

بررسی ژئوشیمیایی و پراکنش فلزات سنگین مس، روی، سرب و نیکل در محدوده منطقه آزاد تجاری - صنعتی رودخانه ارس

شهرام شاه‌محمدی کلالق^{۱*} و نادر حبیب‌زاده^۲

^{۱*} استادیار؛ گروه علوم و مهندسی آب؛ واحد تبریز؛ دانشگاه آزاد اسلامی؛ تبریز؛ ایران

^۲ نویسنده مسئول مکاتبات: shahmohammadi_sh@iaut.ac.ir

^۲ استادیار؛ گروه محیط زیست؛ واحد تبریز؛ دانشگاه آزاد اسلامی؛ تبریز؛ ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۰۷

چکیده

رودخانه ارس به دلیل قرار گرفتن در مسیر فعالیت‌های معدن‌کاوی و شرایط خاص اکولوژیک، اقتصادی، اجتماعی و تنوع گونه‌های مختلف گیاهان و جانوران آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و بررسی کیفیت آن ضروری می‌باشد. تحقیق حاضر به منظور بررسی آلودگی فلزات سنگین سرب (Pb)، مس (Cu)، روی (Zn) و نیکل (Ni) در محدوده منطقه آزاد تجاری - صنعتی رودخانه ارس در استان آذربایجان شرقی انجام گرفت. نمونه‌برداری به صورت فصلی از رسوبات، آب، گیاه (لوتی) و ماهی (زرد پر) در قالب ۴ ایستگاه در پاییز سال ۱۳۹۳ و تابستان سال ۱۳۹۴ در محدوده ۱۵۰ کیلومتری طول رودخانه ارس صورت گرفت. نتایج نشان‌دهنده غلظت مجاز همه فلزات در نمونه‌های آب و ماهی و غلظت بیش‌تر از حد مجاز فلز سنگین مس در نمونه‌های رسوب و گیاه بر اساس استانداردهای جهانی بود. مطابق مقادیر شاخص‌های ضریب آلودگی، بار آلودگی و انباشت ژئوشیمیایی، همه ایستگاه‌ها به‌جز ایستگاه سنت اسپانوس به فلز سنگین مس شدیداً آلوده بوده که می‌تواند ناشی از فعالیت‌های معدن‌کاوی مس سونگون در منطقه مورد مطالعه باشد. شدت آلودگی به فلزات سنگین در ایستگاه‌ها به ترتیب زیر حاصل شد: $Cu > Zn > Pb = Ni$. مقادیر کم‌تر از یک فاکتور تجمع زیستی برای نمونه ماهی زردپر، بیان‌گر جذب و تجمع فلزات سنگین از طریق جذب سطحی و نه از طریق رژیم غذایی ماهی‌ها می‌باشد. مقادیر بالاتر از یک فاکتور تجمع زیستی نمونه‌های گیاه لوتی در رابطه با فلزات سنگین سرب و روی در ایستگاه‌های مصب ایلگنه چای و قولان و میسن، آن را به‌عنوان یک گیاه ابرجاذب مطرح می‌کند. بنابراین می‌توان از این گیاه برای اهداف گیاه‌پالایی در منطقه مورد مطالعه استفاده کرد.

کلید واژه‌ها: رودخانه ارس؛ فاکتور تجمع زیستی؛ فاکتور آلودگی؛ فاکتور انباشت ژئوشیمیایی

مقدمه

را تهدید می‌کند. مواد آلوده‌کننده‌ای که از فعالیت معدن‌کاوی و پساب‌های حاوی فلزات سنگین وارد محیط می‌شود، به خاک و سفره آب‌های زیر زمینی نفوذ کرده و بر سلامت منطقه و مردم تأثیرات منفی برجای می‌گذارند. بی‌توجهی به چنین آلودگی‌هایی، نه تنها موجب به خطر افتادن سلامت مردم محلی، بلکه موجب به خطر افتادن سلامت بخش بزرگی از جامعه خواهد شد.

امروزه آلودگی آب‌های مرزی مهم‌ترین بحرانی است که کشورهای همسایه را درگیر خود کرده است. از جمله منابع آلودگی این آب‌ها، ورود زباله‌های صنعتی یا خانگی، فاضلاب صنعتی، خانگی و بیمارستانی و آلودگی حرارتی آب ناشی از عملیات صنعتی می‌باشد. ورود مواد آلاینده به اکوسیستم‌های آبی، هم عرصه‌های طبیعی را با خطر مواجه می‌کند و هم سلامت ساکنان اطراف محل آلودگی

مصوب، آب زیرزمینی، گیاهان و جانوران آبی قرار گیرد (قنادپور و همکاران، ۱۳۸۹).

رسوبات یکی از مهم‌ترین منابع در بررسی تاریخچه آلودگی‌های یک اکوسیستم آبی می‌باشند. براساس نتایج به‌دست آمده توسط Yuan و همکاران (۲۰۰۴) به‌دلیل وجود بار منفی در ذرات رسی، رسوبات محلی برای تجمع یون‌های فلزی بوده و در صورتی که تحت تاثیر جریان‌های فیزیکی آب قرار نگیرند می‌توانند منبع سمی نسبتاً پایداری را به‌وجود آورند و به‌صورت ذخایر طولانی مدت برای آلاینده‌ها در محیط باشند. به عبارت دیگر، به دلیل تجمع و انباشتگی فلزات سنگین در رسوبات و نیز به‌دلیل ثبات بیشتر رسوبات نسبت به آب و از آنجا که فلزات در شرایط مختلف محیطی مجدداً در آب حل شده و در دسترس موجودات قرار می‌گیرند لذا، بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات برای ارزیابی احتمال آلودگی در یک منطقه، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

با توجه به اهمیت فلزات سنگین در محیط‌های آبی، تعیین میزان غلظت این فلزات در محیط‌هایی همچون تالاب‌ها ضروری است. از این‌رو مطالعه‌های زیادی در مورد تعیین غلظت فلزات سنگین در محیط‌های آبی در مناطق مختلفی از جهان انجام شده است که از آن جمله می‌توان به تحقیقات زیر اشاره کرد:

باقری و همکاران (۱۳۹۰) آلودگی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه گرگان‌رود را مورد سنجش و ارزیابی قرار دادند. مقایسه غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی نسبت به رسوبات عمقی آن ناحیه تحت عنوان ضریب غنی‌شدگی صورت گرفت بیشتر مناطق ضریب غنی‌شدگی نزدیک به یک را نشان دادند که حاکی از اثر حوضه آبریز و عوامل طبیعی در غنی‌شدگی فلزات سنگین منطقه مورد مطالعه بوده است. برادران و همکاران (۱۳۹۱) آلودگی رسوبات زاینده‌رود را با برخی از فلزات سنگین را بررسی نمودند. آن‌ها بیان کردند که به‌طور کلی در منطقه شهری نسبت به پایین‌دست رودخانه مقدار سرب بیشتری

فلزات سنگین در محیط‌های تالابی و دریایی بسیار پدیدارند. این عناصر موجود در آب و رسوب ممکن است به سهولت و به مقدار زیاد در دسترس جانوران به ویژه کفزیان قرار بگیرند. افزایش غلظت مواد مضر در آب و رسوب در محیط‌های تالابی، افزایش حجم این مواد را در بافت بدن موجودات آبی در پی دارد (تجمع زیستی). این روند در صورت تداوم سبب بروز تغییرات زیستی در آبزیان می‌شود و از طریق زنجیره غذایی به تشدید عوامل بیماری‌زا در انسان منجر می‌شود (Imanpour Namin et al., 2011). در خصوص عناصری مانند آرسنیک و کادمیوم نقش فعالیت‌های انسانی از جمله استخراج معادنو فرآوری در کارخانجات بر سرعت‌بخشیدن آلودگی غیر قابل انکار است (شمس‌الدین و همکاران، ۱۳۹۴). به‌دلیل ارتباط نزدیک بی‌مهرگان و ماهیان کفزی با رسوبات، آن‌ها می‌توانند فلزات را از رسوبات آلوده جمع کنند و ارتباط رسوب با سطوح بالاتر غذایی را فراهم آورند (رشکوئی و همکاران، ۱۳۹۵). ماهی زردپرا^۱ در اکثر رودخانه‌های منتهی به دریای خزر قابل رویت است ولی رود ارس فعلاً بهترین مکان برای زندگی آن است. ماهی زردپرا با نام‌های دیگری از جمله اورنج، ترنج، دولنج و سیل نیز خوانده می‌شود. این ماهی کاملاً کفزی بوده و از رسوبات، حشرات و جانوران ریز کف آب تغذیه می‌کند. هم در قسمت‌های تند آب و هم در قسمت‌های آرام و راکد یافت می‌شود (جاسمی، ۱۳۹۰). از جمله گیاهان آبی که دارای توان بالایی در جذب فلزات سنگین می‌باشد گیاه لوئی^۲ است. لوئی ماکروفیتی آبی و تالابی است که در حاشیه دریاچه‌ها، باتلاق‌ها، رودخانه‌ها و تالاب‌های مناطق گرم و حاره‌ای رشد می‌کند و اغلب به‌صورت کلونی و متراکم در سیستم‌های آبی دیده می‌شود. هم‌چنین ریشه این گیاه باعث جلوگیری از فرسایش شده و می‌تواند به عنوان یک تصفیه‌گر زیستی جهت حفاظت از دریاچه،

