قال الله تعالى
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه بیرجند

دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست

گروه محیط زیست

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی منابع طبیعی-محیط زیست

(گرایش آلودگی‌های محیط زیست)

تعیین غلظت فلزات سنگین (Cd, Pb,As) در بافت عضله و پوست دو گونه ماهی خوراکی *Clupeonella cultiventris caspia* و *Alosa caspia* دریای خزر

تحقیق و نگارش:

مرضیه خسروی

استاد راهنما:

دکتر علیرضا پورخباز

استاد مشاور:

مهندس مهدی حسن‌پور

تابستان ۱۳۹۲

تقدیم به:

پدر بزرگوارم، آیینه تلاش و کوشش

مادر مهربانم، آیینه عاطفه و پارسایی

همسر عزیزم، آیینه عطوفت و مهربانی

اساتید راهنمای فرزانه ام، معلمان علم و اخلاقم

باشد تا اندازه ای از دریای بیکران زحمات آن ها را قدر نهاده باشم

تشکر و سپاس

اعتراف می کنم که نه زبان شکر تو را دارم و نه توان تشکر از بندگان تو، و اما بر حسب وظیفه از

از استاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای دکتر علیرضا پورخباز که از راهنمایی های عالمانه ی این استاد فرزانه و اندیشمند و همکاری های بی دریغشان در به اتمام

رسیدن و غنی تر شدن محتوای علمی اینپایان نامه بهره مند بودم، کمال تشکر و سپاسگذاری را دارم و از خداوند مهربان توفیق روز افزون برای ایشان

خواهانم.

از استاد مشاور گرانقدرم مهندس مهدی حسن پور که در طی انجام این تحقیق اطلاعات ارزنده ای در اختیارم قرار دادند بسیار سپاسگزارم

از اساتید محترم آقای دکتر رضایی و دکتر ساغری که قبول زحمت فرمودند و مسئولیت داوری این پژوهش را عهده دار شدند بی نهایت متشکرم.

و در پایان از خانواده عزیزم و همه فرشتگانی که بالهای محبت خود را گسترانیدند و با تحمل دشواری ها، سبب شدند تا در کمال آسودگی خیال و فراغت بال، شوق

آموختن در من زنده بماند صمیمانه سپاسگزارم و این نیست جز جلوه ای از لطف و رحمت پرودگاری که از ادای شکر حتی یک نعمت او ناتوانم.

چکیده

ماهیان بخشی از ذخائر با ارزش زیستی دریای خزر محسوب شده و نقش مهمی در تامین غذای انسان‌ها بالاخص جوامع بومی و محلی دارند. طی سالیان اخیر فعالیت‌های طبیعی و انسان ساخت توانسته بخش زیادی از آلاینده‌های فلزات سنگین را وارد این اکوسیستم آبی نماید. این آلاینده‌ها قادرند که به‌تدریج توسط آبزیان جذب و در پیکره زنجیره غذایی بالا روند. ماهیان به‌دلیل قرار گرفتن در سطح بالای زنجیره غذایی می‌توانند به‌عنوان شاخص آلودگی فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی مفید واقع شوند. در مطالعه حاضر غلظت فلزات سرب، کادمیوم و آرسنیک در بافت‌های عضله و پوست دوگونه ماهی کیلکای معمولی (*Clupeonella cultiventris caspia*) (n=۵۰) و آلوزا (*Alosa caspia*) (n=۱۷) به‌علت اهمیت در تغذیه انسان و لزوم اطمینان از سلامت آن در سواحل جنوبی دریای خزر در زمستان ۱۳۹۱ مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌های بافت ماهی به روش هضم اسیدی آماده سازی شدند. سپس غلظت فلزات یاد شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Scientific Equipment GBS قرائت شد. آزمون-های آماری نشان داد که تفاوت معنی‌داری در میزان تجمع فلزات سنگین به استثنای آرسنیک بین بافت عضله سینه و پوست ماهی کیلکای معمولی و هم چنین ماهی‌آلوزا وجود نداشت ($p>0/05$). در دو گونه ماهی مورد مطالعه، میانگین غلظت آرسنیک در بافت عضله بیشتر از پوست بود. همچنین تفاوت معنی-داری در میزان تجمع این فلزات سنگین به استثنای آرسنیک بین بافت‌های متناظرگونه‌های کیلکای معمولی و آلوزا مشاهده نشد ($p>0/05$). میزان تجمع فلز آرسنیک در بافت عضله ماهی آلوزا بیشتر از بافت عضله ماهی کیلکای معمولی بود. میزان جذب روزانه و هفتگی فلزات موردمطالعه سرب، کادمیوم و آرسنیک ناشی از مصرف گونه‌های کیلکای معمولی و آلوزا توسط مصرف کنندگان آن‌ها و همچنین میانگین غلظت این فلزات در حد مجاز بود.

