

ارزیابی آلودگی رسوبات سواحل دریای خزر با جیوه در استان مازندران با استفاده از GIS و زمین آمار

سید مهدی حسینی^۱، نورالله میرغفاری^{۲*}، ناصرالله محبوبی صوفیانی^۳، لقمان خداکرمی^۴

۱- کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشیار، گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه صنعتی اصفهان

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۲/۱۱، تاریخ تصویب: ۱۳۹۰/۴/۳۰)

چکیده

فلزات سنگین به ویژه جیوه به دلیل سمیت و پایداری در محیط زیست از نظر سلامت عمومی حائز اهمیت است. در این تحقیق برای بررسی چگونگی توزیع غلظت فلز سنگین جیوه در رسوبات سواحل دریای خزر در استان مازندران، ۱۲ ایستگاه انتخاب و با استفاده از روش سیستماتیک تصادفی، از هر ایستگاه ۵ نمونه از رسوبات ساحلی برداشت شد. بعد از انجام تجزیه و تحلیل های آزمایشگاهی به منظور درون یابی توزیع غلظت عنصر جیوه از روش معکوس فاصله وزنی استفاده شد. همچنین برای بررسی همبستگی بین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی رسوبات، مواد آلی، هدایت الکتریکی، اسیدیته و غلظت جیوه، نقشه توزیع این پارامترها ترسیم شد. همپوشانی نقشه های توزیع غلظت جیوه با نقشه پارامترهای مورد نظر نشان داد که غلظت جیوه با میزان مواد آلی، هدایت الکتریکی و اسیدیته به دلیل جذب این عنصر توسط مواد آلی و همچنین حفظ آن بوسیله املاح و از طرفی دیگر به دلیل قلیایی بودن منطقه، مطابقت دارد. هر چند از لحاظ آماری (در سطح احتمال ۵ درصد) این ارتباط معنی دار نبود. بطور کلی میانگین مقادیر جیوه به دست آمده در تمامی ایستگاهها کمتر از حد استاندارد NOAA آمریکا (۰/۱۵ میکرو گرم جیوه در هر گرم رسب) در رسوبات بود. یافته های این تحقیق اطلاعات مناسبی را در مورد توزیع غلظت فلز سنگین جیوه در سواحل دریای خزر در استان مازندران ارائه می کند که می تواند به فرایندهای پایش و ارزیابی رسوبات در منطقه مورد مطالعه کمک کند.

واژه های کلیدی: جیوه، دریای خزر، پارامترهای فیزیکوشیمیایی، زمین آمار

و خاک وارد می‌شود (Esmaeili-Sari, 2008). هنگامی که صخره‌ها و خاک‌ها تجزیه و متلاشی می‌شود، آتش سوزی جنگل رخ می‌دهد و آتشفشاران‌ها فوران می‌کند، جیوه توسط هوا جا بجا شده و دوباره در تمام محیط زیست پخش می‌شود، و تا زمانی که در بستر دریاچه‌ها و اقیانوس‌ها فرو نشیند، در درون و خارج اتمسفر به گردش در می‌آید.

همچنین جیوه خود می‌تواند مانند آب، بخار و توسط هوا منتقل شود و به دلیل این که در شکل طبیعی به صورت عنصر است، نمی‌تواند به موادی با سمیت کمتر تجزیه شود (Fitzgerald 1989; UNEP 1999; Esmaeili-Sari, 2008) ورود مصنوعی جیوه به محیط زیست از طریق منابع متعددی صورت می‌گیرد، زیرا جیوه کاربردهای متنوعی در کارهای نظامی، پژوهشی، صنایع و کشاورزی دارد. سوزاندن سوخت‌های فسیلی (zungal سنگ، لیگنیت، نفت و گاز) منبع عمده ورود جیوه به محیط زیست است (Esmaeili-Sari, 2008).

جیوه به شکل آلی و غیرآلی در محیط زیست وجود دارد. نوع آلی آن (متیل جیوه^۱ MeHg¹) به مراتب از سمیت و خصوصیت تجمع پذیری^۲ بالاتر در زنجیره‌ی غذایی برخوردار است (Houserova et al., 2006; Dietz et al., 2000; Porcella et al., 1994) به این دلیل، این عنصر یکی از نگران‌کننده‌ترین عناصر سنگین اکوسیستم‌های آبی است (Clarkson, 1990).

دریای خزر زیستگاه آبزیان با ارزشی چون ماهیان خاویاری می‌باشد و به رغم ویژگی‌های اکولوژیک خاص خود و محدودیت‌های جغرافیایی حاکم بر آن، همواره تحت تأثیر منابع آلاینده‌ی مختلف خصوصاً عناصر سنگین واقع شده است (Stolberg et al., 2004).

برای ارزیابی وضعیت آلودگی خاک، آب و رسوبات به فلزات سنگین و تعیین مناطق آلوده، نمونه‌برداری امری ضروری است؛ اما به دلیل وسعت مکانی و مشکلات مرتبط با نمونه‌های جمع‌آوری شده برای تعیین مناطق آلوده و مناطق در معرض آلودگی، استفاده از سامانه

مقدمه

آلاینده‌های شیمیایی از جمله عوامل مختل کننده‌ی محیط زیست به شمار می‌رود که امروزه تقاضای استفاده وسیع از مواد شیمیایی در صنعت و کشاورزی باعث شده که در دنیا همه روزه مواد شیمیایی جدیدی توسط صنایع وارد محیط شود (Clark, 2001). آلودگی فلزات سنگین یک مشکل جهانی و برای محیط‌زیست بسیار مخاطره‌آمیز است (Nriagu and Pacyna, 1988).

در بین آلاینده‌هایی که وارد اکوسیستم آبی می‌شود، فلزات سنگین به علت اثرات سمی و ایجاد تجمع زیستی یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شود (Chuba et al., 2007; De Mora et al., 2004) سنگین قابلیت پالایش در اکوسیستم‌های آبی را ندارد و با ایجاد آلودگی به تدریج در اعماق دریا رسوب می‌کند. فلزات سنگینی که در یک مقیاس وسیع از منابع طبیعی و انسان ساخت وارد محیط زیست می‌شود بسیار فراتر از میزانی است که به وسیله فرآیندهای طبیعی برداشت می‌شود. بنابراین تجمع فلزات سنگین در محیط زیست قابل ملاحظه است. اکوسیستم‌های آبی به طور طبیعی دریافت کننده نهایی این فلزات محسوب می‌شود. رسوبات بستر عمده‌ترین بخش پذیرنده و در واقع ذخیره-گاه آلاینده‌های مختلف بویژه در اکوسیستم‌های آبی است (De Mora et al., 2004; Parizanganeh et al., 2006; Froghi et al., 2007) در این میان، جیوه که نسبت به سایر فلزات سنگین بیشترین تمایل را به رسوبات سطحی بستر دارد، با ورود به دریا عمدتاً توسط ذرات معلق و مواد آلی محلول در آب به رسوبات بستر می‌پیوندد (Goldblum et al., 2006).

