

سنجش آلودگی فلزات سنگین در آب و تخمین خطر بالقوه ناشی از فلزات بر حیات تالاب انزلی سال ۱۳۹۶

معصومه خسروی^{۱*}، احسان عطاران^۲، نادر بهرامی فر^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

^۲ مهندسی صنایع و کارشناس تحلیل آماری، شرکت طراحی و مهندسی، تهران، ایران.

^۳ گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: تالاب انزلی یکی از مهم ترین تالاب های بین المللی است که در ساحل جنوبی دریای خزر واقع شده است. این تالاب زیستگاه ماهیان، آبزیان و پرندگان با ارزشی است که از ابعاد اکولوژیک و اقتصادی درخور توجه اند. در نتیجه روند افزایشی صنعتی شدن مناطق اطراف تالاب ها، نگرانی های ناشی از اثرگذاری فعالیت های انسانی بر بقا این اکوسیستم های ارزشمند را افزایش می دهد. در نتیجه این بررسی با هدف سنجش آلودگی برخی از فلزات سنگین در آب تالاب و تخمین خطر بالقوه ناشی از فلزات بر حیات تالاب می باشد.

مواد و روش ها: نمونه های آب از سه بخش شرقی، غربی و مرکزی تالاب جمع آوری شدند. نمونه های جمع آوری شده در ظروف پلی اتیلنی ریخته شد، سپس pH نمونه ها را با اسید نیتریک به زیر ۲ رسانده شد و به آزمایشگاه انتقال داده شده و در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا انجام آزمایش های نهایی نگه داری شدند. برای آنالیز نمونه ها از دستگاه طیفسنجی جذب اتمی مجهز به کوره گرافیکی ساخت شرکت GBC از استرالیا مدل SensAA استفاده شد. تحلیل آماری به وسیله نرم افزار SPSS ۱۹ انجام شد.

یافته ها: نتایج حاکی از این است که بیشترین غلظت تمامی فلزات مورد بررسی در منطقه شرقی تالاب مشاهده گردید. میانگین غلظت فلزات سنگین در آب تالاب به ترتیب برای کادمیوم ۴/۹۴۳، سرب ۹/۹۲۴، جیوه ۸۲/۴ میکرو گرم بر لیتر و فلز روی ۰/۱۱۵، مس ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر در منطقه شرق تالاب، به دست آمد. در این بررسی ترتیب غلظت فلزات مورد بررسی در نمونه های آب در هر سه منطقه به صورت $Cd > Pb > Cu > Hg > Zn$ گزارش گردید. مقایسه بین میزان غلظت فلزات سرب، کادمیوم، مس و روی مورد مطالعه با استانداردهای بهداشت جهانی (WHO) نشان داد که این مقادیر از سطح استاندارد کمتر بود در حالیکه غلظت فلز جیوه در آب این تالاب در سطح احتمال ۹۹ درصد ($P < 0.01$) از حد استاندارد بیش تر بود. همچنین غلظت تمامی عناصر مورد بررسی در آب تالاب انزلی در محدوده عدم خطر بالقوه و یا خطر بالقوه اندک در هر دو وضعیت حاد و مزمن می باشد.

نتیجه گیری: گزارش غلظت بالای فلزات در بخش شرقی، بیانگر این است که بیشترین آلودگی در بخش شرقی تالاب وجود دارد و این ناحیه متاثر از فعالیت های متنوع انسانی است. همچنین مقایسه نتایج حاضر با نتایج پیشین بیانگر یک روند افزایشی می باشد و چنانچه تدابیر خاصی از سوی سازمان های مربوطه اتخاذ نشود در آینده ای نه چندان دور شاهد نابودی این تالاب ارزشمند خواهیم بود.

کلمات کلیدی: آلودگی، فلزات سنگین، آب، خطر بالقوه

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین یکی از مسائل و تهدیدات انسانی و محیطی اجتناب ناپذیری است که جوامع بشری با آن رو به رو است. اگرچه به طور طبیعی حضور برخی از فلزات به منظور انجام فعالیت های بیولوژیکی موجودات زنده ضروری هستند اما انتشار آلاینده ها از منابع مختلف منجر به افزایش غلظت عناصر در سطوح خطرناک در محیط زیست برای موجودات زنده شده است.^۱ آلودگی آب به وسیله فلزات سنگین هم از لحاظ سیکل ژئوشیمیایی و هم سلامت محیط زیست دارای اهمیت می باشد. فلزات سنگین را به دو دسته ضروری و نیمه ضروری (Zn, Cu, Ni) که به عنوان نیاز غذایی موجودات است و غیرضروری (Hg, Pb, Cd) که برای موجودات سمی است تقسیم بندی می کنند.^۲ امروزه آلودگی فلزات سنگین به دلیل سمیت، پایداری، توزیع گسترده و تجزیه ناپذیری زیستی در زنجیره غذایی، به عنوان تهدیدکننده بوم سازگان های آبی از اهمیت مطالعاتی زیادی برخوردار است.^۳ تالاب ها بوم سازگان آبی هستند که دارای ارزش های اقتصادی، اجتماعی، علمی، تفریحی و تفرجی می باشند و به عنوان بهبود دهنده کیفیت محیط زیست، زیستگاه جانوران و گیاهان آبی بوده و حافظ یک سوم گونه های جانوری در معرض تهدید و انقراض در جهان می باشند.^۴ این عناصر هم در منابع طبیعی (هوازدگی سنگهای معدنی و نشت از خاک) و هم در منابع انسان ساخت (خروجی صنایع، فاضلابهای شهری، زغال سنگ و اتمسفر) وجود دارند.^۵ تجمع بالای فلزات سنگین در آب می تواند منجر به تغییرات اکولوژی جدی شود. تالاب انزلی نیز تحت تاثیر افزایش جمعیت و صنعتی شدن شهرهای حاشیه خود قرار گرفته و موقعیت نگران کننده ای از لحاظ میزان آلاینده پیدا نموده است. آلودگی های انسانی و غیر انسانی وارد شده به اکوسیستم های آبی نهایتاً منجر به افزایش میزان آلاینده های آلی و معدنی و مخصوصاً فلزات سنگین در آب و رسوبات به

