

## فهرست

۱	۱-۱ مقدمه
۳	۱-۲ دریای خزر
۴	۱-۳ فعالیت های انسانی و منابع آلینده در منطقه تحقیقاتی
۵	۱-۴ موجودات مورد آزمایش
۵	۱-۴-۱ میگوی دریای خزر <i>P. Elegans</i>
۶	۱-۴-۲ جلبک کلادوفورا ( <i>Cladophora Alge</i> )
۷	۱-۵ فلزات سنگین
۸	۱-۵-۱ کادمیم
۹	۱-۵-۲ سرب
۱۱	۱-۵-۳ مس
۱۱	۱-۵-۴ روی
۱۲	۱-۵-۵ آهن
۱۳	۱-۲ سابقه تحقیق
۱۲	۱-۱-۱ مطالعات انجام شده در خارج از کشور
۱۶	۱-۱-۲ مطالعات انجام شده در ایران
۱۸	مواد و روش کار
۱۸	۱-۳ وسایل و تجهیزات
۱۸	۲-۳ ایستگاههای نمونه برداری
۱۹	۳-۳ نمونه برداری و آماده سازی و آنالیز شیمیایی نمونه ها
۱۹	۳-۳ نمونه ها
۱۹	۱-۳-۳ آب

۲۰	۲-۳-۳ رسوبات بستر
۲۰	۴-۳-۳ میگوی دریای خزر <i>palaemon elegans</i>
۲۱	۵-۳-۳ جلبک کلادوفورا
۲۱	۵-۳ تجزیه و تحلیل آماری داده ها
۲۲	۴-۱ نتایج
۲۲	۴-۱-۱ روی
۲۴	۴-۲-۱ آهن
۲۶	۴-۳-۱ مس
۲۷	۴-۱-۴ سرب
۳۱	۴-۱-۵ کادمیم
۳۳	بحث و نتیجه گیری
۳۳	۱-۵ بحث
۳۳	۱-۱-۱ روی
۳۵	۱-۲-۱ آهن
۳۵	۱-۳-۱ مس
۳۶	۱-۴-۱ سرب
۳۶	۱-۵-۱ کادمیم
۳۷	۲-۵ نتیجه گیری کلی
۳۸	منابع

## ۱-۱ مقدمه

پدیده آلودگی عمدتاً نتیجه توسعه تکنولوژی، به ویژه در قرن حاضر میباشد که با مسائل سیاسی، اقتصادی و اجتماعی گره خورده است. گرچه طبیعت در مقابل آلاینده های مختلف از قابلیت و توان خودپالایی معینی برخوردار است، اما کثرت و فزونی مواد آلوده کننده در اغلب حالات این خاصیت بهینه سازی را از آن سلب می کند و سبب تغییرات اساسی در اکوسیستم و نابودی بسیاری از گونه های جانوری مطلوب انسانها و غیر قابل استفاده شدن آب، هوا و خاک می شود (محمدی و سمائی، ۱۳۸۴). دریای خزر به عنوان بزرگ ترین حوضه آبی داخل خشکی از دیرباز مورد توجه ساکنان بیرون آن و ملل دور دست بوده است. درابتدا بهره برداری از آبزیان و ترابری دریایی مهمترین نوع استفاده از این دریا بود. حوضه خزر با ذخایر زیستی، کانی و هیدروکربنی و سواحل زیبا و گستره آبی خود منابع لازم را برای بهره مندی کشورهای پیرامون را فراهم می کند. این دریا با توجه به موقعیت جغرافیایی، زمین شناختی و فعالیتهای مختلف انسانی از قبیل ورود، آلاینده های شهری، روتایی، صنایع و معادن مختلف و استفاده مداوم از کودها و سموم شیمیایی که حاوی فلزات سنگین و سمی چون روی، کروم، کادمیم، سرب... هستند، به شدت آلوده شده است.

در ضمن رسوبات محل نهایی تجمع فلزات سنگین در محیط آبی اند که می توانند تحت شرایطی به عنوان منبع آلودگی عمل کنند. فلزات سنگین موجود در رسوبات ممکن است به سهولت و به مقدار زیاد در دسترس جانوران به ویژه کفزیان قرار گیرند (علیزاده کتك لاهیجانی و همکاران، ۱۳۸۴). سواحل جنوبی دریای خزر به علت غنی بودن و نور کافی میتوانند بستر مناسبی برای برای رشد جلبکهای ایترومورفا و کلادوفورا باشند و این جلبک ها محیط مناسبی را برای زیست آبزیانی همچون میگوی Palaemon elegans فراهم می کنند.

میگوی دریای خزر علاوه بر ناپلیوس سخت پوستان (مثل نوزاد گاماریده) از سایر سخت پوستان و همچنین از جلبکها و پوده های گیاهی و جانوری و در مناطق صخره ای اساساً از کلادوفورا و گاماروس

ها تغذیه میکنند، به نوبه خود غذای مناسبی برای آبزیان بزرگتر و خصوصاً ماهیان خاویاری محسوب می‌شوند (قاسموف، ۱۹۹۴).

