

## ارزیابی آلودگی برخی فلزات سنگین در رسوبات سواحل جنوب غربی دریای خزر

محسن محمدی گلنگش<sup>۱\*</sup>، عیسی سلگی<sup>۲</sup>، زهرا بزرگ‌پناه<sup>۳</sup>

۱- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، پست‌الکترونیکی: [m-mohammadi@guilan.ac.ir](mailto:m-mohammadi@guilan.ac.ir)

۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، پست‌الکترونیکی: [e.solgi@yahoo.com](mailto:e.solgi@yahoo.com)

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، پست-الکترونیکی: [bozorgpanahz@gmail.com](mailto:bozorgpanahz@gmail.com)

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۳

\* نویسنده مسوول

تاریخ پذیرش: ۹۶/۴/۱۷

### چکیده

هدف از این مقاله، سنجش غلظت فلزات نیکل، وانادیوم، مولیبدن، مس، آهن، سرب و کروم در رسوبات ۵ ایستگاه در سواحل استان گیلان است. از هر ایستگاه ۳ نمونه رسوب ترکیبی در پاییز ۱۳۹۱ برداشت گردید و پس از آماده‌سازی اولیه و هضم نمونه‌ها، غلظت عناصر توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. الگوی تجمع فلزات به صورت  $V > Cr > Ni > Mo > Fe > Pb > Cu$  بود و همبستگی بالا بین فلزات مشاهده شد. بیشترین غلظت وانادیوم و کروم در بندر انزلی و بیشترین مقدار سرب و نیکل در چوبر بدست آمد. بر اساس شاخص آلودگی هاکنسون، کیفیت رسوبات منطقه در کلاس صفر (غیر آلوده) قرار گرفتند. نتایج آنالیز خوشه‌ای نشان داد که منشا آهن، مستقل از منبع سایر عناصر است. غلظت نیکل به عنوان عنصر شاخص آلودگی نفتی در محدوده بین ERL و ERM قرار گرفت که می‌تواند بیانگر اثرات آلودگی نفتی در منطقه باشد. بنابراین پیش‌زیست محیطی مداوم منطقه برای حمایت از زیست‌مندان و سلامت عمومی ضروری است.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، رسوبات، آلودگی، دریای خزر.

### ۱. مقدمه

غذایی، سلامت زیست‌مندان را به مخاطره می‌اندازند (Ganjavi et al., 2010). بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات، از روش‌های مناسب برای مطالعات بوم‌شناختی است. در ارزیابی وضعیت آلودگی بوم‌سامانه دریای خزر که به لحاظ بوم‌شناختی از گونه‌های منحصر به فردی برخوردار هستند، آنالیز کیفی رسوبات نقش مهمی را جهت مدیریت محیط زیست منطقه و سلامت عمومی ایفا می‌نماید (غضبان و زارع خوش اقبال، ۱۳۹۰). در این بوم‌سامانه بسته، بخش عمده‌ای از فلزات در رسوبات و آبزیان تجمع می‌یابند و با انتقال این آلاینده‌ها در زنجیره غذایی، سلامت بوم‌سازگان به مخاطره می‌افتد (Sartaj et al., 2005). مطالعات بسیاری در نقاط مختلف جهان، جهت بررسی

همگام با رشد صنعتی و اقتصادی، آلاینده‌های بسیاری وارد محیط زیست دریایی می‌شوند که اثرات مخرب برخی از آنها تا مدت‌ها بر محیط زیست باقی می‌ماند (Essien et al., 2009). دریای خزر بزرگترین پیکره آبی محصور دنیاست که از مهمترین آلاینده‌های ورودی در آن، فلزات سنگین هستند (Sohrabi et al., 2010). ورود این فلزات، ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی، استخراج و حمل و نقل سوخت‌های فسیلی است (سعیدی و همکاران، ۱۳۸۹). این آلاینده‌ها بر اساس درجه سمیت، پایداری و انتقال در زنجیره‌های



شکل ۱: موقعیت ایستگاههای مورد مطالعه در سواحل خزر در استان گیلان

## ۲. مواد و روشها

### ۲-۲ آماده سازی نمونه ها و سنجش فلزات سنگین

به منظور آبیگری و خشک شدن اولیه، ابتدا نمونه های رسوب در دمای محیط آزمایشگاه قرار داده شدند و سپس حدود ۲۰ گرم از هر نمونه رسوب در یک پتری دیش اسیدشویی شده، قرار داده شد و به مدت ۷۲ ساعت در آن با درجه حرارت ۵۵ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس نمونه ها در هاون چینی همگن شدند و پس از عبور از الک ۶۳ میکرون دوباره در آن قرار داده شدند و پس از رسیدن به وزن ثابت، مقدار یک گرم از رسوبات آماده شده با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شدند و برای هضم تر اسیدی، آماده شدند (Davydkova et al., 2005). پس از آن مخلوطی از اسیدنیتریک و اسیدپرکلریک غلیظ به نسبت ۴ به ۱ به یک گرم از نمونه رسوب اضافه گردید و در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت روی راکتور هضم<sup>۴</sup> حرارت داده شد. سپس از کاغذ صافی واتمن ۴۲ میکرون عبور داده شده و با استفاده از آب دیونیزه به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شدند. نمونه های آماده شده در ظروف پلی اتیلنی اسیدشویی شده و تا مرحله سنجش فلزات در یخچال نگهداری شدند (Yu et al., 2016). جهت آنالیز دستگاهی فلزات سنگین، ابتدا حد تشخیص