جیوه موجود در محیط زیست ناشی از دو فرایند طبیعی و مصنوعی است. جیوه‌ی طبیعی، از طریق سنگ و خاک، در نتیجه خارج شدن گاز پوسته‌ی زمین در اثر آتشفشاران‌ها و همچنین در اثر تبخیر از اقیانوس‌ها ناشی می‌شود. و در این بین آتشفشاران‌ها سهم قابل توجهی در انتشار جیوه در محیط زیست دارند. یک منبع غیرمستقیم ورود جیوه به آب‌های سطحی، جیوه‌ی موجود در هوا است که از طریق باران به آب‌های سطحی

۱- Methylmercury

۲- Biomagnification

شناسایی عناصر استفاده شد. نتایج غلظت نسبتاً زیاد Fe, Pb, Zn, Sb, W, Co, Cu, Hg, Ni, Cr, Mn, Cd و Mo را در تالاب Sultan, صخره‌های اطراف (منابع ژئوژنیک)، معادن آهن، سرب و یا روی، تسهیلات صنعتی، نواحی کشاورزی و مسکونی و مسیرهای اصلی ترافیک (منابع انسانی) نشان داد (Gurhan *et al.*, 2007). از دیگر مطالعات مشابه می‌توان به بررسی‌های Juang و همکاران (۲۰۰۱)، Lado و همکاران (۲۰۰۸)، Rodriguez و همکاران (۲۰۰۹)، Webster و Burges (۲۰۰۲) اشاره کرد. در این مطالعه، چگونگی توزیع جیوه و تهیی نقشه پنهانه بندی آن در رسوبات دریای خزر در استان مازندران با استفاده از روش‌های زمین‌آمار و با استفاده از سامانه اطلاعات جغرافیایی مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه سواحل دریای خزر از شهر رامسر تا بهشهر در استان مازندران را در بر می‌گیرد (شکل ۱) که در موقعیت جغرافیایی بین طول‌های جغرافیایی $39^{\circ}39' - 52^{\circ}52'$ تا $31^{\circ}25'$ و عرض‌های جغرافیایی $36^{\circ}00' - 45^{\circ}56'$ در امتدادی به طول ۳۳۸ کیلومتر قرار دارد.

ایستگاه‌های نمونه‌برداری

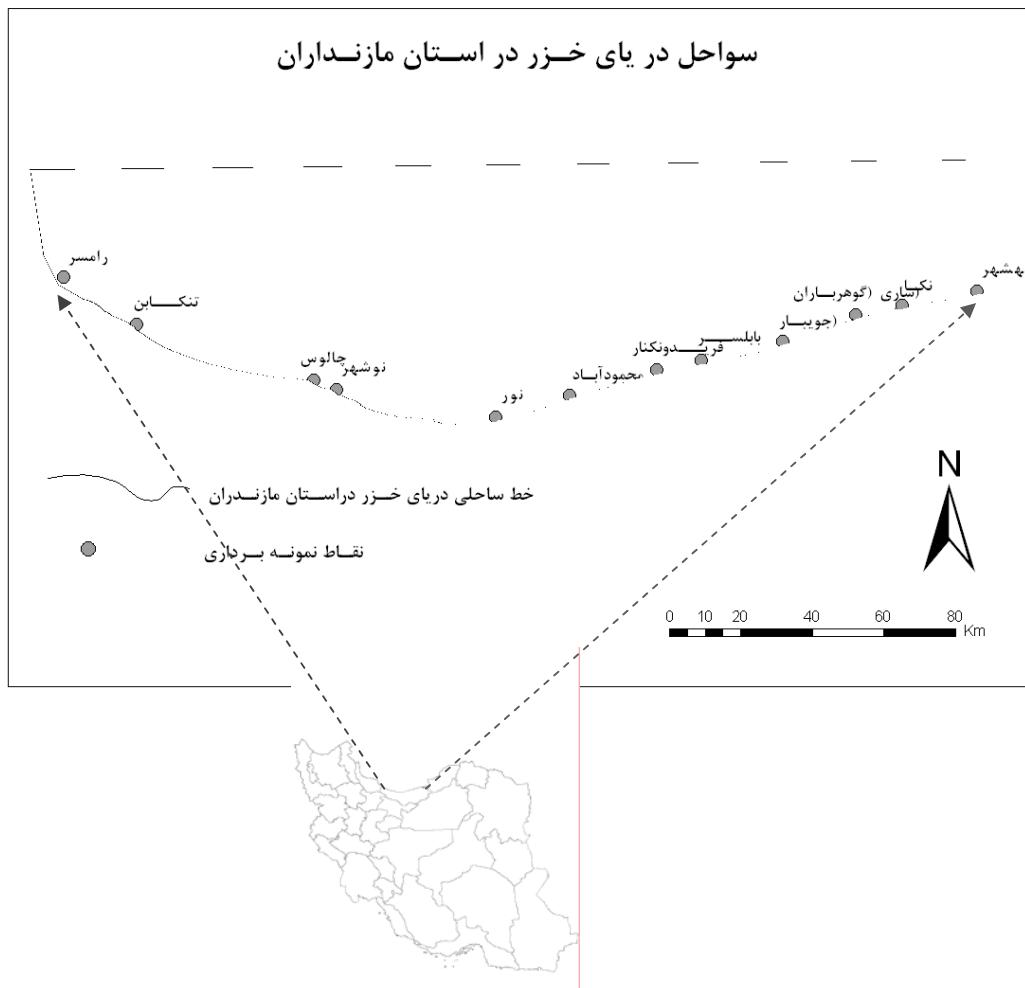
در محدوده مورد مطالعه از ۱۲ ایستگاه در سواحل رامسر، تنکابن، چالوس، نوشهر، نور، محمودآباد، فردیونکنار، بالسر، جوپیار، ساری، نکا و بهشهر نمونه برداری شد. در هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در فاصله‌ی از ساحل که دارای عمق تقریبی ۵ تا ۷ متری بود، در اسفند ۱۳۸۷ پنج نمونه رسوب با ضخامت تقریباً ۵ سانتیمتری (نظر به جذب سطحی رسوبات) با استفاده از یک دستگاه گرب (نظر به ثبات بیشتر رسوبات و عدم پراکندگی آلاینده‌ها در این عمق) مدل ون وین (25×25 سانتیمتر) برداشت شد (Sadeghirad *et al.*, 2009).