واژگان کلیدی: آلوزا، دریای خزر، کیلکای معمولی، فلزات سنگین

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه وکلیات

عنوان **صفحه**

مقدمه..... ۲
۱-کلیات..... ۴
۱-۱عناصرسنگین..... ۴
۱-۲ منابع و منشاء فلزها..... ۵
۱-۳ راه‌های مهم جذب فلزات سنگین در ماهیان..... ۶
۱-۴ سرب..... ۷
۱-۵ کادمیوم..... ۹
۱-۶ آرسنیک..... ۱۱
۱-۷ دریای خزر..... ۱۴
۱-۸ تهدیدهای زیست‌محیطی دریای خزر ۱۶
۱-۸-۱ آلودگی ناشی از منابع درخشکی..... ۱۶
۱-۸-۲ آلودگی ناشی از بهره‌برداری منابع نفت و گاز..... ۱۶
۱-۸-۳ نوسان‌های سطح آب..... ۱۷
اهداف و فرضیه های تحیق..... ۱۸

فصل دوم : بررسی منابع

۲- مروری بر مطالعات انجام شده ۲۰
۲-۱ مروری بر مطالعات انجام شده در داخل کشور..... ۲۰
۲-۲ مروری بر مطالعات انجام شده در خارج از کشور..... ۲۵

فصل سوم : مواد و روشها

۳- منطقه مورد مطالعه..... ۳۲
۳-۱- جنوب دریای خزر و سواحل شهرستان بابلسر..... ۳۲
۳-۲ حوزه‌های مختلف جنوب دریای خزر از نظر تراکم جمعیت ماهی کیلکا..... ۳۲
۳-۳تاریخچه صید کیلکا در دریای خزر و سواحل جنوبی آن..... ۳۳
۳-۴ موارد مصرف مصارف کیلکاماهیان..... ۳۴

۳-۵ میزان صید کیلکادر دریای خزر ۳۴
۳-۶ روش صید کیلکا در ایران ۳۵
۳-۷مشخصات زیستی ماهیان مورد مطالعه ۳۵
۳-۷-۱ ماهی کیلکای معمولی ۳۶
۳-۷-۱-۱مشخصات عمده ماهی کیلکای معمولی ۳۶
۳-۷-۱-۲خصوصیات زیستی ماهی کیلکای معمولی ۳۶
۳-۷-۱-۳اندازه ماهی کیلکای معمولی ۳۷
۳-۷-۱-۴ پراکنش ماهی کیلکای معمولی ۳۷
۳-۷-۲ ماهی آلوزا ۳۷
۳-۷-۲-۱ مشخصات عمده ماهی آلوزا ۳۸
۳-۷-۲-۲ خصوصیات زیستی ماهی آلوزا ۳۸
۳-۷-۲-۳ اندازه ماهی آلوزا ۳۸
۳-۷-۲-۴ پراکنش ماهی آلوزا ۳۸
۳-۸بیولوژی و اکولوژی گونه‌های مورد مطالعه ۳۹
۳-۹مواد و لوازم مورد نیاز ۳۹
۳-۱۰ نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه ها ۳۹
۳-۱۱ آماده‌سازی دستگاه جذب اتمی ۴۰
۳-۱۲ آنالیزهای آماری ۴۱

فصل چهارم : نتایج و بحث

۴ نتایج ۴۳
۴-۱زیست سنجی گونه‌های کیلکای معمولی وآلوزا ۴۳
۴-۲میانگین غلظت فلزات سرب،کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله سینه و پوست ماهیان کیلکای معمولی وآلوزا ۴۳
۴-۳مقایسه درون گونه‌ای میانگین غلظت فلزات سنگین سرب، کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی ۴۴
۴-۴مقایسه دون گونه‌ای میانگین غلظت فلزات سنگین سرب‌کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله و پوست ماهی آلوزا ۴۶
۴-۵ مقایسه بین گونه‌ای غلظت فلزات سرب، کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله و پوست ماهیان کیلکای معمولی و آلوزا ۴۸
۴-۶ بررسی همبستگی بین فلزات سرب، کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله سینه و پوست ماهیان کیلکای معمولی و آلوزا ۵۰
۴-۷تجزیه و تحلیل نتایج ۵۱

۴-۷-۱ میانگین غلظت فلزات سرب، کادمیوم و آرسنیک در بافت عضله و پوست ماهیان کیلکای معمولی و آلوزا ۵۱
۴-۷-۲ مقایسه مقادیر فلزات سرب، کادمیوم و آرسنیک با استانداردهای جهانی ۵۴
۴-۸ Target Hazard Quotients ۵۵
۴-۹ میزان جذب روزانه و هفتگی فلزات بر اثر مصرف ماهیان کیلکای معمولی و آلوزا ۵۷
نتیجه‌گیری کلی ۶۰
پیشنهادات ۶۱
فهرست منابع ۶۲

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول۱-۱ریزمغذی‌ها، درشت مغذی‌های فلزی وفلزات سنگین غیرضروری..... ۴

جدول۱-۲ نسبت برخی فلزات بوجودآمده در سطح زمین توسط حفاری معادن به فلزات بوجود آمده در سطح زمین توسط فرسایش..... ۶
جدول۴-۱ خلاصه نتایج آماری حاصل از بیومتری ماهی کیلکای معمولی ۴۳
جدول۴-۲خلاصه نتایج آماری حاصل از بیومتری ماهی آلوزا..... ۴۳
جدول۴-۳میانگین غلظت فلزات سنگین در بافت عضله و پوست کیلکای معمولی و آلوزا..... ۴۴
جدول۴-۴بررسی همبستگی فلزات در هر یک از بافت‌های عضله و پوست در ماهیان کیلکای معمولی و آلوزا..... ۵۱

