروارگانیسم‌های دریایی به ستون آب آزاد شود. این افزایش سبب بروز پدیدهٔ شکوفایی جلبکی در بخش‌های غربی و مرکزی دریای خزر می‌شود (Nasrollahzadeh *et al*., 2011) که بالا بودن این نوع فسفر در ایستگاه‌های تنکابن و انزلی به همین دلیل خواهد بود، اما نکته قابل توجه در بررسی‌های ما بالا بودن این نوع فسفر در ایستگاه امیرآباد (۲۰ متر) در حوزهٔ جنوب شرقی است که می‌توان آن را به دلیل زاد و ولد بالای شانه‌دار دریای خزر دانست.

شکل دیگری از فسفر که کم‌ترین میزان (۰/۱۹ درصد) را در میان همهٔ اشکال فسفر به خود اختصاص می‌دهد فرم Loosely-P می‌باشد که به آسانی می‌تواند از رسوبات آزاد شده و بر خلاف اشکال دیگر که نیاز به تبدیل به فرم‌های دیگر دارند توسط فیتوپلانکتون‌ها جذب و مصرف گردد. در تحقیقات Samadi و همکاران (۲۰۱۳) غلظت و درصد این فرم از فسفر نسبت به تحقیق حاضر کمی بیش‌تر بوده است.

بررسی آنالیز مولفهٔ اصلی (PCA) نشان داد که در مولفهٔ اول ارتباط مثبت Al-P و Org-P با TOM و Eh و ارتباط منفی با pH را شاهد هستیم (جدول ۲). Al-P نوعی از فسفر است که در شرایط بی‌هوازی (Ting and Appan, 1996; Zhou *et al*., 2001) و افزایش مواد آلی محیط به ستون آبی آزاد شده و توسط جلبک‌ها به مصرف می‌رسد. Fe-P شکل دیگری از فسفر می‌باشد که بسیار وابسته به شرایط احیایی حاکم بر محیط بوده و در شرایط بی‌هوازی به عنوان منبع درونی فسفر عمل کرده و در دسترس جلبک‌ها قرار میگیرد (Dudel and Keelberg, 1997; Kleeberg and Kozerski,1997). افزایش معدنی شدن مواد آلی سبب تبدیل Al-P به دیگر انواع فسفر می‌شود (Gonsiorczyk *et al*., 1998; Qing-Hui *et al*., 2005). با توجه به این موارد غلظت Fe/Al-P همبستگی قابل توجهی با Org-P دارد، در حالی‌که این ارتباط بین Ca-P و Org-P دیده نمی‌شود. از سویی همبستگی معناداری بین Org-P و TOM وجود دارد که با افزایش مواد آلی میزان Org-P نیز افزایش می‌یابد (Qing-Hui *et al*., 2005). با توجه به وجود همبستگی مثبت میان Fe/Al-P و Org-P می‌توان مواد آلی را به عنوان یک فاکتور غیر مستقیم تثبیت فسفر از طریق تجمع با هیدروکسیدهای Fe/Al-P و به عنوان کمپلکس‌های Organo-Clay یا آلی-رسی در نظر بگیریم. در نتیجه بالا بودن میزان Org-P را می‌توان به تثبیت فسفر از طریق فرایندهای میکروبی و همراه با جذب هیدروکسیدهای Fe/Al دانست. با توجه به بررسی‌های این مطالعه ایستگاه‌های انزلی (۱۰ متر) و امیرآباد (۲۰ متر) بیش‌ترین میزان Org-P را دارند که با توجه به بالا بودن Fe-P در این مناطق قابل توجیه است. بنابراین با توجه به مواردگفته شده می‌توان منشا بیش‌ترین میزان Fe/Al-P وOrg-P را به جذب فسفات بر روی اکسیدهای آهن و آلومینیوم و همچنین وجود مواد آلی در نتیجهٔ فعالیت‌های انسانی دانست که با توجه به منابع عظیم کشاورزی در این نواحی این نکته قابل توجیه است. در بیش‌تر موارد در شرایط بی‌هوازی کاهش در مقدار Ca-P با افزایش در میزان Al-P همراه است، همچنین در این شرایط فسفات آهن حل شده و فسفات کلسیم رسوب می‌کند. از سویی میزان Eh بحرانی که طی آن آزادسازی فسفر از رسوبات گلی و رسی اتفاق می‌افتد در Eh صفر یا کمتر از آن اتفاق می‌افتد (Berner, 1973). در دریای خزر از غرب به شرق رسوبات رسی افزایش می‌یابند. در مولفهٔ دوم ارتباط مثبت Fe-P و TOM و ارتباط منفی با Loosely-P را شاهد هستیم. زمانی که میزان مواد آلی رسوبات بالاست، این مواد با رقابت با آهن از ایجاد پیوند با فسفات جلوگیری می‌کنند در نتیجه میزان Fe-P افزایش می‌یابد (Dudel and Kleeberg, 1997). در مولفهٔ سوم میزان بالای Ca-P نشان دهندهٔ آهکی بودن رسوبات مورد بررسی است. این نوع از فسفر غالباً جز پایدار رسوبات محسوب می‌شوند (Kleeberg and Kozerski, 1997; Gonsiorczyk *et al*., 1998). در جدول ۳، در مولفهٔ اولیه ، ارتباط مثبتی بین Al-P و Fe-P با Eh و

