مطالعه تغییرات زمانی–مکانی غلظت فلزات سنگین (روی، مس، نیکل، سرب، کادمیم و جیوه) در آب سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر

حسن نصراله‌زاده ساروی[1*]
شعبان نجف پور[2]
مریم رضایی[3]
عبداله سلیمانی رودی[4]

۱. بخش اکولوژی، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ایران
۲، ۳. گروه آلاینده‌ها، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ایران
۴. گروه زیستی، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۲۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۲۵
کد مقاله: ۱۳۹۳۰۱۰۱۵۷
این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی است.

چکیده

این مطالعه به بررسی غلظت شش فلز سنگین (روی، مس، نیکل، سرب، کادمیم و جیوه) در آب سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر طی چهار فصل در هشت نیم خط عمود بر ساحل (آستارا، انزلی، سفید رود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیرآباد و بندرترکمن) در سال ۱۳۸۹ پرداخت. تعداد ۹۳ نمونه آب در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متری جمع آوری گردید. نمونه‌ها پس از آماده سازی (استخراج و عمل تغلیظ) به روش استاندارد با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که حداکثر میانگین فلزات روی، نیکل، سرب و جیوه در فصل بهار و عنصر کادمیم در زمستان بوده است. همچنین غلظت اکثر فلزات در نواحی غربی و مرکزی نسبت به ناحیه شرقی این حوزه بالاتر بود. میانگین سالانه فلزات نیکل، سرب، کادمیم، روی و جیوه در آب به ترتیب برابر ۰/۵۹±۲/۱۰، ۰/۱۸±۱/۶۴، ۰/۱۰±۰/۶۸، ۰/۰۱±۰/۱۱ میلی‌گرم بر لیتر و ۰/۴۰±۳/۳۰ میکروگرم بر لیتر و سطح و درصد فلزات مختلف در آب بدین ترتیب (۱/۰ درصد) Hg<(۲/۵ درصد) Zn >(۱۵/۰ درصد) Cu < (۳۹/۱ درصد) Pb < (۴۶/۳ درصد) Ni بوده است. اکثر فلزات ضروری و نیم ضروری (Zn, Cu, Ni) و غیر ضروری (Pb, Cd, Hg) در آب بیش از استانداردهای ANZECC، MPL و UKMPA بود که بیانگر آلوده بودن این منطقه با این فلزات می‌باشد. در سال‌های مختلف نیز غلظت اکثر عناصر آنالیز شده (عناصر ضروری و غیر ضروری) در حوزه جنوبی دریای خزر فراتر از حد مجازهای اعلام شده بود. همچنین از همبستگی بین پارامترهای محیطی و فلزات می‌توان به این نتیجه رسید که علاوه بر منابع وجود مختلف فلزات، رفتار متفاوت بیوژئوشیمیایی بر غلظت آن‌ها تاثیرگذار بوده است.

واژگان کلیدی: آلاینده فلزی، آب، حوزه جنوبی دریای خزر، ایران.

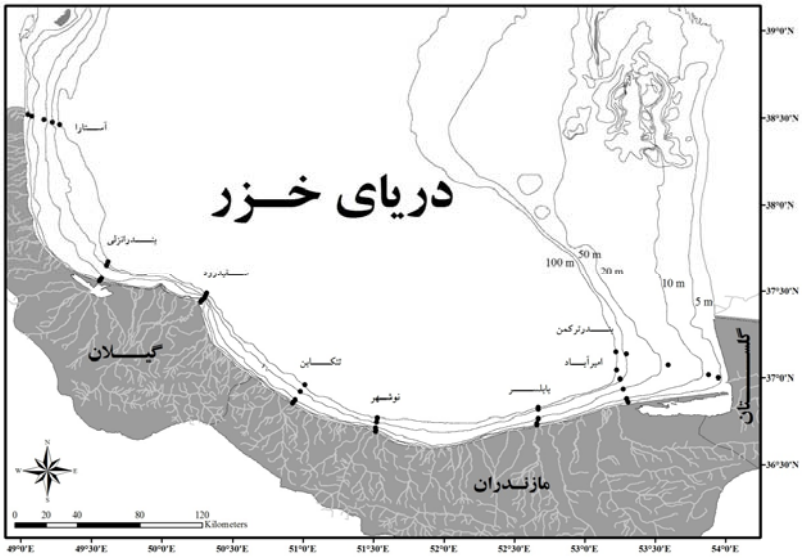
مقدمه

فلزات یکی از آلاینده‌های غیر قابل تجزیه و مهم می‌باشند که در آب، رسوبات و موجودات زنده وجود دارند. این عناصر هم در منابع طبیعی (هوازدگی سنگ‌های معدنی و نشت از خاک) و هم در منابع انسان ساخت (خروجی صنایع، فاضلاب‌های شهری، ذغال سنگ و اتمسفر) حضور دارند (KabataPendias and Pendias, 1992; Biney *et al.*, 1994). آلودگی آب به وسیله فلزات سنگین هم از لحاظ سیکل ژئوشیمیایی و هم سلامت محیط زیست دارای اهمیت می‌باشد (Kabata –Pendias and Pendias, 1992). فلزات سنگین را به دو دسته ضروری و نیمه‌ضروری (Zn, Cu, Ni) که به عنوان نیاز غذایی موجودات است و غیرضروری (Pb, Cd) که برای موجودات سمی است تقسیم‌بندی می‌کنند. با تخلیه فاضلاب‌ها، پساب‌ها و پسماندهای حاوی فلزات سنگین، بداخل مصب‌ها محیط زیست ساحلی را