^۱- Van veen grab

اطلاعات جغرافیایی (GIS) و روش‌های زمین‌آمار^۱ بسیار مفید است (Sengupta 2002). این روش‌ها برای تعیین توزیع مکانی فلزات سنگین در خاک، آب و رسوبات توان بالای دارد و همچنین به عنوان روش مناسبی برای درون‌بایی و تهیی نقشه‌های پراکنش آلاینده‌ها پیشنهاد شده است (Juang *et al.*, 2001; Webster and Burges, 2002). مطالعات متعددی در کشورهای مختلف برای درون‌بایی و تعیین توزیع مکانی غلظت فلزات سنگین در رسوبات و خاک صورت گرفته است. Pekey در سال ۲۰۰۶ منابع و توزیع فلزات سنگین در رسوبات سطحی خلیج ایزمیت متأثر از رودخانه‌ای آلوه را مطالعه نمود. در این مطالعه، رسوبات سطحی با اندازه ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرومتر از ۴۳ ایستگاه در بخش شرقی خلیج، شمال شرق دریای مرمره و ترکیه جمع آوری و توسط ICP-AES برای فلزات As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Al و Mn, Ni, Pb, Sn, Zn فلزات با استانداردهای کیفیت رسوبات دریایی^۲ (SQS) مقایسه و داده‌ها برای ارزیابی غلظت‌هایی که در زمینه نمونه یا سطوح آلوه مشاهده می‌شود، محاسبه شد. نتایج نشان داد Sn غنی‌ترین عنصر است، As, Cd, Pb, Zn و Cr, Co, Fe, Mg, Mn, Ni و Cu در غلظت‌های زمینه می‌باشند. نقشه‌های توزیع غلظت و فاکتورهای غنا برای همه عناصر سنگین به صورت نقشه تراز تهیی شد. Gurhan و همکاران (۲۰۰۶) نیز منابع فلزات سنگین در علفزارهای تالابی Sultan و اطراف آن در Kayseri را مورد مطالعه قرار دادند. هدف از این مطالعه تعیین متوسط غلظت فلزات سنگین، اختلاف مقادیر به دست آمده در یک مقیاس بزرگ با کیفیت رسوبات دریایی، منابع آلاینده انسانی و زمین منشاء و تاثیر آلوه‌گی‌ها روی تالاب یادشده بود. به این منظور از شاخص‌های آماری چند متغیره و پایه برای آنالیز آماری استفاده شد. همچنین از نقشه سازی در محیط GIS به عنوان یک ابزار مفید برای تشخیص منابع احتمالی آلاینده برای طبقه بندی و

^۲- Geostatistic

^۳- Sediment Quality Standard



شکل ۱- موقعیت جغرافیای منطقه مورد مطالعه

الک با قطر چشمeh ۶۳ میکرون عبور داده و برای آنالیز مادهآلی، EC و pH استفاده شد. برای تعیین میزان مادهآلی رسبات از روش تیتراسیون والکی و بلک (Walky pH and Black, 1934) استفاده شد. هدایت الکتریکی و رسبات به روش پیشنهادی آلیسون (Allison, 1975) با محلول‌سازی رسبوب در آب مقطر و به ترتیب بوسیله Orion Ionalyzer, Model 901 EC و Orion Digital Ionalyzer, Model pH meter (meter 901 pH Meter) اندازه‌گیری شد.

انتخاب ایستگاه‌های نمونه برداری بر اساس حضور منابع آلاینده، توزیع آنها، محل پیوستن رودخانه‌ها به دریا، امکانات و تجهیزات موجود و سهولت دسترسی به محل برای انجام نمونه‌برداری صورت گرفت. ایستگاه‌های نمونه برداری عمدتاً در نزدیکی مناطق مسکونی انتخاب شد.

اندازه‌گیری جیوه و متغیرهای رسبشناختی نمونه‌های رسبوب جهت تعیین مادهآلی، هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH) به آزمایشگاه شیمی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس منتقل و در معرض هوای آزاد و سایه خشک شد. نمونه‌های خشک شده از

تجزیه و تحلیل‌های زمین آماری

برای بررسی تغییرات مکانی و برآورد میزان جیوه و تهیه نقشه پهنی بندی فاکتورهای مورد مطالعه در منطقه مورد (IDW) بررسی از روش میانیابی معکوس فاصله وزنی^{۱۳} (ArcGIS 9.3) در محیط نرم افزار استفاده شد. همچنین برای مطالعه تطبیقی و ارزیابی میزان دقت از معیارهای RMSE^{۱۴} و MAE^{۱۵} استفاده شد (Mohammadi, 2006).

تخمین‌گر معکوس فاصله وزنی

یکی از راهکارهای تصحیح شیوه وزن‌دهی یکسان به نمونه‌ها، وزن‌دهی بیشتر به نزدیکترین نمونه و اختصاص وزن کوچکتر به نمونه‌هایی است که دارای فاصله بیشتری از محل تخمین است. بیان آماری چنین رویکرد وزن‌دهی، عبارت از وزن‌دهی بر اساس معکوس فاصله تا نقطه تخمین معادله به شرح زیر است:

$$z^*(x_0) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^a} z(x_i)}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^a}}$$

در رابطه؛ d : فاصله بین نقطه تخمین تا هر یک از نمونه‌های واقع در همسایگی آن؛ (x_1) : مقادیر نمونه‌های واقع در همسایگی محل تخمین؛ (x_0) : مقادیر برآورد شده، a نیز عبارت از توان معکوس فاصله است. تغییرات کمیت مربوط به توان معکوس فاصله، باعث قابلیت و انعطاف‌پذیری بسیار زیاد تخمین‌گرهای معکوس فاصله می‌شود (Mohammadi, 2006).

نمونه‌های رسوب برای اندازه‌گیری میزان جیوه در آزمایشگاه شیمی تجزیه سازمان انرژی اتمی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به همین منظور ابتدا نمونه‌ها با کمک دستگاه فریزدرایر^۶ خشک شد و پس از الک شدن (۶۳ میکرون)، ۲ گرم رسوب از ایستگاه‌های مختلف بطرور جداگانه وزن و به یک ظرف تقلونی دارای درپوش منتقل شد. به نمونه‌ها ۱۰ سی‌سی از مخلوط اسید کلریدریک (HCl) و اسید نیتریک (HNO₃) با نسبت ۱:۳ اضافه شد و ظرف با درپوش نیمه بسته به مدت ۱ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و در آنتها به همه نمونه‌ها، ۰/۵ سی‌سی SnCl₂^۷ ۰/۱ مولار برای تبدیل یون دو ظرفیتی جیوه (Hg²⁺) به شکل بخار اتمی (Hg⁰) اضافه شد و غلظت جیوه با استفاده از تکنیک بخار سرد^۸ با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی^۹ در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر، مورد آنالیز قرار گرفت (USEPA, 1998). حد تشخیص^{۱۰} روش اندازه‌گیری جیوه برابر با ۰/۰۰۵ میکرو گرم بر گرم جیوه بود. مواد مرجع استاندارد^{۱۱} مورد استفاده برای رسوبات CRM-580^{۱۲} و میزان بازیافت برای تمامی نمونه‌ها در حدود ۹۱-۹۲ درصد بود.

تجزیه و تحلیل‌های آماری

برای بررسی توزیع و آزمایش نرمال بودن داده‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد، از آزمون کلموگرف- اسپیرنوف استفاده شد. جهت بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌های حاصل از ایستگاه‌های مختلف از تجزیه واریانس یک طرفه و آزمون چند دامنه‌ای دانکن و برای آگاهی از میزان همبستگی بین داده‌ها از آزمون همبستگی پیرسون استفاده شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS ویرایش ۱۶ انجام گرفت.