میزان فلزات سنگین در رسوبات ساحلی صورت گرفته است که می توان به مطالعات Aksoy و همکاران (۲۰۰۵) در ترکیه؛ صفاهیه و همکاران (۱۳۹۰) در سواحل خلیج فارس و El Tokhi و همکاران (۲۰۰۸) در مصر اشاره نمود. رسوبات ساحلی دریای خزر در محدوده استان گیلان، تحت تاثیر انواع فعالیت های کشاورزی، کشتیرانی، صنایع پتروشیمی، استخراج نفت، شهرک های صنعتی قرار دارد که هریک سهم قابل ملاحظه ای در آلودگی منطقه دارند (Nasrabadi et al., 2010). در این تحقیق، کیفیت رسوبات سواحل دریای خزر در محدوده استان گیلان از نظر آلودگی به فلزات سنگین نیکل، وانادیوم، سرب، مس، کروم، مولیبدن و آهن بررسی شد و آلودگی رسوبات ساحلی با استفاده از شاخص های زیست محیطی و منشا آن ها مورد بحث و ارزیابی قرار گرفت. در ادامه جهت درک بهتر از وضعیت آلودگی منطقه، غلظت فلزات با نتایج سایر مطالعات و استانداردهای بین المللی مانند<sup>۱</sup> NOAA،<sup>۲</sup> SQG مقایسه گردید.

### ۲-۱-۱ موقعیت نقاط نمونه برداری و روش بررسی

جهت ارزیابی آلودگی فلزات در رسوبات ساحلی دریای خزر، ۵ ایستگاه در نوار ساحلی استان گیلان مطابق جدول ۱ تعیین شدند (شکل ۱). نمونه برداری از رسوبات سطحی با استفاده از نمونه بردار کف<sup>۳</sup> با سطح مقطع ۶۲۵ سانتیمتر مربع، با تهیه سه تکرار از نمونه های ترکیبی از سه نقطه در هر ایستگاه انجام شد. نمونه ها پس از برداشت، داخل یخدان یونولیتی حاوی یخ خشک نگهداری شدند (Aksoy et al., 2005) و پس از پایان کار، نمونه ها به آزمایشگاه آلودگی محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه گیلان منتقل گردیدند.

جدول ۱: مختصات جغرافیایی ایستگاه های مورد مطالعه در سواحل استان گیلان

شماره ایستگاه	نام ایستگاه	مختصات جغرافیایی	فعالیت های انسانی
۱	آستارا	۲۸°۲۵'۶۰" N ۴۸°۵۲'۵۲" E	تجاری - کشتیرانی
۲	چوبر	۳۸°۱۱'۲۲" N ۴۸°۵۳'۵۷" E	گردشگری
۳	گیسوم	۳۷°۴۰'۲۹" N ۴۹°۰۳'۱۹" E	گردشگری
۴	انزلی	۳۷°۲۸'۶۲" N ۴۹°۲۷'۸۸" E	حمل نقل نفت - کشتیرانی
۵	چابکسر	۳۶°۵۹'۳۲" N ۵۰°۳۲'۴۴" E	کشتیرانی - تعمیرات کشتی

<sup>۱</sup> National Oceanic and Atmospheric Administration

<sup>۲</sup> Sediment Quality Guideline

<sup>۳</sup> Van Veen Grab

<sup>۴</sup> Heating Block Digester

اصلاح شده  $(mCd)^8$  استفاده گردید. جهت محاسبه فاکتور آلودگی هر آلاینده از رابطه  $Cf = Mx/Mb$  استفاده شد. در این رابطه  $Mx$ ، غلظت فعلی فلز سنگین در رسوبات و  $Mb$ ، غلظت زمینه‌ای فلز در شیل است که در این مطالعه از مقادیر به کار رفته در مطالعه Sohrabi و همکاران (۲۰۱۰) در سواحل دریای خزر، به عنوان غلظت زمینه‌ای فلزات استفاده گردید. با محاسبه مجموع فاکتورهای آلودگی، درجه کلی آلودگی رسوب (Cd) و از رابطه  $mCd = Cd/n$ ، درجه آلودگی اصلاح شده حاصل می‌شود (Abraham, 2005) که در آن  $n$  تعداد پارامترهای مورد بررسی است. با محاسبه  $mCd$ ، تاثیرات منفرد انباشتگی آلاینده‌ها از بین خواهد رفت و نتیجه نهایی آلودگی منطقه به صورت نگاهی جامع‌تر گزارش می‌گردد. در صورتی که  $CF > 1$  باشد، به این معنی است که آلودگی متوسط به بالا از عناصر سنگین در رسوبات وجود دارد و در صورتی که  $CF < 1$  و  $mCd > 6$  بدست آید، نشان‌دهنده آلودگی بسیار ضعیف است (Essien et al., 2009).