بنابراین با توجه به این زنجیره غذایی، در صورت آلوده بودن رسوبات به فلزات سنگین، بخشی از آنها میتواند در بدن ماهیان جذب و تجمع یافته و در نهایت وارد بدن انسان گردد ( Freedman ۱۹۹۵). با توجه به موضوعات یاد شده، هدف اصلی از انجام این مطالعه تعیین غلظت‌های پایه فلزات سنگین Ni, Pb, Cd, Hg در میگوی *Palaemon elegans* و رسوبات منطقه مورد مطالعه می‌باشد. از دیگر اهداف این تحقیق به دست آوردن اطلاعاتی در رابطه با میزان تجمع این فلزات در نمونه مورد مطالعه و رسوبات منطقه مربوطه برای پایش تغییرات زیست محیطی در دریای خزر است. همچنین این میگو با داشتن ۱/۷۶ درصد چربی و ۱۴/۴۲ درصد پروتئین می‌تواند منبع غذایی مهمی برای ماهیان اقتصادی باشد که اهمیت این تحقیق را پیش از پیش می‌نماید.

بنابراین، تحقیق حاضر به دنبال پاسخگویی به سوالات زیر می‌باشد.

۱. آیا غلظت فلزات سنگین در میگوی *P. elegans* بیش از حد مجاز است.
۲. آیا غلظت فلزات سنگین در میگوی *P. elegans* کمتر از میزان آن در رسوبات است.
۳. آیا غلظت فلزات سنگین در جلبک کلادو فوراً کمتر از **میزان آن** در رسوبات است.

### فرضیه‌ها

۱. غلظت فلزات سنگین در میگوی *P. elegans* بیش از حد مجاز است.
۲. غلظت فلزات سنگین در میگوی *P. elegans* کمتر از میزان آن در رسوبات است.
۳. غلظت فلزات سنگین در جلبک کلادو فوراً کمتر از میزان آن در رسوبات است.

### ۲-۱ دریای خزر

دریای خزر با طول حدود ۱۲۰۰ km و عرض ۳۲۰ km بین ۵ کشور (روسیه، قزاقستان، ترکمنستان، آذربایجان و ایران) قرار گرفته است. این دریاچه در عرض جغرافیایی میانی واقع شده است یعنی آخرين نقطه شمالی دریا ۴۷ درجه و ۱۳ دقیقه عرض شمالی و آخرین نقطه جنوبی آن ۳۶ درجه و ۳۴ دقیقه عرض شمالی است. دریای خزر را می‌توان در یک تقسیم‌بندی کلی به سه بخش تقسیم کرد:

۱. بخش شمالی که مساحتی حدود ۲۷/۷۳ درصد از کل دریا را به خود اختصاص داده ودارای ۱ درصد از حجم آب دریا می‌باشد و عمق متوسط آن ۴/۴ متر ذکر شده است.
۲. بخش میانی که ۳۵/۳۹ درصد از وسعت این دریارا در بر گرفته و دارای ۳۳ درصد از حجم کل آب آن می‌باشد.
۳. بخش جنوبی که ۳۵/۶۴ درصد از مساحت کل دریا را دربرگرفته و حدود ۶۶ درصد از حجم کل آب آنرا شامل می‌شود. متوسط عمق این بخش ۳۴۵ متر می‌باشد که عمیق‌ترین نقطه آن ۱۰۲۵ متر تعیین شده است.

وسعت حوضه آبریز دریای خزر حدود ۳/۳۳۷/۰۰۰ کیلومتر مربع می‌باشد که نزدیک به ۲۵۶/۰۰۰ کیلومتر مربع از آن در خاک ایران واقع شده است و در محاصره سه استان گلستان، مازندران و گیلان قرار گرفته است (lahijani. ۱۳۸۰)

بطور کلی دریای خزر علاوه بر جنبه‌های اقتصادی واجتماعی و همچنین وجود منابع آلی و معدنی زیستگاه آبزیان با ارزشی همچون ماهیان خاویاری می‌باشد و از طرفی به جهت ویژگی‌های اکولوژیکی خاص خود و محدودیتهای جغرافیایی حاکم بر آن و به دلیل وجود فعالیتهای مختلف انسانی در دریا و ساحل، همواره تحت تاثیر منابع آلاینده مختلف مخصوصاً عناصر سنگین، واقع شده و حفاظت از آن به دلیل اهمیت ویژه که برخوردار است ضروری به نظر می‌رسد (کردوانی، ۱۳۷۱).

این دریا که امروزه تحت تاثیر افزایش جمعیت و صنعتی شدن کشورهای حاشیه آن قرار گرفته موقعیت نگران کننده‌ای از لحاظ میزان منابع آلاینده پیدا کرده است. اگرچه کشورهای مختلف حاشیه

آن به نسبتهای متفاوتی در آلوده سازی آن نقش دارند اما این الودگیها تحت تاثیر جریانهای شمال غربی به جنوب و جنوب شرقی، در بخش‌های مختلف منتشر شده و موثر خواهند بود. از طرفی بالا آمدن سطح آب دریای خزر باعث گردیده تا هزاران کیلومتر از سواحل این دریا به زیرآب رفته و کلیه آلودگیهای زهکشی شده به دریا منتقل گردد. (چابکسوار و خدابرست، ۱۳۷۳) ورود آلایinde های متعدد خصوصاً فلزات سنگین که بیشتر ناشی از فاضلابهای شهری، صنعتی و کشاورزی می‌باشند، زنجیره غذایی را در این دریا با خطراتی جدی مواجه نموده است و از آنجا که بدن جانداران قادر به ذخیره نمودن برخی از آلایinde ها تا سطوحی بالاتر از میزان موجود در آب می‌باشند، لذا تجزیه و تحلیل تجمع زیستی عناصر سنگین در گونه‌های مختلف آبزیان نشان دهنده مسیر حرکت و نقاط انباشتگی آلایinde ها و مواد مسمومیت‌زا در سیستم اکولوژیکی منطقه خواهد بود (فاضلی و همکاران، ۱۳۸۰).