۶- Freeze drier

۷- Tin(II) chloride

۸- Cold vapor technique

۹- Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometer

۱۰- Detection limit

۱۱- Standard reference material

۱۲- Community bureau of reference

۱۳- Inverse Distance Weighting

۱۴- Mean Absolute Error

۱۵- Root Mean Squared Error

میانگن کل هدایت الکتریکی و pH در ایستگاههای مورد نظر به ترتیب $0.58 \text{ ds} \cdot \text{m}^{-1}$ و 8.02 بود (جدول ۱). نتایج دقت پهنه‌بندی پارامترهای مورد بررسی با استفاده از روش اعتبار متقاطع^{۱۶} در جدول ۳ آمده است. مقادیر کمتر RMSE و MAE نشان‌دهنده دقت بیشتر نقشه‌های پهنه‌بندی می‌باشد (Mohammadi, 2006).

بررسی داده‌های سایر مطالعات در بررسی همبستگی بین پارامترهایی نظیر ماده‌ی آلی و اسیدیته و... با غلظت جیوه‌ی رسوب، نشان می‌دهد که عوامل موثر بر تحرک^{۱۷} و تجمع جیوه در رسوب به میزان ماده‌ی آلی محلول و غیر محلول (هیومیک و فولویک اسید) و نوع رسوب (شن، سیلت، رس) بستگی دارد. زیرا جیوه تمایل زیادی به چسبیدن به ذرات خیلی ریز و همچنین انواع ذرات آلی و غیرآلی معلق^{۱۸} نزدیک به بستر دارد و بنظر می‌رسد دارای قابلیت جابجایی بین رسوبات و ستون آبی نزدیک Alonso *et al.*, 2000; Daskalakis *et al.*, 1995; Park & Curtiss, 1997

نقشه پهنه‌بندی توزیع غلظت جیوه و سایر پارامترها در شکل ۲ نشان می‌دهد که در منطقه مورد مطالعه حداقل رسانیده مقدار غلظت جیوه $0.13-0.14 \text{ mg l}^{-1}$ میکروگرم بر گرم است که به صورت لکه‌ایی در سواحل ایستگاه نوشهر واقع شده است. همچنین پایین‌ترین غلظت جیوه مربوط به سواحل بشهر و نور می‌باشد. به طور کلی، غلظت جیوه در رسوبات ایستگاههای غرب مازندران مانند نوشهر نسبت به نمونه‌های بررسی شده از شرق مازندران بالاتر بود، هر چند از لحاظ آماری این اختلاف در سطح احتمال ۵ درصد معنی‌دار نیست. نتایج مشابهی نیز از نظر نحوه توزیع جیوه در رسوبات سواحل مازندران توسط Demora و همکاران (۲۰۰۴) گزارش شد. آنان پراکنش تقریباً یکنواخت جیوه را در سواحل جنوبی دریای خزر (ایستگاههای واقع در سواحل استان مازندران) گزارش نمودند (De Mora *et al.*, 2004). با این وجود تجزیه و

نتایج و بحث

نتایج حاصل از آنالیز رسوب در ایستگاههای مورد بررسی از نظر میزان جیوه، ماده‌ی آلی، هدایت الکتریکی (EC) و pH در جدول ۱ نشان داده شده است. بیشترین و کمترین غلظت جیوه به ترتیب در ایستگاههای نوشهر و بهشهر با میانگین 144 mg l^{-1} و 84 mg l^{-1} میکروگرم بر گرم وزن خشک به دست آمد. مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (در سطح احتمال ۵ درصد)، بیان کننده عدم وجود تفاوت معنی‌دار در میزان جیوه رسوبات ساحلی ایستگاهها بود. میانگین کل میزان جیوه در رسوبات سواحل استان مازندران 101 mg l^{-1} میکروگرم بر گرم وزن خشک سنجش شد (جدول ۱).

میانگین کل میزان ماده‌ی آلی در رسوبات سواحل استان مازندران 30 mg l^{-1} درصد بود و ایستگاه نوشهر بیشترین مقدار ماده‌ی آلی را دارا بود. مقایسه میانگین‌ها با آزمون چند دامنه‌ای دانکن (در سطح احتمال ۵ درصد) وجود تفاوت معنی‌دار در میزان ماده‌ی آلی رسوبات ساحلی در ایستگاهها را نشان داد ($p < 0.05$).

نتایج حاصل از تجزیه همبستگی داده‌ها در خصوص ماده‌ی آلی رسوبات نشان داد ارتباط معنی‌داری بین میزان ماده‌ی آلی با میزان تجمع جیوه در رسوبات (در سطح احتمال ۵ درصد) وجود ندارد. در مطالعه Demora و همکاران (۲۰۰۴) که به بررسی فلزات سنگین از جمله جیوه در رسوبات ساحلی کشورهای حوزه‌ی خزر پرداختند، نیز مشاهده شد که بین میزان ماده‌ی آلی و تجمع جیوه در رسوبات، بر خلاف سایر فلزات سنگین مورد مطالعه که همبستگی مثبتی با میزان ماده‌ی آلی داشت، ارتباطی وجود ندارد. آنها همچنین بیان داشتند که تجمع جیوه بیشتر به اندازه‌ی ذرات تا ماده‌ی آلی مرتبط است (De Mora *et al.*, 2004). نتایج همچنین موید عدم وجود همبستگی معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد بین میزان جیوه‌ی رسوب با هدایت الکتریکی ($r = 0.39$) و pH ($r = 0.174$) می‌باشد (جدول ۲).

^{۱۶}-Conductivity (ds m^{-1})

^{۱۷}- Cross validation

^{۱۸}- Mobilization

^{۱۹}- carrier particles

تحلیل نقشه پهنه‌بندی غلظت جیوه نشان داد که فراوانی بیشتر جیوه در غرب مازندران (بیویژه در ایستگاه نوشهر) احتمالاً می‌تواند به وجود بندر نوشهر و تردد کشتی‌ها و نفتکش‌ها، همچنین فعالیت‌های مختلف انسانی مانند حضور گردشگران و به دنبال آن تردد بسیار زیاد وسایل نقلیه (به سبب ارتباط با یکی از پر ترددترین جاده‌های گردشگری به شهرهای چالوس و نوشهر)، نزدیکی بسیار زیاد جاده به دریا، استقرار بیشتر مکان‌های مسکونی، فعالیت کشاورزی و وجود کارخانه‌ها، در منطقه باشد. از طرفی دیگر، رودها نقش مهمی در ورود فلزات سنگین به دریا دارند. حاشیه‌ی غربی دریای خزر دریافت کننده‌ی آب رودهای بزرگی چون ولگا، کورا، ارس سفیدرود است که بر اثر جریان پاد ساعت‌گرد^{۲۰} تا حدودی به سواحل غربی استان مازندران می‌رسد. همچنین استخراج نفت در شبه جزیره آپشرون^{۲۱} در خلیج باکو و حمل آن توسط جریان پاد ساعت‌گرد به سواحل غربی مازندران دلیل احتمالی دیگر حضور بیشتر جیوه در این ناحیه است (Clark, 2001; Galiulin *et al.*, 2005; Demora *et al.*, 2004). بررسی Demora و همکاران (۲۰۰۴) نیز نشان داد که بیشترین میزان میزان جیوه (۰/۴۵) میکروگرم بر گرم وزن خشک) در دریای خزر در رسوبات بستر خلیج باکو مشاهده می‌شود که این نقطه به عنوان لکه‌ی داغ^{۲۲} جیوه در دریای خزر در نظر گرفته شد. در سواحل شرقی استان مازندران، بالاترین مقدار جیوه در ایستگاه نکا اندازه‌گیری شد که علت آن را می‌توان به وجود نیروگاه برق (دارای سوخت فسیلی) و مخازن نگهداری نفت در ساحل، وجود کارگاه‌ها و کارخانه‌ها و همچنین تمرکز بیشتر فعالیت‌های کشاورزی در این منطقه مربوط دانست.