### ۳. نتایج و بحث

نتایج حاصل از سنجش غلظت فلزات سنگین در رسوبات سواحل استان گیلان، در جدول ۲ نشان داده شده است. در ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌های مربوط به غلظت ۷ عنصر مورد مطالعه در رسوبات ۵ ایستگاه، نشان داد که اکثر عناصر در ایستگاه‌ها از توزیع نرمال برخوردار بودند. تنها در ایستگاه بندر انزلی عنصر مولیبدن در دامنه ۰/۱۷ تا ۰/۶۷ میکروگرم بر گرم از توزیع غیر نرمال برخوردار بود که پس از تبدیل لگاریتمی نرمال شد. بررسی‌های آماری نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین ایستگاه‌ها وجود دارد ( $P < 0/05$ ). میانگین غلظت فلزات سنگین آهن، وانادیوم و کروم به ترتیب ۱۶۳۰۱، ۵۰/۷۳ و ۲۷/۲ میکروگرم بر گرم بدست آمد. همچنین میانگین غلظت نیکل، مس، سرب و مولیبدن به ترتیب ۲۱/۷۲، ۱۴/۵۱، ۸/۳۲ و ۰/۴۷ میکروگرم بر گرم مشاهده شد. در ایستگاه چوبر، بالاترین غلظت آهن، مس، نیکل، سرب و ملیبدن به ترتیب با مقادیر ۱۷۸۹۳، ۳۲/۱، ۲۷/۳، ۱۹/۱، ۰/۶۱ میکروگرم بر گرم و نیز کمترین میزان وانادیوم با غلظت ۳۷/۶ میکروگرم بر گرم گزارش گردید. همچنین بیشترین غلظت وانادیوم و کروم در انزلی، به ترتیب ۷۰/۶۶ و ۳۵/۵ میکروگرم

(LOD) و حد تعیین کمی (LOQ) تمامی عناصر با تکرار ۱۰ آنالیز نمونه شاهد و شیب خط کالیبراسیون مورد محاسبه قرار گرفتند. عناصری که در دامنه مناسب قرار داشتند تایید شدند و سایر عناصر که خارج از حد تشخیص و حد تعیین کمی بودند، حذف شدند. درصد بازیابی عناصر از ماده استاندارد مرجع (SRM1581- IAEA) بدست آمد. عناصری که درصد دامنه بازیابی آن‌ها خارج از محدوده پیشنهادی آژانس حفاظت محیط زیست امریکا<sup>۳</sup> (۷۵-۱۲۵ درصد) قرار داشت، حذف شدند (Fairbrother et al., 2007) و درصد بازیابی سایر عناصر مورد مطالعه، مطابق جدول ۲ بدست آمد و آنالیز تمامی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ICP-OES، مدل Varian 735-ES انجام شد.

### ۳-۲ پردازش آماری داده‌ها

در ابتدا با استفاده از آزمون Shapiro-Wilk نرمال بودن داده‌های فلزات سنگین در هر یک از ایستگاه‌ها برای هر عنصر جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. اکثر عناصر در ایستگاه‌ها از توزیع نرمال برخوردار بودند و تنها در ایستگاه بندر انزلی، عنصر مولیبدن از توزیع غیرنرمال برخوردار بود که پس از تبدیل لگاریتمی، نرمال گشت. برای معنی‌دار بودن داده‌ها در بین ایستگاه‌ها از روش آنالیز واریانس یک طرفه و از آزمون توکی برای مقایسه میانگین ایستگاه‌ها استفاده شد. جهت دستیابی به ضریب تشابه از آزمون همبستگی پیرسون و نیز به منظور گروه بندی عناصر با خصوصیات ژئوشیمیایی یکسان، از آنالیز خوشه‌ای از نوع سلسله مراتبی تراکمی<sup>۴</sup> با بکارگیری روش پیوستگی وارد<sup>۵</sup>، استفاده گردید.

لازم به ذکر است که درخت خوشه‌ای بدست آمده از این روش، گزینه‌های هم‌وزن را به هم متصل می‌کند تا تشابه بین نمونه‌ها را ارزیابی نماید (غلام دخت بندری و رضایی، ۱۳۹۴). کلیه آنالیزها با استفاده از نرم افزار SPSS، نسخه ۲۴ انجام گرفت. جهت تعیین شدت آلودگی فلزات، از شاخص‌های فاکتور آلودگی هاکنسون<sup>۶</sup> (CF)، درجه آلودگی هاکنسون<sup>۷</sup> (Cd) و درجه آلودگی

<sup>1</sup> Limit of Detection

<sup>2</sup> Limit of Quantitation

<sup>3</sup> Environmental Protection Agency

<sup>4</sup> Agglomerative Hierarchical Clustering

<sup>5</sup> Ward' S linkage

<sup>6</sup> Contamination factor

<sup>7</sup> Degree of contamination

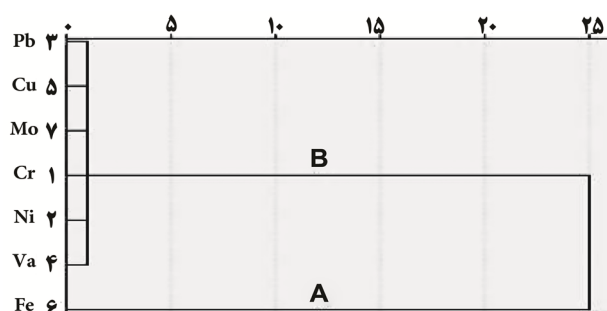
<sup>8</sup> Modified degree of contamination