از طریق رودخانه‌ها آلوده می‌نمایند که این آلودگی‌ها در نهایت در ستون آب دریا پخش می‌شوند (Choi *et al.*, 2008). دریای خزر که یک سیستم تقریباً بسته است مطالعاتی در ارتباط با فلزات سنگین در آب از قبیل De Mora و همکاران در سال ۲۰۰۱ (۲۰۰۴) در سرتاسر دریای خزر، واردی و همکاران در سال ۱۳۸۷ (۱۳۸۹) و نجف‌پور و همکاران در سال ۱۳۸۸ (۱۳۹۱) در حوزه جنوبی دریای خزر صورت پذیرفته‌است. بنابراین جهت استمرار بررسی‌های فوق این مطالعه با هدف تعیین فلزات سنگین روی، مس، نیکل، سرب، کادمیم و جیوه (Hg, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn) که بیش‌ترین غلظت و فراوانی در سیستم‌های آبی را دارا می‌باشند (دبیری، ۱۳۷۵) در آب سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر انجام گردید. همچنین مقایسه تمامی داده‌های آب با مطالعات اخیر و استانداردهای جهانی صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های آب از هشت نیم‌خط شامل آستارا، انزلی، سفید رود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، بندرامیرآباد و بندرترکمن که از هر نیم‌خط اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر نمونه‌برداری گردید. انتخاب ایستگاه‌ها با در نظر گرفتن مناطق تاثیر پذیرآلاینده رودخآن‌های، بنادر و منطبق نمودن این ایستگاه‌ها با مطالعات قبلی بوده است. تناوب نمونه‌برداری برای آب طی چهار فصل (بهار، تابستان، پاییز و زمستان) در سال ۱۳۸۹ انجام گردید. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری به همراه نام ایستگاه‌ها، عمق و نیم‌خطها در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر در شکل ۱ آورده شده است. طریقه نمونه‌برداری آب بشرح جدول ۱ خلاصه گردید. تمامی فلزات با دستگاه جذب اتمی مدل Thermo,Electron Corporation AA Serio System با لامپ زمینه دوتریم آنالیز گردیدند. فلزات Cu, Zn با سیستم شعله، Cd, Pb, Ni با کوره‌گرافیتی تعیین غلظت گردید (APHA, 2005).



شکل ۱: موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری به همراه نام ایستگاه‌ها، عمق و نیم‌خطها در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹).

جدول ۱: نحوه و انجام عملیات نمونه‌برداری آب درحوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

عوامل	فلزات سنگین (آب)
دستگاه نمونه بردار	نسکین
نوع ظرف نگهداری	ظرف یک لیتری پلاستیکی
مقدار نمونه	یک لیتری
تعداد نمونه برداشت شده در هر نیم‌خط و مناطق	سه نمونه از آب سطحی (اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر)
زمان نمونه برداری	در چهار فصل
تعداد کل نمونه‌ها	۹۳

در این مطالعه دو گروه از متغیرها یعنی متغیرهای مستقل (ایستگاه‌ها، فصل‌ها، نیم‌خط، عمق و نواحی) و متغیرهای وابسته (کلیه پارامترهای محیطی و فلزات سنگین) در نظر گرفته شدند (Bluman, 1998). داده‌ها بر اساس فرآیند رتبه‌بندی انتقال داده و سپس با رسم نمودار Q-Q و آزمون شاپیرو–ویلک نرمال بودن آن تایید گردید (Siapatis *et al.*, 2008). برای تجزیه و تحلیل آماری از آزمون‌های پارامتریک بر روی داده‌های نرمال شده استفاده گردید. ثبت اطلاعات و کلاسه‌بندی داده‌ها در نرم افزار Excel و تجزیه و تحلیل داده‌ها در برنامه‌های آماری SPSS نسخه ۱۱/۵ انجام گردید. در ضمن تمام میانگین‌ها (بدون در نظر گرفتن حد تشخیص دستگاه بوده است (Excluding Limit of Detection= LOD) به همراه خطای استاندارد (Standard Error=SE) آورده شده است. جهت طبقه‌بندی داده‌ها از آزمون مولفه اصلی (Principle Component Analysis=PCA) که روش ریاضی برای تقلیل داده‌ها است استفاده گردید. در این آزمون تعیین بار عاملی (Loading Factor) بین متغیرهای مختلف بر اساس چند کمیت تصادفی غیر قابل مشاهده (عامل یا فاکتور) با استفاده از داده‌های اصلی (Original data) انجام می‌شود (Simenov *et al.*, 2001). در ابتدا آزمون شایستگی داده‌ها (کفایت نمونه‌برداری) تحت آزمون کیزر مایر (Kaiser-Mayer-Olkin=KMO) انجام می‌شود. دامنه نوسان KMO بین صفر تا یک است. نحوه قضاوت در باره ضریب آزمون KMO بر اساس قاعده سر انگشتی (Rule of thumb) و تعداد نمونه‌ها می‌باشد (Stevenson *et al.*, 2003; Hair *et al.*, 1998). ارزشیابی وضعیت ماتریس همبستگی بین متغیرها تحت آزمون بارتلت (Bartlett's test) انجام شد (Raftery,1993). در صورت مشخص نشدن دسته عامل برای متغیر، از طریق دوران عاملی واریماکس (Varimax) استخراج جدید صورت می‌پذیرد (غیاثوند، ۱۳۸۷). در تحقیق حاضر از رگراسیون گام به گام (Stepwise Multi Regression Analysis=SMRA) نیز استفاده گردید. به‌طوری‌که پس از تعیین عامل‌های اصلی در آزمون PCA و استفاده از آن مولفه‌ها در رگراسیون گام به گام به روابط بین پارامترهای محیطی و فلزات سنگین پرداخته شد.