امروزه فلزات سنگین بواسطه سمیت و زمان ماند بالا (Residence Time) و همچنین جذب و تجمع آنها در بافتها و اندامهای مختلف جانداران از اهمیت اکولوژیکی و بیولوژیکی خاصی برخوردارند. اگر چه برخی از فلزات سنگین در غلظت کم برای رشد سلولی و متابویسم برخی از آبزیان ضروری هستند اما در غلظتهای بالا سبب ممانعت از واکنشهای بیولوژیک شده و در نهایت پس از ورود به زنجیره غذایی، به بدن انسان منتقل گشته و سبب بیماریها و نارسایی‌های خطرناکی می‌شوند (Sadiq، ۱۹۹۲)

### ۱-۳ فعالیت‌های انسانی و منابع آلایinde در منطقه تحقیقاتی

با توجه به موقعیت جغرافیایی، زمین‌شناسی و فعالیتهای مختلف انسانی در منطقه تحقیقاتی، عموماً ورود آلایinde های مختلف به دریا مخصوصاً فلزات سنگین تحت تاثیر و منشاء دو عامل طبیعی (Lithogenic) و غیر طبیعی یا انسان ساخت (Anthropogenic) می‌باشد. منابع و عوامل

طبیعی که باعث ورود عناصر سنگین به منطقه مورد مطالعه می گردند عمدتاً از طریق هوازدگی سنگها و فرسایش صورت می گیرد.

عوامل غیر طبیعی یا انسان ساخت نیز توسط فعالیتهای مختلف شهری صنعتی و کشاورزی باعث ورود فلزات سنگین به اکوسیستم آبی خزر و منطقه تحقیقاتی می شوند. علاوه بر **منابع آلاینده** شهری و روستایی و همچنین فعالیتهای کشاورزی، صنایع و معادن مختلفی از قبیل معادن گچ، آهک، زغال سنگ، ساخت مواد شوینده، کمپوت سازی، صنایع غذایی(کارخانه شیر، نوشابه سازی، کشت و صنعت و صنایع غیر فلزی مانند پنبه پاک کنی ) در منطقه فعال میباشند، که با ایجاد فاضلابهای صنعتی و ورود احتمالی آنها به اکوسیستم آبی دریای خزر ، قادر به افزایش میزان فلزات سنگین در آب، رسوبات و آبزیان آن می باشد.

در ضمن استفاده از کودهای شیمیایی برای تقویت زمین و سموم کشاورزی بخصوص آفت کشها و علف کشها جهت دفع آفات نباتی، سال به سال افزایش میابد، استفاده مداوم از کودها و سموم شیمیایی که حاوی فلزات سنگین و سمی چون کروم، کامیم، سرب... می باشند، نهایتاً منجر به جذب و تجمع آنها در خاک، گیاهان و نباتات شده و بخش اعظمی از آنها، همراه با پسابهای کشاورزی وارد منطقه تحقیقاتی شده و در آب، رسوبات و مخصوصاً بافتها و اندامهای مختلف آبزیان جذب و تجمع می یابد، که این خود معضل بزرگی برای زنجیره غذایی و مخصوصاً انسان به شمار می آید (بی نام، ۱۳۷۵)

#### ۴-۱ موجودات مورد آزمایش

##### ۱-۴-۱ میگوی دریای خزر *P. elegans*

موجودات کف زی یا بنتوزها از ذخایر با ارزش برای گونه های مختلف ماهیان محسوب می شوند. این موجودات در منطقه تحقیقاتی بیشتر شامل کرم پرتار (*Nereis*) و نرمتنان می باشد. علاوه بر این دو گونه میگو *P. adspersus* و *P. elegans* موجود میباشند که در این تحقیق به بررسی میگویی با رسوبات منطقه مربوطه پرداخته شده است. این میگو طی سالهای ۱۹۳۰-۳۴ همراه با *P. elegans*, ماهیان کفال از دریای سیاه به دریای خزر منتقل گردید، لذا از گونه های غیر بومی در این دریا به شمار می آید.

رده بندی این میگو به صورت ذیل می باشد

شاخه بند پایان Arthropoda

زیرشاخه سخت پوستان Crustacea

رده سخت پوستان عالی Malacostraca

زیر رده Eumalacostraca

فوق راسته Eucardia

راسته Decapoda

زیر راسته Pleocymata

خانواده Palaemonidae

جنس *Palaemon*

گونه *Palaemon elegans* (Rathke)

این میگوها از مواد مغذی موجود در رسوبات و همچنین از جلبک کلادوفورا و در برخی مناطق از انترومورفا تغذیه نموده و در تغذیه ماهیان اقتصادی مهم از جمله فیل ماهی ، اژون برون، شیپ، سوف و پوزانک چشم درشت پوزانک دریای خزر نقش داشته و فک دریایی خزر نیز از آن تغذیه می نماید.