متصل شده‌اند و می‌توان گفت که عوامل کنترل کننده آن‌ها، یکسان است. قرار گرفتن فلز آهن در شاخه A به عنوان یک شاخه مستقل از سایر عناصر می‌تواند بیانگر تاثیر منابع مستقل برای افزایش غلظت این عنصر باشد. بر اساس نتایج بدست آمده، توالی میانگین غلظت فلزات در رسوبات، به صورت  $V > Cr > Ni$   $Mo > Fe > Pb > Cu$  بوده است. در این میان فلز وانادیوم، بالاترین غلظت را در رسوبات ۵ ایستگاه واقع در سواحل استان گیلان داشته‌اند که سواحل انزلی دارای بیشترین وانادیوم بوده است. آلودگی نفتی، تخلیه آب توازن از تانکرهای نفتکش و فرسایش خاک از مهمترین عوامل افزایش فلز وانادیوم در سواحل دریای خزر گزارش شده‌است (سعیدی و همکاران، ۱۳۸۹). همچنین در ایستگاه انزلی، بالاترین میزان کروم مشاهده گردید که می‌تواند به دلیل فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی و نیز عملیات رنگ آمیزی، تعمیرات کشتی در اسکله و تردد نفتکش‌ها باشد (El-Moselhy, 2006). عنصر نیکل از عناصر شاخص در آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی بوده و علاوه بر منشا دریایی، می‌تواند از طریق دود آگروز خودروها به عنوان یک منشا وابسته خشکی، با توجه به توریستی بودن مناطق، انتشار یابد (Dias et al., 2009). پس از نیکل، فلز مس از میزان بالایی در ایستگاه‌های مورد مطالعه به ویژه چوبر برخوردار بود. لازم به ذکر است که عنصر مس در ترکیبات رنگ بکار رفته بر بدنه کشتی‌ها، وجود دارد (اسماعیلی و مر، ۱۳۹۱). با توجه به استقرار کارخانجات مختلف در نزدیکی چوبر و فعالیت زیاد کشاورزی در آن، می‌توان فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی را از دلایل بالا بودن میزان مس در چوبر دانست. غلظت آهن و مولیبدن در این مطالعه از سایر فلزات کمتر گزارش شد، در حالیکه غلظت سرب از این دو عنصر بالاتر بود. از منابع ورودی سرب در سواحل خزر، می‌توان به تردد قایق‌ها و اتومبیل‌های با سوخت بنزین سرب دار (Sartaj et al., 2005)، عملیات رنگ آمیزی و رها سازی سرب از رنگ بدنه شناورها (Luoma and Rainbow, 2008) و فاضلاب‌های صنایع متالورژی و پتروشیمی (Mostafa, 2004) اشاره نمود. در این مطالعه جهت تفکیک سهم عوامل طبیعی از عوامل مصنوعی در تجمع فلزات سنگین رسوبات سواحل خزر، از شاخص‌های CF، Cd و mCd استفاده شد. طبق جدول‌های ۴ و ۵، رسوبات ایستگاه‌های مختلف غیرآلوده هستند.

نتایج آنالیز همبستگی پیرسون در جدول ۳، بیانگر همبستگی مثبت و معنی‌دار بین فلزات و منشا انسانی یکسان آنها و یا

برگرم بدست آمد. در چابکسر کمترین غلظت نیکل، مس و سرب به ترتیب ۱۶/۳، ۸/۰۳ و ۵/۱۱ میکروگرم برگرم و در آستارا کمترین میزان آهن و کروم به ترتیب با مقادیر ۱۴۷۴۵/۶ و ۱۹/۶۶ میکروگرم برگرم مشاهده شد.

نتایج آنالیز همبستگی در جدول ۳ نشان می‌دهد که همبستگی مثبت بین سرب و مس ( $P < 0.01$ ,  $r = 0.99$ )، مس و نیکل ( $P < 0.01$ ,  $r = 0.71$ )، مس و آهن ( $P < 0.01$ ,  $r = 0.79$ )، نیکل و آهن ( $P < 0.01$ ,  $r = 0.77$ ) وجود دارد. فلز کروم تنها با فلز وانادیوم ( $P < 0.01$ ,  $r = 0.71$ ) همبستگی مثبت داشته است. با بررسی همبستگی بین عناصر، می‌توان به تاثیر منشا این عناصر در منطقه پی برد به طوریکه معادن سرب و روی زنجان در حوزه سفید رود، نقش مهمی در افزایش غلظت عناصر سرب و مس و فرسایش خاک در منطقه مورد مطالعه دارند (Naji and Sohrabi, 2015). همچنین جنس خاک‌های منطقه در میزان غلظت و همبستگی بین عناصر به خصوص آهن تاثیرگذار است (Nasrabadi et al., 2010). در مقابل همبستگی و افزایش غلظت عناصری نظیر کروم و وانادیوم را می‌توان مرتبط با فعالیت‌های صنعتی چون صنعت فولاد در شهرک صنعتی حسن رود انزلی، وجود صنایع خدماتی شناورهای دریایی در محدوده نوار ساحلی انزلی - آستارا دانست (Vesali et al., 2012). نتایج محاسبه شاخص‌های آلودگی در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. از آنالیز خوشه‌ای به روش پیوستگی وارد، به منظور تدوین مناطق همگن از نظر غلظت فلزات سنگین، استفاده شد (شکل ۲).