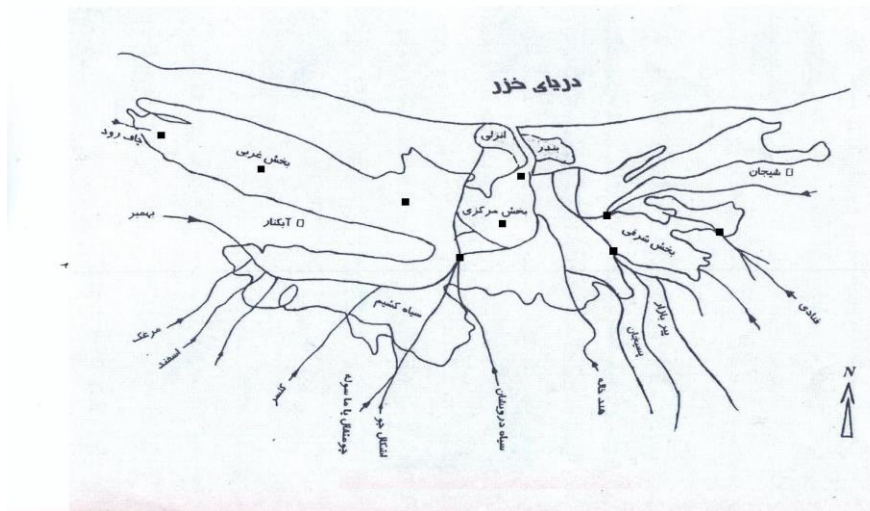
تبع آن دریدن آبیان، پرندگان و سایر موجودات کنار آبی نیز تجمع یافته است. در نهایت آلودگی فلزات سنگین، علاوه بر پیامدهای اقتصادی، به واسطه خصوصیاتی از قبیل سمیت، پایداری و بزرگنمایی زیستی سبب تهدید سلامت موجودات به خصوص موجودات واقع در بخش های بالایی زنجیره غذایی و انسان ها باشد. تالاب انزلی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و بدلیل عدم وجود سیستم تصفیه فاضلاب های شهری، صنعتی و همچنین ورود مستقیم پساب های کشاورزی حاوی کودها و سموم کشاورزی، در معرض خطر بوده و میزان تجمع آلاینده های مختلف در آب، می تواند بالا باشد. لذا، از یک سو، عناصر سنگین و سمی، تهدید جدی برای حیات تالاب به حساب می آید و از سوی دیگر مواد مغذی ورودی به تالاب باعث رویش بیش از حد گیاهان آبی شده و مشکل یوتریفیکاسیون را ایجاد نموده اند.^{۶،۷} در زمینه بررسی آلودگی فلزات سنگین تالاب انزلی پژوهش های زیادی در سال های پیشین انجام شده که بیانگر اهمیت موضوع می باشد، از جمله در سال ۱۳۷۲، نوروز اصل در مورد تاثیرات فلزات سنگین در آبهای تالاب انزلی تحقیق نمود. نتایج به دست آمده از این تحقیق حاکی از آن است که مقادیر فلزات نامبرده در کناره های تالاب به دلیل نزدیکی آن به ساحل و تماس مداوم این قسمت با خاک و رسوب کناری، بیشتر از مقادیر این فلزات در سطح آب و مرکز تالاب می باشد. همچنین بررسی ها نشان می دهند که مقادیر فلزات از سطح به طرف عمق آب به دلیل ته نشینی افزایش می یابند.^۸ اشجع اردلان و همکاران در سال های ۱۳۸۳ و ۱۳۸۴ میزان عناصر سنگین روی، مس، کادمیوم، سرب و جیوه را در آب، رسوب و اندام دوکفه ای *Anodonta cygnea* مورد سنجش قرار دادند میزان غلظت فلزات سنگین در آب نشان داد که عنصر روی به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر می باشد و غلظت سایر فلزات در اکثر مواقع از حد تشخیص دستگاه کمتر بوده است.^۹ وصالی ناصح و همکاران در سال ۱۳۹۱ به تحلیل ارتباط بین میزان فلزات

سنگین در نمونه های آب و رسوب تالاب انزلی پرداختند، یافته های حاصل از روش تحلیل همبستگی کانونیک (Canonical correlation analysis یا CCA) بیانگر وجود ارتباط قوی بین دو دسته میزان عناصر در آب و رسوب بود^{۱۰}. اکثر پژوهش های انجام شده در این تالاب در نمونه های رسوب و انواع گونه های جانوری و گیاهی متمرکز است و در خصوص نمونه آب این تالاب ارزشمند پژوهش های کمتری به عمل آمده، در حالی که با توجه به اهمیت ارزش این تالاب و وضعیت فعلی آن پایش های متوالی از لحاظ سنجش درجه آلودگی تالاب ارزشمند می باشد. همچنین از جمله مزایای سنجش آلودگی فلزات سنگین در نمونه آب می توان به کم هزینه بودن و در دسترس بودن نمونه برداری اشاره نمود تا از این طریق بتوان با کمترین آسیب وارده به این منطقه پایشی منظم از وضعیت تالاب را به عمل آورد. بنابراین انجام این بررسی از این نظر حائز اهمیت باشد تا علاوه بر تعیین میزان تاثیر فعالیت های انسانی بر بار آلودگی این منطقه، داده هایی ارائه دهد که سایر محققین در آینده بتوانند مبتنی بر آن نحوه روند تغییر آلودگی تالاب انزلی را در آینده گزارش دهند، و این خود می تواند به مسئولین مربوطه در شناسایی به موقع نقاط تهدیدکننده حیات تالاب و کنترل نمودن آنها کمک شایانی نماید. در همین راستا در این بررسی جهت مشخص نمودن خطر بالقوه ناشی از فلزات سنگین موجود در آب بر حیات اکوسیستم تالاب انزلی در شرایط حاد و مزمن از معیار آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA US) در سال ۲۰۱۱ و ۱۹۹۶ استفاده شد.