## ۱-۴-۲ جلبک کلادوفورا (Cladophora Algae)

این جلبک جزو جلبکهای ریسه‌ای منشعب و نسبتاً فراوانی است که تقریباً در تمام زیستگاههای آب شیرین و شور یافت می‌شود. این جلبک در محل تماس آب با تخته سنگها و در رسوبات حاشیه گیاهان آبزی در جزایر و برجستگی‌های ساحلی، در شرایط مناسب از نظر آب و هوا یی رشد می‌کند. ریسه این جلبکها بر روی رسوبات جمع شده روی تخته سنگها و در حاشیه گیاهان آبزی قرار گرفته و از مواد معدنی و آلی موجود در آب مخصوصاً رسوبات استفاده می‌کند. جلبک کلادوفورا یکی از عمدۀ ترین موادغذایی می‌گویی در یای خزر *P.elegans* می‌باشد و در اغلب موارد با یکدیگر همبستگی بالایی دارند(فاضلی و خدابنده، ۱۳۸۰)

## ۱-۵ فلزات سنگین

بطور کلی از ۱۰۶ عنصر شناخته شده، ۸۴ عنصر به عنوان فلز نام گذاری شده‌اند که فلزات سنگین نیز از آن جمله می‌باشند. فلزات سنگین به عناصری اطلاق می‌گردد که وزن اتمی آنها بیشتر از ۵/۶ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد. فلزات سنگین بطور طبیعی در قشر زمین وجود دارند و بر اثر فعل و انفعالات و عوامل طبیعی از قبیل آتش‌نشانها، آتش سوزی‌های طبیعی و هوازدگی و فرسایش سنگها و رسوبات وارد اکوسیستمهای آبی می‌شوند، ضمن آنکه توسط فعالیتهای انسانی یا عوامل غیر طبیعی از طریق فاضلابهای شهری، صنعتی و کشاورزی، استخراج معادن، مصرف سوختهای فسیلی و ... میزان انها در محیط زیست خصوصاً در اکوسیستمهای آبی افزایش می‌آید.

عموماً آلاینده‌های مختلف آلی و معدنی که بسیار متنوع و متعدد هستند، تحت عوامل طبیعی و غیر طبیعی، بطور مستقیم یا غیر مستقیم به رودخانه‌ها و نهایتاً به دریا راه می‌یابند. بخشی از آلاینده‌ها طی فرایندهای بیولوژیکی تجزیه می‌گردند و برخی دیگر مانند فلزات سنگین در کالبد چرخه حیات و یا بستر رودخانه‌ها و دریاچه‌ها ثبت شده، مشکلات عدیدهای را برای آبزیان منطقه ایجاد می‌کند؛

بطور مثال در حین مبادله گازهای تنفسی (CO<sub>2</sub> و O<sub>2</sub>) بین آبزیان و محیط اطراف آنها، فلزات سنگین موجود در محیط از طریق آلات تنفسی آنها جذب شده و در داخل بدنشان تغليظ شده و نهایتاً به انسان مصرف کننده انتقال میابد. هر یک از فلزات سنگین دارای اثرات خاص بیوشیمیایی در بدن موجودات می باشدن (Clarck, ۱۹۹۲).

باتوجه به منابع آلاینده ورود عناصر سنگین به منطقه تحقیقاتی، چهار عنصر جیوه، کادمیم، سرب و نیکل در این تحقیق انتخاب گردید به طور مختصر به خواص آنها اشاره خواهد شد.

### ۱-۵-۱ کادمیم

کادمیم فلزی است نرم، سفید نقره ای و با عدد اتمی ۴۸ که بعد از جیوه عنصر خطرناک زیست محیطی به شمار می آید. مصرف صنعتی کادمیم از سالهای ۱۹۳۰ میلادی به بعد افزایش قابل توجهی پیدا نموده و معمولاً در آبکاری فلزات رنگریزی، پلاستیک سازی، تهیه آلیاژهایی با نقطه ذوب پایین و در تولید حشره کشها و علف کشها به کار می رود. عموماً پساب کارخانجات مختلف مخصوصاً تولید لاستیک اتومبیل و روغن موتور، پسابهای کشاورزی و فاضلابهای شهری حاوی مقادیر قابل ملاحظه ای کادمیم می باشدن (Sadiq, ۱۹۹۲).

در مسمومیت با کادمیم ابتدا دستگاه تنفسی دچار اختلال می گردد و سپس عوارضی از قبیل سوزش، تحریک گلو، احساس درد در قفسه سینه، سرفه و تنگی نفس، تهوع، اسهال و ضعف عمومی ایجاد می شود و بالاخره منجر به از دست دادن حواس، فشار خون بالا و تحریک شدن گلبول های قرمز و تجزیه مغز استخوان خواهد شد (علم، ۱۳۷۷)

کادمیم در آب به راحتی با اکسیژن و گوگرد ترکیب شده و در مقادیر مختلف pH دچار هیدرولیز های چند مرحله ای میشود. در pH=۹ هیدرولیز شده و تشکیل هیدروکسید کادمیم می دهد (Sadiq, ۱۹۹۲).

بیشترین اثرات آن در محیط های آبی، جایگزین شدن آن با کلسیم در سیستم بدن می باشد، بطوریکه افزایش این عنصر در بدن موجودات زنده منجر به پوکی استخوان و شکنندگی آن میگردد. سولفات کادمیم وارد استخوانها شده و بلافاصله کلسیم موجود در استخوان را بدون اینکه عنصر دیگری را جایگزین آن نماید، خارج نموده و از بین میبرد و سبب اختلال در مکانیسم کلسیم همراه با پوکی استخوان ، تخلخل غیر طبیعی استخوانها و شکستگیهای سریع می شود(Mason, ۱۹۹۱).