۲۰- Anticlockwise

۲۱- Apsheron peninsula

۲۲- Hot spot

جدول ۱- مقادیر جیوه و برخی متغیرهای فیزیکوشیمیایی رسوبات بستر ایستگاههای مورد مطالعه

ایستگاه	میانگین کل	جیوه (میکروگرم بر گرم وزن خشک)	pH	هدایت الکتریکی (دسیزیمنس بر متر)	ماده آلی (درصد)
رامسر	۰/۱۱۲				۰/۳۴±۰/۱۴ ^{abc}
	۰/۰۴۳				۶۰/۹±۷/۰
	۰/۲۲۳				۸/۰۸±۰/۱۶
تنکابن	۰/۰۹۳				۰/۲۴±۰/۰۸ ^c
	۰/۰۱۴				۵۹/۸±۱۰/۱
	۰/۱۹۱				۸/۱۰±۰/۲۰
چالوس	۰/۱۲۷				۰/۲۹±۰/۱۲ ^{bc}
	۰/۰۶۲				۶۰/۵±۱۰/۶
	۰/۲۰۱				۸/۱۰±۰/۱۴
نوشهر	۰/۱۴۴				۰/۴۷±۰/۱۶ ^a
	۰/۰۶۵				۶۲/۱±۱۲/۴
	۰/۲۶۵				۸/۱۲±۰/۱۳
نور	۰/۰۷۶				۰/۳۹±۰/۱۰ ^{ab}
	۰/۰۲۲				۵۶/۵±۱۶/۴
	۰/۱۵۸				۸/۰۴±۰/۱۷
محمودآباد	۰/۱۱۰				۶۱/۳±۹/۰
	۰/۰۶۳				۸/۰۲±۰/۲۲
	۰/۱۹۶				۰/۳۰±۰/۰۸ ^{bc}
فریدونکنار	۰/۰۹۲				۵۰/۰/۳±۱۵/۰
	۰/۰۱۶				۸/۰۴±۰/۱۱
	۰/۲۴۱				۰/۴۱±۰/۱۳ ^{bc}
بابلسر	۰/۰۸۵				۵۹/۸±۱۵/۲
	۰/۰۲۰				۷/۹۲±۰/۰۸
	۰/۲۴۱				۰/۲۱±۰/۰۷ ^c
جویبار	۰/۰۹۷				۵۹/۰/۰±۱۶/۰
	۰/۰۳۶				۸/۰۰±۰/۰۷
	۰/۱۶۷				۰/۲۲±۰/۰۷ ^c
ساری	۰/۰۹۹				۵۲/۶±۲۱/۸
	۰/۰۵۴				۷/۹۸±۰/۱۱
	۰/۱۷۳				۰/۲۱±۰/۰۹ ^c
نکا	۰/۱۰۴				۵۸/۱±۲۲/۰
	۰/۰۲۳				۷/۹۴±۰/۱۸
	۰/۲۰۶				۰/۱۹±۰/۰۹ ^c
بهشهر	۰/۰۸۴				۵۴/۳±۱۵/۵
	۰/۰۵۶				۷/۹۴±۰/۱۷
	۰/۱۷۷				۰/۱۸±۰/۱۲ ^c
میانگین کل	۰/۱۰۱				۵۸/۰/۰±۱۳/۹
	۰/۰۱۳				۸/۰۲±۰/۱۵

نفاوت بین میانگین‌هایی که دارای حروف مشترک و مشابه هستند، از نظر آماری در سطح ۵ درصد معنی‌دار نیست

با (Yatsushiro *et al.*, 2003) ۳۰/۴ غلظت ۰/۰۸۶ تا ۳/۴۶ (Tomiyasu *et al.*, 2000) میکروگرم در هر گرم از رسوب می‌توان اشاره نمود. به رغم اینکه آزمون‌های آماری ارتباط معنی‌داری را بین میزان جیوه رسوبات با پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آن نشان نداده اند، لیکن همپوشی نقشه توزیع غلظت عنصر جیوه با سایر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نشان داد که نقشه‌های توزیع درصد ماده آلی و هدایت الکتریکی و pH با توزیع غلظت این عنصر مطابقت دارد، به این معنی که در سواحل نوشهر غلظت این سه پارامتر فیزیکی دارای بالاترین مقدار است که به نظر می‌رسد علت آن جذب جیوه توسط مواد آلی، حفظ جیوه در املاح و همچنین به دلیل قلیایی بودن منطقه باشد (Boening *et al.*, 2000; Ravichandran, 2004).

بطور کل، میزان جیوه کل (THg^{tot}) در آب تحت تاثیر فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیوشیمیایی اکوسیستم آبی قرار دارد. به این ترتیب که با افزایش املاح (افزايش EC)، از میزان جیوه محلول در آب کاسته می‌شود و به شکل پیوند با املاح، در بستر رسوب می‌کند. در همین راستا، EC رسوب نیز در حفظ و تجمع جیوه در بستر نقش دارد (Ravichandran 2004).

از طرفی دیگر فلزات سنگین و بخصوص جیوه و شکل‌های متنوع آن (Hg^{2+} و CH_3Hg^{+} ، تمایل زیادی برای تشکیل کمپلکس با لیگاندهای^۳ آلی و غیر آلی موجود در آب دارد. لذا ورود مواد آلی در تعیین سرنوشت آنها (تعلیق، ترسیب و تجمع)، نقش اساسی دارد. ماده‌ی آلی رسوب نیز می‌تواند با تشکیل کمپلکس با جیوه (معدنی یا آلی) منجر به افزایش بیشتر جیوه در رسوبات بستر شود. به همین دلیل میزان فلزات سنگین در رسوبات بستر بسیار بیشتر از میزان آنها در آب است. بخصوص جیوه که به علت تمایل بیشتر به جذب توسط ماده‌ی آلی و ذرات معلق در مقایسه با سایر فلزات، بیشترین میزان آن در رسوبات بستر وجود دارد (Coquery, 2000; Boeing, 1995; and Welbourn, 1995).