روش مطالعه

منطقه مورد مطالعه و روش نمونه برداری

تالاب انزلی جزء ۲۲ تالاب بین المللی ایران است که تحت پوشش کنوانسیون رامسر قرار دارد. این تالاب از مهم ترین زایشگاه های جنوبی دریای خزر و بزرگترین حوضه آب شیرین در جنوب دریای خزر محسوب می گردد که در محدوده ۳۷ درجه ۲۰ دقیقه تا ۳۰ درجه و ۳۷ دقیقه عرض شمالی و ۴۹ درجه ۱۵ دقیقه تا ۴۰ درجه ۴۹ دقیقه طول شرقی در جنوب استان گیلان واقع شده است^{۱۱}. تنوع گونه های جانوری شامل آبزیان، پرنده گان، خزندگان، دوزیستان و پستانداران حاشیه تالاب نشانه اهمیت تالاب انزلی است. در بهار ۱۳۹۶ پس از بررسی کامل منطقه مورد مطالعه از روی نقشه های موجود محل های مناسب نمونه برداری در سه بخش تالاب انزلی انتخاب شد. در این بررسی تعیین حجم نمونه بر اساس روش مرور ادبیات انتخاب شده است. در این روش حجم نمونه با بررسی مطالعات گذشته ای که روش تحقیق مشابه روش کار مطالعه حاضر را به کار گرفته اند و همان متغیرهایی را مورد سنجش قرار داده اند که مدنظر بررسی موجود می باشد تعیین شده است. در واقع محل های نمونه برداری با استفاده از GPS (سامانه موقعیت یاب جهانی) به گونه ای انتخاب شدند که ایستگاه های انتخابی بتوانند به طور همگنی مساحت این تالاب را پوشش دهند. به همین منظور در ابتدا هر بخش از تالاب (غرب، مرکز و شرق) را با استفاده از GPS به سه قسمت مساوی تقسیم شد و در هر منطقه سه ایستگاه مشخص شد و در هر ایستگاه سه تکرار را انجام شد. ابتدا از هر ایستگاه ۳ نمونه آب برداشته شد و در ظروف پلی اتیلنی ریخته شد، سپس pH نمونه ها را با اسید نیتریک به زیر ۲ رسانده شد و به آزمایشگاه انتقال داده شده و در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا انجام آزمایشات نهایی نگه داری شدند^{۱۲}. در شکل ۱ موقعیت رودخانه های ورودی به تالاب و ایستگاه های نمونه برداری ارائه شده است.



شکل ۱: عمده رودخانه های ورودی به تالاب انزلی و محل نمونه برداری در تالاب آماده سازی نمونه ها

شده است. درصد بازیابی برای هر یک از عناصر از طریق اضافه کردن مقدار مشخصی از عناصر فلزی به نمونه های آب تعیین شد. در این جا یک نمونه از آب را ۱۰ قسمت ۲۵ میلی متری تقسیم شد و پنج قسمت دیگر از آن طبق روش های ذکر شده هضم و عناصر موجود در آن اندازه گیری شدند، پنج قسمت دیگر از آن مقادیر مشخصی از یون های فلزی در آن اضافه شده و به دنبال آن هضم و اندازه گیری شدند، و در نهایت با استفاده از رابطه شماره ۲ درصد های بازیابی هر یک از عناصر محاسبه شدند که مقادیر آن در جدول ۱ آورده شده است. همچنین در این مطالعه نیز با استفاده از رابطه شماره ۳ درصد خطای نسبی (RSD) هر یک از عناصر محاسبه شدند که مقادیر آن در جدول ۱ آورده شده است.

$$LOD = \frac{3SD_{blank}}{m} \quad \text{رابطه (۱)}$$

SDblank: انحراف معیار محلول شاهد

m: شیب خط منحنی درجه بندی

نمونه ها بعد از قرار گرفتن در بطری های پلی اتیلنی طبق روش ASTM method در داخل یخ به آزمایشگاه منتقل شدن^{۱۳، ۱۴}، سپس نمونه ها را با استفاده از کاغذ صافی با منافذ ۰/۵ میکرونی صاف شدند. سپس ۲۵ میلی لیتر از هر نمونه را برداشته شد و به هریک ۵ میلی لیتر اسید نتیریک غلیظ اضافه شد و به مدت نیم الی یک ساعت در حمام آبی با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و پس از سرد شدن به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد، برای آنالیز نمونه ها از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مجهز به کوره گرافیکی GBC مدل SensAA استفاده شد. ضمناً برای هر گروه از نمونه ها، یک نمونه شاهد تهیه و همراه با دیگر نمونه ها اندازه گیری شد^{۱۵}. برای محاسبه حد تشخیص (LOD) هر یک از عناصر، جذب ده اندازه گیری تکراری نمونه بلانک توسط دستگاه قرائت شد. سپس انحراف معیار جذب محاسبه و بر اساس رابطه شماره ۱ حد تشخیص برای هریک از عناصر محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده برای حد تشخیص در جدول ۱ گزارش

$$\text{بازیابی درصد} = \frac{\text{شده اسپاتیک نمونه در شده اندازه گیری فلز مقدار}}{\text{نمونه به شده اضافه فلز مقدار} + \text{نمونه در شده اندازه گیری فلز مقدار}} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$\text{رابطه (۳)} \quad \text{درصد خطای نسبی} = \frac{\text{انحراف معیار}}{\text{میانگین}} \times 100$$

جدول ۱: حد تشخیص، درصد بازیابی، شرایط لامپ و طول موج هریک از عناصر

عنصر	طول موج (nm)	حد تشخیص (µg/l)	درصد بازیابی	درصد خطای نسبی
Cd	۲۲۸/۸	۰/۰۶۱	۹۵	۲/۴۱۶
Pb	۲۸۳/۳	۰/۵	۹۸	۶/۱۲۰
Hg	۲۵۴	۰/۰۱	۱۰۵	۶/۱۶۶
Zn	۲۱۳/۹	۱۷/۹۴	۹۸	۴/۷۳
CU	۳۲۴/۸	۸/۵۱	۱۰۸	۷/۸۹

جدول ۲: طبقه بندی میزان خطر بالقوه در ارزیابی اکولوژیک ناشی از فلزات از فاز آبی در پذیرنده ها