مقدار کادمیم در پوسته زمین ppm ۰/۴۲ و در رسوبات اقیانوسی ppm ۰/۱۵-۰/۲ باشد(Mason, ۱۹۹۱) و در رخاکهایی که در آنها از کودهای شیمیایی استفاده شده است به ppm ۱۰۰ نیز میرسد. در هوا بطور طبیعی ۰/۰۰۱ تا ۰/۵ میکروگرم بر متر مکعب کادمیم وجود دارد (سمائی، Fuhrer, ۱۹۹۶). حد قابل قبول برای کفزبان ppm ۰/۶ و در آبزیان ppb میباشد (۱۳۷۸)

## Pb ۲-۵- سرب

سرب با عدد اتمی ۸۲ و وزن اتمی ۱۹/۲۰۷ ، یک فلز براق به رنگ خاکستری مایل آبی، نرم، با انعطاف پذیری بالا بوده و هادی ظریف الکتریسیته میباشد. سرب در آب با درجه اکسیداسیون ۲+ یافت می شود و در میان سایر عناصر سنگین از فعالیت متابولیکی و تحريك پذیری کمتری برخوردار است و بیشتر تشکیل کمپلکسهای پایدار می دهد. سرب در اکوسیستمهای آبی عمدتا در رسوبات بستر تجمع میابد لذا خیلی زود از چرخه طبیعت همراه با ندولهای آهن و منگنز خارج می شود(Sadiq, ۱۹۹۲)، فلز سرب یکی از گسترده ترین فلزات سنگین در محیط میباشد که عمدتاً توسط سنگ آهک سرب دار، استفاده از سوختهای فسیلی و مصارف صنعتی از قبیل رنگسازی و تولید سموم و آفت کشهای، لوازم خانگی ، باطربازی، مهمات **سازی، صنعت** چاپ و... وارد محیط شده و نهایتاً به اکوسیستمهای آبی(Mertez, ۱۹۸۷).

تفاوت عمدۀ سرب با سایر فلزات سنگین د رمورد نحوه تاثیر آنها بر روی انسان است. معمولاً بخش عمدۀ جذب سرب در انسان ۶۰ درصد از طریق تنفس بوده و تنها ۳۰ درصد تا ۴۰ درصد آن بواسطه تغذیه وارد بدن انسان می‌گردد. در حالی که فلزات سنگین دیگر مانند جیوه و کادمیم از طریق تغذیه وارد بدن انسان می‌شوند.

به علت تمایل شدید سرب به ته نشینی، غلظت آن با افزایش عمق کاهش می‌یابد بطوری که در عمق ۲۰۰۰ متر به پایین مقدار آن بسیار ناچیز است. لذا سرب اکثراً با جریانات سطحی آب دریا جا بجا می‌گردد. در بین فلزات سنگین، سرب دارای بیشترین مقدار درآبهای شیرین می‌باشد که بصورت ترکیبات آلی و معدنی وجود دارد. میزان سرب در پوسته زمین  $13 \text{ ppm}$  و در رسوبات اقیانوسی  $80 \text{ ppm}$  می‌باشد(Turekian and Wedepohl, ۱۹۶۱). حد قابل قبول برای کفزیان  $31 \text{ ppm}$  و حد مخاطرآمیز آن  $250 \text{ ppm}$  در نظر گرفته شده است(Fuher, et al., ۱۹۹۶). مهمترین اثرات سرب بر روی سه دستگاه بدن: دستگاه عصبی خونساز و کلیه می‌باشد، ضمن آنکه بر عدد و دستگاه تولید مثل نیز اثرات منفی دارد. از علائم مسمومیت با سرب، ضعف عمومی، از دست دادن اشتها، شل شدن عضلات و اختلال در سیستم عصبی، مغز و اعضای گوارشی می‌باشد(Clarck, ۱۹۹۲). تجمع و تراکم این ماده در سواحل دریایی موجب ورود آن به نسوج استخوانی آبزیان شده و حتی در غلظت‌های بسیار پایین هم موجب مسمومیت آبزیان و ایجاد رسوب لخته‌ای روی آبششهای شده و مانع از فعالیتهای حیاتی آبزیان می‌گردد.

### Cu ۳-۵-۱ مس

مس و ترکیبات آن بطور طبیعی در اجزای مختلف محیط زیست مخصوصاً در اکوسیستمهای آبی به مقدار قابل ملاحظه‌ای یافت می‌شود که غلظت آن بطور طبیعی و معمول بستگی به PH و غلظت کربنات‌ها و سایر آنیون‌های محلول در آب دارد. در کشاورزی برای جلوگیری از جذب مازاد بر مصرف مس می‌توان از کودهای شیمیایی که با مس حالت آنتاگونیستی دارند مانند کود‌های ازته و فسفره استفاده نمود (کیان مهر، ۱۳۷۱).