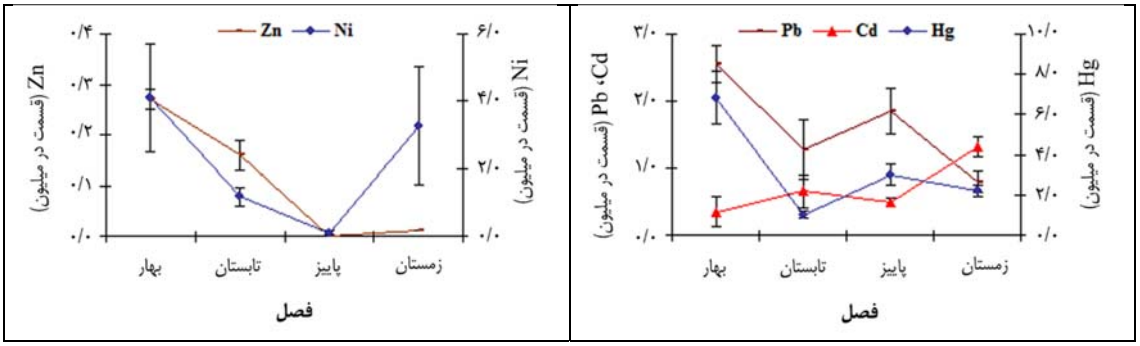
نتایج

نتایج نشان داد که حداکثر غلظت فلز روی (۰/۲۷ میلی‌گرم بر لیتر) در بهار ثبت گردید. میانگین غلظت فلز نیکل در فصول بهار و پاییز دارای حداکثر و حداقل مقدار بوده است (شکل ۲). حداکثر میانگین فلزات سرب و جیوه در فصل بهار و برای کادمیم در فصل زمستان مشاهده گردید. غلظت فلز مس در این تحقیق زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که میانگین تمام فلزات در فصول مختلف معنی‌دار بوده ($P<۰/۰۵$) و براساس آزمون دانکن فلزات مختلف در گروه‌های متفاوت قرار گرفتند.

حداکثر غلظت فلز روی در نیم‌خط انزلی و آستارا ثبت گردید. حداکثر میانگین غلظت فلز نیکل در دو نیم‌خط آستارا و نوشهر مشاهده گردید (شکل ۳). حداکثر میانگین فلزات سرب، کادمیم و جیوه در نیم‌خط نوشهر بود. آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که میانگین تمام فلزات در نیم‌خط‌های مختلف معنی‌دار نبوده است ($P>۰/۰۵$).

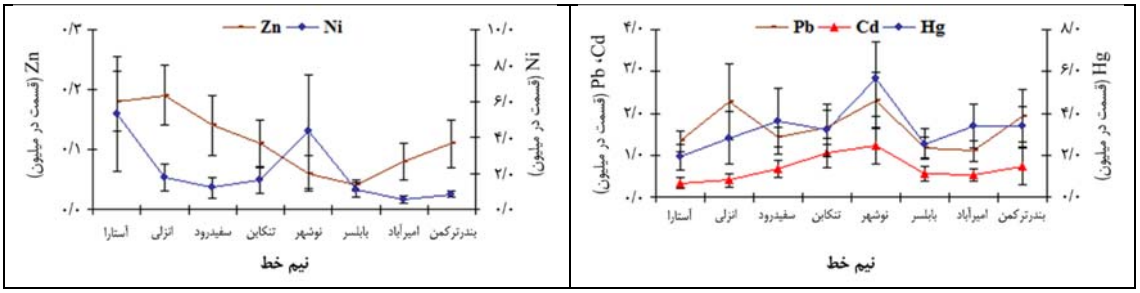
حداکثر غلظت فلز روی، نیکل و سرب در ناحیه غربی ثبت گردید (شکل ۴). حداکثر میانگین فلزات کادمیم و جیوه در ناحیه مرکزی مشاهده شد. آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که میانگین تمام فلزات در ناحیه‌های مختلف معنی‌دار بود (P>۰/۰۵).

میانگین غلظت فلز روی در سه عمق یکسان ثبت گردید. میانگین غلظت فلز نیکل در اعماق ۵۰ و ۱۰ متر به ترتیب دارای حداکثر و حداقل مقدار بود (شکل ۵). حداکثر میانگین فلزات سرب و جیوه در عمق ۱۰۰ متری و برای کادمیم در عمق ۱۰ متری مشاهده‌گردید. آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که میانگین تمام فلزات در اعماق مختلف معنی‌دار نبوده است (P>۰/۰۵).



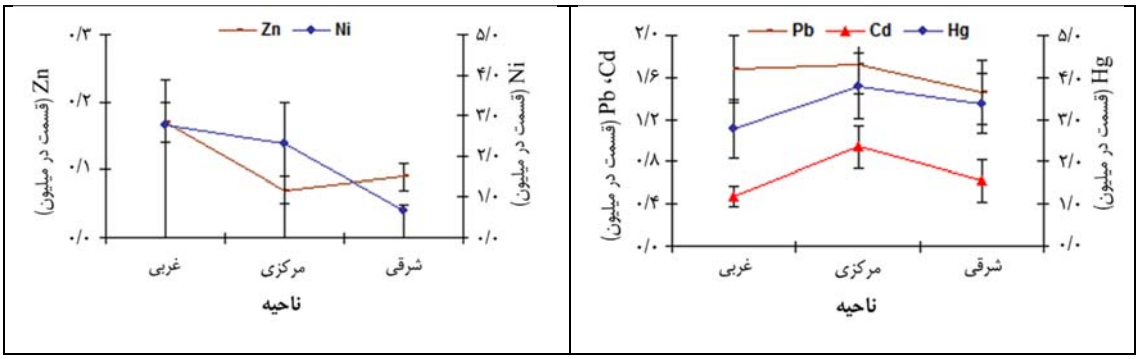
شکل ۲: تغییرات میانگین فلزات سنگین آب در فصول مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

(آنتک‌ها خطای معیار (SE) را نشان می‌دهد).



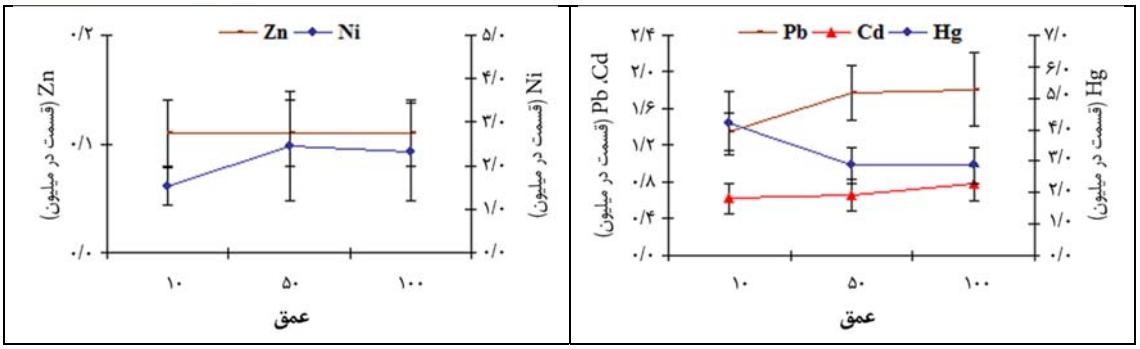
شکل ۳: تغییرات میانگین فلزات سنگین آب در نیم خط‌های مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

(آنتک‌ها خطای معیار (SE) را نشان می‌دهد).