محدوده ارزش خارج	نمره ارزیابی	توضیحات خطر	قسمت خطر HQ
<۱	۱	عدم خطر بالقوه برای پذیرنده No hazard	<۱
۱-۱۰	۲	خطر بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard	۱-۱۰
۱۰-۱۰۰	۳	خطر بالقوه در حد میانه متمایل به زیاد برای پذیرنده Moderate hazard	۱۰-۱۰۰
۱۰۰<	۴	خطر بینهایت برای پذیرنده High hazard	۱۰۰<

مرحله غلظت فلزات به دست آمده در نمونه آب بر معیار پایه که در دستورالعمل ارزیابی تجمع توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا بیان شده است به کار گرفته شد. در جدول ۲ معیار طبقه بندی موجود در آژانس برای توصیف نسبت خطر ناشی از فلزات سنگین فاز آبی برای حیات اکوسیستم ارائه شده است ۱۷۱۶.

یافته‌ها

در این بررسی غلظت فلزات سنگین سمی کادمیوم، سرب، جیوه و فلزات سنگین ضروری مس و روی در نمونه‌های آب، سه منطقه شرقی، مرکزی و غربی تالاب انزلی مورد سنجش قرار گرفته شد. جهت مقایسه مقادیر به دست آمده برای فلزات مورد بررسی در نمونه‌های آب سه منطقه شرق، مرکز و

تجزیه و تحلیل آماری داده‌های به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار SPSS ۱۹ انجام شد. در بررسی حاضر از آزمون‌های Shapiro-Wilk و Kolmogrov-Smirnov، آزمون‌های دانکن (برای واریانس همگن) و دانت تی سه (واریانس غیر همگن)، آزمون کروسکال والیس، آزمون من ویت نی یو و آزمون One - Sample T Test استفاده گردید.

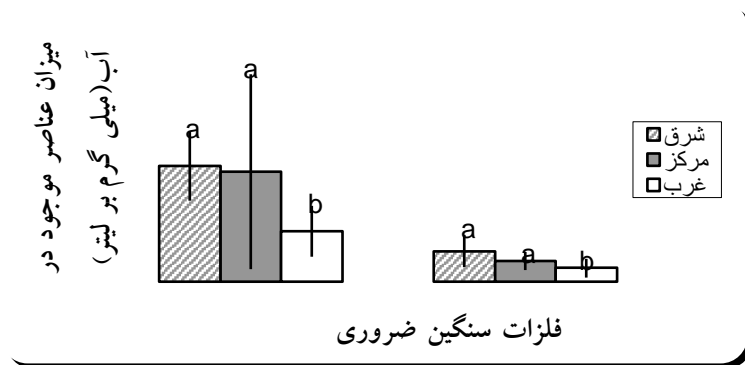
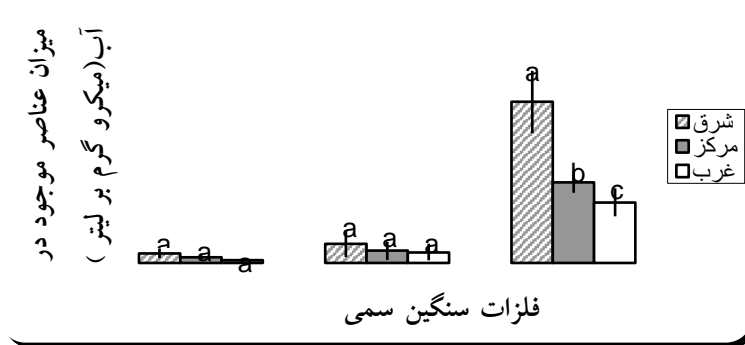
تخمین خطر ناشی از فلزات سنگین بر حیات

اکوسیستم تالابی

در مطالعه حاضر به منظور تعیین خطر بالقوه ناشی از فلزات سنگین موجود در آب بر حیات اکوسیستم تالاب انزلی در شرایط حاد و مزمن از معیار آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA US) در سال ۲۰۱۱ و ۱۹۹۶ استفاده شد. در این

بودن واریانس‌ها آزمون‌های دانکن (برای واریانس همگن) و دانت تی سه (واریانس غیر همگن) انجام گرفت. از آنجایی که واریانس فلز جیوه در نمونه‌های آب غیرهمگن بود آزمون دانت تی سه برای بررسی اختلاف میانگین بین دو گروه انجام شد که نتایج حاصله نشان داد که غلظت این فلز برای نمونه‌های آب در سه منطقه با هم اختلاف معنی‌داری ($p < 0.001$) دارد (نمودار ۱). چنانچه نتایج آزمون‌های آماری و نمودار ۱ نشان می‌دهند غلظت فلزات سمی سرب و کامیوم در سه منطقه (علی‌رغم زیاد بودن آنها در منطقه شرقی تالاب انزلی) از نظر آماری معنادار نبود.

غرب تالاب و مطالعه این مقادیر با مقادیر استاندارد‌های جهانی، آزمون‌های آماری زیر مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا برای پی بردن به نرمال بودن داده‌ها آزمون Shapiro - Wilk و Kolmogrov-Smirnov انجام شد. نتایج این آزمون‌ها نشان داد که برخی از داده‌ها نرمال و برخی غیرنرمال هستند. برای داده‌هایی که حالت نرمال داشتند آزمون‌های پارامتریک انجام شد که نتایج حاصله از این آزمون‌ها در جدول ۳ آورده شده است. بعد از اینکه آنالیز یک طرفه برای فلزات سنگین ذکر شده در جدول ۳ انجام گرفت با توجه به همگن یا غیر همگن



نمودار ۱: نمودارهای متوسط میزان فلزات سنگین در نمونه‌های آب در سه بخش تالاب انزلی

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس یک طرفه میزان فلزات سنگین در آب سه بخش مورد مطالعه