ارتباط منفی با pH دیده می‌شود. هرچه پتانسیل محیط به سمت شرایط احیایی پیش رود میزان Fe/Al-P نیز افزایش می‌یابد (Moore and Reddy, 1994). در مولفهٔ دوم میزان بالای آهن کل (حتی نسبت به آلومینیوم کل) اهمیت نقش آهن را در تنظیم میزان فسفر متحرک نشان می‌دهد (Maine e*t al*., 1996). ارتباط روشنی بین TP و Fe در رسوبات دیده می‌شود در حالی‌که هیچ هم‌بستگی بین Ca و دیگر اشکال فسفر وجود ندارد. این موضوع بیانگر آن است که Ca در توزیع اشکال مختلف فسفر در رسوبات نقشی ندارد. مولفهٔ سوم از PCA جدول ۲ و ۳ نیز نشان دهندهٔ همین است

افزایش pH از ۸ به ۹ به دلیل فرایند تعویض لیگاند با OH^- سبب آزادسازی فسفر می‌شود (Rippy,1977) که با توجه به شرایط بی‌هوازی و مقادیر pH (شکل ۶) این توجیه قابل قبول است. نسبت مولار Fe:TP بین ۸/۵۶–۲/۹۶ بود که کم بودن این مقدار (De Groot, 1991; Jensen *et al*., 1992) نشان‌دهندهٔ تبدیل آهن +۳ به آهن +۲ در شرایط بی‌هوازی رسوبات است و همین شرایط سبب آزادشدن گونه‌های مختلف فسفات می‌شود (Matijeic *et al*., 2008). همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود در این فصل این شرایط احیایی در دریای خزر نیز حاکم است.

نتیجه این‌که در این مطالعه مقادیر اشکال مختلف فسفر در رسوبات بررسی شدند. نتایج نشان داد که ترتیب اشکال مختلف آن به صورت Ca-P>Fe-P>Al-P>Loosely-P بوده است. رسوبات سطحی دریای خزر بیش‌تر از نوع آهکی می‌باشد که زیاد بودن این نوع از فسفر متصل به کلسیم (Ca-P) را توجیه می‌کند. از سویی وجود شکوفایی جلبکی و هم چنین به دلیل زاد و ولد شانه‌دار دریای خزر میزان مواد آلی محیط نیز بالا بوده است. از سوی دیگر احیایی بودن رسوبات نیز تاثیر بسزایی در آزاد سازی Fe-P داشته است.

سپاسگزاری

از ریاست، کارکنان و کارشناسان بخش اکولوژی پژوهشکده اکولوژی دریای خزر برای فراهم کردن امکانات لازم برای انجام این تحقیق صمیمانه سپاسگزاری می‌گردد.

منابع

غیاثوند، ا.،۱۳۸۷. کاربرد آمار و نرم افزار SPSS در تحلیل داده‌ها (آموزش جامع نرم‌افزار SPSS)(چاپ اول) تهران: نشر لویه متفکران.

Alvarez-Rogel, J., Jimenez-Carceles, F. J., Roca, M. J. and Ortiz, R., 2007. Changes in soils and vegetation in Mediterranean coastal salt marsh impacted by human activities. Estuaries and Coasts: Shelf Science, 73: 510–526.

APHA (American Public Health Association), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. American Public Health Association.

Aziz Okbah, M.A., 2006. Bioavailability of phosphorus in Abu Qir and Lake Edku sediments, Mediterranean Sea, Egypt. Chemical Ecology, 22: 451–462.f

Berner, R. A., 1973. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides Earth Planet. Science Letter, 18: 77–86.

Carman, R., Edlund, G. and Damberg, C., 2000. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments:a^{31}P NMR. Chemical Geology, 163: 101-102.

De Groot, C., 1991. The influence of FeS on the inorganic phosphorus retention in lakes determined from ass balance and sediment core calculations. Water Resource, 27: 659–668.

Dudel, G. E. and Kleeberg, A., 1997. Changes in extent of phosphorus release in a shallow lake (Lake Groer Muggelsee; Germany, Berlin) due to climatic factors and load. Marine Geology, 139: 61–75.

Gonsiorczyk, T., Casper, P. and Koschel, R., 1998. Phosphorus binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic district (Germany). Water Science Technology, 37: 51–58.

Hair, J. F. Jr., Anderson, R. E., Tatham, R. L. and Black, W. C., 1998. Multivariate Data Analysis, (5th Edition). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Hieltjes, A. and Lijklema, L., 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. Journal of Environmental Quality, 9: 405–407.

Holme, N. A. and Mcintyre, D. A., 1984. Methods for the study of marine benthos. IBP Handbook No. 16 (2nd ed). Oxford: Blackwell Scientific Publications.