شکل ٤: تغییرات میانگین فلزات سنگین آب در ناحیه‌های مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

(آنتک‌ها خطای معیار (SE) را نشان می‌دهد).



شکل ۵: تغییرات میانگین فلزات سنگین آب در اعماق (متر) مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹).

(آنتک‌ها خطای معیار (SE) را نشان می‌دهد).

آمار توصیفی تغییرات سالانه فلزات سنگین در آب حوزه جنوبی دریای خزر در جدول آورده شد. همچنین سطح فلزات مختلف در آب از حداکثر به حداقل برابر Ni>Pb>Cd>Zn>Hg بود (جدول ۲).

جدول ۲: آمار توصیفی تغییرات سالانه فلزات سنگین برحسب میلی‌گرم بر لیتر (فلز Hg برحسب میکروگرم بر لیتر) در آب حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹).

فلزات	میانگین	خطای معیار	انحراف معیار	حداکثر	حداقل	تعداد
روی	۰/۱۱	۰/۰۱	۰/۱۴	۰/۴۴	۰/۰۰	۹۳
مس	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۰	۹۳
نیکل	۲/۱	۰/۵۹	۵/۶۳	۳۸/۷۳	۰/۰۱	۹۳
سرب	۱/۶۴	۰/۱۸	۱/۷۱	۱۰/۳۲	۰/۰۱	۹۳
کادمیم	۰/۶۸	۰/۱۰	۰/۹۵	۵/۴۳	۰/۰۰	۹۳
جیوه	۳/۳۱	۰/۴۳	۴/۱۶	۲۳/۵۳	۰/۰۱	۹۳

آزمون همبستگی پیرسون نشان داد که فلزات روی با کادمیم (r=-۰/۴۳، p<۰/۰۱، n=۹۳) همبستگی منفی و با فلز نیکل (p<۰/۰۱، n=۹۳، r=۰/۶۳) همبستگی ضعیف مثبت و با سرب نیز (r=۰/۲۰، p<۰/۰۵، n=۹۳) همبستگی ضعیف مثبت (r<۰/۳۰) داشته است. همچنین فلز نیکل با فلز کادمیم (n=۹۳، P<۰/۰۵، r=۰/۲۳) همبستگی ضعیف منفی (r<۰/۳۰) نشان داد.

در بررسی سالانه متغیرهای پنج فلز سنگین آب در آنالیز مولفه‌های اصلی (PCA) تغییرات شاخص KMO برابر ۰/۵۶ و آزمون Barttlet test دارای اختلاف معنی‌دار بوده است (جدول ۳). بدین ترتیب با توجه به این شاخص و آزمون می‌توان آنالیز مولفه‌های اصلی را بر روی داده‌های سالانه انجام داد. در آنالیز مولفه‌های اصلی پنج متغیر فلز سنگین آب بر اساس منحنی سنگریزه‌ای (Scree plot) و مقدار ویژه (Eigenvalue) بالای یک به دو مولفه (PC) با ۶۲/۱ درصد ازکل واریانس کاهش یافته است. در هر مولفه، متغیرهای دارای ضرایب بار عاملی (Loading Factor) بیش از ۰/۵۰ با توجه به تعداد نمونه‌ها در نظر گرفته‌شده است. مولفه یک به تنهایی ۳۲/۱ درصد از کل واریانس را شامل شده است. در این مولفه عناصر ضروری (Zn) و نیمه ضروی (Ni) و همچنین فلز غیر ضروری کادمیم مشارکت داشته است (جدول ۴). مولفه‌های دو با واریانس ۲۴/۷ درصد ازکل واریانس را شامل شدند. در این مولفه دو عنصر غیر ضروری و سمی (Pb, Hg) مشارکت داشته‌اند (جدول ۴).

جدول ۳ : آزمون های KMO و Barttlet در آنالیز آماری چند متغیره PCA برای فلزات سنگین در حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹).

آزمون کیزر مایر (اندازه گیری کفایت نمونه برداری)		۰/۵۵۹
آزمون بارتلت (ارزشیابی وضعیت ماتریس همبستگی بین متغیرها)	آزمون مربع کای	۸۰/۱۸۶
	درجه آزادی	۱۰
	معنی دار بودن	۰/۰۰

جدول ٤: بارهای عاملی پنج فلزسنگین در آب حوزه جنوبی دریای خزر در ماتریکس مولفه‌ها در آنالیز چند متغیره PCA (سال ۱۳۸۹).

	مولفه‌ها	
	عناصرضروری و نیمه‌ضروری	عناصرغیرضروری
	PC1 (۳۷/٤%)	PC2 (۲٤/۷%)
روی	۰/۹۱۶	
نیکل	۰/۸۳۷	
سرب		۰/۶۶۲
کادمیم	−۰/۵۴۲	−۰/۳۷۱
جیوه		۰/۸۱۱

Rotation Method: Varimax with Kaiser Normalization

در سال ۱۳۸۹، فلزات سنگین آب بر اساس آزمون PCA در دو گروه قرار گرفتند. آزمون رگراسیون گام به گام نشان داد که تنها دمای آب، pH و درصد اشباعیت اکسیژن با گروه‌های فوق ارتباط معنی‌داری را نشان دادند. به طوری که افزایش دمای آب با افزایش روی و نیکل همراه‌بود، اما با افزایشpH با کاهش روی و نیکل همراه بود. همچنین افزایش درصد اشباعیت اکسیژن با کاهش سرب و جیوه همراه بوده است. شایان ذکراست که عنصر کادمیم رفتار متفاوتی را نشان داد (جدول ۵).