^۳- Total mercury
^۴- Ligand

جدول ۳- ضرایب همبستگی پیرسون بین غلظت جیوه در رسوبات بستر با سایر متغیرهای رسوبات

شاخص‌ها	جیوه‌ی رسوب	رسوب	ماده‌ی آلی	هدایت الکتریکی	pH
جیوه‌ی رسوب	۰/۱۰۶	۰/۰۳۹	۰/۰۳۹	۰/۰۷۴	۰/۰۷۴
ماده‌ی آلی رسوب	۱/۰۰	۰/۰۴۷	۱/۰۰	۰/۰۹۴	۰/۰۹۴
هدایت الکتریکی	۱/۰۰	۱/۰۰	۰/۰۷۱	۰/۰۷۱	
pH					۱/۰۰

جدول ۴- آنالیز دقیق روش‌های پنهان‌بندی

شاخص‌ها	روش درون‌بندی	روش درون‌بندی	روش درون‌بندی	روش درون‌بندی
جیوه‌ی رسوب	معکوس فاصله وزنی	۰/۱۶۷	۰/۰۰۲	جیوه‌ی رسوب
ماده‌ی آلی رسوب	معکوس فاصله وزنی	۰/۱۲۹	۰/۰۰۵	معکوس فاصله وزنی
هدایت الکتریکی	معکوس فاصله وزنی	۴/۲	۰/۰۲	هدایت الکتریکی
pH	معکوس فاصله وزنی	۰/۰۴۷	۰/۰۰۱	pH

یکی دیگر از آلاینده‌های مهم قسمت شرق مازندران و به خصوص شهر نکا، وجود بندر امیرآباد است که در فاصله کمی از نیروگاه نکا قرار دارد. میزان جیوه اندازه‌گیری شده در مطالعه حاضر (۰/۱۰۱ میکروگرم بر گرم وزن خشک) بیشتر از مقداری است که توسط De Mora و همکاران (۲۰۰۴) در مطالعه رسوبات دریای خزر از سواحل بخش ایرانی آن (۰/۰۵ میکروگرم بر گرم وزن خشک) به دست آمد، که به دلیل گذشت چندین سال از مطالعه‌ی یاد شده و ورود و انباست بیشتر آلاینده‌ها به سواحل دریای خزر، نتیجه‌ی بدست آمده دور از انتظار نیست. اما بطور کلی میانگین مقدادری به دست آمده در تمامی ایستگاه‌ها کمتر از حد استاندارد تعیین شده (۰/۱۵ میکروگرم جیوه در هر گرم رسوب) بر اساس دستورالعمل کیفیت رسوبات^۱ از سازمان NOAA آمریکا (Long *et al.*, 1995) می‌باشد که بیان کننده سطح پایین آلوگی به جیوه در سواحل استان مازندران است.

بررسی مقایسه‌ای میزان جیوه در سواحل استان مازندران با رسوبات سایر محیط‌های آبی، حاکی از حضور مقدادری کمتر جیوه نسبت به آنها است. در این خصوص می‌توان به موارد چندی مانند خلیج Trieste با غلظت ۰/۰۶۴ تا

۱- Sediment quality guideline

۲- National oceanic & atmospheric administration

قابلیت حلالیت جیوه به دلیل قلیایی بودن منطقه مورد بررسی پایین می‌باشد (Boening *et al.*, 2000).

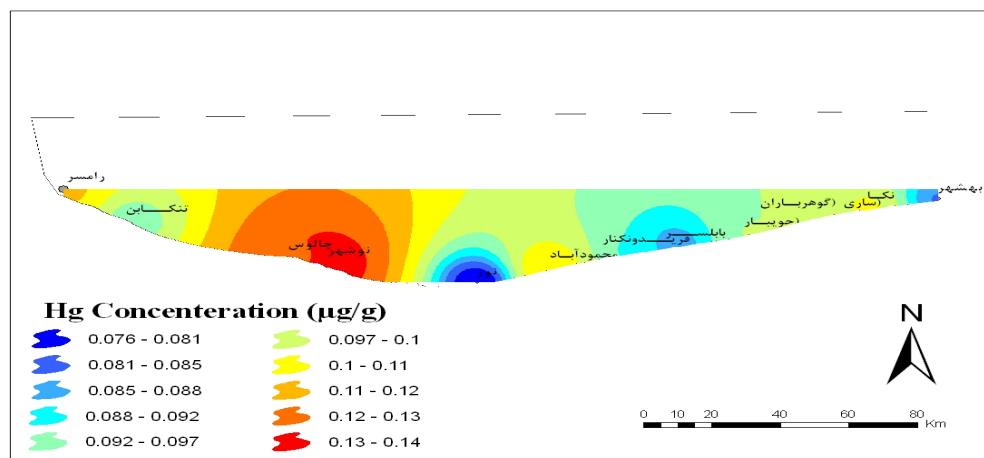
نتیجه‌گیری

تجزیه و تحلیل نقشه پهنه‌بندی غلظت جیوه در منطقه مورد مطالعه نشان داد که غلظت جیوه در رسوبات سواحل مازندران کمتر از حدود مجاز است. بالاترین میزان جیوه در سواحل غرب مازندران، در ایستگاه نوشهر و در سواحل شرق مازندران در ایستگاه نکا مشاهده شد. همچنین، ایستگاه بهشهر پایین‌ترین میزان جیوه را دارد. همپوشانی نقشه توزیع جیوه با نقشه‌های پهنه‌بندی فاكتورهای فیزیکی و شیمیایی مشخص کرد که توزیع غلظت این عنصر با مقدار ماده آلی و هدایت الکتریکی مطابقت دارد. به نظر می‌رسد عامل اصلی آن جذب جیوه توسط مواد آلی باشد.