عناصر	منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	سطح معنی داری	همگنی واریانس
۱.۱	بین گروه‌ها	۱۳۲۸۳/۲۱	۲	۶۶۴۱/۶۰			
	داخل گروه‌ها	۲۶۹۴/۱۴	۲۴	۱۱۲/۲۵	۵۹/۱۶۵	۰/۰۰۰**	غیر همگن
	کل	۱۵۹۷۷/۳۶	۲۶	۶۰/۶۱۷			
۱.۲	بین گروه‌ها	۱۲۱/۲۳۴	۲	۲۹/۳۶۵	۲/۰۶۴	۰/۱۴۵	همگن
	داخل گروه‌ها	۸۵۱/۵۷۲	۲۹				
	کل	۹۷۲/۸۰۶	۳۱				

** تفاوت معنی دار در سطح احتمال ۹۹٪

جدول ۴: نتایج آزمون‌های غیر پارامتریک میزان فلزات سنگین در آب سه بخش مورد مطالعه

عناصر	نتایج آزمون کروסקال والیس	نتایج آزمون من ویت نی یو			درجه آزادی	Chi-Square	نتیجه
		سطح معنی داری	سطح معنی داری	سطح معنی داری			
		b, c	a, c	a, b	۰/۵۹۰	۱/۰۵۵	Cd
		۰/۳۴۵	۰/۰۰۰	۰/۵۵۲	۰/۰۰۷	۹/۸۰۳	Zn
		۰/۰۶۹	۰/۰۰۳	۰/۰۸۰	۰/۰۰۷	۹/۹۳۲	Cu

a نمونه‌های آب بخش شرقی b نمونه‌های آب بخش مرکزی c نمونه‌های آب بخش غربی

جدول ۵: مقایسه غلظت عناصر مورد بررسی در نمونه آب تالاب انزلی با سایر مناطق

منبع	مس (میلی گرم بر لیتر)	روی (میلی گرم بر لیتر)	سرب (میکرو گرم بر لیتر)	کادمیوم (میکروگرم بر لیتر)	جیوه (میکروگرم بر لیتر)	مطالعه
	۰/۰۳	۰/۱۱۵	۹/۹۲۴	۴/۹۴۳	۸۲/۴۳۲	شرق
	۰/۰۲	۰/۱۱	۶/۱۸۹	۳/۰۸۳	۴۱/۴۷۵	مرکز
	۰/۰۱۳	۰/۰۵	۵/۶۰۶	۱/۲۶۵	۳۱/۰۳۸	غرب
۹	۰/۰۰۹	۰/۱۱	n.d	n.d	N.d	تالاب انزلی ۱۳۸۴
۱۸	-	۰/۰۵۸	۱۶۰/۲۶	۱۰۱/۲۸	-	تالاب گمیشان ۸۷
۱۹	۰/۰۱	۰/۱۱	۱/۶۴	۰/۶۸	-	حوزه جنوبی دریا خزر
۲۰	۰/۰۰۳۶	۰/۰۷۶	n.d	n.d	-	تالاب آلمانگل
۲۱	۲۷	-	۱۷/۹	۲/۶	-	سیرسا/هند
۲۲	۰/۰۴۲	۰/۰۴۳	۱۰۰	۶	-	Harun Abdullah و همکاران (۲۰۰۷)

بررسی بیشترین غلظت به دست آمده مربوط به بخش شرقی تالاب، نواحی نزدیک به شهر بندر انزلی و محل ورودی های مختلف به تالاب می باشد، منطقه مرکزی و غربی تالاب بعد از منطقه شرقی تالاب در رده دوم و سوم قرار گرفته اند (شکل ۲). در جدول ۵ میانگین فلزات مورد بررسی در تالاب انزلی در مقایسه با سایر تحقیقات آورده شده است.

برای داده هایی که حالت غیرنرمال داشتند آزمون های غیر پارامتریک انجام شد که نتایج حاصله از این آزمون ها در جدول ۴ آورده شده است.

غلظت دو فلز روی و مس در دو منطقه شرقی و مرکزی تالاب با هم اختلاف معنی داری نداشت، در حالی غلظت این دو فلز در دو منطقه شرقی و مرکزی تالاب با منطقه غربی اختلاف معنی داری را نشان می دهد. در تمامی فلزات مورد

جدول ۶: نتایج تخمین خطر بالقوه ناشی از فلزات در فاز آبی برای حفظ حیات تالاب انزلی در شرایط حاد و مزمن با استناد به معیار سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا

آلاینده	گرم بر لیتر	غلظت در آب (میکرو گرم بر لیتر)	معیار پایه (میکرو گرم بر لیتر)	معیار پایه (میکرو گرم بر لیتر)	مخرج قسمت خطر (حاد)	مخرج قسمت خطر (مزمن)	مصفی خطر مزمن
دمیوم	۴/۹۴۳	۳/۹	۱/۱	۱/۳۶۷	۴/۴۹۳	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard
وه	۸۲/۴	۱۴۰۰	۷۷۰	۰/۰۵۸	۱/۰۷	عدم خطری بالقوه برای پذیرنده No hazard	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard
ب	۹/۹۲۴	۸۲	۳/۲	۰/۱۲۱	۳/۱۰۱	عدم خطری بالقوه برای پذیرنده No hazard	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard
ی	۱۱۵	۱۲۰	۱۱۰	۰/۹۵۸	۱/۰۴۵	عدم خطری بالقوه برای پذیرنده No hazard	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard
ن	۳۰	۱۸	۱۲	۱/۶۶	۲/۵	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard	خطری بالقوه به میزان اندک برای پذیرنده Low hazard

جدول ۷: نتایج آزمون مقایسه غلظت عناصر در نمونه آب با سطح استاندارد بهداشت جهانی

فلز	استاندارد کیفی آب WHO (µg/l)	P
سرب	۵۰	۰/۰۰۰
کادمیوم	۵	۰/۰۶۷
جیوه	۲	۰/۰۰۰
مس	۱۰۰	۰/۰۰۰
روی	۵۰۰۰	۰/۰۰۰