^۱ *Varicorhinus dapoeta*

^۲ *Typha australis*

مشاهده شد. بیشترین مقدار کادمیوم دو میلی‌گرم بر کیلوگرم بود و در بقیه مناطق مقدار آن بسیار ناچیز بود. بنابراین آن‌ها گزارش کردند رسوبات زاینده‌رود از نظر میزان حضور کادمیوم غیرآلوده می‌باشد. قائی و همکاران (۱۳۹۳) میزان فلزات سنگین آرسنیک، جیوه، روی و مس را در گیاهان آبی کارا، نی، لویی و پیزور رودخانه دز بررسی کردند نتایج نشان‌دهنده بیش‌ترین میزان فلزات سنگین در ریشه گیاهان و فراوانی فلز روی از بین فلزات انتخابی بود. همچنین گیاه نی بالاترین میزان جذب فلزات سنگین را به خودش اختصاص داد. در تحقیق دیگری غلظت فلزات سنگین کادمیوم، مس، منگنز، نیکل، سرب و روی در رسوبات رودخانه زاینده‌رود انجام گرفت که نتایج حاکی از میزان بالای غلظت کادمیوم و بیشتر از استانداردهای جهانی به دلیل صنایع آبکاری و فعالیت‌های کشاورزی در ایستگاه‌های بالادست بود (میرزائی و سلگی، ۱۳۹۴). تحقیق مشابه دیگری توسط Li و همکاران (۲۰۰۷) در روی رسوبات تالاب ساحلی رودخانه پیرل کشور چین انجام گرفت. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان‌دهنده آلودگی معنی‌دار رسوبات به فلزات سنگین Ni، Cd و Zn بود. Varol و Sen (۲۰۱۲) آلودگی آب سطحی و رسوبات رودخانه تیگریس بالایی در کشور ترکیه را مطالعه نمودند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان‌دهنده غنی‌سازی رسوبات پایین‌دست کارخانه معدن بود. Mbewe و همکاران (۲۰۱۶) آلودگی ماهی‌های تیلاپیا^۱ و رسوب رودخانه کافو^۲ در کشور زامبیا به فلزات سنگین Cu، Cd، Pb، Ni، Mn و Cr در سطح وسیعی را بررسی کردند. تحقیق آن‌ها بیانگر غلظت بیشتر از حد مجاز فلزات Pb و Fe در نمونه‌های رسوب بود. همچنین مقادیر شاخص تجمع زیستی در روی نمونه ماهی‌ها تجمع زیستی فلزات سنگین Mn، Cd و Pb در کبد ماهی‌ها را تأیید کرد.

مواد و روش‌ها منطقه مورد مطالعه

ترکیه سرچشمه گرفته و پس از طی ۱۰۷۰ کیلومتر به دریای خزر می‌ریزد که ۴۷۵ کیلومتر از آن مرز بین کشور ایران با ارمنستان و آذربایجان را تشکیل می‌دهد. با توجه به فعالیت‌های صنعتی و معدنی در حاشیه رودخانه ارس در کشور ارمنستان و وجود سدهای باطله و تخلیه پساب‌های صنعتی معادن استخراج مس و ... حجم قابل توجهی از پساب‌های حاوی فلزات سنگین به رودخانه ارس تخلیه می‌شود. براساس تحقیقات بعمل آمده تاکنون مطالعه مفصل و هم‌زمان در فازهای آب، رسوب، گیاه و ماهی رودخانه ارس و تحلیل‌های مربوط به آن در این خصوص صورت نگرفته است. با توجه به ویژگی‌های زمین‌شناسی و شرایط آب و هوایی منطقه و چندین شهرک صنعتی در حاشیه این رودخانه، بررسی مقادیر و نحوه پراکنش آلودگی‌های فلزات سنگین در رودخانه ارس ضروری به نظر می‌رسد. لذا هدف از این تحقیق بررسی آلودگی فلزات سنگین مس، روی، سرب و نیکل در نمونه‌های آب، رسوب، گیاه و ماهی محدوده منطقه آزاد تجاری-صنعتی رودخانه ارس به طول ۱۵۰ کیلومتر در قالب ۴ ایستگاه می‌باشد. در این راستا از معیارهای ضریب آلودگی (CF)^۳، شاخص بار آلودگی (PLI)^۴، شاخص انباشت ژئوشیمیایی (Igeo)^۵ که با در نظر گرفتن غلظت عناصر در نمونه زمینه (شاهد) روند آلودگی را نشان می‌دهند استفاده گردید. از طرفی با توجه به اهمیت مساله آلودگی و انتقال آن در زنجیره غذایی، تجمع زیستی در گونه‌های موجود در این محدوده نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تجمع زیستی از بین گونه‌های موجود، لویی به‌عنوان تولید کننده و ماهی زردپر به‌عنوان مصرف کننده در نظر گرفته شد و در این راستا، شاخص تجمع زیستی^۶ مورد استفاده قرار گرفت.

³ Contaminant Factor

⁴ Pollution Load Index

⁵ Geoaccumulation Index

⁶ Bioaccumulation Factor

¹ Tilapia

² Kafue

با این توضیح که با نایلون فریزر در محل‌هایی که ضخامت رسوب بیشتر بوده، نمونه رسوب تا ۷ سانتی‌متر و تا حدود ۱۰۰ گرم بر داشت گردید. نمونه گیاه، از گیاهان نی لویی انتخاب شد.

نمونه‌برداری از نی‌ها با ریشه کامل آن‌ها که دقیقاً در حاشیه و چسبیده به آب بودند انجام شد. صید ماهی زرد پر نیز با تور و قلاب ماهی‌گیری از هر ایستگاه انجام شد. نمونه‌ها در وقت مقرر (در کمتر از ۸ ساعت) به آزمایشگاه انتقال داده شده و در یخچال فریزر در دمای ۴- درجه سلسیوس نگهداری شدند.

اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی (آماده‌سازی)

نمونه‌های برداشت شده پس از انتقال به آزمایشگاه شستشو داده شده و خشک گردیدند. ابتدا جهت استریلیزه کردن وسایل مورد استفاده حمام اسیدی ۱۰٪ آماده شد، که به نسبت ۱۰ به ۱۰۰ اسید نیتریک و آب مقطر در ظرفی مناسب مخلوط شدند و سپس تمام وسایل مورد استفاده که شامل ارلن‌ها، کاردهای پلاستیکی جهت جداسازی نمونه‌ها، بشقاب پلاستیکی جهت قرار دادن نمونه در آن و قوطی‌های مورد نیاز جهت نگهداری نمونه در صورت لزوم پس از شستشو با مایع ظرفشویی و سه بار شستشو با آب مقطر به مدت ۴۸ ساعت در داخل حمام اسیدی ضد عفونی شدند. بعد از ضدعفونی و آماده‌سازی ابزار مورد استفاده، مرحله آماده‌سازی و برداشت قسمت‌های مورد نیاز نمونه‌ها شروع شد بدین ترتیب که نمونه‌های نی جهت جداسازی گل و آلودگی از آن، ابتدا توسط آب دیونیزه شستشو داده شد و سپس با کاردک پلاستیکی و قیچی مقدار مورد نیاز از بخش‌های مختلف (برگ، ریشه، ساقه) جداسازی شد و تکه تکه گردید. حدود ۲۰ الی ۳۰ گرم از آن به داخل شیشه ساعت جهت انتقال به آن ریخته شد. در نمونه رسوب نیز بخشی از نمونه رسوب را الک کرده و دانه‌های بزرگتر برداشته شده و حدود ۵۰

این مطالعه روی بخشی از رودخانه ارس به طول تقریبی ۱۵۰ کیلومتر از محدوده شهر جلفا تا سد خداآفرین در استان آذربایجان شرقی صورت گرفت. موقعیت جغرافیایی منطقه مطالعاتی بین طول‌های جغرافیایی "۳۷° ۵۵' ۵۵" تا "۵۶° ۵۶' ۲۰" و عرض‌های جغرافیایی "۴۳° ۵۶' ۳۳" تا "۳۹° ۰۹' ۳۳" قرار دارد (شکل ۱).

