محیط‌شناسی، دورهٔ ٤١، شمارهٔ ١، بهار ١٣٩٤، صفحهٔ ٢٤-١٣

بررسی آلودگی عناصر کروم، نیکل، آرسنیک و کادمیم در آب، رسوب و ماهی سد شهید رجایی مازندران، شمال ایران

عطا شاکری*[1]، رحیمه شاکری[2]، بهزاد مهرابی[3]

۱. استادیار گروه زمین‌شناسی کاربردی، دانشکدهٔ علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران

۲. کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشگاه خوارزمی تهران r.shakeri2000@yahoo.com

۳. دانشیار گروه ژئوشیمی، دانشکدهٔ علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران Mehrabi44@yahoo.com

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۷/۱۵

چکیده

مطالعهٔ حاضر به منظور ارزیابی غلظت عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی (PETs) در آب ورسوب سد مخزنی شهید رجایی و تجمع این عناصر در ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای انجام شده است. فراوانی میانگین غلظت عناصر انتخابی در آب و رسوب به ترتیب نیکل > کروم > آرسنیک > کادمیم و کروم > نیکل > آرسنیک > کادمیم است. در ماهی ز ردپر ترتیب این عناصر مشابه آب است، اما در ماهی سفید رودخانه‌ای به صورت کروم > نیکل > کادمیم > آرسنیک است. غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، کروم و نیکل در تمام نمونه‌های آب کمتر از استاندارد WHO و EPA است. کروم در هر دو نوع ماهی و نیکل در ماهی زردپر غلظتی بیشتر از استاندارد WHO نشان می‌دهد. بر اساس نتایج شاخص غنی‌شدگی، عناصر آرسنیک، کروم و نیکل غنی‌شدگی کم و عنصر کادمیم غنی‌شدگی متوسطی را در نمونه‌های رسوب نشان می‌دهند. در مقایسه با استانداردهای کیفیت رسوب، میانگین غلظت آرسنیک، کروم و نیکل در رسوبات بیشتر از حد مؤثر آستانه (TEL) است. نیکل غلظتی بیشتر از مقادیر حد مؤثر احتمالی (PEL) و حد مؤثر متوسط (ERL) نشان داد. همچنین، رسوب منطقهٔ مورد مطالعه بر اساس شاخص‌های PELQ و ERMQ برای عناصر کروم، آرسنیک، نیکل و کادمیم در محدودهٔ کمی سمی قرار می‌گیرد. بر اساس خطر سرطان‌زایی آرسنیک، تعداد وعده‌های مجاز برای هر دو نوع ماهی سد شهید رجایی دو وعده در ماه محاسبه شده است. نتیجهٔ این تحقیق نشان می‌دهد که غلظت عناصر سمی در ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای نشان‌دهندهٔ شدت آلودگی است. به نظر می‌رسد گونه‌های ماهی بومی، به‌منزلهٔ شاخص زیستی برای پایش تجمع عناصر مؤثرند و آلودگی محلی و زیست دسترسی این آلاینده‌ها را به نحو مطلوبی ثبت می‌کنند.

کلیدواژه

ارزیابی خطر سلامتی، ایران، سد شهید رجایی، راهنمای کیفیت رسوب، عناصر بالقوهٔ سمی.