جدول۴-۵ مقایسه غلظت آلاینده‌ها در بافت عضله ماهی با استانداردهای موجود..... ۵۵
جدول۴-۶ موارد در نظر گرفته شده برای محاسبه THQ..... ۵۶
جدول۴- ۷دز رفرنس مجاز از راه دهان..... ۵۶
جدول۴-۸ تخمین THQ و TTHQ کل در اثر مصرف کیلکای معمولی و آلوزادر جنوب دریای خزر..... ۵۷
جدول ۴-۹ تخمین جذب روزانه و هفتگی فلزات توسط افراد مصرف کننده در سواحل جنوب شرقی دریای خزر..... ۵۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۱موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه..... ۳۳
شکل ۳-۲ میزان صید ماهی کیلکادر جنوب دریای خزر طی سالهای ۱۳۷۷-۱۳۷۸..... ۳۵
شکل ۳-۳ کیلکای معمولی ۳۶
شکل ۳-۴ آلوزا..... ۳۷
شکل ۴-۱ مقایسه غلظت سرب بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی..... ۴۴
شکل ۴-۲ مقایسه غلظت کادمیوم بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی ۴۵
شکل ۴-۳ مقایسه غلظت آرسنیک بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی ۴۶
شکل ۴-۴ مقایسه غلظت سرب بین بافت عضله وپوست ماهی آلوزا..... ۴۷
شکل ۴-۵ مقایسه غلظت کادمیوم بین بافت عضله و پوست ماهی آلوزا..... ۴۷

شکل ۴-۶ مقایسه غلظت آرسنیک بین بافت عضله و پوست ماهی آلوزا..... ۴۸
شکل ۴-۷ مقایسه غلظت سرب بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی و آلوزا..... ۴۹
شکل ۴-۸ مقایسه غلظت کادمیوم بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی و آلوزا..... ۴۹
شکل ۴-۹ مقایسه غلظت آرسنیک بین بافت عضله و پوست ماهی کیلکای معمولی و آلوزا..... ۵۰

فصل اول

مقدمه و کلیات

مقدمه

فلزات سنگین اجزای کمیاب طبیعی محیط آبی هستندو حتی تعدادی از آن‌ها در بقای موجودات زنده نقش حایز اهمیتی داشته و چنانچه میزان این عناصر از حد معینی فراتر رود باعث به مخاطره افتادن حیات آبزیان می‌شود، زیرا سریعا باعث برهم خوردن تعادل بوم‌شناختی شده و موجبات زوال زیستی اکوسیستم را فراهم می‌کنند (خشنود، ۱۳۸۵، استورلی و همکاران، ۲۰۰۵). امروزه به دلیل رشد فعالیتهای کشاورزی، صنعتی و ورود فاضلابهای انسانی سطح این فلزات در اکوسیستم‌های آبی افزایش یافته است (کارادو یونلو، ۲۰۰۰). در نتیجه حیوانات آبزی در معرض سطح بالایی از فلزات سنگین هستند (جلالی و آقازاده، ۲۰۰۶). این عناصر به مانند آلاینده‌های آلی، از طریق فرایندهای شیمیایی و یا فرایندهای زیستی در طبیعت تجزیه نمی‌شوند و به علت پایداری بالایی که دارند قادر هستند که در محیط آبی و رسوبات دریایی تجمع یافته و به راحتی وارد چرخه غذایی آبزیان شوند. بنابراین به علت خاصیت تجمع پذیری و تغلیظ زیستی، غلظت آن‌ها در بدن موجود زنده افزایش پیدا کرده و در صورت استفاده موجود آلوده توسط دیگر موجودات واقع در راس هرم غذایی و یا حتی انسان، این مواد وارد بدن آنها می گردد (لاهیجان زاده، ۱۳۸۳). برخی از فلزات سنگین مانند روی، مس، کبالت به مقدار بسیار کم برای رشد و نمو نرمال ضروری هستند با این حال بعضی دیگر مانند جیوه، کادمیوم و سرب هیچ کارکرد بیولوژیکی ندارند (لانگستون، ۱۹۹۰). مطالعات محققین نشان داده که ماهی ها قادر به جمع آوری و حفظ فلزات سنگین از محیط زیستشان و انتقال‌آنها به انسان بدلیل قرار گرفتن در سطح بالای زنجیره غذایی هستند(لانگستون، ۱۹۹۰). فلزات می توانند توسط ماهی ازآب، غذا، رسوب و مواد ذره‌ای معلق گرفته شود (هاردرسن و وراتن، ۱۹۹۸). با این حال حضور یک فلز در غلظت بالا در آب یا رسوب خطر مستقیم سمی برای ماهی بخصوص در صورت تجمع زیستی قابل توجه در بر ندارد. مشخص شده است که تجمع زیستی تاحد زیادی به واسطه عوامل زنده و غیرزنده موثر بر جذب فلز است (راجوت و همکاران، ۲۰۰۳). جذب فلزات توسط ماهی‌ها به غلظت و مدت زمان در معرض قرار گیری بستگی دارد و همچنین عوامل دیگری مانند تعامل با فلزات دیگر، فعالیت متابولیک، شوری و دما و زیست فراهمی فلزات در جذب فلزات مهم هستند (کالای و کانلی، ۲۰۰۰، بورگر، ۲۰۰۲و ایردوگرال و آتس، ۲۰۰۶).