ایستگاه‌های نمونه‌برداری

نمونه‌برداری از ۴ ایستگاه که با فاصله طولی مناسب (۳۵ الی ۴۵ کیلومتری) و براساس حضور منابع آلاینده، توزیع آن‌ها، محل پیوستن آبراهه‌ها به رودخانه‌ها، امکانات و تجهیزات موجود و سهولت دسترسی به محل برای انجام نمونه‌برداری مطابق جدول ۱ و شکل ۱ صورت گرفته است.

نمونه برداری در چهار ایستگاه و در دو فصل و با سه تکرار انجام گرفت، که نمونه‌برداری اولی در فصل پاییز ۱۳۹۳ (هر ماه یک نمونه) و نمونه‌برداری نوبت دوم با توجه به شرایط آب و هوایی و زمان ماهی‌گیری در فصل تابستان ۱۳۹۴ (هر ماه یک نمونه) برداشت گردید. نمونه‌برداری، آماده‌سازی و آنالیز شیمیایی نمونه‌ها مطابق دستورالعمل پیشنهادی Zhang (۲۰۰۷) انجام گرفت.

روش نمونه‌برداری

نمونه‌های آب در بطری‌های ۱ لیتری در فاصله ۲۰ متری بالادست همان ایستگاه و با فاصله ۲ متری از کنار آب و از عمق ۲۰ سانتی‌متری برداشت شد. جهت جلوگیری از فعالیت‌های زیستی درون بطری‌های آب، نمونه‌ها را قبل از انتقال به آزمایشگاه به $\text{pH}=2$ رسانده سپس بطری‌های آب در مجاورت یخ خشک و درون محفظه یونولیتی درپوش‌دار قرار داده شد و به آزمایشگاه منتقل گردید. نمونه رسوب از رسوبات کف، حاشیه و محل رفت و برگشت آب بر روی رسوب‌ها در قوطی‌های پلاستیکی مخصوص جمع‌آوری گردید.

پرکلرویک ۷۰ درصد اضافه گردید و لوله‌های حاوی نمونه در داخل کوره قرار داده شد که ابتدا به مدت ۱ ساعت با ۵۰ درجه سانتیگراد و بعد به مدت ۴ ساعت با ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه دایجسشن هضم گردید. در مرحله آخر بعد از خنک شدن، نمونه‌ها که به صورت مایع کاملاً شفافی در آمده است، با کاغذ صافی واتمن ۴۲ داخل ارلن ۲۵ سی سی صاف گردید و در همان ارلن به حجم ۲۵ سی سی رسانده و بعد جهت نگهداری به داخل ظروف مخصوص ۵۰ سی سی ریخته شد. در ادامه یک نمونه Blank (نمونه بدون رسوب و فقط حاوی مواد مورد استفاده در آزمایشگاه) ساخته شد. نهایتاً غلظت فلزات سنگین انتخابی در این نمونه‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی (ICP-OES) اندازه گیری شد.

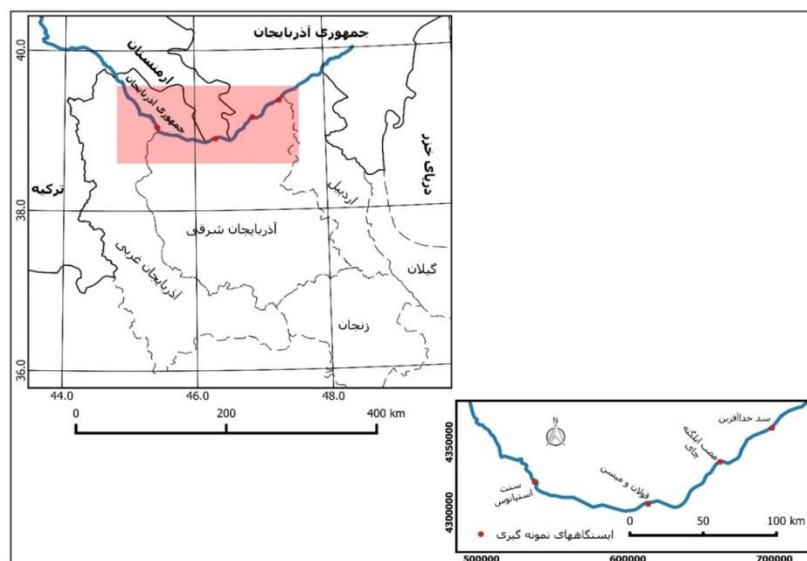
شاخص‌ها و فاکتورهای مورد استفاده برای تخمین آلودگی

در مطالعات زیست محیطی به‌ویژه زمانی که توزیع ژئوشیمیایی عناصر در محیط، حاصل ترکیبی از عوامل انسانی و طبیعی باشد، باید روند تغییرات با استفاده از شاخص‌های آلودگی ارزیابی شود (شایسته‌فر و رضائی، ۱۳۹۰). شاخص‌های آلودگی مورد استفاده در این پژوهش، ضریب آلودگی، ضریب بار آلودگی، انباشت ژئوشیمیایی و فاکتور تجمع زیستی هستند.

گرم از آن با استفاده از کاردک پلاستیکی استریلیزه جداسازی گردید. سپس بخش جدا شده به داخل شیشه ساعت ریخته شد تا برای خشکاندن به آن انتقال یابد. در نمونه‌های ماهی بعد از این‌که پوست و فلس آن‌ها بوسیله تیغ اسکالپر پاک شد از بافت ماهیچه‌ای آن‌ها به مقدار لازم (۵۰ الی ۱۰۰ گرم) جداسازی گردید و درون شیشه ساعت ریخته شد.

آنالیز شیمیایی نمونه‌ها (خشک کردن، آسیاب و هضم نمونه)

روش رهاسازی فلزات سنگین از بافت موجودات و رسوب، روش هضم اسیدی (توسط اسید نیتریک) و بر اساس پروتکل پرکین المر (Perkin Elmer) می‌باشد. ابتدا قسمت‌های جداسازی شده از نمونه‌ها (رسوب، گیاه، ماهی) داخل ورقه‌های فویل آلومینیومی که به شکل مناسب (مربعی و مستطیلی) درست شده بود ریخته شدند بعد نمونه‌ها جهت خشک شدن در آون با دمای ۱۰۵ درجه به مدت ۲۴ قرار داده شد. در مرحله بعد پس از خشک شدن نمونه‌ها، آن‌ها را آسیاب کرده و به‌منظور هضم اسیدی از هر نمونه حدود ۱ گرم توزین و داخل لوله‌های شیشه‌ای بلاک دستگاه دایجسشن (کوره یا هضم کننده) ریخته شد. سپس بر روی هر نمونه داخل لوله ۸ سی سی اسید نیتریک ۶۵٪ و حدود ۲ سی سی اسید



شکل ۱. موقعیت منطقه مطالعاتی و ایستگاه‌های نمونه برداری

جدول ۱. ایستگاه‌های انتخابی جهت نمونه‌برداری

نام ایستگاه	دلیل انتخاب
ایستگاه کلیسای سنت استپانوس	در بالاترین نقطه مسیر انتخابی و بعد از سد ارس به سمت خداآفرین قرار دارد و ایستگاه پاک نام گذاری شده است.
ایستگاه قولان و میسن	به سبب نزدیکی به محل ریزش فاضلاب کارگاه‌ها و کارخانجات صنعتی و فاضلاب خانگی شهرستان‌ها و شهرها هم از کشورهای همسایه (ارمنستان، جمهوری خودمختار نخجوان) و هم از داخل کشور انتخاب شده است.
ایستگاه مصب ایلگنه چای	در مصب و محل برخورد دو رود انتخاب شده است. این ایستگاه به‌خاطر ارزش و اهمیتی که رودخانه ایلگنه چای دارد و همچنین به لحاظ رعایت فاصله بین فاصله بین ایستگاهی نقطه مذکور انتخاب شده است.
ایستگاه سد خداآفرین	ذخیره‌گاه و مخزن اصلی آب و همچنین محل پرورش، صید ماهی‌های خوراکی بوده و مهم‌تر اینکه آب پایین دست سد خداآفرین جهت آبیاری صدها هزار هکتار از مزارع کشاورزی دشت مغان، قره‌قیه و مناطق حومه استفاده می‌شود.