Jensen, H., Kristensen, P., Jeppesen, E. and Skytthe, A., 1992. Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. Hydrobiology, 235/236: 731–743.

Katsaounos, C. Z., Giokas, D. L., Leonardos, I. D. and Karayannis, M. I., 2007. Speciation of phosphoorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis. Water Resource, 41: 406–418.

Kleeberg, A. and Kozerski, H.P., 1997. Phosphorus release in Lake Groer Muggelsee and its implications for lake restoration. Hydrobiology, 342/343: 9–26.

Kosarev, A., 2005. Physico-Geographical Conditions of the Caspian Sea. Handbook of Environmental Chemistry, 5: 5–31.

Li, M., Wei, H., Wang, G. and Ni, J., 2003. Distribution and different forms of phosphorus in sediments from the changjiang estuary and Hangzhoua Bay. International Conference on Estuaries and Coasts.

Maine, M. A., Panigatti, M. C., Sune, N. L. and Pizarro, M. J., 1996. Phosphorus forms in lotic and lentic environments of the middle Parana flood valley (Argentina). Polskie Archiwum Hydrobiology, 43: 391–400.

Matijevice, S., Kljakovic-Gaspic, Z., Bogner, D., Gugic, A. and Martinovic, I., 2008. Vertical distribution of phosphorus species and iron in sediment at open sea stations in the middle Adriatic region**.** Acta Adratic, 49: 165-184.

MOOPAM, 2005. Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods, state of Kuwait. Nauen, C.E. 1983. Compilation of Legal Limits for Hazardous Substances in Fish and Fishery Products.

Moore, P. J. and Reddy, K. R., 1994. Role of Eh and ph on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. Journal of Environmental Quality, 23: 955-964.

Nasrollahzadeh, H. S., Makhlough, A., Pourgholam, R., Vahedi, F., Qanqermeh, A. and Foong, S. Y., 2011. The study of Nodularia spumigena bloom event in the southern Caspian Sea. Ecology and Environmental Research, 9: 141–155.

Penn, M. R., Auer, M. T., Van Orman, E. L. and Korienek, J. J., 1995. Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigationusing fractionation techniques. Marine Freshwater Resource, 46: 89–99.

Psenner R. and Pucska, R., 1984. Phosphorus fraction: advantages and limits of porigins and Interactions. Advance Limnology, 43-59.

Qing-Hui, H., Zi-Jian, W., Dong-Hong, W., Chun-Xia,W., Mei, M. and Xiang-Can, J., 2005. Origins and Mobility of Phosphorus Forms in the Sediments of Lakes Taihu and Chaohu, China. Journal of Environmental and Health, Part A., 40: 96-100

Rippy, B., 1977. The behavior of phosphate and silicon in undistributed cores of Lough Neugh sediments.In: Intraction between sediments and freshwater (H.L.Golterman, ed.). W.Junk, The Hague.

Ruttenberg, K. C., 1992. Development of a sequential extraction method for ifferent forms of phosphorus in marine sediments. Limnology Oceanography, 37: 1460–1482.

Saglamtimur, N. D. and Tugrul, S., 2004. Effect of riverine nutrients on coastalwater ecosystems: a case study from the northeastern Mediterranean shelf. Fresenius Environmental Bulletin, 13(11B): 1288–1294.

Samadi-Maybodi, A., TaheriSaffar, H., Khodadoust, S., Nasrollahzadeh Saravi, H. and Najafpour, S., 2013. Study on different forms and phosphorus distribution in the coastalsurface sediments of Southern Caspian Sea by using UV–Vis spectrophotometery. Spectrochimica Acta, 113: 67–71.

Semenov, M. V., Tamai, K., Brott, B. K., Kuhl, M., Sokol, S. and He, X., 2001. Head inducer Dickkopf-1 is a ligand for Wnt coreceptor LRP6. Current Biology, 11: 951-961.

Siapatis, A., Giannoulaki, M., Valavanis, V., Palialexis, A., Schismenou, E., Machias, A. and Somarakis, S., 2008. Modelling potential habitat of the invasive ctenophore *Mnemiopsis leidyi* in Aegean Sea. Hydrobiologya, 612: 281–295.

Sondergaard, M., Jensen, J. P. and Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. Hydrobiology, 506(1-3): 135–145.

Ting, D. S. and Appan, A., 1996. General characteristics and fractions of phosphorus in aquatic sediments of two tropicalreservoirs. Water Science Technology, 34: 53–59.

Wang, S., Jin, X., Bu, Q., Zhou, X. and Wu, F., 2006. Effects of particle size, organic matter andionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. Journal of Hazardous Material, 28: 95–105.

Yamada, H. and Kayama, M., 1987. Distribution and dissolution of several forms of phosphores in coastal marine sediments. Oceanologica Acta, 10: 312-320.

Zhou, Q., Gibson, C. E. and Zhu, Y., 2001. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrastinglakes in China and the UK. Chemosphere, 42: 221–225.