بحث

با توجه به فعالیت‌های مختلف انسانی و توسعه و استقرار صنایع مختلف در محدوده بخش شرقی تالاب، می‌توان منبع اصلی آلودگی و عوامل موثر بر افزایش فلزات مورد بررسی را بدلیل ورود غیر مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی به رودخانه‌ها و نهایتاً به بخش شرقی تالاب دانست. سایر مطالعات نیز حضور مقادیر بالای انواع مختلفی از آلاینده‌ها را در این ناحیه از تالاب گزارش داده‌اند^{۷،۹}. بررسی غلظت فلزات سنگین در منطقه غربی تالاب که نسبت به منطقه شرقی، فاصله بیشتری با اجتماعات انسانی و صنعتی دارد نشان می‌دهد که مقادیر تعیین شده تمامی عناصر مورد مطالعه بسیار کمتر از نواحی مرکزی و شرقی است. در این بررسی غلظت فلز جیوه در این تالاب قابل توجه بوده، که این آلودگی می‌تواند در نتیجه حضور صنایعی از قبیل رنگ، چوب و کاغذ، نساجی، فلزی، الکتریکی و غیره باشد. در تحلیل اطلاعات جدول ۵ می‌توان بیان نمود که در مقایسه غلظت فلزات مورد بررسی در مطالعه حاضر با سایر پژوهش‌ها غلظت عناصر در این تالاب در حال افزایش است^۹. همچنین وضعیت تالاب انزلی نسبت به تالاب گمیشان^{۱۸} بهتر بوده اما نسبت به تالاب آلاگل آلوده‌تر می‌باشد^{۲۰}. در مطالعه حاضر ترتیب غلظت فلزات مورد بررسی در نمونه‌های آب در هر سه منطقه به صورت $Zn > Hg > Cu > Pb > Cd$ گزارش گردید، و فلز روی چون در پوسته زمین زیاد بوده و از حلالیت نسبتاً خوبی برخوردار است، در نتیجه میزان آن نسبت به سایر عناصر بیش‌تر گزارش شده است. ظفرزاده و همکاران (۲۰۱۸) در بررسی که از آلودگی فلزات سنگین در آب تالاب آلاگل استان گلستان انجام داده‌اند ترتیب فلزات به صورت $Zn > Cu > Pb > Cd$ گزارش شده که با تحقیق حاضر همخوانی دارد^{۲۰}. Zhaoyong و همکاران (۲۰۱۵) در بررسی آلودگی فلزات سنگین در آبهای سطحی کوه‌های تیانشان در شمال غربی چین ترتیب فلزات را بلین گونه

$Zn > Mn > Cu > Co > Ni > Pb > Cr > As > Hg > Cd$ گزارش نمودند در این بررسی نیز فلز روی بیشترین و فلز کادمیوم کمترین غلظت را به خود اختصاص داده است که با نتایج پژوهش حاضر همخوانی دارد^{۳۳}. Rai و Gupta (۲۰۰۹) ترتیب غلظت فلزات را در نمونه‌های آب به صورت $Pb > Cd > Cu > Cr > Zn$ بیان نمودند در این بررسی نیز فلز روی بیش‌ترین و فلز کادمیوم کم‌ترین غلظت را داشت^{۲۴}. Canbek و همکارانش ترتیب عناصر سنگین را در آب را به ترتیب $Zn > Mn > Fe > Ni > Pb > Cd > Cu > Cr$ گزارش کردند^{۲۵}. Perez و همکاران (۱۹۹۹) تجمع فلزات در نمونه آب را به صورت $Hg > Cr > Pb$ گزارش نمودند^{۳۶}. همانگونه که در نتایج مشاهده می‌شود ترتیب غلظت فلزات به گونه‌ای است که می‌توان گفت فلزات سمی غلظت کمتری دارند، اما در این بررسی نیز غلظت کادمیوم و سرب کمتر بوده در حالی جیوه علی‌رغم سمی بودنش در رده دوم قرار گرفت، که این می‌تواند بیانگر تاثیر پذیری تالاب از منابع آلاینده اطراف تالاب باشد... همچنین مقایسه ای بین مقادیر خطرات بدست آمده در دو شرایط حاد و مزمن مواجهه با معیارهای موجود در دستورالعمل‌ها برای ارزیابی ریسک آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا انجام گرفت (جدول ۶). برطبق این نتایج غلظت تمامی عناصر موجود در آب تالاب انزلی در محدوده عدم خطر بالقوه و یا خطر بالقوه اندک در هر دو وضعیت حاد و مزمن می‌باشد. جهت مقایسه غلظت عناصر مذکور با غلظت‌های استاندارد سازمان بهداشت جهانی از آزمون آماری One - Sample T Test استفاده شد، نتایج این آزمون نشان داد که فلزات سرب، روی و مس در سطح احتمال ۹۹ درصد با غلظت استاندارد سازمان بهداشت جهانی برای آب تفاوت معنی‌داری داشته و از این استاندارد کمتر بودند در حالی که غلظت فلز کادمیوم با وجود اینکه نسبت به استاندارد کمتر بود اما این اختلاف از نظر آماری معنی‌دار نبود^{۳۷}. غلظت فلز جیوه در آب این تالاب در سطح احتمال ۰/۰۰۰ (۹۹)

درصد) از حد استاندارد بیش تر بود (جدول ۷). استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای فلز جیوه در آب آشامیدنی ۲۰۰ میکرو گرم بر لیتر بوده نتایج آزمون One - Sample T Test برای این استاندارد نشان داد که غلظت جیوه در آب تالاب انزلی در سطح احتمال ۹۹ درصد ($P < 0.001$) اختلاف معنی داری داشته و از این استاندارد کمتر بود^{۱۸} و^{۲۸}. نتیجه مقایسه غلظت جیوه در آب با استاندارد آب آشامیدنی سازمان محیط زیست آمریکا با نتایجی که Gray and Hines (۲۰۰۹) به دست آوردند همخوانی داشته، در بررسی که توسط این محققین انجام گرفت نیز غلظت جیوه در آب کمتر از حد استاندارد آب آشامیدنی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا بود^{۲۹}. تخلیه پساب صنایع موجود در اطراف تالاب، مناطق مسکونی، فعالیت‌های دامپروری و کشاورزی از مهم ترین منابع برای این آلاینده‌ها محسوب می‌شوند.