ضریب آلودگی و ضریب بار آلودگی

ضریب آلودگی از نسبت غلظت عنصر در نمونه برداشت شده به غلظت همان عنصر در نمونه زمینه به-دست می‌آید و بیانگر میزان آلودگی رسوبات به عناصر سنگین است (Adomako و Abraham and Parker, 2008 و *et al.*, 2008).

$$CF = \frac{C_{sample}}{C_{background}} \quad (1)$$

ضریب بار آلودگی نیز از فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n} \quad (2)$$

در روابط فوق:

CF، ضریب آلودگی، n: تعداد فلزات، $C_{background}$: غلظت عنصر در نمونه زمینه و C_{sample} : غلظت عنصر در نمونه برداشت شده است.

$CF > 1$ ، نشان دهنده وجود آلودگی در رسوبات است و $CF < 1$ به معنی عدم آلودگی است.

اگر PLI نزدیک به عدد یک باشد نشان‌دهنده این است که بار یا غلظت فلزات سنگین نزدیک به غلظت

زمینه و اگر بیش از یک باشد نشان‌دهنده این است که رسوب آلوده می‌باشد (شایسته فر و رضایی، ۱۳۹۰).

شاخص انباشت ژئوشیمیایی

روش متداول دیگر برای تخمین آلودگی رسوبات به فلزات سنگین به‌دست آوردن نسبت غلظت فلز سنگین در رسوب به غلظت زمینه فلز با استفاده از شاخص Igeo می‌باشد که توسط Muller در سال ۱۹۶۹ پیشنهاد شد.

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad (3)$$

که در آن:

Igeo: شاخص انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت

آلودگی

C_n : غلظت فلز سنگین در رسوب

B_n : غلظت زمینه فلز سنگین در پوسته زمین

سطوح آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص انباشت ژئوشیمیایی توسط Wang و همکاران (۲۰۱۳) مطابق جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. درجه بندی سطح آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص Igeo (Wang et al., 2013)

مقدار Igeo	وضعیت آلودگی رسوب یا ذرات معلق
> ۳	آلودگی شدید
۳ تا ۲	آلودگی متوسط
۲ تا ۱	آلودگی ملایم
< ۱	فاقد آلودگی

فاکتور تجمع زیستی

فاکتور تجمع زیستی در بین موجودات زنده نشان‌دهنده میزان توانایی آن‌ها در تجمع فلزات سنگین از محیط اطرافشان است. که از تقسیم متوسط غلظت عناصر سنگین در بدن موجود زنده بر غلظت همان عناصر در رسوب بدست می‌آید (Zhang et al., 2011):

$$BAF = \frac{C_b}{C_s} \quad (4)$$

در رابطه بالا، BAF: فاکتور تجمع زیستی، C_b : غلظت فلزات سنگین در جاندار و C_s : غلظت فلزات سنگین در رسوب است.

نتایج و بحث

مقدار و توزیع فلزات سنگین

الف- نمونه آب

نتایج به دست آمده از غلظت فلزات سنگین در ایستگاه‌های انتخابی نشان دهنده غلظت مجاز همه فلزات براساس استاندارد ملی کیفیت آب ایران و استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)¹ می‌باشد (شکل ۲). به عبارتی آب رودخانه در منطقه مورد مطالعه آلوده به فلزات سنگین نمی‌باشد. با این حال توزیع مکانی غلظت فلزات سنگین در ایستگاه‌های مورد مطالعه به صورت زیر حاصل شد: ایستگاه مصب ایلگنه چای < ایستگاه قولان و میسن < ایستگاه کلیسای سنت استپانوس < ایستگاه سد خداآفرین. غلظت‌های بیشتر فلزات سنگین در ایستگاه‌های مصب ایلگنه چای و قولان و میسن می‌تواند به دلیل وجود معادن مس سونگون و ورود پساب

صنعتی کشور ارمنستان باشد که در محدوده ایستگاه‌های مذکور واقع هستند. توزیع غلظت میانگین فلزات سنگین در محدوده مورد مطالعه به ترتیب زیر بود: < مس < سرب < نیکل.

ب- نمونه رسوب

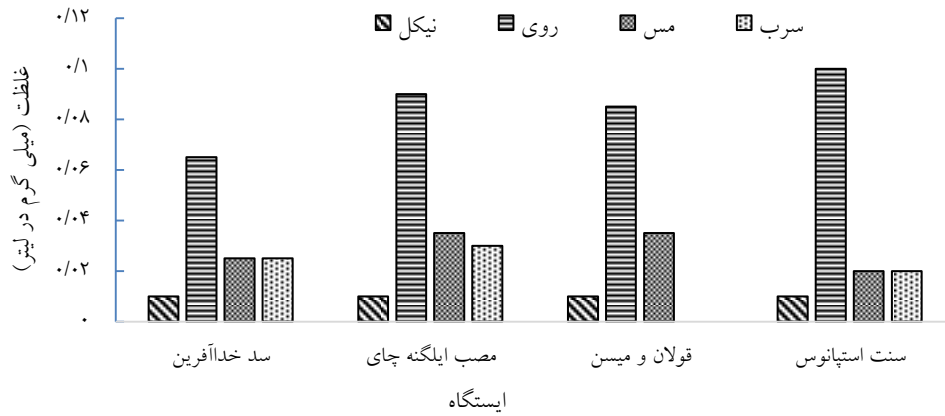
نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌های رسوب، نشان دهنده غلظت بیشتر مس و روی در مقایسه با مقدار جهانی آن‌ها در رسوبات و در مقایسه با غلظت سایر عناصر در ایستگاه‌های مورد مطالعه است (شکل ۳ و جدول ۳). توزیع مکانی غلظت‌های میانگین فلزات سنگین در رسوبات ایستگاه‌ها به صورت زیر می‌باشد: ایستگاه سد خداآفرین < ایستگاه مصب ایلگنه چای < ایستگاه قولان و میسن < ایستگاه کلیسای سنت استپانوس. ترتیب مقادیر فلزات سنگین ایستگاه‌ها را می‌توان به جابجایی و انتقال آن‌ها با آب در ایستگاه‌ها نسبت داد به عبارت دیگر جریان آب باعث شستشوی فلزات سنگین رسوبات و تجمع آن‌ها در ایستگاه‌های پایین دست می‌گردد. همچنین غلظت‌های بالای مس در ایستگاه‌های قولان و میسن، مصب ایلگنه چای و سد خداآفرین نشان از آلودگی آن‌ها بواسطه حضور معدن مس سونگون می‌باشد. ایستگاه سنت استپانوس به دلیل قرار گرفتن در بالا دست معدن مس سونگون عاری از آلودگی به فلز سنگین مس می‌باشد.

مقایسه مقادیر فلزات سنگین مس، روی، نیکل و سرب در منطقه مورد مطالعه با مقادیر آن‌ها در پوسته زمین و میانگین آن‌ها در رسوبات جهانی و برخی نقاط

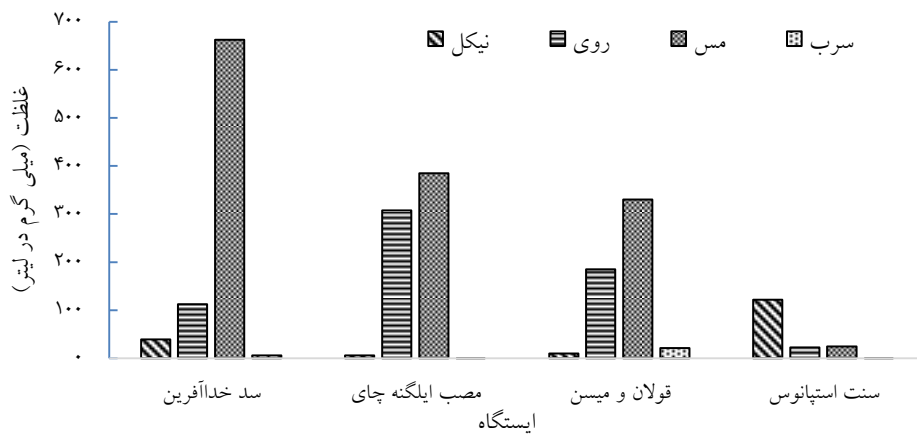
¹ Environmental Protection Agency

مس سونگون و ورود پساب‌های صنعتی کشور ارمنستان به منطقه مورد مطالعه باشد.