غلظت فلز در بدن ارگانیزم های آبزی با تغییرات در وزن بدن، رشد و تولید مثل ، ذخیره سازی و یا کاهش ذخایر انرژی و ... تغییر می‌یابد (برایان، ۱۹۸۰).

مواد غذایی که در دسترس موجودات آبزی قرار دارد نقش بسیار مهمی در غنی سازی فلزات در بدن آن موجود را داردکه احتمالا مسیر عمده جذب فلزات سنگین و تجمع در بافت موجودات دریایی هستند. از طرفی موجودات دریایی نیز توانایی سم زدایی بیش از حد فلزات سنگین از طریق تشکیل پروتئین‌های متصل شونده به فلز را دارند. فلزات سنگین به دلیل تاثیرات منفی مختلف نظیر کاهش رشد، تغییر رفتار، تغییرات ژنتیکی و نیز مرگ و میر در آبزیان و همچنین به سبب سمیت و تمایل به تجمع در زنجیره غذایی موجب ایجاد نگرانی در مصرف ماهی گردیده است (کالای، ۱۹۹۹، صادقی را د و امینی رنجبر، ۱۳۸۴). مطالعات زیادی از سوی محققین انجام گرفته که نشان داد ماهیان شاخص‌های زیستی مناسبی جهت سنجش میزان آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین در منابع آبی می باشند (راشد، ۲۰۰۱). دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه جهان دارای ذخایر با ارزش زیستی و غیرزیستی است و از زمان-های گذشته به جهت تامین غذا، ایجاد اشتغال، حمل و نقل دریائی و صنایع شیلاتی مورد توجه ساحل نشینان و دولت‌ها بوده است اما طی سال‌های اخیر به دلایل استخراج نفت، فرآیندهای تکنولوژیک، صنایع فعال در پهنه آبی و ساحلی، تخلیه آب توازن کشتی‌ها و عدم کنترل ورود پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری و پیشروی غیراصولی خشکی در دریا در معرض آلودگی شدید می‌باشد (پاکبازو پوروختشوری، ۱۹۹۷). با توجه به منابع آلاینده مختلف در سواحل جنوبی دریای خزر و به طور کلی فعالیت‌های انسانی در ساحل دریا، احتمال بالا بودن میزان عناصر سنگین در سواحل جنوبی دریای خزر و جذب و تجمع آن‌ها در قسمت‌های مختلف بدن آبزیان، از جمله ماهیان تجاری مانند کیلکا و آلوزا وجود داشته که نهایتا می‌تواند وارد زنجیره غذایی و بدن انسان گشته ومعضلاتی را در برداشته باشد. در این تحقیق نیز به دلیل اهمیت اکولوژیکی دریای خزر و لزوم آگاهی از میزان آلودگی‌ها، به منظور مقابله مناسب با تهدیدات احتمالی، غلظت عناصر سنگین وسمی کادمیوم ،سرب وآرسنیک که از عناصر اجباری سازمان بهداشت جهانی وسازمان کشاورزی وغذایی سازمان ملل برای سنجش در ماهیان خوراکی است (استانیسکین و ماتوسویکوس، ۲۰۰۶)، در عضله و پوست دو گونه ماهی کیلکای معمولی (*Clupeonella cultiventris caspia*) و آلوزا *(Alosa Caspia)* جنوب مرکزی دریای خزر که از پرمصرف ترین محصولات دریایی در رژیم غذایی مردم شمال کشور می باشند مورد ارزیابی و سنجش قرار گرفت. ارائه

نتایج به سازمان های زیربط علاوه بر کمک به حفظ بهداشت و سلامت و توسعه پایدارجامعه، باعث پیشگیری از بروز برخی از بیماریها و مقدمه ای به منظور تحقیقات بعدی خواهد بود.

۱-کلیات

۱-۱عناصرسنگین

فلزات سنگین به گروهی از عناصر واسطه اطلاق می‌گردند که دارای جرم حجمی بیش از۵ گرم بر سانتی متر مکعب بوده و نمک‌های آن عمدتا درآب محلول می باشند(سالمون و فورستنر، ۱۹۸۴). فلزات در رابطه با موجودات زنده به دو دسته ضروری و غیر ضروری تقسیم می شوند. بعضی ازاین عناصر بعنوان مواد مغذی برای زندگی جانوران و گیاهان شناخته می‌شوند و بعضی از آنها مثل مس، روی و کبالت به مقدار کم مورد نیاز حتمی هستند ولی مقدار زیاد آنها سمی می باشد، برخی نیزدر سیستم های آنزیمی نقش دارند. به چنین فلزاتی، ضروری گفته می شود. فلزات غیر ضروری به تعدادی از این فلزات همچون کادمیم، جیوه و سرب گفته می شود که در ردیف زیان آورترین عناصر آلاینده قرار دارند و موجودات، حتی به میزان کم نیز به این عناصر نیازی ندارند. عناصرغیرضروری نیمه عمربیولوژیک بیشتری نسبت به عناصر ضروری دارند لذا در بافت‌های موجودزنده بیشتر می توانند تجمع پیدا کنند (مارتین و ویتفیلد، ۱۹۸۳). اگر چه فلزات سنگین از جمله ترکیبات طبیعی آب‌ها می‌باشند و در بعضی موارد در غلظت‌های پایین ضروری می‌باشند اما در بعضی موارد دارای اثرات سمی بوده و با تجمع در اندام های مختلف موجوداتی که در آب زندگی می‌کنند باعث آسیب دیدن بافتها و اختلال در رشد وتکثیر آن‌ها می‌گردند.