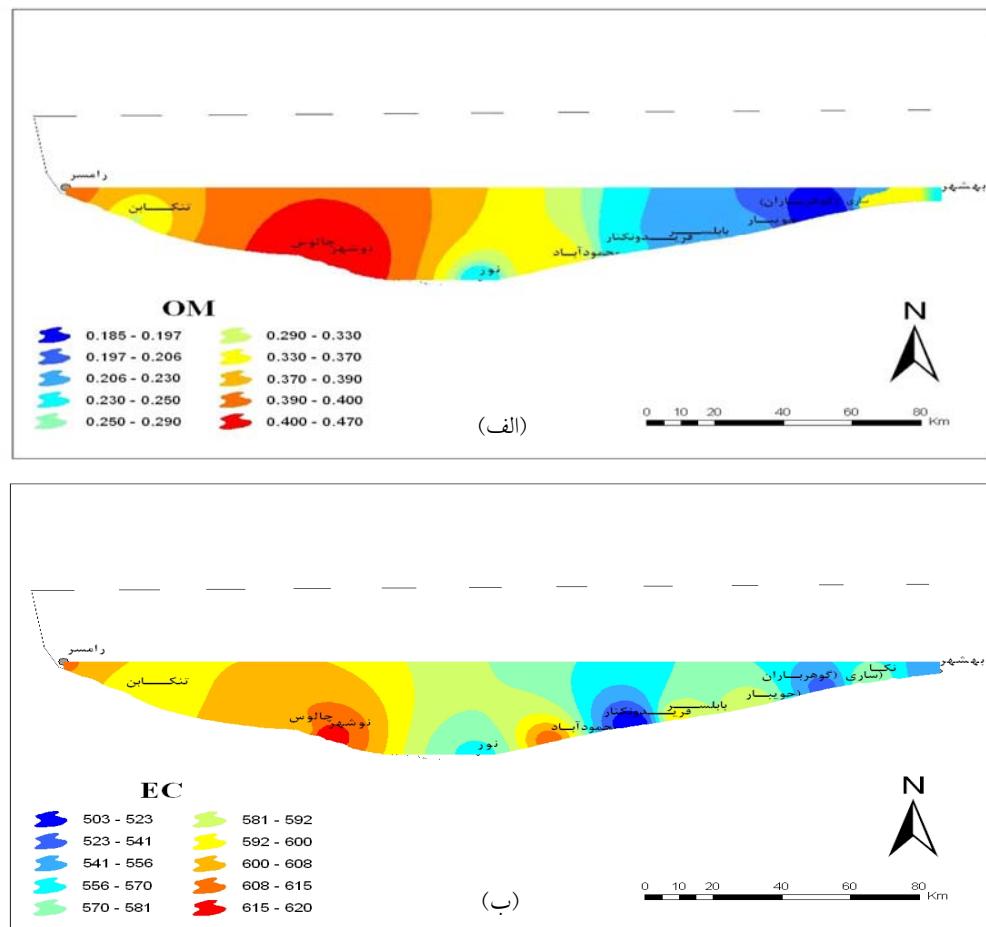
کردن، حالت جیوه تغییر می‌کند (اصولاً توسط سوخت و ساز میکروبی). به عبارت دیگر نمک‌های جیوه عنصری و غیرآلی می‌تواند توسط باکتری‌ها و دیگر میکرووارگانیزم‌های موجود در گلولای بستر آبهای آلوده طی فرایندی به نام متیلاسیون^۱ به متیل جیوه تغییر شکل دهد و با تولید متیل جیوه، میزان انحلال و نقل و انتقال آن نیز ممکن است تحت تاثیر ماده‌ی آلی آب و رسوبات بستر قرار گیرد یعنی از آنجا که متیل جیوه خود ماده‌ی آلی می‌باشد، می‌تواند با مواد آلی ترکیب و جابجا می‌شود. از آنجاکه مواد آلی بویژه در رسوبات بستر یک منبع انرژی برای باکتری‌های متیل‌کننده محسوب می‌شود، علاوه بر حفظ و ذخیره جیوه در خود، منجر به افزایش رشد باکتری و متعاقباً افزایش متیلاسیون در رسوبات بستر Coquery and Welbourn, 1995; (Ravichandran, 2004). از طرفی دیگر میزان pH (آب و بستر) به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم بر انحلال و متیلاسیون جیوه تاثیر می‌گذارد. به این ترتیب که با کاهش pH (حدود ۱/۵) از تعداد کمپلکس‌ها کاسته می‌شود و بنابراین Hg^{2+} بیشتری در اختیار باکتری‌های متیل‌کننده در رسوبات و آبهای نزدیک به بستر قرار می‌گیرد.

همچنین با کاهش pH، از نرخ ترسیب جیوه کاسته می‌شود. مخصوصاً اگر آب سبک باشد، ترسیب جیوه از ستون آبی به سمت بستر کم می‌شود. در بستر، pH پایین، منجر به آزاد سازی و حرکت جیوه به ستون آبی می‌شود (Ravichandran 2004; French *et al.*, 1999).

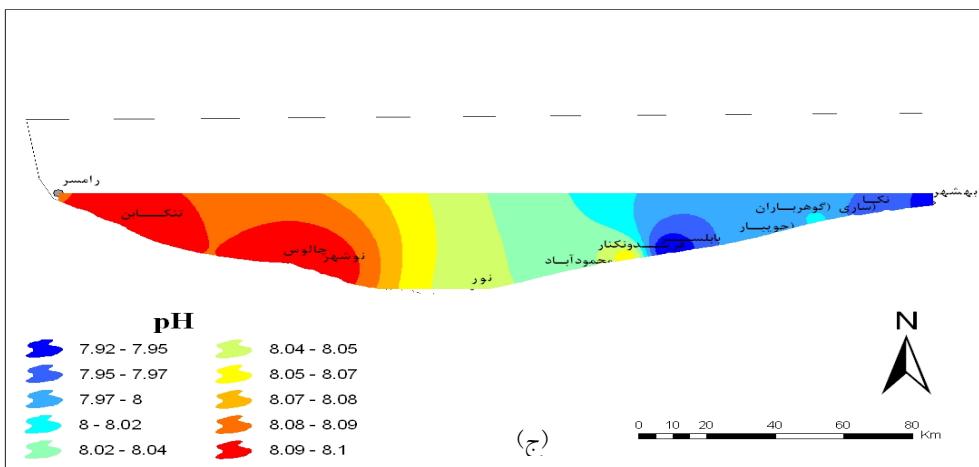
با توجه به موارد بر شمرده، نتایج حاصل دور از انتظار نیست. توزیع غلظت ماده آلی در منطقه مورد مطالعه (شکل ۳) نشان می‌دهد که حداقل مقدار آن ۰/۴۷۰ درصد در سواحل ایستگاه نوشهر مشاهده می‌شود که با بالاترین مقدار غلظت هدایت الکتریکی در سواحل ایستگاه حداقل مقدار غلظت هدایت الکتریکی در سواحل ایستگاه نوشهر مشاهده می‌شود. دامنه اسیدیته در نمونه‌های رسوب مورد بررسی بین ۷/۹ تا ۸/۱ بود که نشان دهنده قلیایی بودن رسوبات منطقه مورد بررسی است. بنابراین



شکل ۲. نقشه توزیع غلظت جیوه در سواحل دریای خزر در استان مازندران



شکل ۳. نقشه توزیع غلظت ماده آلی(الف) و هدایت الکتریکی(ب) در سواحل استان مازندران



ادامه شکل ۳ . نقشه توزیع غلظت pH (γ) در سواحل استان مازندران

References

- Allison, L.E. 1975. Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Part 2, Madison, WI: 1367–1378.
- Alonso, D.; P. Pineda; J. Olivero; H. Gonzalez and N. Campos. 2000. Mercury Levels in Muscle of Two Fish Species and Sediments from the Cartagena Bay and the Cienaga Grande de Santa Marta. Environmental Pollution, 109, 157-163.
- Boening D.W. 2000. Ecological Effects, Transport and Fate of Mercury: A General Review. Chemosphere, 40, 1335-1351.
- Chuba, L.; M. Kraiem; W. Njimi; C.H. Tissaoui; J.R. Thompson and R.J. 2007. Seasonal Variation of Heavy Metals (Cd, Pb and Hg) in Sediments and in Mullet, *Mugill cephalus* (Mugilidae), from the Ghar El Melh Lagoon (Tunisia). Transitional Waters Bulletin, 4, 45-52.
- Clark, R. 2001. Marine Pollution. Fifth Edition, Oxford University Press, UK, 248p.
- Clarkson, T.W. 1990. Human Health Risks from Methyl Mercury in Fish. Environmental Toxicology and Chemistry, 9, 957–961.
- Coquery M. and P.M. Welbourn. 1995. The Relationship between Metal Concentration and Organic Matter in Sediments and Metal Concentration in the Aquatic Macrophyte *Eriocaulon Septangulare*. Water Research, 29, 2094-2102.
- Daskalakis, K. and T. O'Connor. 1995. Normalization and Elemental Sediment Contamination in the Coastal United States. Environmental Science and Technology, 29, 470-477.
- De Mora, S.; M.R. Sheikhholeslami; E. Wyse; S. Azemard and R. Cassi. 2004. An Assessment of Metal Contamination in Coastal Sediment of the Caspian Sea. Marine Pollution Bulletin, 48, 61-77.
- Dietz, R.; F. Riget; M. Cleeman; A. Aarkrog; P. Johansen and J.C. Hansen. 2000. Comparison of Contaminants from Different Trophic Levels and Ecosystems. The Science of the Total Environment, 245: 221–231.
- Esmaeili-Sari, A. 2008. Mercury in the Environment. Nashr-e Novin Press, Tehran, Iran 228p. (in Persian)
- Faganelli, J.; M. Horvat; S. Covelli; V. Fajon; M. Logar; L. Lipej and B. Cermelj. 2003. Mercury and Methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). The Science of the Total Environment, 304, 315–326.