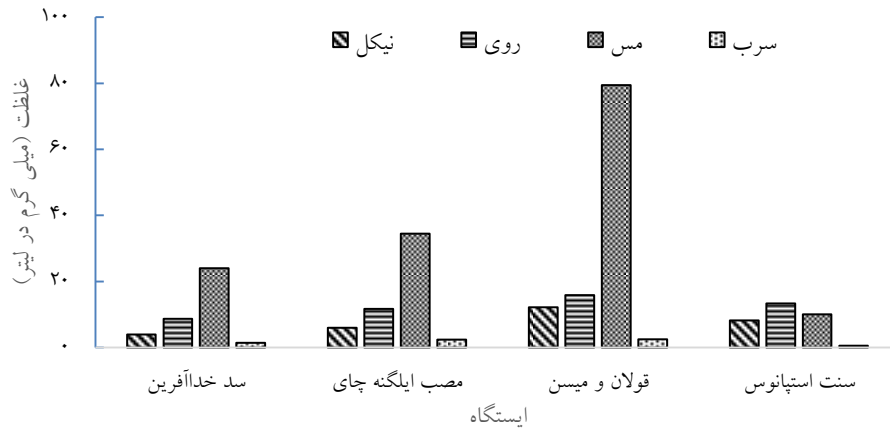
دیگر دنیا (جدول ۳) نشان‌دهنده مقادیر استاندارد و مجاز عناصر نیکل و سرب و آلوده بودن به عناصر مس و روی می‌باشد که این آلودگی می‌تواند به دلیل فعالیت معدن



شکل ۲. غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی و نیکل در نمونه آب منطقه مورد مطالعه



شکل ۳. غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی و نیکل در نمونه رسوب منطقه مورد مطالعه



شکل ۴. غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی و نیکل در نمونه گیاه لوئی منطقه مورد مطالعه

جدول ۳. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین نیکل، روی، مس و سرب در نمونه رسوب منطقه مورد مطالعه با مقادیر میانگین جهانی غلظت فلزات سنگین در پوسته و رسوبات و نتایج سایر محققان برحسب میلی گرم در لیتر

مکان	منبع	نیکل	روی	مس	سرب
میانگین غلظت عناصر در پوسته زمین	Mayer (1982)	۸۰	۷۵	۵۰	۱۴
میانگین غلظت عناصر در رسوبات جهانی	Mayer (1982)	۵۲	۹۵	۳۳	۱۹
رسوبات مناطق کم عمق ژاپن	Mayer (1982)	۱۴	۵۱	۲۷	۵۵
جنوب غربی انگلستان	Mayer (1982)	۲۸	۱/۲	۴۴	۵۰
اسکاتلند	Mayer (1982)	۳۰	۸۵	۱۶	۹/۲
جزیره خارک	ربانی و همکاران (۱۳۸۷)	۴۴	۱۳۷	۳۱	۳۳
خلیج فارس	ربانی و همکاران (۱۳۸۷)	۹۱	۵۷	۲۳	۲۷
رودخانه ارس	تحقیق حاضر	۴۴/۱۹	۱۵۶/۸۷	۳۵۰/۵	۷/۳۴

ج- نمونه گیاه

نتایج به دست آمده از غلظت فلزات سنگین در نمونه های گیاه لوئی ایستگاه های انتخابی مطابق شکل ۴ و جدول ۴ نشان دهنده غلظت مجاز همه فلزات بجز فلز مس براساس استانداردهای سازمان خواروبار و کشاورزی ملل متحد (FAO)^۱ و سازمان حفاظت محیط زیست چین (SEPA)^۲ می باشد. به عبارتی گیاهان لوئی در منطقه مورد مطالعه آلوده به فلز سنگین مس می باشند. مشابه دلایل ذکر شده در خصوص آلودگی نمونه های سرب، معدن مس سونگون می تواند عامل این آلودگی باشد. الگوی گیاه لوئی در جذب فلزات سنگین مطالعه شده به صورت زیر می باشد: مس < روی < نیکل < سرب. همچنین توزیع مکانی غلظت های میانگین فلزات سنگین در نمونه گیاه لوئی به صورت زیر می باشد: ایستگاه قولان و میسن <

ایستگاه مصب ایلگنه چای < ایستگاه سد خداآفرین < ایستگاه کلیسای سنت استپانوس. غلظت های بالای مس و روی در ایستگاه های قولان و میسن و مصب ایلگنه چای نشان از آلودگی آنها می تواند به واسطه حضور

معدن مس سونگون و ورود پساب های صنعتی از کشور همسایه ارمنستان در نزدیکی این ایستگاه ها باشد. ایستگاه سنت استپانوس به دلیل قرار گرفتن در فاصله دورتر از منابع آلودگی مذکور از نظر میزان آلودگی در حاشیه امنیت قرار گرفته است. مقایسه مقادیر فلزات سنگین مس، روی، نیکل و سرب در منطقه مورد مطالعه با مقادیر آنها در تحقیقات دیگر بیانگر غلظت بالای مس می باشد (جدول ۴).

د- نمونه ماهی

غلظت فلزات سنگین مس، روی، نیکل و سرب در نمونه ماهی زردپر در ایستگاه های مورد مطالعه در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده غلظت بیشتر روی در نمونه ماهی در مقایسه با سایر فلزات در همه ایستگاه ها می باشد.

توزیع غلظت فلزات به ترتیب زیر می باشد: نیکل > سرب > مس > روی. همچنین از نظر میزان آلودگی نمونه ماهی ها، ایستگاه ها را می توان به ترتیب زیر درجه بندی کرد: ایستگاه مصب ایلگنه چای < ایستگاه قولان و میسن < ایستگاه سد خداآفرین < ایستگاه سنت

¹ Food and Agriculture Organization of the United Nations

² State Environmental Protection Administration of china

فلزات سنگین) در فازهای جامد و مایع مربوط می‌شود. محیط آب (فاز مایع) یک محیط همگن بوده و مولکول‌های آلاینده براساس مکانیزم انتشار مولکولی^۳ در بین مولکول‌های آب توزیع و پخش می‌شوند در حالی‌که مکانیزم توزیع مولکول‌های آلاینده در سطح یا فضای خالی (منافذ) نمونه رسوب، گیاه و ماهی (فاز جامد) عمدتاً از طریق جذب سطحی^۴ یا جذب درونی^۵ صورت می‌گیرد. جذب یک فلز می‌تواند از طریق رقابت در محل جذب، تحت تاثیر حضور سایر فلزات قرار گیرد و این رقابت در جذب باعث ایجاد اختلاف معنی‌دار در غلظت فلزات سنگین در فاز جامد می‌شود (Van Geast, 2010 و Shahmohammadi-Kalalagh, 2011).

شاخص‌های تخمین آلودگی در رسوبات

شاخص‌های ضریب آلودگی، بار آلودگی و انباشت ژئوشیمیایی مطابق جدول ۶ برای تمامی ایستگاه‌ها محاسبه گردید. براین اساس همه ایستگاه‌ها بجز ایستگاه سنت استپانوس به فلز سنگین مس شدیداً آلوده می‌باشند. و همان‌طوری‌که پیشتر نیز اشاره شد دلیل آلودگی به مس می‌تواند به‌واسطه وجود معدن مس سونگون در منطقه مورد مطالعه باشد.

استپانوس. الگوی توزیع آلودگی ایستگاه‌ها براساس نمونه‌های ماهی و نمونه‌های رسوب مشابه و یکسان می‌باشد. با توجه به کفزی بودن ماهی‌های زردپر، این الگو نشان دهنده تغذیه عمده ماهی‌ها از رسوبات در مقایسه با سایر منابع غذایی (آب و گیاه) و به تبع آن تجمع فلزات سنگین در بافت ماهی‌ها می‌باشد. مشابه آنالیز نمونه‌های رسوب می‌توان ایستگاه سنت استانوس را در مقایسه با وضعیت آلودگی نمونه ماهی‌های سایر ایستگاه‌ها، ایستگاه پاک نامید. مقایسه مقادیر فلزات سنگین مس، روی، نیکل و سرب در نمونه ماهی منطقه مورد مطالعه با استانداردهای FAO^۱، WHO^۲، NHMRC^۳ و تحقیقات مشابه، نشان‌دهنده مقادیر استاندارد و مجاز همه عناصر نیکل، سرب، مس و روی می‌باشد (جدول ۵). به عبارتی نمونه ماهی‌های زردپر منطقه مورد مطالعه عاری از آلودگی هستند.