شکل ۲: نمودار خوشه‌ای حاصل از آزمون همبستگی پیرسون برای فلزات سنگین رسوبات ساحلی دریای خزر

نتایج بدست آمده از آنالیز خوشه‌ای، فلزات را در دو شاخه اصلی A و B قرار می‌دهند که سرب، وانادیوم، نیکل، مس، کروم و مولیبدن تحت ضرایب تشابه بسیار بالا در شاخه B به یکدیگر

گیرد (Nasrabadi et al., 2010). تاثیر عوامل طبیعی مانند فرسایش و ورود منابع اکسید آهن در خاک‌های حوزه آبخیز منطقه، نقش مهمی در انباشت عنصر آهن داشته است. با توجه به پایین بودن غلظت آهن به دست آمده نسبت به آهن پوسته زمین (Hakanson, 1980)، می‌توان چنین استنباط کرد که منشا آهن بدست آمده، احتمالا ناشی از فرسایش خاک‌های موجود در مناطق بالادستی است. در جدول ۶، غلظت فلزات با سایر مطالعات در نقاط مختلف جهان مقایسه شده است. نتایج این مقایسه نشان می‌دهد که غلظت مس اندازه‌گیری شده، بالاتر از نتایج گزارش شده توسط Mostafa (2004) در سواحل آمریکا، صفاهی و همکاران (۱۳۹۰) در خلیج فارس و Aksoy و همکاران (2005) در ترکیه است. غلظت کروم و سرب نیز بیشتر از نتایج گزارش شده توسط Aksoy و همکاران (۲۰۰۵) و میزان آهن تنها از بررسی Mostafa (2004) بالاتر بود. نیکل بدست آمده از نتایج گزارش شده توسط Mostafa (2004) و نیز Davydkova و همکاران (۲۰۰۵) بیشتر بود. فلز مولیبدن به طور قابل توجهی پایین‌تر از سایر مناطق و غلظت وانادیوم تنها از مطالعه صفاهی و همکاران (۱۳۹۰) بیشتر بود.

یکنواختی ترکیب ژئوشیمیایی واحدهای زمین شناسی برای فلزات است. همبستگی بالای آهن با مس، مولیبدن و سرب می‌تواند نشان‌دهنده جذب این عناصر توسط کلوئیدهای هیدروکسید آهن باشد (Davydkova et al., 2005). محاسبه ضرایب همبستگی و تجزیه و تحلیل درخت خوشه‌ای (شکل ۲) در رسوبات ساحلی دریای خزر بیانگر تایید نتایج آماری عناصر مس، کروم، وانادیوم، نیکل، سرب و مولیبدن با یکدیگر و یکسان بودن منشا آنهاست. زیرا که فاصله خوشه‌ای نشان‌دهنده درجه شباهت توزیع فلزات است، به گونه‌ای که هر چه این فاصله کاهش یابد، ارتباط معنی‌دار خوشه‌ها افزایش می‌یابد. قرار گرفتن آهن در شاخه مجزا، می‌تواند به دلیل تاثیرگذاری بالای عوامل طبیعی، به عنوان یک منبع متفاوت برای آهن باشد. باید در نظر داشت منشا بخش عمده‌ای از فلزات در سواحل جنوبی دریای خزر، فرسایش سنگ‌های حوضه آبخیز است و عوامل صنعتی عمدتاً در بخش‌های شمالی، عامل اصلی محسوب می‌شوند (غضبان وزارغ خوش اقبال، ۱۳۹۰).

آهن به فراوانی در پوسته زمین است و تغییرات غلظت این عنصر ضروری، به ندرت تحت تاثیر فعالیت‌های انسانی قرار می‌

جدول ۲: میانگین و انحراف معیار غلظت فلزات ( $\mu\text{g/g dw}$ ) و درصد بازیابی عناصر در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه (مقادیر با حروف متفاوت، نشان‌دهنده تفاوت معنی‌دار هستند ( $P < 0.05$ )).