جدول ۵: نتایج رگراسیون چندگانه گام به گام برای اثرات برخی پارامترهای محیطی سالانه بر دو مولفه PC1 و PC2.

ردیف	پارامترهای محیطی	عرض از مبدا	PC1	PC2	R	R^2	Adjusted R
۱	دمای آب	−۰/۰۰۹	۰/۵۱	–	۰/۵۲	۰/۲۷	۰/۲۷
۲	اسیدیته	−۰/۰۰۹	−۰/۲۳	–	۰/۵۹	۰/۳۲	۰/۳۱
۳	درصد اشباعیت اکسیژن	۰/۰۰۸	–	−۰/۴۱	۰/۹۵	۰/۱۶	۰/۱۵

ضرایب رگراسیون غیر استاندارد برای متغیرهای مستقل در مدل نهایی در نظر گرفته شد، تمام متغیرهای وابسته در سطح ۰/۰۵ معنی‌دار بوده است.

بحث و نتیجه‌گیری

دریای خزر یک سیستم منحصر بفرد و لب شور و همچنین متفاوت از لحاظ ترکیبات نمک می‌باشد که ارزیابی معیارهای آلایندگی بر پایه کیفیت آب همین دریا قابل تصدیق می‌باشد. لذا مقایسه با استانداردها در اینجا بایستی با احتیاط به کار گرفته شود. مع‌الوصف می‌توان با

استفاده از این استانداردها به اولین قدم در ارزیابی آلودگی دریای خزر گام بر داشت. غلظت عنصر روی (Zn) در آب در ۵۲ درصد از داده‌های آنالیز شده (۲۴ نمونه در فصل بهار و ۲۴ نمونه در فصل تابستان) از میزان استانداردهای مختلف (جدول ۶) به طور میانگین تقریبا" ۵/۴ برابر بالاتر بوده است. فلز مس در دریا به چرخه معدنی شدن در اعماق و تمایل به ته نشین شدن به وسیله ذرات شناخته شده است. این فرآیند باعث خارج شدن این فلز از ستون آبی می‌شود (Faragallah *et al.*, 2009). در دریای خزر با توجه به نتایج بدست‌آمده که غلظت فلز مس زیر حد تشخیص دستگاه بوده است که با مطالب بالا همخوانی دارد.

عنصر نیکل نیز که جزء عناصر نیمه ضروری محسوب می‌گردد از نظر غلظت در آب در رتبه اول قرار دارد. در این مطالعه میانگین غلظت عنصر نیکل در آب در ۵۶ درصد از داده‌های آنالیز شده (۲۳ نمونه در فصل بهار و ۲۴ نمونه در فصل تابستان و ۴ و ۵ نمونه در فصول پاییز و زمستان) از غلظت حد مجاز ANZECC چندین برابر بالاتر بود. نتایج همچنین نشان داد که ۳۹ درصد از داده‌ها در ناحیه غربی و ۳۶ درصد در ناحیه مرکزی و ۲۵ درصد در ناحیه شرقی بیش‌تر از غلظت حد مجاز بوده است و این درصدها نشان می‌دهد که اثرات بنادر و آمد و رفت فعالیت‌های دریایی در نواحی غربی و مرکزی بدلیل دو بندر انزلی و نوشهر بیش‌تر بوده است.

در این مطالعه میانگین غلظت عنصر کادمیم بالاتر از حد مجاز USEPA، حفاظت از حیات آب شور و MPL (جدول ۶) بوده است. نتایج نشان داد که ۷۷ درصد داده‌ها با درصدهای ۳۷، ۴۲ و ۲۲ درصد در نواحی غربی، مرکزی و شرقی غلظت آن به بیش از حد مجاز رسیده است. همچنین در این مطالعه میانگین غلظت عنصر سرب بسیار بیش‌تر از غلظت حد مجاز ANZECC، MPL و UKMPA (جدول ۶) بوده است. نتایج همچنین نشان داد که فقط در چهار درصد از ایستگاه‌ها غلظت عنصر سرب به کم‌تر از حد مجاز ANZECC و MPL بوده است. میانگین غلظت عنصر جیوه بسیار بالاتر از حد مجازUSEPA، حفاظت از حیات آب شور و MPL (جدول ۶) بوده است. نتایج همچنین نشان داد که ۶۶ درصد داده‌ها با درصدهای ۳۱، ۴۰ و ۲۹ درصد در نواحی غربی، مرکزی و شرقی غلظت آن به بیش از حد مجاز رسیده است. نتایج نشان داد که در فصول مختلف (به جز فصل تابستان با ۱۷ درصد) نیز این مقادیر بالاتر از حد مجاز با ۲۷ درصد از نمونه‌ها تقریباً یکسان بوده است.

Lawson و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که میانگین غلظت فلزات در آب بین ایستگاه‌ها اختلاف معنی‌داری نداشته است که این عدم اختلاف احتمالاً بدلیل اثرات متراکم عوامل انسان ساخت (anthropogenic) از طریق حضور صنایع مختلف و فاضلاب‌های شهری به آن منطقه بوده است. در تحقیق حاضر میانگین غلظت تمام عناصر در نیم‌خطها مختلف معنی‌دار نبوده است ($P>۰/۰۵$)، اما بین نواحی غربی، مرکزی و شرقی اختلاف معنی‌دار بوده است که احتمالاً می‌تواند به دلیل منابع مختلف از قبیل بنادر و رودخانه‌های متفاوت در این سه ناحیه نسبت داد.