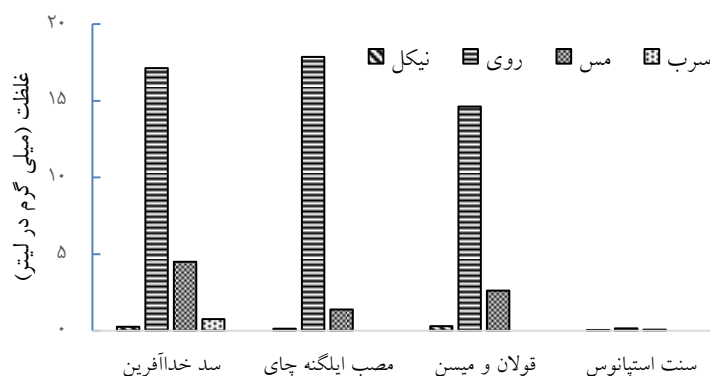
علی‌رغم غلظت نسبتاً مشابه فلزات در نمونه آب (شکل ۲)، تفاوت فاحش و معنی‌داری در غلظت‌های فلزات در نمونه‌های رسوب، گیاه و ماهی (شکل‌های ۳، ۴ و ۵) در سطح ایستگاه‌ها مشاهده می‌گردد دلیل این تفاوت به مکانیزم توزیع، پخش یا انتشار مولکول‌های آلاینده‌ها

جدول ۴. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین نیکل، روی، مس و سرب در نمونه گیاه منطقه مورد مطالعه با مقادیر استاندارد و نتایج سایر محققان برحسب میلی‌گرم در لیتر

استاندارد یا محل انجام تحقیق	نمونه بررسی شده	منبع	نیکل	روی	مس	سرب
FAO	انواع گیاهان آبی	Anonymous (1984)	۰/۶	۶۰	۲۰	۰/۳-۱
SEPA	انواع گیاهان آبی	Anonymous (2005c)	۱۰	۱۰۰	۳۰	۹
رودخانه دز	لوئی	قائنی و همکاران (۱۳۹۳)	-	۱۵۹/۸	۵/۷۴	-
رودخانه دز	نی	قائنی و همکاران (۱۳۹۳)	-	۱۶۲/۷	۵/۰۲	-
جاده ارومیه	نی	رشیدشمالی و خداوردی‌لو (۱۳۹۱)	۱۱/۲۵	۲۶/۱۷	-	۳۴/۶۹
تالاب میانکاله	نی	عبادتی و همکاران (۱۳۸۴)	-	۲۹۳/۸۳	۷/۶۳	۵/۲۲
تالاب میانکاله	لوئی	عبادتی و همکاران (۱۳۸۴)	-	۲۰۳/۳۳	۵/۵۰	۴/۹۵
رودخانه ارس	لوئی	تحقیق حاضر	۷/۶۲	۱۲/۴۶	۳۷/۰۱	۱/۷۵

¹ World Health Organization

² Australian National Health and Medical Research Council



شکل ۵. غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی و نیکل در نمونه ماهی زردپر منطقه مورد مطالعه

سونگون، پساب‌های صنعتی کشور ارمنستان و ... باشد. مقادیر شاخص بار آلودگی بالاتر از یک بیانگر این است که غلظت فلزات سنگین در منطقه به غلظت نمونه زمینه نزدیک نبوده و منطقه در اثر عوامل انسان‌زاد، آلوده به فلزات سنگین انتخابی می‌باشد. نتایج محاسبه شاخص‌های آلودگی با نتایج حاصل از پژوهش‌های اسماعیلی و مر (۱۳۹۰) و عقیلی و همکاران (۱۳۹۴) تقریباً هم‌خوانی دارد.

شدت آلودگی به فلزات سنگین در ایستگاه‌ها به ترتیب زیر می‌باشد: مس < روی < سرب = نیکل. همچنین از نظر شدت آلودگی، ایستگاه‌ها را می‌توان به ترتیب زیر درجه‌بندی کرد: ایستگاه مصب ایلگنه چای < ایستگاه قولان و میسن < ایستگاه سد خداآفرین < ایستگاه سنت استپانوس براساس شاخص‌های آلودگی می‌توان ایستگاه سنت استپانوس را در مقایسه با وضعیت آلودگی سایر ایستگاه‌ها، ایستگاه پاک نامید که می‌تواند به دلیل دوری از منابع ایجاد آلودگی در منطقه مورد مطالعه یعنی معدن مس

جدول ۵. مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین نیکل، روی، مس و سرب در نمونه ماهی منطقه مورد مطالعه با مقادیر استاندارد و نتایج سایر محققان برحسب میلی‌گرم در لیتر

استاندارد یا محل انجام تحقیق	نمونه بررسی شده	منبع	نیکل	روی	مس	سرب
WHO	انواع ماهی‌ها	Pourang et al., (2004)	۰/۳۸	۳۰	۱۰	۰/۴۰
FAO	انواع ماهی‌ها	Burger & Gochfeld (2005)	۵۰	۴۰	۳۰	۲
NHMRC	انواع ماهی‌ها	Pourang et al., (2004)	-	۱۵۰	۱۰	۱/۵
چاه نیمه‌های سیستم	ماهی کپور نقره‌ای	پاکزاد توچایی (۱۳۹۲)	۰/۰۵۷	۱۷/۳۲	۹/۶۰	۰/۰۲۱
اروندروود	ماهی شیربت	خیرور و دادالهی (۱۳۸۹)	۰/۷۷	-	۲/۸۳	۱۶/۴۲
دریای خزر	ماهی کپور	یونسی‌پور و همکاران (۱۳۹۳)	۰/۰۳۳	۱۵/۸۶	۳/۰۲۸	-
تالاب انزلی	اردک ماهی	Imanpour Namin et al., (2011)	-	۲/۵۵	۰/۲۱	۰/۱۳
تالاب انزلی	اردک ماهی	سلیمی و همکاران (۱۳۹۳)	۱۹۳	۳۴/۹۷	۲/۰۳	۰/۱
رودخانه ارس	ماهی زردپر	تحقیق حاضر	۰/۱۸	۱۲/۴۴	۲/۱۴	۰/۱۹

¹ Molecular diffusion

جدول ۶. شاخص‌های ضریب آلودگی، بار آلودگی و انباشت ژئوشیمیایی برای نمونه‌های رسوب منطقه مورد مطالعه

وضعیت آلودگی	شاخص انباشت ژئوشیمیایی (Igeo)	شاخص بار آلودگی (PLI)	شاخص ضریب آلودگی (CF)	عنصر	ایستگاه
فاقد آلودگی	-۱/۶۱		۰/۴۹	مس	سنت استپانوس
فاقد آلودگی	-۲/۳۳	۰/۱۶	۰/۳۰	روی	
ملایم	۰/۰۱۸		۱/۵۲	نیکل	
فاقد آلودگی	-۳/۷۳		۰/۱۱	سرب	
شدید	۲/۱۴		۶/۶	مس	قولان و میسن
متوسط	۰/۷۲	۱/۷۵	۲/۴۷	روی	
فاقد آلودگی	-۳/۶		۰/۱۲۵	نیکل	
ملایم	۰/۰۰		۱/۵	سرب	
شدید	۲/۳۷		۷/۷	مس	مصب ایلگنه چای
شدید	۱/۴۶	۰/۳۶	۴/۱	روی	
فاقد آلودگی	-۴/۲۸		۰/۰۷۸	نیکل	
فاقد آلودگی	-۴/۸۲		۰/۰۵۳	سرب	
شدید	۳/۱۵		۱۳/۲۵	مس	سد خداآفرین
ملایم	۰/۰۰	۲/۰۴	۱/۵	روی	
فاقد آلودگی	-۱/۶۳		۰/۴۸۷	نیکل	
فاقد آلودگی	-۱/۸۱		۰/۴۳	سرب	