فلزات	آستارا	چوبر	گیسوم	انزلی	چابکسر	میانگین کل $\pm$ انحراف معیار	درصد بازیابی %
کروم	$19.66 \pm 0.11^e$	$30.4 \pm 0.15^b$	$29.6 \pm 0.26^c$	$35.5 \pm 0.1^a$	$20.86 \pm 0.57^d$	$27.2 \pm 6.24$	۹۶/۵۳
نیکل	$24.1 \pm 0.1^b$	$27.3 \pm 0.1^a$	$21.1 \pm 0.1^c$	$19.8 \pm 0.1^d$	$16.3 \pm 0.1^e$	$21.72 \pm 3.88$	۹۸/۱۱
سرب	$5.66 \pm 0.18^c$	$19.1 \pm 0.15^a$	$6.28 \pm 0.03^b$	$5.42 \pm 0.1^d$	$5.11 \pm 0.1^d$	$8.32 \pm 5.6$	۹۴/۷۳
وانادیوم	$40.1 \pm 10.1^c$	$37.6 \pm 0.1^d$	$65.5 \pm 0.1^b$	$70.66 \pm 0.15^a$	$39.8 \pm 0.1^c$	$50.73 \pm 14.78$	۹۶/۱۲
مس	$10.1 \pm 0.15^c$	$32.1 \pm 0.1^a$	$12.1 \pm 0.15^b$	$10.1 \pm 0.1^c$	$8.03 \pm 0.05^d$	$14.51 \pm 9.2$	۹۷/۱۲
آهن	$14745.6 \pm 0.5^e$	$17893 \pm 1^a$	$16815 \pm 115^b$	$15409 \pm 20.8^d$	$16641.6 \pm 152^c$	$16201 \pm 1146.03$	۹۴/۲۳
مولیبدن	$0.40 \pm 0.005^c$	$0.61 \pm 0.011^a$	$0.51 \pm 0.015^b$	$0.40 \pm 0.025^c$	$0.43 \pm 0.02^c$	$0.47 \pm 0.08$	۹۳/۵۰

جدول ۳: همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین در رسوبات ساحلی دریای خزر

	Cr	Ni	Pb	V	Cu	Fe	Mo
Cr	۱						
Ni	۰/۱۴۸	۱					
Pb	۰/۲۸۱	۰/۷۷**	۱				
V	۰/۷۱۵**	۰/۳۲۴	۰/۴۳	۱			
Cu	۰/۳۲۷	۰/۷۹۷**	۰/۹۹۶**	۰/۳۲۲	۱		
Fe	۰/۲۵۴	۰/۲۲۸	۰/۷۲۶**	۰/۲۳۱	۰/۷۱۷**	۱	
Mo	۰/۳۹۶	۰/۶۲۹*	۰/۸۸۸**	۰/۱۷۹	۰/۹۰۶**	۰/۸۶۴**	۱

\* همبستگی با احتمال خطای کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار است.

\*\* همبستگی با احتمال خطای کمتر از ۰/۰۱ معنی‌دار است.

جدول ۴: نتایج مقادیر شاخص آلودگی هاکنسون مربوط به عناصر مورد نظر در رسوبات ساحلی دریای خزر

فلزات	آستارا	چوبر	گیسوم	انزلی	چابکسر
کروم	۰/۲۱	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۳۹	۰/۲۳
نیکل	۰/۴۸	۰/۵۴	۰/۴۲	۰/۳۹	۰/۳۲
سرب	۰/۲۸	۰/۹۵	۰/۳۱	۰/۲۷	۰/۲۵
وانادیوم	۰/۳	۰/۲۸	۰/۵	۰/۵۴	۰/۳
مس	۰/۲۲	۰/۷۱	۰/۲۶	۰/۲۲	۰/۱۷
آهن	۰/۳۱	۰/۳۸	۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۳۵
مولیبیدن	۰/۱۳	۰/۲	۰/۱۷	۰/۱۴	۰/۱۴

جدول ۵: مقادیر شاخص درجه آلودگی هاکنسون (Cd) و درجه آلودگی اصلاح شده (mCd) در رسوبات ساحلی دریای خزر

مولیبیدن	آهن	مس	وانادیوم	سرب	نیکل	کروم
۰/۷۸	۱/۷۱	۱/۵۸	۱/۹۲	۲/۰۶	۲/۱۵	۱/۴۸
۰/۱۱	۰/۲۴	۰/۲۲	۰/۲۷	۰/۳۹	۰/۳	۰/۲۱

جدول ۶: مقایسه غلظت فلزات سنگین ( $\mu\text{g/g dw}$ ) بدست آمده در این مطالعه با سایر مطالعات در دیگر مناطق جهان

منطقه	وانادیوم	نیکل	ملیبدین	کروم	سرب	آهن	مس	منبع
مصر	۱۰۷-۳۰۷	۴۱/۵-۱۸۷	-	-	۷۸/۵-۳۵۵	-	۱۱/۷۵-۹۹/۷	El Tokhi و همکاران (۲۰۰۸)
دریای خزر	۹۰-۱۲۰	۳۵-۶۷	-	-	۲۲-۲۵	-	۵۰-۱۵	سعیدی و همکاران (۱۳۸۹)
خلیج فارس	۳۵-۴۸/۲	۵۹/۳-۷۹/۴	-	-	۴/۷-۱۸/۷	-	۱۲/۷-۳۴/۱	صفاهیه و همکاران (۱۳۹۰)
آذربایجان شرقی	-	۴۴/۵	۱۱/۳	۳۳/۴۲	۴۵/۳	-	۸۵/۲	اسماعیلی و مر (۱۳۹۱)
دریای خزر	-	۴۳/۵	-	۲۸/۰۵	۲۶/۳۵	۱۷۳۰۰	۳۲/۱	Nasrabadi و همکاران (۲۰۱۰)
ژاپن - خلیج راگ	-	۱۷/۵	-	۴۲/۵	۲۵۰	۱۶۳۱۲	۲۳۵	Davydkova و همکاران (۲۰۰۵)
انزلی	۱۲۵	۷۵/۹	۴	۹۸/۴	۲۴/۴	-	۶۲/۳۴	غضبان و زارع خوش اقبال (۱۳۹۰)
مرداب سلطان - ترکیه	-	۴۴/۳	-	۱۵/۲۹	۷/۹	-	۶/۷	Aksoy و همکاران (۲۰۰۵)
چین - خلیج کوانجو	۸۳/۷	۲۶/۷	-	۸۴/۷	۶۶/۹	۳۸۴۵۵	۶۰/۸	Yu و همکاران (۲۰۱۶)
پوستون - آمریکا	۳۰	۸	-	-	۱۸	۷۶۲۰	۷	Mostafa (2004)
گیلان - دریای خزر	۵۰/۷۳	۲۱/۷۲	۰/۴۵	۲۷/۲۰	۸/۳۲	۱۶۳۰۱	۱۴/۵۱	مطالعه حاضر