Robin و همکاران (۲۰۱۲) مشاهده کردند که میزان غلظت فلزات در رسوبات سواحل دریای عرب کشور هند چندین برابر غلظت آن‌ها در آب بوده است که اظهار داشتند که میزان زیادی از این فلزات طی فرآیند رسوب‌گذاری ته نشین شده و در نتیجه غلظت آن‌ها در آب کاهش می‌یابد. در خصوص دریای خزر نیز همچنین فرآیندی به خوبی صورت گرفته‌است، به‌طوری‌که غلظت فلزات این تحقیق به طور چشمگیری در رسوبات افزایش یافته (واردی و همکاران، ۱۳۸۹) و در نتیجه غلظت آن‌ها در آب بسیار کم‌تر بوده است و این موضوع مشابه نتایج بالا می‌باشد.

مقایسه غلظت فلز روی در آب با سال ۱۳۸۷ (واردی و همکاران، ۱۳۸۹) نشان داد که افزایش غلظت این عنصر چشمگیر بوده است به طوریکه با مقایسه حداکثر این عنصر در می‌یابیم که تقریباً ۱۰ برابر افزایش نشان داد. حداکثر غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی در آب‌های اعماق کم‌تر از ۱۰ متر سال ۱۳۷۸ به ترتیب ۵۰، ۱۱۱۷ و ۱۷۲ میکروگرم بر لیتر و حداقل غلظتی آن‌ها به ترتیب ۵، ۱۱ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر بوده است (هاشمیان و همکاران، ۱۳۸۳). غلظت سرب و روی نتایج حاضر چند برابر نتایج هاشمیان و همکاران (۱۳۸۳) بوده است، اما غلظت مس بسیار پایین‌تر ثبت گردید. Tabari و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که غلظت عناصر روی، کادمیم و سرب در آب منطقه گمیشان به ترتیب برابر ۱۲۰-۵۸، ۱۰۳-۹۱ و ۱۶۰-۱۴۸ میکروگرم بر لیتر بوده است که با مقایسه با ناحیه شرقی تحقیق حاضر

می‌توان دریافت که غلظت کادمیم و سرب تقریبا" ۵ تا ۱۰ برابر غلظت آن در تحقیق Tabari و همکاران (۲۰۱۰) بالاتر بوده، اما غلظت روی اختلاف زیادی نداشته است. همچنین ترتیب غلظت این سه عنصر (Pb> Cd > Zn) در هر دو تحقیق مشابه بوده است.

به طورکلی Tessier و Campbell (۱۹۸۵) گزارش کردند که تفسیر روابط و همبستگی بین فلزات سنگین به فاکتورهای از قبیل ثابت پایداری هر فلز، نحوه ورود فلزات به آب و میزان لیگاندهای مختلف در محیط آبی وابسته می‌باشد. Shriadah (۱۹۹۹) و Shriadah و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که همبستگی ضعیف (r< ۰/۳۰) بین فلزات سرب و روی بیانگر این موضوع است که غلظت بالای یک فلز نمی‌تواند ضرورتا" بر بالا بودن غلظت سایر فلزات دلالت کند. همچنین این موضوع بیانگر وجود منابع مختلف فلزات و نیز رفتار متفاوت بیوژئوشیمیایی می‌باشد. در این مطالعه حاضر نیز همبستگی ضعیف روی با سرب و نیکل با کادمیم بدست آمده که می‌تواند با تحقیق بالا مطابقت داشته باشد. Kljakovic-Gaspic و همکاران (۲۰۰۷) و Robin و همکاران (۲۰۱۲) گزارش کردند که همبستگی مثبت بین دو فلز بیانگر منبع ورودی و فرآیند خروجی مشابه در محیط آبی می‌باشد که در تحقیق حاضر دو فلز روی و نیکل با ضریب همبستگی مثبت ۰/۶۳ در آب دریای خزر با نتایج بالا همخوانی دارد.

آزمون‌های آماری مولفه اصلی و رگراسیون گام به گام را برای نشان دادن رفتار و مشارکت بین پارامترهای محیطی موثر و فلزات سنگین در آب حوزه جنوبی دریای خزر بکار گرفته شد. دمای بالا و اکسیژن پایین سبب افزایش سمیت عنصر روی (Zn) می‌گردد. در آزمون رگراسیون گام به گام عنصر روی با دمای آب رابطه مستقیم نشان داد بنابراین احتمالاً اثر سمی را برای آبزیان ایجاد خوهد کرد، اما از آن جایی که در تمام سطح دریا میزان اکسیژن بیش از حد اشباعیت (>۱۰۰) بوده است، سمیت آن را در آب می‌تواند کاهش دهد. pH در محیط آبی بر سمیت و قابل دسترس بودن فلزات سنگین موثر می‌باشد (Lawson, 2011). فلزاتی همچون روی و کادمیم در محیط آبی در شرایط کاهش pH آب افزایش می‌یابند. در آزمون رگراسیون گام به گام عنصر روی با pH آب رابطه معکوس نشان داد. بنابراین اثر این پارامتر نیز نشان داد که بالا بودن pH آب دریای خزر احتمالا" سبب کاهش بیش‌تر غلظت عنصر روی در آب گردیده است که به نتایج آزمون رگراسیون مطابقت دارد. در آزمون رگراسیون نتایجی مشابه با عنصر روی داشته است. به طوریکه با دما رابطه مستقیم و با pH ارتباط معکوس داشته است. غلظت بالای کادمیم در محیط آبی سبب خسارات جدی برای آبزیان وارد می‌گرداند (Lawson, 2011). اثرات منفی عنصر کادمیم در آب زمانی مشهود می‌گردد که pH کم‌تر از ۴/۵ واحد باشد. از آن جایی که pH دریای خزر به دلیل داشتن نوع ترکیبات شیمیایی قلیایی (>۸/۰۰) بوده پس می‌توان انتظار داشت که اثر سمیت آن کاهش یابد. همچنین در آزمون رگراسیون ارتباط عنصر کادمیم با pH مستقیم بوده است، یعنی غلظت کادمیم در محیط آبی تحت تاثیر pH می‌باشد که نتایج بالا را تایید می‌کند، اما در این آزمون غلظت کادمیم با دما ارتباط معکوس داشته است. این نتایج با غلظت این فلز که در فصل زمستان بالاترین غلظت را دارد تایید می‌کند.