(جدول۱-۱- ریز مغذی‌ها، درشت مغذی‌ها فلزی و فلزات سنگین غیر ضروری(مروراست منش، ۱۳۸۷)

ریز مغذی‌های فلز سنگین ضروری (چند میلی‌گرم یا میکروگرم در روز)	Zn, V, Se, Mo, Mn, Fe, Cu, Cr, Co, As
فلزهای سنگین غیر ضروری	Ti, Sn, Sb, Pb, Ni, Hg, Cd, Be
درشت مغذی‌ها (تقریبا ۱۰۰ میلی‌گرم یا بیشتر در روز)	S, Na, K, P, Mg, Cl, Ca

فلزات سنگین از منابع مختلفی وارد آب های طبیعی می‌شوند اما عمده ترین راه ورود آن ها به آب از طریق قرار گیری سنگ ها و خاک های هوازده در معرض آب های طبیعی می‌باشد. از دیگر منابع ورود فلزات سنگین به آب می توان به ورودی های انسان منشاء مانند دامپروری، کشاورزی، معدن کاوی و نیز

بعضی فعالیت های صنعتی اشاره نمود(وثوقی و مستجیر، ۱۳۸۵). این آلاینده‌ها از یک طرف باعث کاهش اکسیژن محلول در آب شده و از طرف دیگر بادارا بودن سموم اثر مستقیمی بر روی ماهی‌ها داشته و باعث تلفات آنها می‌شود (روحانی، ۱۳۷۴). نحوه انتشار ترکیبات فلزات سنگین به دو روش می‌باشد. اولین و مهم‌ترین روش انتشار فلزات سنگین، جابجائی آن‌ها بصورت محلول به‌وسیله رودخانه‌ها و جریان-های ناشی از بارش که به شستشوی رسوبات معدنی روی زمین و همچنین حل کردن آلودگی‌های گازی در هنگام بارش می‌شود، روش دیگر انتشار آلودگی از طریق هوا می باشد. ترکیبات بعضی از فلزات مانند سرب، جیوه، مس و روی به‌میزان بسیار زیادی از این طریق انتشار می یابد. بطور مثال، هر سال مقدار بسیار زیادی از ترکیبات سرب به‌صورت تترااتیل سرب از اگزوز اتومبیل‌های بنزین‌سوز واردهوا می‌شود. مقدار بسیار زیادی از ترکیبات فلزات سنگین محلول در آب دریاها بوسیله حباب‌هایی که در سطح آب پدید می آیند، وارد هوا شده و به محل های دیگر جابجا می‌شوند (کرباسی، ۱۳۷۹، امیدی، ۱۳۷۴).

ترکیبات فلزات سنگین در pH های کمتر از ۷ بصورت محلول در آب در می‌آیند و لذا از حالت غیر سمی به سمی تبدیل می شوند که این مسئله یکی از دلایل اصلی مرگ و میر آبزیان در pH های پائین است. اثر سمی این فلزات ناشی از تمایل شدید کاتیون‌های این فلزات برای اتصال با گوگرد است. از آنجا که پیوند فلزگوگرد به وجود آمده بر روی آنزیم اثر می‌گذارد این آنزیم نمی‌تواند وظیفه عادی خود راانجام دهد و سلامتی موجود زنده به خطر می‌افتد. از آنجا که بیشتر این عنصرها را نمی‌توان جز در شرایط فوق‌العاده سخت تجزیه کرد، این عنصرهاعملا تجزیه‌ناپذیر بوده‌ودر محیط‌زیست تجمع پیدا می‌کنند (عابدینی، ۱۳۸۹).

۱-۲ منابع و منشأ فلزها

فلزات سنگینی که وارد محیط‌زیست می‌شوند تنها ناشی از فعالیت‌های انسانی نمی‌باشند. چرخه‌های طبیعی شناخته شده که در آن فلزات از سنگ‌ها به خاک و به موجودات زنده، سپس به آب و تشکیل رسوبات تغییر مکان داده و سر انجام به سنگ‌ها باز می‌گردند وجود دارند (دبیری، ۱۳۷۹). سنگ‌های آذرین طبیعی، هوازدگی و خاک‌ها، سنگ‌های رسوبی، سنگ‌های دگرگونی، چرخه سنگ، آب، جو (به-صورت گاز و ذرات معلق ناشی از فعالیت آتشفشان‌ها)، آبفشان‌ها، چشمه‌های گرمایی، آتش سوزی جنگل ها، فعالیت‌های آگاهانه و ناآگاهانه انسان، آبیاری، رواناب، معدنکاری، پساب و فعالیت‌های انسان ساخت،

مواد زاید جامد صنعتی و خانگی از جمله منشاءهای فلزات سنگین در محیط‌زیست می‌باشند(دبیری، ۱۳۷۹).