#### ۴. نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که فلزاتی مانند مس، سرب و آهن دارای همبستگی مثبت و معنی دار با یکدیگر هستند و از منابع طبیعی مشترک برخوردار هستند. در مقابل عناصر وانادیوم و کروم، بر اساس استقرار صنایع فلزی دارای همبستگی بالایی می باشند. کیفیت رسوبات منطقه بر اساس شاخص آلودگی هاکنسون، غیرآلوده بوده و طبق نتایج آنالیز خوشه‌ای منبع عنصر آهن مستقل از سایر عناصر و احتمالاً ناشی از عوامل طبیعی است. غلظت نیکل در آستارا، چوبر و گیسوم بین ERL و ERM بود که ممکن است سبب مشکلات زیستی گردد. جهت جریان‌های غالب دریایی از سواحل آذربایجان به ایران، فعالیت‌های نفتی و نیز حضور دوره‌ای تاربال‌های نفتی، می‌تواند از عوامل تاثیرگذار بر افزایش غلظت برخی از فلزات باشد (Nasrabadi et al., 2010). با توجه به اثرات مخرب عناصر سنگین، انجام تحقیقات جامع‌تر جهت مدیریت زیست محیطی منطقه، ضروری است.

در جدول ۷، مقایسه نتایج مطالعه حاضر با سه مورد از راهنماهای کیفیت رسوب در جهان آمده است. در راهنمای آمریکا (NOAA)، دوشاخص<sup>۱</sup> ERL (دامنه تاثیر پایین) و ERM<sup>۲</sup> (دامنه تاثیر متوسط) و در راهنمای کیفیت رسوبات کانادا (ISQGS) نیز شاخص‌های<sup>۳</sup> TEL (آستانه سطح تأثیر) و<sup>۴</sup> PEL (اثر احتمالی کم) ارائه شده است. مطابق جدول ۷، غلظت فلزات سرب، کروم، آهن، مس از حد پیشنهادی استاندارد NOAA و ISQGS پایین‌تر بود و غلظت نیکل بین ERL و ERM قرار گرفت که نشانگر آلودگی متوسط رسوبات به نیکل می باشد که ممکن است سبب اثرات نامطلوب زیستی شود.

<sup>1</sup> Effects range low

<sup>2</sup> Effects range median

<sup>3</sup> Threshold effect level

<sup>4</sup> Probable effect level

جدول ۷: مقایسه غلظت فلزات (µg/g dw) موجود در رسوبات منطقه مورد مطالعه با استانداردهای مختلف

راهنمای کیفیت رسوبات	Cu	Fe	Cr	Pb	Ni	Va	منبع
NOAA (ERL)	۳۴	۱۲۰۰۰	۸۱	۴۶/۷	۲۰/۹	-	(NOAA, 1999)
NOAA(ERM)	۲۷۰	۳۷۰۰۰	۳۷۰	۲۱۸	۵۱/۶	-	(NOAA, 1999)
ISQGS(TEL)	۳۵/۷	-	۳۴/۴	۳۵/۸	۳۵	-	(CCME, 1999)
ISQGS(PEL)	۱۹۷	-	۱۱۱	۱۲۸	۹۱/۳	-	(CCME, 1999)
	۱۴/۵۱	۱۶۴۰۱	۲۷/۲	۸/۳	۲۱/۷۲	۵۰/۷۳	مطالعه حاضر

activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand. Ph.D. Thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand, 362P.

Aksoy, A.; Demirezen, D.; Duman, F., 2005. Bioaccumulation, detection and analyses of heavy metal pollution in Sultan Marsh and its environment. *Water, Air & Soil Pollution*, 164(1): 241-255.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 1999. Canadian environmental quality guideline, From Publication No. 1299: ISBN1-896997-34-1.

Davydkova, I.L.; Fadeeva, N.P.; Kovekovdova, L.T.; Fadeev, V.I., 2005. Heavy metal contents in tissues of dominant species of the benthos and in bottom sediments of Zolotoi Rog Bay, Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology*, 31(3): 176-180.

Dias, J.F.; Fernandez, W.S.; Bouffleur, L.A.; Dos Santos, C.E.I.; Amaral, L.; Yoneama, M.L., 2009. Biomonitoring study of seasonal anthropogenic influence at the Itamambuca beach (SP, Brazil). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 267: 1960-1964.

El-Moselhy, KH.M., 2006. Distribution of vanadium in bottom sediments from the marine coastal area of the Egyptian Sea. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 32(1): 12-21.