آلودگی خاکهای کشاورزی به مس و افزایش آن در منطقه معمولاً در نتیجه عدم اعمال مدیریت صحیح در مصرف کود، سمپاشی و استفاده از فاضلابهای شهری به عنوان منبع آب آبیاری می‌باشد. این فلز به اشکال مختلف به بازار عرضه می‌شود و همچنین در صنایع رنگرزی، استخراج فلزات، کارخانجات مواد شیمیایی، مواد منفجره، خشک شویی، سموم قارچ کش ساخت سکه و غیره مورد استفاده قرار گرفته، سپس طی پروسه‌های مختلف وارد محیط می‌گردد. مس یکی از مهمترین عناصر مورد نیاز متابولیسم بدن است و نقش مهم آن در تشکیل و رها شدن آهن از ماهیچه‌ها رشد استخوان و سیستم عصب انکار ناپذیر است. اگر مقدار مس ورودی به بدن زیاد باشد تجمع آن در کبد و کلیه مشکلاتی بوجود خواهد آورد و احتمال بروز سوزش در کبد و کلیه را خواهد داشت. با مطالعاتی که بر روی سواحل مختلف صورت گرفته پراکندگی و تجمع مس کمتر از سایر فلزات نیست. این فلز مهمترین عامل مرگ جلبکهای بیشماری است که موجب تغذیه ماهیان شده و خود به خود سطوح متعددی از زنجیره‌های غذایی را تحت تاثیر قرار میدهد (Callway, ۱۹۹۸)،

## Zn ۴-۵ روی

روی فلزی نقره‌ای رنگ با سختی کم و متوسط است. در صنعت اتومبیل سازی، تهیه لوازم الکتریکی، ماشین آلات سبک، لوازم و اثاثیه منزل و اسباب بازی‌ها، در باطری سازی و همچنین در کشتی سازی، لوله‌های گوناگون و دیگهای بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین این فلز در

ساخت لوازم لاستیکی، رنگ و سرامیک، لوازم آرایشی، صنایع دارو سازی به کار می رود. (Sadiq, ۱۹۹۲). واکنشها و تبادلات کاتیونی و ایجاد کمپلکس با ترکیبات آلی از عوامل افزایش غلظت روی در رسوبات می باشد. قدرت جذب روی در ماهیان جوان بسیار بیشتر از ماهیان بالغ یا بزرگسال است و در خیلی از جانداران تغییرات فصلی موجب تغییر در میزان جذب و تجمع روی در آنها گردیده است. بطوريکه در اواخر بهار حداکثر تجمع روی و در اوخر پاییز حداقل تجمع روی دیده شده که این مسئله می تواند با رژیم غذایی آنها ارتباط داشته باشد. (Mason, ۱۹۹۱)

اگر مقدار زیادی روی وارد بدن شود صدمه به مخاط دهان، ناراحتیهای شدید دستگاه گوارش، معده و رووده حادث می شود. در افرادی که با روی سر و کار دارند عوارض پوستی گزارش شده است (ملعم، اف. ۱۳۷۷)

## ۵-۵ آهن Fe

آهن چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین است که در حالت طبیعی غیر محلول ولی بر اثر تعدادی از واکنشهای پیچیده که در زمین رخ می دهد ممکن است به صورت محلول در آید. آهن در غیاب اکسیژن به صورت ۲ ظرفیتی محلول و در حضور آن به شکل ۳ ظرفیتی غیر محلول است آهن در آب های سطحی به صورت فریک وجود دارد. وجود آهن در آب های طبیعی می تواند ناشی از انحلال صخره ها و موادمعدنی، فاضلاب و یا دیگر صنایع مرتبط با آهن باشد. آهن یک عنصر ضروری در تغذیه انسانی است این عنصر در تعدادی از پروتئین های بیولوژیک از قبیل هموگلوبین و سیتوکرومها وجود دارد. مصرف مقادیر بالا باعث هموکروماتوزیس می شود. منابع ذخیره آهن، در کبد، مغز استخوان، و طحال است (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۰).

## ۱-۲ سابقه تحقیق

بررسی آلدگی آبزیان به عناصر سنگین و رابطه آن با رسوب و آب محیط از موارد مهمی می باشد که ذهن محققین زیادی در ایران و سایر نقاط جهان را به خود معطوف کرده است. برخی از مطالعات و نتایج مربوطه که در قالب گزارش های متعدد فنی و مقالات تحقیقی منتشر شده است. ذیلا به طور خلاصه به آنها پرداخته می شود.

### ۱-۱-۱ مطالعات انجام شده در خارج از کشور

سال ۱۹۹۲، Bortleson و همکارانش غلظت عناصر سنگین کامیم، سرب، مس و روی را در آب و رسوبات بستر و مواد معلق دریاچه روزولت و رودخانه کلمبیا اندازه گیری کردند. میانگین غلظت مس، سرب، روی در رسوبات دریاچه روزولت به ترتیب ۸۵ و ۳۱۰ و ۹۷۰ میلی گرم بود. همچنین غلظت عناصر سنگین در رسوبات معلق رود خانه کلمبیا بیشتر از غلظت موجود در رسوبات بستر بود.

در تحقیقی بروی غلظت عناصر سنگین  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ , در برخی از ارگانهای ماهیان آب شیرین در نیجریه انجام شد، مشخص گردید که میزان این عناصر در آب کمتر از رسوبات و در رسوبات کمتر از تجمع آنها در بدن ایزیان بوده است (Adeyeye, ۱۹۹۴).

بررسی تاثیر تغییرات فصلی روی فلزات سنگین در نمونه های آب، ماهی و رسوبات رودخانه نیل در مصر نشان داد که میزان فلزات سنگین با فصل متغیر بود. بیشترین میزان فلزات سنگین در نمونه های ماهی در تابستان گرم به خاطر افزایش فعالیت ماهی بوده است. در ضمن رابطه مستقیم بین میزان فلزات سنگین در رسوب و ماهی نیز مشاهده شد (Zayed, ۱۹۹۴).