در بین پارامترهای فیزیکوشیمیایی دمای آب از موثرترین فاکتور در ارتباط با سایر پارامترها در نظر گرفته می‌شود (Osmond *et al.*, 1995). به طور مثال افزایش دمای آب سبب افزایش سمیت ترکیبات زیادی از جمله فلزات سنگین می‌گردد. به طور کلی دو پارامتر دما و pH نقش اساسی در متیله کردن (methylation) فلزات ازجمله سرب و جیوه می‌گردند. آزمون رگراسیون نتایج نشان داد غلظت عنصر سرب با درصد اشباعیت رابطه معکوس داشته‌است.

Faragallah و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که در دریای مدیترانه میزان فلزات (آهن، روی ، مس، نیکل و سرب) با شوری همبستگی مثبت معنی‌داری را نشان داد که این ارتباط بیانگر منبع مشترک این فلزات در آب می‌باشد. در تحقیق حاضر در آزمون رگراسیون متغیر EC و TDS با دو مولفه استخراج شده در آزمون مولفه اصلی حذف گردیدند و اثری را بر تغییرات فلزات نشان نداند. این عدم ارتباط احتمالا" به دلیل تغییرات کم میزان مواد معدنی آب در ایستگاه‌ها مختلف و همچنین منابع مختلف فلزات در دریای خزر بوده است.

در مجموع غلظت تمام عناصر آنالیز شده (عناصر ضروری و غیرضروری در آب) در سال‌های مختلف در حوزه جنوبی دریای خزر فراتر از حد مجازهای اعلام شده در جدول ۶ بوده است. همچنین غلظت اکثر فلزات در نواحی غربی و مرکزی نسبت به ناحیه شرقی این حوزه بالاتر از حد مجاز بوده است.

جدول ٦: غلظت فلزات سنگین در آب برای مناطق تحقیق شده و استانداردها.

مناطق و استانداردها	روی	مس	نیکل	سرب	کادمیم	جیوه	منبع
ماکزیمم سطح قابل قبول برای زندگی آبزیان (MPL[a]) (قسمت در بیلیون)	۴۰	۵		۲۵	۵		Gardiner and Mance, 1984
حفاظت از حیات آب شور (UKMPA) (قسمت در بیلیون)	۴۰	۵		۲۵	۲/۵		Anon, 2001
UK Marine(Estuary) (قسمت در بیلیون)	–	–			۵	۰/۵۰	SACs Project, 2001
ANZECC[b]Guideline (قسمت در بیلیون)			۱۵	۵	۲		Pourang *et al*., 2005
USA (قسمت در بیلیون)	۵			۱/۵	۵		USEPA, 2000
برای آب‌های سطحی و شرب (قسمت در بیلیون)						۱	USEPA, 1989
کیفیت آب‌های شور (قسمت در بیلیون)[c]	۲۰	۱۰	۲	۱۰	–	–	WQC, 1972
آب‌های سطحی (۵ ، ۱۰ و ۵۰ متر) حوزه جنوبی دریای خزر(۱۳۸۷) (قسمت در بیلیون)	۵۱Nd-	Nd-۴۷	۲۴۵Nd-	۵۱Nd-	۵۲Nd-	Nd-۵۸	واردی و همکاران (۱۳۸۹)
آب‌های سطحی (۱۰ ، ۲۰ و ۵۰ متر) حوزه جنوبی دریای خزر (۱۳۸۸) (قسمت در بیلیون)	–	–	۴–۱۲	۱۲–۵۲	Nd	۱۲–۰/۴	نجف پور و همکاران (۱۳۹۱)
آب‌های سطحی (۱۰ ، ۵۰ و ۱۰۰ متر) حوزه جنوبی دریای خزر (۱۳۸۹) (قسمت در بیلیون)	۱۱۰±۱۰ Nd-۴۴۰	Nd Nd-۱۰	۵۹۰±۲۱۱۰ ۳۸۰۰Nd-	۱۶۴۰±۱۸۰ Nd-۱۰۰۰۰	۶۸۰±۱۰۰ Nd-۵۰۰۰	۳±۴ Nd-۲۳	تحقیق کنونی

سپاسگزاری

این پروژه با حمایت مالی موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور و وزارت جهاد کشاورزی اجرا گردید. برخود لازم می‌دانیم که از پرسنل آزمایشگاه‌های آلاینده‌ها و آنالیز دستگاهی در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر برای آنالیز نمونه‌ها، کاپیتان و خدمه کشتی تحقیقاتی گیلان جهت همکاری در نمونه‌برداری سپاسگزاری نماییم.

منابع

دبیری، م.، ۱۳۷۵. آلودگی محیط زیست هوا، آب، خاک، صوت. انتشارات اتحاد، ۲۸۶ ص.

غیاثوند، ا.، ۱۳۸۷. کاربرد آمار و نرم افزار SPSS در تحلیل داده‌ها. تهران، نشر لویه، ۳۱۱ ص.

نجف‌پور، ش.، نصراله زاده ساروی،ح.، واردی، ا.، یونسی پور، ح.، واحدی، ف، غلامی‌پور، س.، رضایی، م.، علومی، ی.، نصراله تبار، ع. و احمد نژاد، ا.، ۱۳۹۱. بررسی آلاینده‌های زیست محیطی (سموم ارگانوکلره، فلزات سنگین، هیدروکربورهای نفتی و سورفاکتانت) در سواحل منطقه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۸. پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ۱۴۱ ص.

واردی، ا.، نصراله زاده ساروی، ح.، نجف پور، ش.، واحدی، ف.، غلامی پور، س.، یونسی پور، ح.، علومی، ی.، طالشیان، ح. و احمد نژاد، ا.، ۱۳۸۹. بررسی آلاینده‌های زیست محیطی (فلزات سنگین، هیدرکربورهای نفتی، سورفاکتانت ها و سموم کشاورزی) در سواحل جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۷. پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ۲۴۹ ص.