(**جدول ۱-۲**- نسبت برخی از فلزات به‌وجود آمده در سطح زمین توسط حفاری معادن به فلزات به وجود آمده در سطح زمین توسط فرسایش (دبیری، ۱۳۷۹)

فلز	مقدار جمع نشده بر سال	
	فرسایش	حفاری
سرب	۱۸۰	۲۳۳۰
جیوه	۳	۷
مس	۳۷۵	۴۶۶۰
روی	۳۷۰	۳۹۳۰
نیکل	۳۰۰	۲۵۸
نقره	۵	۷
منیزیم	۴۴۰	۱۶۰۰
مولیبدن	۱۳	۵۷
قلع	۱۶۶	۲

۱-۳ راه‌های مهم جذب فلزات سنگین در ماهیان

۱- جذب سطحی : تنها شواهد اندکی مبنی بر جذب فلزات سنگین از طریق پوست موجود است زیرا معمولا چنین پنداشته می‌شودکه سطح بدن ماهی مانع ازورود مواد زیان آور موجود در آب به داخل بدن می‌شود. از طرفی ماهیان با ترشح مواد مخاطی (موکوس)روی پوست تا اندازه زیادی از ورود آلاینده ها به بدن جلوگیری می‌کنند.

۲- جذب از طریق دستگاه تنفسی: برانش ها نه تنها اندام اصلی تبادلات گازی در ماهیان هستندبلکه نقش قابل ملاحظه ای در جذب مواد حتی فلزات ضروری و غیرضروری به آب را بر عهده دارند پس از جذب فلزات سنگین توسط برانش ها، این فلزات درتمام بدن پراکنده شده و دراندام های بخصوصی نظیر کبد و کلیه تجمع می یابند.

۳-جذب از طریق دستگاه گوارش: جذب فلزات غیر محلول توسط ماهیان تنها از طریق دستگاه گوارش میسر است. در بسیاری از اکوسیستم های آبی، آلودگی ماهیان به واسطه استفاده غذایی از موجودات زنده حاوی فلزات بوده و غذاهای آلوده به فلزات سنگین یک منبع بسیار آلوده‌تراز آب می-

باشند، همچنین باید به نقش رسوبات به عنوان جایگاه نهایی آلاینده ها درمحیط آبی و تغذیه بسیاری از کفزیان و تماس مستقیم با آنها نیز اشاره کرد (سعیدپور و همکاران، ۱۳۸۶).

پارامترهای فیزیکی وشیمیایی آب از عوامل مهم در سمیت فلزات سنگین بویژه ماهیان می‌باشد از مهم‌ترین پارامترهای فیزیکی و شیمیایی که می‌توان روی ماهیان تاثیر گذار باشد اکسیژن، قلیاییت، سختی آب، pH، درجه حرارت آب، آمونیاک و نیتریت اشاره کرد (بوتنر و همکاران، ۱۹۹۳).

غلظت کم فلزات سنگین سبب استرس های مزمن در ماهی شده اگر چه موجب مرگ ماهی نمی-شودبر روی اندازه ووزن آن اثر می گذارد (وینودهینی ونریانان، ۲۰۰۸). مطالعات آزمایشگاهی و صحرایی نشان می‌دهد که تجمع فلزات سنگین در بافت‌ها بطور اساسی به غلظت فلزات در آب، مدت زمان قرارگیری درمعرض فلزات، شوری، pH، سختی ودمای آب، نیازهای اکولوژیک، جنس، اندازه و پوست-اندازی حیوانات بستگی دارد (فروغی فرد و همکاران، ۱۳۸۶).

۱-۴ سرب

سرب عنصری است خاکستری رنگ، با نام تجاری پلامب[1] و دارای جرم اتمی ۲۰۷/۲۱ گرم می‌باشد. نقطه جوش آن ۱۷۴۰ درجه سانتی‌گراد و نقطه ذوب آن ۳۲۷/۴ درجه سانتی‌گراد است. سرب تقریبا ۰/۰۰۲ درصد از پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. ترکیبات این فلز عمدتا در نتیجه بهره‌برداری از معادن (سولفید، کربنات و سولفات سرب)، صنایع باطری سازی (اکسید سرب و سرب)، سوخت‌های فسیل (تترا متیل سرب)، رنگسازی (کربنات و کرومات سرب)، تثبیت PCB (سولفات سرب) و صنایع شیشه و لعاب (سیلیکات سرب) وارد محیط زیست می‌شود (مریان، ۱۹۹۱).

سرب یکی از اولین عناصر شناخته شده توسط بشر می‌باشد. ورود مستقیم آن به محیط و اکوسیستم-های آبی مضرات وخطرات عدیده‌ای را بدنبال دارد. آب‌ها به واسطه عبور در مسیر معادن سرب و نیز راه-یابی فاضلاب کارخانجاتی چون صنایع باطری سازی، کریستال سازی، رنگ سازی و ... آلوده می‌شوند. این آب‌ها موجب تجمع سرب در ماهی و آبزیان می‌گردد. مطالعات بیانگر ارتباط مستقیم بین غلظت سرب موجود در آب‌ها و لجن و غلظت آن در بافت‌های آبزیان است و از طرف دیگر آبیاری مزارع و مراتع به وسیله این آب‌ها منجر به افزایش میزان سرب در بافت‌های گیاهی و به دنبال آن افزایش میزان سرب در شیر، گوشت و تخم مرغ دام‌ها می‌شود (اسماعیلی و بیداری، ۱۳۷۱). تجمع و تراکم سرب در سواحل

[1]- Plomb

دریا موجب ورود آن به نسوج استخوانی آبزیان شده ودر آبزیان در غلظت بسیار پایین آن نیز سرآغاز مسمومیت سرب بوده و حتی به صورت رسوب روی آبشش را فراگرفته و مانع فعالیت حیاتی آبزیان می-گردد (کالاوای، ۱۹۹۸).