طبق گزارشی که در سال ۱۹۹۴ توسط Gao و همکارانش منتشر گردید، غلظت عناصر سنگین (Zn, Cu, Pb, Cd, Mn) در دو کفه ای، میگویی دم قرمز، مارماهی دریایی و کلپ در خلیج میزو در حد بالای بوده و روند میزان جذب عناصر سنگین در این آبزیان بصورت Fe, Mn, Cu, Zn > Pb, Cd, Ni, Co باشد (Gao et al., ۱۹۹۴).

در سال ۱۹۹۶ و همکاران Bilgrami تراکم زیستی فلزات سنگین در گروه های مختلفی از ارگانیسمهای آبی مثل جلبک، ماکروفیت و مرجان و ماهی در رودخانه گنگ در هند را مورد مطالعه قرار دادند نتایج حاصله نشان داده است که در جلبک تراکم روی به حد اکثر میزان خود رسیده، در حالیکه در میان ماکروفیتا دارای ظرفیت بالایی از فلزات سنگین میباشد. بنابراین پیشنهاد نمودند که از این ارگانیسمها به عنوان شاخص آلودگی فلزات سنگین در سطح بالا در اکوسیستمهای آبی استفاده شود.

در زمینه زیستی عناصر مس، نیکل و کادمیم در جلبک، فیتوپلانکتون، زئوپلانکتون، ماهی (زنجیره غذایی) و رسوبات موجود در استخر های ماهی، تحقیقاتی انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که در این استخرها غلظت Cd, Ni, Cu با افزایش زنجیره غذایی کاهش می یافت. همچنین غلظت فلزات سنگین در رسوبات چندین بار بیشتر از میزان آنها در آب بود و تجمع آنها در همه گونه های ماهی در تمام استخرها در حد مجاز برای مصرف انسان بوده است. (Balasubramania et al., ۱۹۹۷)

مطالعات انجام شده بر روی رودخانه ای-رن در تایوان، در خصوص میزان فلزات سنگین در آب و رسوبات و حشرات آبزی به این نتیجه انجامید که ارتباط بین غلظت فلزات سنگین در رسوبات و لارو حشرات آبزی وجود دارد (Ress and Celemens, ۱۹۹۷).

در بررسی های انجام شده در خصوص غلظت عناصر سنگین در شگ ماهیان، ماهی سفید و اردک ماهی در خلیج بوتنیا در دریایی بالتیک نشان داده شده که میزات عناصر سنگین در عضله ماهیان فوق بالا بوده و استفاده از آنها برای مدت طولانی خطرناک است. (Pekkay et al., ۱۹۹۸)

در سال ۱۹۹۸ ، Kress و همکارانش بر روی فلزات سنگین (Cd, Cu, Hg, Zn, Fe, Mn) در جنوب شرقی دریای مدیترانه در سه سخت پوست و یک ماهی تحقیقاتی انجام دادند که میزان عناصر در سخت پوست بصورت  $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Cd}$  و در ماهی  $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd}$  بدبست آمد. ضمناً میزان تجمع عناصر فوق در یکی از ایستگاه‌ها که مواد زاید در آن ناحیه ریخته می‌شود زیاد‌تر از دیگر ایستگاه‌ها بوده و اختلاف معنی‌داری بین آنها مشاهده شده است.

در سال ۱۹۹۹ ، Martin و همکارانش در خصوص میزان عناصر سنگین (Fe, Cu, Cd) در بافت نرم صدف Mexico *Crassostrea iridecsens* در تحقیق کردند. در این گزارش همبستگی معنی‌داری بین غلظت عناصر سنگین و طول بدن جاندار مشاهده نشد.

در سال ۱۹۹۹ ، اندازه‌های مختلفی از *Littorina littorea* از چهار منطقه در اسکاتلندر جمع آوری گردید و عناصر سنگین در آنها اندازه‌گیری شد. نتایج حاصله نشان داد که غلظت کادمیم و روی عموماً با افزایش سایز این جاندار کاهش می‌یابد. (Leung, & Furness, ۱۹۹۹)

در تحقیقی که در سال ۲۰۰۰ در برکه‌های آب لب شور در سیستم درختان حرا واقع در ساندربان هند انجام شد، غلظت کادمیم، روی، و آهن در آب و رسوبات اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد غلظت فلزات فوق در رسوبات ایستگاه‌های مختلف تفاوت‌های آشکاری را نشان می‌دهد به طوری که غلظت روی در رسوبات سطحی کمتر از رسوبات مناطق عمیق‌تر است.