El Tokhi, M.; Abdelgawad, E.; Lotfy, M.M., 2008. Impact of heavy metals and petroleum hydrocarbons contamination of the East Port Said Port area, Egypt. *Applied Sciences Research*, 4: 1788-1798.

Essien, J.; Antai, S.; Olajire, A., 2009. Distribution,

## ۵. سیاست‌گذاری

قسمتی از داده‌های مطالعه حاضر مربوط به طرح "بررسی و اندازه‌گیری آلودگی نفتی در سواحل استان گیلان" است. این طرح توسط اداره کل بنادر و دریانوردی استان گیلان حمایت شده و در دانشگاه گیلان توسط نویسنده مسوول اجرا شده است. بدینوسیله از حمایت‌های اداره کل بنادر و دریانوردی استان گیلان و زحمات کارشناسان محترم دفتر محیط زیست دریایی تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

## منابع

اسماعیلی، ک؛ مر، ف.، ۱۳۹۱. بررسی غنی شدگی فلزات سنگین ناشی از کانسار مس سونگون در رسوبات آبراهه‌ای. نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن. دوره ۷، شماره ۱۷، صفحات ۳۹-۳۳.

سعیدی، م؛ عابسی، ع؛ جمشیدی، ا.، ۱۳۸۹. ارزیابی آلودگی فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی در رسوبات سطحی جنوب شرقی دریای خزر با استفاده از شاخص‌های موجود. نشریه محیط شناسی. دوره ۳۶، شماره ۵۳، صفحات ۳۸-۲۱.

صفاهیه، ع.ر؛ فرهاد، م؛ نبوی، س.م.ب؛ غانمی، ک؛ موحدی نیا، ع.ع؛ داراب پور، م.، ۱۳۹۰. تجمع فلزات سنگین Ni، Va، Cu و Pb در رسوب و دوکفه‌ای *Crassostrea gigas* در بندر امام خمینی. نشریه اقیانوس شناسی، سال دوم، صفحات ۵۹-۴۹.

غضبان، م؛ زارع خوش اقبال، م.، ۱۳۹۰. بررسی منشأ آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی (شمال ایران). نشریه محیط شناسی. دوره ۳۷، شماره ۵۷، صفحات ۶۵-۴۵.

غلام دخت بندری، م؛ رضایی، پ.، ۱۳۹۴. مطالعه آلودگی فلزات سنگین رسوبات ساحلی جزیره هرمز و منشا آن‌ها. نشریه اقیانوس شناسی. دوره ۶، شماره ۲۲، صفحات ۱۰۶-۹۷.

Abraham, G.M.S., 2005. Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and impact of recent human

- Nasrabadi, T.; Bidhendi, G.N.; Karbassi, A.; Mehrdadi, N., 2010. Evaluating the efficiency of sediment metal pollution indices in interpreting the pollution of Haraz River sediments, southern Caspian Sea basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 171: 395-410.
- Naji, A.; Sohrabi, T., 2015. Distribution and contamination pattern of heavy metals from surface sediments in the southern part of Caspian Sea, Iran. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 27(1): 29-43.
- Sartaj, M.; Fathollahi, F.; Filizadeh, Y., 2005. An investigation of the evolution of distribution and accumulation of heavy metals (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn and Pb) in Anzali Wetland's Sediments. *Iranian Journal of Natural Resources*, 58(3): 623-634.
- Sohrabi, T.; Ismail, A.; Nabavi, M.B., 2010. Distribution and normalization of some metals in surface sediments from South Caspian Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(5): 502-508.
- Vesali Naseh, M.R.; Karbassi, A.; Ghazaban, F.; Baghvand, A., 2012. Evaluation of heavy metal pollution in Anzali wetland, Guilan, Iran. *Iranian Journal of Toxicology*, 5(15): 565-576.
- Yu, R.; Zhang, W.; Hu, G.; Lin, C.; Yang, Q., 2016. Heavy metal pollution and Pb isotopic tracing in the intertidal surface sediments of Quanzhou Bay, southeast coast of China. *Marine Pollution Bulletin*, 105(1): 416-421.
- seasonal variations and ecotoxicological significance of heavy metals in sediments of cross river estuary mangrove swamp. *Water Air and Soil Pollution*, 197: 91-100.
- Fairbrother, A.; Wenstel, R.; Sappington, K.; Wood, W., 2007. Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68(2): 145-227.
- Ganjavi, M.; Ezzatpanah, H.; Givianrad, M.H.; Shams, A., 2010. Effect of canned tuna fish processing steps on lead and cadmium contents of Iranian tuna fish. *Food Chemistry*, 118: 525-528.
- Hakanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, 14: 975-1001.
- Luoma, S.N.; Rainbow, P.S., 2008. Metal contamination in aquatic environments: science and lateral Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en -Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 504-516.
- Mostafa, A., 2004. An overview of metal pollution in the western harbour of Alexandria, Egypt. *Soil and Sediment Contamination*, 13: 299-311.
- NOAA, 1999. National Oceanic and Atmospheric Administration. Sediment quality guideline developed for the national status and trends program. The center for Coastal Monitoring and Assessment (CCMA) (NOAA Technical Memorandum NOSNCCOS CCMA), 017P.