فاکتور تجمع زیستی نمونه‌های گیاه و ماهی منطقه مورد مطالعه

فاکتور تجمع زیستی برای گونه‌های گیاه و ماهی در چهار ایستگاه مورد مطالعه مطابق جدول ۷ محاسبه شد. مقادیر متفاوت فاکتور تجمع زیستی در بین موجودات، نشان‌دهنده میزان توانایی آن‌ها در تجمع فلزات سنگین از محیط اطرافشان است (Zhang et al., 2011). براین اساس مقادیر بالاتر فاکتور تجمع زیستی برای نمونه‌های گیاه لوئی در مقایسه با نمونه‌های ماهی بیانگر توانایی گیاه لوئی در جذب فلزات سنگین در منطقه مورد مطالعه می‌باشد. بیشترین فاکتور جمعی مربوط به سرب در نمونه‌های گیاهی لوئی در ایستگاه مصب ایلگنه چای و کمترین آن مربوط به عدم تجمع فلز سنگین سرب در نمونه‌های ماهی ایستگاه‌های سنت استپانوس، قولان و میسن و مصب ایلگنه چای می‌باشد. باتوجه به مقادیر کمتر از یک و نزدیک به صفر فاکتور تجمع زیستی برای

نمونه‌های ماهی می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط تعادل پایدار، ماهی‌های زردپر فلزات سنگین را از طریق جذب سطحی و نه از طریق رژیم غذایی دریافت کرده‌اند. بنابراین تغذیه آن‌ها از نظر سلامتی برای انسان تهدیدی به‌شمار نمی‌آید. براساس طبقه‌بندی پیشنهادی Ma و همکاران (۲۰۰۱)، مقادیر بالاتر از یک فاکتور تجمع زیستی نمونه‌های گیاه نی در رابطه با فلزات سنگین سرب و روی در ایستگاه‌های مصب ایلگنه چای و قولان و میسن، آن‌را به‌عنوان یک گیاه ابرجاذب مطرح می‌کند. بنابراین می‌توان از گیاه لوئی در حاشیه رودخانه ارس به‌عنوان جاذب به‌منظور گیاه‌پالایی استفاده کرد. در کل، براساس مقادیر فاکتور تجمع زیستی به‌دست آمده برای نمونه‌های گیاه و ماهی (اغلب بین صفر تا ۱)، تجمع زیستی (در زنجیره غذایی) منطقه مورد مطالعه نامحتمل می‌باشد.

جدول ۷. فاکتور تجمع زیستی برای نمونه‌های گیاه و ماهی در منطقه مورد مطالعه

ایستگاه	عنصر	فاکتور تجمع زیستی (BAF) نمونه گیاه	فاکتور تجمع زیستی (BAF) نمونه ماهی
سنت استپانوس	مس	۰/۴۱	۰/۰۰۳
	روی	۰/۵۹۷	۰/۰۰۷
	نیکل	۰/۰۶۸	۰/۰۰۰۴
	سرب	۰/۳۴۴	۰/۰۰
قولان و میسن	مس	۰/۲۴۱	۰/۰۰۸
	روی	۰/۰۸۶	۰/۰۸
	نیکل	۱/۲۲۵	۰/۰۳
	سرب	۰/۱۲	۰/۰۰
مصب ایلگنه چای	مس	۰/۰۸۹	۰/۰۰۳
	روی	۰/۰۳۸	۰/۰۵۸
	نیکل	۰/۹۶	۰/۰۲
	سرب	۳/۳۰	۰/۰۰
سد خداآفرین	مس	۰/۰۳۶	۰/۰۰۷
	روی	۰/۰۷۸	۰/۱۵۲
	نیکل	۰/۱۰۲	۰/۰۰۶
	سرب	۰/۲۵	۰/۱۲۵

نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت فلزات سنگین در محیط‌های آبی، تعیین میزان غلظت این فلزات ضروری می‌باشد در این راستا، در تحقیق حاضر مقدار و توزیع غلظت فلزات سنگین مس، روی، سرب و نیکل در محدوده منطقه آزاد تجاری- صنعتی رودخانه ارس به طول تقریباً ۱۵۰ کیلومتر انجام گرفت. آنالیز نمونه‌های بررسی شده آب و ماهی غلظت همه فلزات سنگین را در محدوده مجاز براساس استانداردهای ملی کیفیت آب ایران، EPA، WHO، FAO و NHMRC نشان داد. مقادیر میانگین غلظت فلز سنگین مس برای نمونه‌های رسوب و گیاه به ترتیب ۳۵۰/۵ و ۳۷/۰۱ میلی‌گرم در لیتر (ppm) بیشتر از حد مجاز استاندارد به دست آمد. الگوی توزیع آلودگی ایستگاه‌های مورد مطالعه براساس نمونه‌های ماهی و نمونه‌های رسوب مشابه و یکسان بود. با توجه به کفزی بودن ماهی‌های زردپر، این الگو نشان دهنده تغذیه عمده ماهی‌ها از رسوبات در مقایسه با سایر منابع غذایی (آب و گیاه) و به

تبع آن تجمع فلزات سنگین در بافت ماهی‌ها می‌باشد. به دلیل تفاوت در مکانیزم توزیع و پخش آلاینده‌ها در فازهای مایع و جامد، علی‌رغم غلظت نسبتاً مشابه فلزات در نمونه آب، تفاوت فاحش و معنی‌داری در غلظت‌های فلزات در نمونه‌های رسوب، گیاه و ماهی در سطح ایستگاه‌ها مشاهده گردید. براساس شاخص انباشت ژئوشیمیایی، می‌توان ایستگاه سد خداآفرین را آلوده‌ترین و ایستگاه سنت استانوس را پاک‌ترین ایستگاه از نظر آلودگی به فلز مس نامید. با توجه به قرارگیری منطقه مورد مطالعه در محدوده کمربند مس و به تبع آن غلظت بالای فلز مس در آن، و با توجه به اهمیت رودخانه ارس در آبیاری مناطقی از زمین‌های کشاورزی منطقه استان اردبیل، و قرارگیری منطقه آزاد تجاری - صنعتی، نیاز به برنامه‌های کنترلی منظم جهت پایش آلودگی در منطقه ضروری به نظر می‌رسد.

فهرست منابع

- اسماعیلی، ک.، و مر، ف. ۱۳۹۱. بررسی غنی‌شدگی فلزات سنگین ناشی از کانسار مس سونگون در رسوبات آبراهه‌ای. نشریه مهندسی معدن، ۱۷: ۳۳ - ۳۹.
- باقری، ح.، شارمد، ث.، خیرآبادی، و.، درویش بسطامی، ک. و باقری، ز. ۱۳۹۰. سنجش و ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه گرگان رود. نشریه اقیانوس‌شناسی، ۵: ۳۵-۳۹.
- برادران، ر.، کلباسی، م. و فلاح زاده، ر. ۱۳۹۱. آلودگی رسوبات زاینده‌رود با برخی از فلزات سنگین و پارامترهای شیمیایی. سومین کنگره عناصر کمیاب ایران، دانشگاه علوم زشکی کاشان.
- پاکزاد توچایی، س. ۱۳۹۲. بررسی الگوی تجمع فلزات سنگین (Zn و Cu, Pb, Ni) در بافت‌های عضله، کبد، کلیه، آبشش و فلس ماهی کپور نقره‌ای (*Hipophthalmichthys molitrix*) چاه نیمه‌های سیستان. نشریه اقیانوس‌شناسی، ۴ (۱۳): ۲۱-۲۸.
- جاسمی، س.م.م. ۱۳۹۰. ماهی‌گیری حرفه‌ای. انتشارات دولتمند. ۱۶۰ صفحه.
- خیرور، ن. و دادااهی، س. ۱۳۸۹. غلظت فلزات سنگین در رسوبات و ماهی شیربت (*Barbus grypus*) در اروندرود، نشریه علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۱۲(۲): ۱۲۳-۱۳۱.
- ربانی، م.، جعفرآبادی آشتیانی، ا. و مهرداد شریف، ا. ۱۳۸۷. اندازه‌گیری میزان آلودگی ناشی از فلزات سنگین نیکل، سرب و جیوه در رسوبات خلیج فارس، منطقه عملیاتی عسلویه. نشریه اکتشاف و تولید، ۵۱: ۵۳-۵۷.
- رشیدشمالی، آ. و خداوردی‌لو، ح. ۱۳۹۱. آلودگی خاک‌ها و گیاهان پیرامون بزرگراه ارومیه-سلماس به برخی فلزهای سنگین. نشریه دانش آب و خاک، ۲۲(۳): ۱۵۷-۱۷۲.
- زارع رشکوئی، م.، حمیدیان، ا.ح.، پورباقر، ه. و اشرفی، س. ۱۳۹۵. بررسی تجمع زیستی فلزات سنگین مس، کادمیوم و آرسنیک در رسوب و آبزیان سد خداآفرین. نشریه دامپزشکی در پژوهش و سازندگی، ۱۱۰: ۷۲-۸۰.
- سلیمی، ل.، مهدی‌نیا، ع. و حسنی‌شفیق، پ. ۱۳۹۳. تعیین فلزات سنگین آرسنیک، وانادیم، مولیبدن، جیوه، نیکل، کادمیوم، سرب و آهن در بافت عضله اردک ماهی (*Esox lucius*) تالاب انزلی. نشریه پژوهش‌های علوم و فنون دریایی، ۹(۱): ۵۷-۶۷.
- شایسته فر، م.ر. و رضایی، ع. ۱۳۹۰. ارزیابی میزان آلودگی و توزیع فلزات سنگین در رسوبات معدن مس سرچشمه با استفاده از داده‌های ژئوشیمیایی و تحلیل‌های آماری. نشریه مهندسی معدن، ۶(۱۱): ۲۵-۳۴.
- شمس‌الدین، ه.، جلالی، و. و جعفری، ا. ۱۳۹۴. کاربرد روش‌های آماری چندمتغیره و شاخص‌های زیست‌محیطی در ارزیابی توزیع فلزات سنگین. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، ۴(۳): ۶۵-۷۶.
- عبادت، ف.، اسماعیلی ساری، ا. و ریاحی بختیاری، ع. ۱۳۸۴. میزان و نحوه تغییرات فلزات سنگین در اندام‌های گیاهان آبی و رسوبات تالاب میانکاله. نشریه محیط‌شناسی، ۳۷: ۵۳-۵۷.
- عقیلی، س.، واعظی هیر، ع.، حسین زاده، م.ر. و ریحانی تبار، ع. ۱۳۹۴. بررسی تغییرات مکانی غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه‌ای معدن مس سونگون، آذربایجان شرقی. نشریه دانش آب و خاک، ۲۵(۴/۱): ۱۴۳-۱۵۵.
- قائنی، م.، رومیانی، ل. و صفرخانلو، ل. ۱۳۹۳. بررسی میزان آرسنیک، جیوه، روی و مس در گیاهان آبی کارا (*Chara sp.*)، نی (*Phragmites australis*)، لویی (*Typha latifolia*)، و پیروز (*Scirpus bulrush*) در رودخانه دز. نشریه اکوبیولوژی تالاب، ۲۲: ۴۹-۵۸.