سرب معمولادر آبزیان کمتر تجمع می یابدولی میزان ۰/۲میلی گرم در لیتر می‌تواند تاثیر منفی بر روی آبزیان داشته باشد (ونگ وهمکاران، ۱۹۷۸). سرب در کبد و عضله ماهیان نیز تجمع می یابد (جلالی جعفری و آقا زاده مشگی، ۱۳۸۶). به علت سمیت زیاد آن، برروی انسان نیز تاثیر بسزایی داشته و مخصوصا در کودکان اختلالات مغزی- عصبی و متابولیکی ایجاد می کند (سیلوانی وهمکاران، ۱۹۷۸). سمیت سرب برای ماهی و سایر موجودات آبزی تحت تأثیر کیفیت آب بوده و به قابلیت انحلال ترکیبات سرب و به غلظت‌های کلسیم و منیزیم در آب بستگی دارد به عنوان مثال مشخص شده است که سمیت سرب با افزایش غلظت کلسیم و منیزیم در آب کاهش می‌یابد. مسمومیت حاد سرب ابتدا باعث آسیب به اپیتلیوم آبشش شده و ماهی مبتلا، به علت خفگی تلف می‌شود. علائم مشخص مسمومیت مزمن سرب شامل تغییرات تابلوی خونی با آسیب شدید گلبول‌های قرمز و سفید، تغییرات تحلیل رونده بافت‌های پارانشیماتوز و آسیب سیستم عصبی است (رکنی، ۱۳۷۷و روحانی، ۱۳۷۴).

حضور بیش از حد سرب در آب ممکن است باعث محدودیت آنزیمی‌موجود در بافت‌های مختلف بدن شود اما اثر زیادی در تنظیم پتاسیم توسط آبشش ندارد چنین وضعیتی ممکن است بدین علت باشد که ماهیان اغلب در آب‌های تقریباً ایزوتونیک با خونشان زیست می‌کنند بنابراین شیب یا تغییرات زیادی در داخل یا خارج بدن ماهی برای سدیم وجود ندارد(روحانی، ۱۳۷۴). به دلیل حلالیت پایین سرب، عموما در دریاها و اقیانوسها بخشی از سربی که در نتیجه فعالیتهای انسانی وارد محیط دریایی می‌شودبه ذرات معلق چسبیده و ته نشین می‌شود و بدین ترتیب میزان بسیار کمی سرب وارد محیط خواهد شد و با کم شدن حلالیت سرب میزان و سمیت آن درآب و به تبع آن دربرخی از جلبکها و ماهیها نیز کاهش می‌یابد (ببیچ و اسلولزکی، ۱۹۷۹). قرار گرفتن آبزیان در معرض غلظت بالای سرب و یا طولانی مدت آن می-تواند باعث کاهش عملکرد مناسب کلیه،افزایش فشار خون، جلوگیری از فعالیت‌ها ، تغییر متابولیسم کلسیم، کند شدن هدایت عصبی و کاهش تولید مثل گردد(لوکیتک، ۱۹۹۳). آلودگی شدید منابع آبی با سرب موجب سیاه شدن باله ها و خمیدگی ستون فقرات در ماهیان می‌شود(سعیدپور و همکاران، ۱۳۸۶).

سازمان بهداشت جهانی (راهنمای ۱۹۸۳) حد نهایی غلظت سرب در آب آشامیدنی را ۰/۱ میلی گرم برلیتر و مقدار توصیه شده را ۰/۰۵میلی گرم بر لیتر بیان کرده است. دستورالعمل‌های مجمع اروپایی ۱۹۸۰، سازمان خدمات بهداشت عمومی آمریکا و مقررات قانون آب آشامیدنی سالم حداکثر غلظت قابل قبول سرب را ۰/۰۵ میلی گر بر لیتر بیان کرده اند (ماسون، ۱۹۹۱). مقادیر مجاز و سطح استاندارد جهانی سرب برای ماهیان ۰/۵۰ میکرو گرم بر گرم می‌باشد.

۱-۵کادمیوم

کادمیوم فلزی است نرم و به رنگ سفید نقره‌ای براق با جرم اتمی ۱۱۲/۴۱ گرم، نقطه ذوب ۳۲۰/۹ درجه سانتی‌گراد و نقطه جوش ۷۶۷ درجه سانتی‌گراد که از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی در تمامی اکوسیستم‌هاست. ترکیبات این عنصر سمی سنگین در معادن (سولفید)، صنایع آبکاری (کلراید، سولفات، اکسید و سیانید)، باطری‌سازی (سولفید، اکسید و هیدروکسید)، رنگ‌سازی (نیترات و سولفید)، تلویزیون(سولفید)، فیلم سازی(کربنات و ترکیبات آلی)، سیم‌های لحیم، تهیه آلیاژها، ماده رنگی یا پیگمان، تهیه تترا اتیل سرب (دی اتیل کادمیوم) و همچنین در راکتورهای اتمی (فلزی و نیترات کادمیوم) می‌باشند (ثنائی، ۱۳۷۵؛ محمدنژاد شموشکی، ۱۳۸۴). مقادیر کادمیوم ورودی به محیط زیست به راحتی قابل سنجش نیست، اما از منابع مختلف همچون بخارات گرد و غبار، هرزآب حاصل از استخراج و پالایش سرب و روی، تولید کادمیوم، صنایع آهن، استیل و فلزات غیر آهنی، روی مورد استفاده در پوشش گالوانیزه فلزات، پوشش چرخ اتومبیل‌ها، صخره‌های فسفاته، زغال سنگ، محصولات سوختی نفت و لجن فاضلاب منشا می‌گیرند (زاهد و محمدی دشتکی، ۱۳۷۹؛ بندانی و همکاران، ۱۳۸۷).