هاشمیان، ع.، روشن طبری، م.، روحی، ا.، مخلوق، آ.، گنجیان، ع.، تهامی، ف.، رستمیان، م. ت.، کیهان ثانی، ع.ر.، سالاروند، غ. ر.، افرایی، م. ع.، شیخ الاسلامی، ع.، فراخی، ع.، امانی، ق. ع.، واحدی، ف.، علومی، ی.، نصراله تبار، ع.، واردی، ا.، نجف پور، ش.، سلمانی، ع.، غلامی پور، س. و یونسی پور، ح.، ۱۳۸۳. بررسی هیدرولوژی و هیدروبیولوژی وآلودگی_های زیست محیطی اعماق کم‌تراز ۱۰ مترحوضه جنوبی دریای خزر. انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران، تهران، ۲۰۵ ص.

Anon, B., 2001. The UK marine special areas of conservation project.http://www.ukmarinesac.org.uk.48 p.

APHA (American Public Health Association), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water.American Public Health Association, 1313 p.

Biney, C., Amuzu, A. T., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I. L., Naeve, H., Ochumba P. B. O., Osibanjo, O., Radegonde, V. and Saad, M. A. H., 1994. Review of pollution in the African aquatic environment, FAO, Rome, 33-60 pp.

Bluman, A. G., 1998. Elementary statistics: a step by step approach. USA: Tom Casson publisher, 3rd edition.624 p.

Choi, K. Y., Kim, S. K. and Chon, H. T., 2008. Distributions and Accumulations of Heavy Metals in the Sediments of Harbors and Coastal Areas in Korea. Proceedings of the International Symposia on Geoscience Resources and Environments of Asian Terranes (GREAT 2008), 4th IGCP 516, and 5th APSEG; Bangkok, Thailand, 12 p.

De Mora, S., Villeneuve, J. P., Sheikholeslami, M. R., Cattini, Ch. and Tolosa I., 2004. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments, Marine Pollution Bulletin, 48:30–43.

Faragallah, H. M., Askar, A., Iokbah,M. A. and Moustafa, H. M., 2009. Physico-chemical characteristics of the open Mediterranean sea water far about 60 Km from Damietta harbor, Egypt, Journal of Ecology and the Natural Environment, 1(5): 106-119.

Gardiner, J. and Mance, G., 1984. Water quality standards arising from European community directives. Water Research Center, No. 204.39 p.

Hair, J. F., Anderson, R. E. and Tatham, R. L., 1998. Multivariate Data Analysis, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., USA.742 p.

Kabata –Pendias, A. and Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants, CRS Press, Boca Raton, 315 p.

Kljakovic-Gaspic, Z., Ujevic, I., Zvonaric T., and Baric, A., 2007. Biomonitoring of trace metals (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in Mali Ston Bay (eastern Adriatic) using the Mediterranean blue mussel (1998-2005), Acta Adriatic, 48(1): 73 – 88.

Lawson, E. O., 2011. Physico-Chemical parameters and Heavy Metal Contents of Water from the Mangrove Swamps of Lagos Lagoon, Lagos, Nigeria, Advances in Biological Research 5 (1): 08-21.

Osmond, D. L., Line D. E., Gale, J. A., Gannon, R. W., Knott, C. B., Bartenhagen, K. A., Turner, M. H., Coffey, S. W., Spooner, J., Wells J., Walker, J. C., Hargrove, L. L., Foster, M. A., Robillard, P. D. and Lehning, D. W., 1995. Water, Soil and Hydro-Environmental Decision Support System, URL:www.water.ncsu.edu/watersheds/info /hmetals.html.

Pourang, N., Nikouyan, A. and Dennis, H., 2005. Trace element concentrations in fish, surficial sediments and water from northern part of the Persian Gulf, Environmental Monitoring and Assessment, 109:293-316.

Raftery, A., 1993. Bayesian model selection in structural equation models. In K. Bollen& J. Long (Eds.), Testing structural equation models: Newbury Park, California, pp. 163-180.

Robin, R. S., Pradipta, R. Muduli, K., Vishnu Vardhan, D., Ganguly, K., Abhilash, R. and Balasubramanian, T., 2012. Heavy Metal Contamination and Risk Assessment in the Marine Environment of Arabian Sea, along the Southwest Coast of India, American Journal of Chemistry, 2(4):191-208.

SACs Project, 2001. UK Marine. Water quality standards for List I substances, 48 p.

Shriadah, M. A., 1999. Heavy metals in mangrove sediments of the United Arab Emirates shoreline (Arabian Gulf), Water, Air and Soil Pollution, 116:523.

Shriadah, M. A., Okbah, M. A. and El-Deek, M. S., 2004. Trace metals in the water columns of the Red Sea and the Gulf of Aqaba, Egypt, Water, Air and Soil Pollution, 153:115.

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

Simeonov, V., Sarbu, C., Massart, D. L. and Tsakovski, S., 2001. DanubeRiver Water Data Modelling by Multivariate Data Analysis.Springer-verlag.Mikrochim, Acta, 137:243-248.

Stevenson, J. R., Irz, X. T., Alcalde, R. G., Petit, J. and Morissens, P., 2003. Coastal aquaculture systems in the Philippines: A Typology of brackish water pond aquaculture systems in the Philippines. The university of Reading publisher, Philippines, 41 p.

Tabari, S., Saeedisaravi, S. S., Bandani, Gh., Dehghan, A. and Shokrzadeh, M., 2010. Heavy metals Zn, Pb, Cd and Cr in fish, water and sediment sampled from southern Caspian Sea, Iran, Toxicology and Industrial Health, 26 (10):649-565.

Tessier, A. and Campbell P. G. C., 1985. Sequential extraction procedure for the specation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51:844-851.

USEPA, 1989. Guidance manual for assessing human health risks from chemically contaminated, fish and shellfish. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (EPA-503/8-89-002), 503 p.

USEPA, 2000. Risk-based concentration table. Philadeiphia PA: United State Environmental Protection Agency, Washington DC, 435 p.

Water Quality Criteria (WQC), 1972. A Report of the Committee on Water Quality Criteria. NAS, Washington DC, 593 p.