قنادپور، ج.، زندمقدم، ا. و صفاهیه، ع.ر. ۱۳۸۹. تجمع فلزات سنگین سرب، روی، نیکل و کادمیوم در گیاه لویی (*Typha Latifolia*) و رسوبات رودخانه اروند و بهمنشیر در فصل زمستان. نشریه تالاب، ۲(۵): ۲۹-۳۶.

میرزائی، م. و سلگی، ع. ۱۳۹۴. بررسی غلظت فلزات سنگین (کادمیوم، مس، منگنز، نیکل، سرب و روی) در رسوبات رودخانه زاینده رود. نشریه پژوهش در بهداشت محیط، ۱(۴): ۲۵۱-۲۶۵.

یونسی پور، ح.، نصراله زاده ساروی، ح. و ساداتی پور، س.م. ۱۳۹۳. بررسی تجمع زیستی فلزات سنگین ضروری (آهن، مس و روی) و نیمه ضروری (نیکل، کبالت و منگنز) در بافت خوراکی ماهی کپور (*Cyprinus carpio*) دریای خزر. نشریه توسعه آبی پروری، ۸(۱): ۹۵-۱۰۶.

- Abraham, G. M.S. and Parker, R.J. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree contamination in marine sediments from Tamaki, Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136: 227- 238.
- Adomako, D., Nyarko, B.J.B, Dampare, S.B., Serfor- Armah, Y., Osae, S., Fianko, J.R. and Akaho, E.H. 2008. Determination of toxic elements in waters and sediments from River Subin in the Ashanti Region of Ghana. *Environmental Monitoring Assessment*, 141: 165- 175.
- Anonymous, 1984. Contaminants. CODEX Alimentarius Commission. 1st ed.Vol. XVII. Joint FAO/WHO Food Standards Program. Rome, Italy.
- Anonymous, 2005c. The Limits of Pollutants in Food. State Environmental Protection Administration of China (GB2762e2005). China.
- Burger, J. and Gochfeld, M. 2005. Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environmental Research*, 99(3): 403-412.
- Imanpour Namin, J., Mohammadi, M., Heydari, S. and Monsef Rad, F. 2011. Heavy metals Cu, Zn, Cd and Pb in tissue, liver of *Esox Lucius* and sediment from the Anzali international Lagoon- Iran. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 91:1-8.
- Li, Q., Wu, Z., Chu, B., Cai, S. and Feng, J. 2007. Heavy metals in coastal wetland sediments of the Pearl River Estuary, China. *Environmental Pollution*, 149: 158-164.
- Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu C., Zhang, W., Cai, Y. and Kenell, E.D. 2001. A fern that hyper accumulates arsenic. *Nature*, 409: 579-582.
- Mayer, R. 1982. NW Lepp (Ed.): Effect of heavy metal pollution on plants. Vol. 1: Effects of trace metals on plant function. 352 S. Vol. 2: Metals in the environment. 257 S. Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1981.£ 26.00 (Vol. 1) und£ 21.00 (Vol. 2). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 145(1): 100-101.
- Mbewe, G., Mutondo, M., Maseka, K. and Sichilongo, K. 2016. Assessment of heavy-metal pollution in sediments and tilapia fish species in Kafue river of Zambia. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 71(3): 383-393.
- Pourang, N., Dennis, J.H. and Ghoorchian, H. 2004. Tissue distributions on the roles of metallothionin. *Ecotoxicology*, 13: 519-533.
- Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., Nazemi, A.H. and Manshoury, M. 2011. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 9(2): 243-255.
- Van Geast, J. 2010. Bioaccumulation of sediment-associated contaminants in freshwater organism: development and standardization of a laboratory method. Ph.D thesis, University of Guelph, Canada, 232 pp.
- Varol, M. and Şen, B. 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*. 92:1-10.
- Wang, J., Liu, W., Yang, R., Zhang, L. and Ma, J. 2013. Assessment of the potential ecological risk of heavy metals in reclaimed soils at an open cast coal mine. *Disaster Advances*, 6: 366-377.
- Zhang, C. 2007. Fundamentals of environmental sampling and analysis. John Wiley & Sons, 295 pp.
- Zhang, H.G., Cui, B.S. and Zhang, K.J. 2011. Heavy metals of natural and reclaimed tidal riparian wetlands in south estuary, China. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12): 1937-1946.
- Yuan, C.G., Shi, J.B., He, B., Liu, J.F., Liang, L.N. and Jiang, G.B. 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ International*, 30(6): 769-83.



Assessment of geochemical and distribution of heavy metals Pb, Cu, Zn and Ni in the Aras free trade-industrial zone

Shahram Shahmohammadi-Kalalagh^{1*} and Nader Habibzadeh²

1*) Assistant Professor, Department of Water Sciences and Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

*Corresponding author email: shahmohammadi_sh@iaut.ac.ir

2) Assistant Professor, Department of Environmental Science, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Received: 28-10-2016

Accepted: 03-01-2017

Abstract

Aras river due to located in the path of mining activities and having special ecological, economic, social and a variety of different species of aquatic plants and animals is very important and assessment of its quality is essential. This study was conducted to assess pollution of Pb, Cu, Zn and Ni in the Aras free trade-industrial zone. Samples of sediments, water, plant (*Typha australis*) and fish (*Varicorhinus dapoeta*) were collected in four sampling sites of 150 km of Aras river in autumn 2013 and summer 2014. The results indicated that the concentration of all elements in water and fish samples aligned with standards, although Cu value exceeded standard level within sedimentation and plant. According to contaminant criteria (contaminant factor, pollution load index, and geoaccumulation index), Cu concentration was very high in all sampling sites except Sant-Spataneous site. Its reason is likely to overloading Cu from Sungon mine. The magnitude of heavy metal pollutants in all sampling sites was identified as follows: $Cu > Zn > Pb = Ni$. The bioaccumulation factor of heavy metals in fish samples was found to be lower than 1 indicating they probably were uptaken through fish respiratory and dermal surfaces rather than dietary uptake. The high concentrations of Pb and Zn in *Typha australis* from Ilganeh river and Gholan and Missen sites exhibited that this species could be utilised to remediate the polluted places to heavy metals.

Keywords: Aras river, bioaccumulation factor, contaminant factor, geoaccumulation index