کادمیوم به طور یکنواخت در پوسته زمین یافت می شود اما ترکیبات معدنی آن تنها در مناطق ویژه ای از جهان یافت می شوند، سنگ معدن روی دارای مقادیر قابل توجهی کادمیوم است. تولید کادمیوم در اواخر قرن نوزدهم به صورت محصول جانبی در استخراج روی آغاز گردید (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۱). کادمیوم درمواد غذایی و محیط زیست، نه تنها بدلیل سمیت زیاد بلکه بدلیل پایداری زیاد آن، یکی از خطرناک ترین عناصر کمیاب محسوب می شود(باتاگلیاو همکاران، ۲۰۰۵، پرز-لوپزو همکاران، ۲۰۰۸، کیم و همکاران، ۲۰۰۸). سمیت این فلز۲ تا ۲۰ برابر بیشتر از سایر فلزات سنگین می‌باشد(قوش وسینگ، ۲۰۰۵).

کادمیوم معمولاً به طور طبیعی در آبهای سطحی وزیرزمینی وجود دارداما منابع مستقیم کادمیوم موجود در آب، فاضلاب ها و ریزش های اتمسفری و منابع غیر مستقیم آن ناشی از شستشوی کانی هایی که در اثر هوادیدگی به وجود می‌آیند، لجن فاضلاب‌ها، محل‌های تخلیه مواد زائد و غیره همراه با آب زهکشی و جریان‌های آب سطحی هستند. تحقیقات اخیر با روش های پیشرفته نشان داده که به استثنای نواحی آلوده خاص، غلظت کادمیوم محلول کم است (مریان، ۱۹۹۱). غلظت کادمیوم درآب دریا در لایه های سطحی ۱۰-۳ نانوگرم در لیتر در قسمتهای عمیق تا ۰تا۳۵۰۰ نانوگرم در لیتر ، در آب شیرین ۰/۱ میکروگرم در لیترو درمناطق آلوده ۲۳۰ میکروگرم در لیتر می‌باشد و عموما به صورت ترکیب آنیون دیده می‌شود (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۱). کادمیوم در محیط‌های آبی عموماً به صورت یونهایی با بار مثبت و به دو نوع معدنی و آلی وجود دارد (سبزعلیزاده و خلفه نیلسار، ۱۳۷۷). حلالیت کادمیوم در آب تحت تاثیرعواملی نظیر نوع ترکیبات و pH آب است غلظت بیش از چند میکروگرم در لیتر کادمیوم احتمالا ناشی از تخلیه فاضلاب آلوده به کادمیوم است (شریعت پناهی، ۱۹۹۸).

کادمیوم عنصری غیر ضروری و به شدت سمی برای ماهی است که از طریق آبشش وارد بدن ماهیان شده ودر اندام‌هایی چون کبد و کلیه تجمع پیدا می‌کند و سبب کاهش کلسیم و افزایش قند و منیزیم خون می‌شود (هیت، ۱۹۸۷). گونه ماهی و همچنین مراحل رشد و نمو آنها در حساسیت به کادمیوم متفاوت می‌باشد(کوک وهوفر، ۱۹۹۸). مسمومیت موجودات آبزی به کادمیوم به عوامل متعددی بستگی داردمثلا کلسیم موجود در آب اثرات سمی کادمیوم را کاهش می‌دهد هم چنین مطالعات نشان داده که تجمع زیستی کادمیوم تحت تاثیر دما وشوری آب قراردارد (کاستروگنزالزاو مندزارمنتاب، ۲۰۰۸). افزایش درجه حرارت سبب افزایش تجمع کادمیوم در بدن ماهیان می‌شود بنابراین ماهیان گرمابی از نظر مسمومیت به این عنصر نسبت به سردابی مقاومت کمتری دارند (آیس، ۲۰۰۳). همچنین با کاهش شوری و اکسیژن محلول نیز تجمع این فلز در ماهیان افزایش می یابد (هیت، ۱۹۸۷).

در اکوسیستم‌های آبی، کادمیوم در صدفهای رودخانه ای، میگوها، خرچنگ ها و ماهی‌ها تجمع می-یابد. جاندارانی که این عنصر را می‌خورند یا می‌نوشند دچار فشار خون بالا، بیماریهای کبدی و صدمات مغزی و نخاعی می‌شوند (احمدی، ۱۳۸۷). کادمیوم در ماهیان موجب تغییر رشد در بسیاری گونه‌ها مانند ماهی گوپی (میلیو و همکاران، ۱۹۹۸)، تجمع یافتن در اندام های حیاتی (سینیر و همکاران، ۱۹۹۷، کیم و همکاران، ۲۰۰۴، اساقباو همکاران، ۲۰۰۸)، تغییر شاخص های خونی (بروکاجسترزبسکاو