- Fitzgerald, W.F. 1989. Atmospheric and Oceanic Cycling of Mercury. Academic Press, New York, USA, 316p.
- French, K.J.; D.A. Scruton; M.R. Anderson and D.C. Schneider. 1999. Influence of Physical and Chemical Characteristics on Mercury in Aquatic Sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 110, 347–362.
- Froghi, R.; A. Esmaeili-Sari and S.M. Ghasempouri. 2007. Comparison of Length and Weight Correlated with the Density of Mercury in Various Organs of Kutum: A Case Study on Central Coast of South Caspian Sea. *Iranian Fisheries Scientific Journal*, 4, 97-102.
- Galiulin, R.V.; V.N. Bashkin and R.A. Galiulina. 2005. Ecological Risk Assessment of Riverine Contamination in the Caspian Sea Basin: A Conceptual Model for Persistent Organochlorinated compounds. *Water, Air, and Soil Pollution*, 163, 33–51.
- Goldblum, D.K.; A. Rak; M.D. Ponnappalli and C.J. Clayton. 2006. The Fort Totten Mercury Pollution Risk Assessment: A Case History. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 406–417.
- Gurhan Yalcin, M.; R. Battaloglu and S. Ilhan. 2007. Heavy Metal Sources in Sultan Marsh and its Neighborhood, Kayseri, Turkey. *Environmental Geology*, 53, 399–415.
- Houserova, P.; V. Kuban; P. Spurny and P. Habarta. 2006. Determination of Total Mercury and Mercury Species in Fish and Aquatic Ecosystems of Moravian Rivers. *Veterinarni Medicina*, 51, 101–110.
- Juang, K.W.; D.Y. Lee and T.R. Ellsworth. 2001. Using Rank-order Geostatistics for Spatial Interpolation of Highly Skewed Data in Heavy Metal Contaminated Site. *Journal of Environmental Quality*, 30, 894-903.
- Lado, L.R.; T. Hengl and H.I. Reuter. 2008. Heavy Metals in European Soils: A Geostatistical Analysis of the FOREGS Geochemical Database. *Geoderma*, 148, 189-199.
- Long, E.R.; D.D. MacDonald; S.L. Smith and F.D. Calder. 1995. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. *Environmental Management*, 19, 18–97.
- Mohammadi, J. 2006. Spatial Statistics. Pelk Publication, Tehran, Iran, 453p. (in Persian)
- Nriagu, J. and J. Pacyna. 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Park, J.G. and L.R. Curtis. 1997. Mercury Distribution in Sediments and Bioaccumulation by Fish in Two Oregon Reservoirs: Point-source and Nonpoint-source Impacted Systems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33, 423–429.
- Parizanganeh, A.; V.C. Lakhan and S.R. Ahmad. 2006. Pollution of the Caspian Sea Marine Environment Along the Iranian Coast. *Environmental Information Archives*, 4, 209-217.
- Pekey, H. 2006. The Distribution and Sources of Heavy Metals in Izmit Bay Surface Sediments Affected by a Polluted Stream. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1197–1208.
- Porcella, D. 1994. Mercury in the Environment: Biogeochemistry. Pp. 3–19, in: C.J. Watras and J.W. Huckabee, (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 727p.
- Ravichandran, M. 2004. Interactions between Mercury and Dissolved Organic Matter—A Review. *Chemosphere*, 55, 319–331.
- Rodriguez, L.; E. Ruiz; J.A. Azcarate and J. Rincon. 2009. Heavy Metal Distribution and Chemical Speciation in Tailing and Soils around a Pb-Zn Mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106-1116.
- Sadeghirad, M.; Gh. Amini-e Ranjebar; H. Joshideh and A. Arshad. 2009. Determine the Amounts of Heavy Metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in Sediments of the Southwest Sector of the Caspian Sea. *Iranian Fisheries Scientific Journal*, 3, 36-41.
- Sengupta, A. K. 2002. Environmental Separation of Heavy Metals. *Engineered Processes*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 400p.
- Stolberg, F.; V. Barannik and O. Borysova. 2004. The Caspian Sea Region: Environmental Change. *Ambio*, 33, 45-51.

- Tomiyasu, T.; A. Nagano; N. Yonehara; H. Sakamoto and H. Akagi. 2000. Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, South-western Japan: Spatial Variations of Mercury in Sediment. *The Science of the Total Environment*, 257, 121–132.
- United Nations Environment Programme (UNEP). 1999. Chemical Programme, Global Mercury Assessment Report, chapter 4, Current Mercury Exposures and Risk Evaluations for humans. Available at: [www.unep.ch/mercury/report/chapter4.htm].
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Solid Waste (SW) Methods, Available at: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/index.htm>.
- Walkey, A. and I.A. Black. 1934. An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37, 29-38.
- Webster, R. and T.M. Burges. 2002. Optimal Interpolation and Isarithmic Mapping of Soil Properties III-Changing Drift and Universal Kriging. *Journal of Soil Science*, 31, 505-524.

Evaluation of Mercury Contamination in the Caspian Sea's Sediment by GIS and Geostatistic

S.M. Hosseini¹, N. Mirghaffari^{2*}, N. Mahboobi Soofiani³, L. khodakarami⁴

1,4- MSc Student of Environ. Sci, Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

2,3- Assoc. Prof., Department of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received date: 1/May/2010 , Accepted date: 21/Jul./2011)

Abstract

Heavy metals, in particular mercury, are important for the public health due to their toxicity and endurance in the environment. In the present study, the distribution of mercury was surveyed along the coast of the Caspian Sea (Mazandaran province). Twelve stations were selected and from each station 5 samples were randomly collected followed by chemical analyses. An inverse weight-distance method was used to interpolate the distribution of mercury. The correlation among physicochemical characteristics of sediments, organic matter, electrical conductivity, acidity, and the distribution of mercury was investigated using the distribution map of all these parameters. Overlaying the distribution maps of mercury concentration and the measured sediment parameters indicated that the mercury concentration was accordance with organic content and electrical conductivity. Generally, the total amount of mercury in the investigated stations was lower than the maximum levels recommended by NOAA. The findings of the present study provide useful information about distribution of heavy metals along the coast of the Caspian Sea that can help monitoring and assessment of sediments in the region.

Keywords: Mercury; Pollution; Physicochemical characterization; Caspian Sea.

*Corresponding author: Tel: +989133160640 Fax: +983113912840 Email: mnorolah@cc.iut.ac.ir