نتیجه گیری

همانگونه که بیان شد هدف از این بررسی سنجش آلودگی فلزات سنگین در آب تالاب انزلی بود. با انجام آزمایشات و تجزیه و تحلیل آماری نتایج به این نتیجه رسیدیم که در این تالاب آلودگی فلزات سنگین وجود داشته، هر چند که مقایسه با استانداردهای بهداشت جهانی نشان داد که آلودگی این تالاب به فلزات سنگین (به جز جیوه) کمتر از حد استاندارد بوده، اما چنانچه این روند ادامه یابد در آینده‌ای نه چندان دور حیات این تالاب با ارزش به خطر نابودی خواهد افتاد. در خصوص میزان آلودگی جیوه در آب تالاب انزلی بررسی های دقیق تری از منابع آلوده کننده ورودی به این تالاب بیشتر مورد بررسی قرار گیرد تا علاوه بر شناسایی منابع آلاینده جیوه، روند افزایشی آن کنترل و کاهش یابد. همچنین پیشنهاد می‌گردد مسئولین دست اندر کار از جمله سازمان حفاظت

محیط زیست استان گیلان و... با نظارت و کنترل کیفی منابع آب ورودی به این تالاب، شناسایی منبع آلاینده، ارائه راه‌حل‌های مناسب جهت کاهش و کنترل آنها از جمله استفاده محدودتر از محصولات حاوی جیوه در این منطقه و جریمه کردن واحدهای آلوده کننده تالاب خطر آلودگی فلز سمی جیوه در آب منطقه را کنترل نمایند. در این تالاب ما شاهد یک روند تدریجی تغییرات مکانی آلودگی فلزات سنگین در نمونه‌ها بودیم به گونه‌ای که آلودگی فلزات سنگین در این تالاب از شرق به غرب یک روند نزولی داشت. این روند می‌تواند بیانگر تاثیر صنایع بخش شرقی تالاب بر آلودگی فلزات سنگین باشد. گسترش شهرها و افزایش روز افزون تراکم انسانی در کرانه‌های تالاب انزلی، فقدان وجود سیستم تصفیه فاضلاب و سرازیر شدن فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی از شهرهای اطراف به درون این تالاب، حیات تالاب انزلی و موجودات آن را به شدت به خطر انداخته است و لزوم مطالعات دامنه دار آن ضروری است. در نهایت باید تمامی ارگان‌های مرتبط دولتی و غیر دولتی تلاش خود را جهت مدیریت بهینه تالاب انزلی انجام دهند و با یک برنامه‌ریزی منسجم و هدفمند معضلات این تالاب شناسایی گردد و در اولویت بندی جهت برطرف شدن قرار گیرند و مطالعات دوره‌ای از وضعیت این تالاب با پشتوانه و جدیت بیشتری انجام گردد.

تشکر و قدردانی

نهایت تشکر و سپاس از همکاریهای صمیمانه جناب آقای دکتر نادر بهرامی فر و کارشناس محترم آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس جهت کمک‌های بی دریغشان می‌گردد.

References

- Hatami-manesh M, Hedayatzadeh F, Mahmoodi N. Contamination, Toxicity and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Coastal Areas of Bushehr Province: A Systematic Review Study. *jehe*. 2021; 8 (3) :271-291. [In Persian]
- Choi K. Y, Kim S.K, and Chon H. T. 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; ; November 24-26, 2008, Bangkok, Thailand.
- Islam MS, Hossain MB, Matin A, Sarker MSI. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. *J Chemosphere* 2018; (202):25-32.
- 4.hrozi B. The value of wetlands and the role of the Ramsar Convention in their protection. *J Environment* 1998;(2):24-43. [In Persian]
- Ramos-Vázquez MA, Armstrong-Altrin JS, Rosales Hoz L, Machain-Castillo ML, Carranza-Edwards A. Geochemistry of deep-sea sediments in two cores retrieved at the mouth of the Coatzacoalcos River delta, western Gulf of Mexico, Mexico. *J Arabian Journal of Geosciences* 2017;10:148.
- Hassanzadeh N, Sari AE, Khodabandeh S, Bahramifar N. Occurrence and distribution of two phthalate esters in the sediments of the Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *J Marine Pollution Bulletin* 2014;89(1-2):128-35.
- Zamani-Ahmadmahmoodi R, Esmaili-Sari A, Mohammadi J, Bakhtiari AR, Savabieasfahani M. Spatial distribution of cadmium and lead in the sediments of the western Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *J Marine Pollution Bulletin* 2013; 74(1):464-70.
- Noroz asl ,R. Study of heavy metals in Anzali wetland by atomic absorption spectroscopy and chromatography. Thesis of MSc Chemical, Tarbiat Modares University;1993 . [In Persian]
- Ashja Ardalan A, Khoshkhoo ZH, Rabbani M, Moini S. Comparative Study For Heavy Metal Concentration (Zn, Cu, Pb, Cd And Hg) In Water, Sediments And Soft Tissue of Anzali Lagoon Anodont (Anodonta Cygnea) Sampled In Two Seasons, Autumn And Spring (2004-2005). *J Pajouhesh and Sazandegi* 2007; 19(1): 103-13. [In Persian]
- Vesali Naseh M R, Karbasi A, Ghazaban F, Baghvand A. Relationship between Heavy Metal Concentration in Water and Sediments in Anzali Wetland, Iran. *J Health Syatem* 3. 2012; 8 (1) :114-123. [In Persian]
- Ahmadi M, Khanipour A. Measuring and comparing the concentrations of the heavy metals lead and chromium in the edible muscle tissue of Pike perch (*Esox lucius*) International Anzali Wetland. *J Advanced Aquaculture Sciences* 2020; 3(3): 55-62. [In Persian]
- Razo I, Carrizales L, Castro J, Díaz-Barriga F, Monroy M. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *J Water, Air, and Soil Pollution* 2004;152(1-4):129-52.
- Kumar R, Rani M, Gupta H, Gupta B. Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch. *J Chemical Speciation & Bioavailability* 2014; (26):4, 200-209.
- ASTM. 2000: Annual book of ASTM Standards ASTM, Vol. 11. 01, pp. D1971-95. D-4691-96.
- Baldwin, D.R., Marshall, W. J. "Heavy metal poisoning and its laboratory investigation." *Ann. Clin. Biochem*, 1999;(36): 267-300.
- Environmental Protection Agency U.S. Proposed testing guidelines. *Federal Regist*, 1996a ;61:16486 16488.
- Environmental Protection Agency U.S. USEPA Regional Screening Level (RSL) Summary Table: November . 2011 Available from: <http://www.epa.gov/regshwmd/risk/human/Index.htm>
- Nazari, H. Study of heavy metals (Cd, Cr, Zn, and Pb) in water and sediment from coastal waters of Golestan Province, Iran. *J Utilization and Cultivation of Aquatics* 2016; 5(1): 25-45. [In Persian]
- Nasrollahzadeh Saravi H, Najafpour S, Rezaei M, Solaimaniroudi A. Temporal and spatial of heavy metals concentrations (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd and Hg) in Iranian coastal waters of the Southern Caspian Sea .*J Of Marine Biology* 2014; 6 (1) :1-12. [In Persian]
- Zafarzadeh A, Bay A, Fakhri Y, Keramati H & Hosseini Pouya R. Heavy metal (Pb, Cu, Zn, and Cd) concentrations in the water and muscle of common carp (*Cyprinus carpio*) fish and associated non-carcinogenic risk assessment: Alagol wetland in the Golestan, Iran. *J Toxin Reviews* 2018;37 (2): 154-160.
- Herojeet R, Rishi MS, Kishore N. Integrated approach of heavy metal pollution indices and complexity quantification using chemometric models in the Sirsa Basin, Nalagarh valley, Himachal Pradesh, India. *J Chinese Journal of Geochemistry* 2015;34(4):620-33.
- Harun Abdullah M, Sidi J, Zaharin Aris A. Heavy Metals (Cd, Cu, Cr, Pb and Zn) in Meretrix meretrix Roding, Water and Sediments from Estuaries in Sabah,