غلظتهای *Pseudocarcinus* در بافت‌های بدن، چنگال، آبشش و هپاتوپانکراس خرچنگ *Cu, Cd, Zn* نشان داد که تجمع فلزات به جنسیت وابسته نیست. ولی ارتباط معناداری بین غلظت فلزات و نوع بافت و اندازه جانور وجود دارد. بطوريکه غلظت *Zn* در بافت ماهیچه با افزایش اندازه جانور، افزایش می‌یابد و غلظتهای *Cu, Cd* در بافت‌های خوراکی بدن نسبت به گونه‌های مشابه کمتر است. اما غلظت *Cd* در بافت هپاتوپانکراس نگران کننده است. (Nicholas *et al.*, ۲۰۰۱)

میزان انباشتگی فلزات سنگین در سه سخت پوست Decapod, Amphipod و بارناکل سخت پوست نشان داد که انباشتگی فلزات سنگین به موازات افزایش غلظت‌شان بطور خطی افزایش یافت. نتایج نشان داد که یک تفاوت بین گونه‌ای در میزان جذب فلزات سنگین وجود دارد که حداقل جذب در سخت پوستان دکاپد مشاهده می‌شود. در ضمن مطالعات نشان داد که میزان جذب  $\text{Co}$  کمتر از  $\text{Cd}$  است و کندتر از  $\text{Zn}$  در هر سه نوع سخت پوست است (S.LWhite, Rainbow, ۲۰۰۱).

و همکاران غلظت‌های  $\text{Cd}$  را در بافت‌های بدن خرچنگ خوراکی *Cancer pagurus* در ۱۶ ایستگاه در حوالی سواحل اسکاتلند اندازه گرفتند و آن رابا غلظت‌های بدست امده در جزایر Orkney مقایسه کردند. نتایج نشان داد که میزان جذب  $\text{Cd}$  در رژیم غذایی در سواحل شمالی Okeny غالباً تر است اما میزان جذب  $\text{Cd}$  در سواحل شمالی اسکاتلند از طریق آب غالب تر است.

و White و Rainbow در سال ۲۰۰۴ غلظت  $\text{Cd}, \text{Cu}, \text{Zn}$  را در بافت‌های میگویی پالمه مون الگانس اندازه گرفتند و نشان دادند که بیشترین غلظت  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$  بترتیب در بافت‌های هپاتوپانکراس، آپیشها و چشمها وجود دارد.

و همکاران در سال ۲۰۰۷ اثرات کشنده و حد کشنده  $\text{Cd}$  و  $\text{Zn}$  را روی دو گونه سخت Pestana آب شیرین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش تراز به میزان حد کشنده، میزان تغذیه بطور معنی داری کاهش می‌یابد.

## ۲-۱-۲ مطالعات انجام شده در ایران

طرح تحقیقاتی توسط امینی رنجبر در سال ۱۳۷۱ تحت عنوان بررسی میزان تجمع فلزات سنگین مس، روی، سرب و کadmیم در رسوبات تالاب انزلی انجام پذیرفت که نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که میزان عناصر مورد تحقیق در رسوبات سطحی ایستگاه نمونه برداری با یکدیگر تفاوت داشته ولی این میزان در فصول مختلف قادر تفاوت معنی دار می‌باشد.

سمائی (۱۳۷۸) در پایان نامه خود تحت عنوان بررسی میزان عناصر سرب و کادمیم در آب رسوبات معلق و بافت ماهیچه ای در رودخانه قره چای به این نتایج دست یافت که بیشترین میزان این دو فلز در مواد معلق و کمترین مقدار آن در آب بوده است.

حسن زاده (۱۳۷۹) در پایان نامه خود با عنوان تعیین میزان و منشا عناصر سنگین (سرب، کادمیم، مس) در رسوبات بستر تالاب بین المللی میانکاله نشان داد که غلظت فلزات کادمیم، مس و سرب در محدوده غلظت استاندارد ارائه شده قرار دارند. همچنین میانگین غلظت عناصر سنگین مورد مطالعه در ایستگاه های شرق بیشتر از جنوب تالاب و ایستگاه های جنوب نیز بیشتر از شمال تالاب بوده است. اندازه گیری عناصر سنگین در رودخانه های شمال ایران، رودخانه کارون، زاینده رود و برخی از رودخانه های دیگر انجام گرفته است. نتایج این تحقیقات نشان دهنده مقادیر نسبتا بالایی از آلاینده های مذکور و آلودگی رودخانه های مورد تحقیق به این عنصر است.

### ۱-۳ وسایل و تجهیزات

برای نمونه برداری، آماده سازی و اندازه گیری میزان عناصر سنگین از لوازم و تجهیزات ذیل استفاده گردید:

- نمونه بردار رسواب از نوع Van veen grab
- ساچوک
- اون الکتریکی برای خشک کردن نمونه ها
- ظروف پلی اتیلنی یک لیتری برای نونه های آب و رسوبات بستر و آبزیان
- قوطی های پلی اتیلنی کوچک ۱۰۰ گرمی برای نگهداری نمونه های هضم شده
- کاغذ صافی واتمن ۴۲
- الک شماره ۲۳۰ برای جدا سازی ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرون
- حمام آبی دارای درجه تنظیم حرارتی
- وسایل دیگر مثل مزور، قیف، پیپت، هاون عقیقی، ترازوی الکتریکی
- مواد شیمیایی از قبیل اسید نیتریک، اسید کلریدریک، اسید پرکلریک و آب دیونیزه و مقطر
- دستگاه طیف سنج اتمی (*Atomic Absorption Spectrophotometry*)

### ۲-۳ ایستگاههای نمونه برداری

نمونه برداری از آب سطحی و رسوبات بستر در ۲ ایستگاه ساحل دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس (نور) و سره کلاه انجام پذیرفت. همچنین نمونه برداری از جلبک کلادوفوورا در مناطق ساحلی و نمونه برداری از میگو توسط کشیدن تور ترال (کف روب) انجام پذیرفت.