- North Borneo. *J International Journal of Environmental & Science Education* 2007;(2): 69-74.
23. Zhaoyong Z, Abuduwaili J, & Fengqing J. Heavy metal contamination, sources, and pollution assessment of surface water in the Tianshan Mountains of China. *J Environ Monit Assess* 2015;187: 33.
24. Gupta A , Rai D K. Analysis of some heavy metals in the riverian water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. *J Environ Monit Assess* 2009;157:449
25. Canbek M, DemirT. A, Uyanoglu M, Bayramoglu G, Emirroglu O, Arslan N, Koyuncu O. Preliminary Assessment of Heavy Metals in Water and some Cyprinidae species from the Porsuk River, Turkey. *J Applied Biological Sciences* 2007; (3): 91-95.
26. Pe´rez A, Balca´zar M, Zarazu´a-Ortega G, Barcelo´ - Quintal I , D´az-Delgado C. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *J Sci. Total Environ*1999; (234):185–196.
27. WHO. Health risks from marine pollution in the Mediterranean. Part I Implications for policy Makers 1995; 255p.
28. Yousefi Z, Zafarzadeh A, Mohammadpour Tahamtan R, Shokrzadeh M, Babanezhad arimi E, Fouladian A et al . Contamination Assessment and Zoning of Heavy Metals in Water and Sediment of Alagol Wetland, Iran 2017 . *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2019; 29 (177):180-194.[In Persian]
29. Gray JE , Hines ME. Biogeochemical mercury methylation in.uenced by reservoir eutrophication, Salmon Falls Creek Reservoir, Idaho. USA *J Chemical Geology* 2009; (258): 157–167.

Measurement of Heavy Metal Pollution in Water and Estimation of Potential Metal Hazards on the Life of Anzali wetland in 2017

Khosravi Masoumeh^{1*}, Attaran Ehsan², Bahramifar Nader³

¹Master of Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

²Industrial Engineering and Statistical Analysis Expert, Design and Engineering Company, Tehran, Iran.

³ Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Email: m_khosravi2177@yahoo.com

Received: 2 March 2021; Accepted: 20 September 2021

ABSTRACT

Background and Aim: Anzali Wetland is one of the most important international wetlands located on the southern shore of the Caspian Sea. This wetland is habitat to valuable fish, aquatic animals and birds that are of ecological and economic importance. As a result of the increasing industrialization of wetlands, concerns about the impact of human activities on the survival of these valuable ecosystems are increasing. As a result of this study, the aim is to measure the pollution of some heavy metals in the water of the wetland and to estimate the potential risk of metals on the life of the wetland.

Materials and Methods: Water samples were collected from three parts of east, west and center of the wetland. The collected samples were poured into polyethylene containers, then pH of the samples was lowered below 2 with nitric acid and transferred to the laboratory and kept at 4 ° C until the final tests. To analyze the samples, an atomic absorption spectroscopy device equipped with a graphic furnace made by GBC Company from Australia, Sens AA model was used. Statistical analysis was performed using SPSS 19 software

Results: The results indicate that the highest concentration of all studied metals was observed in the eastern part of the wetland. The mean concentrations of heavy metals in the wetland water were 4.943 for cadmium, 9.924 for lead, 82.4 µg / L for mercury and 0.115 for zinc and 0.03 mg / l for copper in the eastern part of the wetland, respectively. . In this study, the order of concentrations of the studied metals in water samples in all three regions was reported as Cu > Pb > Cd > Hg > Zn. Comparison between the concentrations of lead, cadmium, copper and zinc metals studied with world health standards (WHO) showed that these values were lower than the standard level while the concentration of mercury in the water of this wetland was 99% (P < 0.001).) Was higher than the standard. Also, the concentration of all studied elements in the water of Anzali wetland is in the range of no potential danger or low potential danger in both acute and chronic conditions.

Conclusion: The report of high concentration of metals in the eastern part indicates that the most pollution is in the eastern part of the wetland and this area is affected by various human activities. Also, the comparison of the present results with the previous results indicates an increasing trend, and unless special measures are taken by the relevant organizations, we will see the destruction of this valuable wetland in the not too distant future.

Keywords: Pollution, Heavy metals, Water, Potential hazard