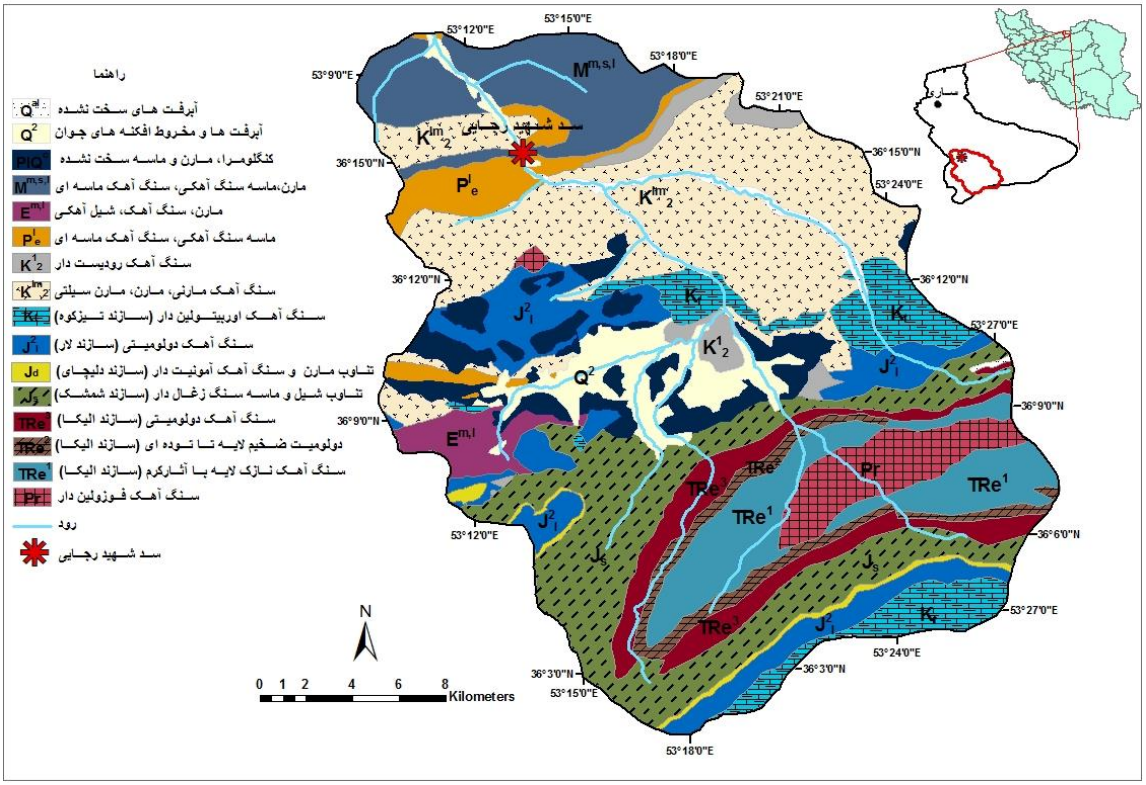
۱. سرآغاز

افزایش جمعیت، پیشرفت صنعت و توسعهٔ فعالیت‌های کشاورزی سبب ورود آلاینده‌ها به محیط های آبی می شود (Uluturhan and Kucuksezgin, 2007). یکی از عوامل آلوده‌کنندهٔ آب سدها و رودخانه‌ها، عناصر بالقوهٔ سمی‌اند که می‌توانند منشأ زمین‌زاد یا انسان‌زاد داشته باشند. عناصر بالقوهٔ سمی و فلزات سنگین در محیط‌های آبی معمولاً به صورت محلول در آب یا کلوئیدی نمایان می‌شوند که می‌توانند در رسوبات رودخانه تجمع و در ارگانیزم ها ذخیره شوند. رسوبات در تثبیت و انتقال انواع آلاینده ها نقش عمده ای دارند که تحت شرایط فیزیکوشیمیایی خاص، آلاینده های تجمع یافته می توانند در رسوبات آزاد و وارد فاز محلول شوند. بنابراین، رسوبات می‌توانند تاریخچهٔ آلودگی در گذر زمان و وقایع صورت‌گرفته برای

* نویسنده مسئول Email: atashakeri@khu.ac.ir

منابع آبی را نشان دهند (Salomons, 2005). ماهی شاخصی مناسب برای ارزیابی آلودگی محیط های آبی است (Yim et al., 2005; Moiseenko et al., 2008)، زیرا ماهی‌ها آلاینده‌ها را هم به صورت مستقیم و هم از طریق رژیم غذایی دریافت و در بافت های خود انباشته می کنند (Sayg and Yigit, 2012).

طی فرایند بزرگنمایی زیستی[1]، غلظت آلاینده ها در ماهی حداقل یک میلیون بار از آب های احاطه‌کنندهٔ آن‌ها بیشتر است (Moon et al., 2006). ماهی و محصولات مرتبط با آن، با اینکه کمتر از ۱۰ درصد از رژیم غذایی را تشکیل می‌دهند، یکی از مسیرهای اصلی ورود آلاینده‌ها به بدن انسان به شمار می‌روند. با توجه به توسعهٔ کشاورزی به ویژه شالیکاری در نواحی شمالی کشور، احتمال آلودگی منابع آبی موجود در این مناطق به انواع سموم و آفت‌کش‌ها وجود دارد. همچنین، سد مخزنی شهید رجایی مازندران که در ۴۰ کیلومتری جنوب ساری روی رودخانهٔ تجن ساخته شده است، با توجه به فعالیت های کشاورزی (حدود ۱۵۰۰ هکتار شالیکاری) و دامپروری در بالادست، تمرکز قابل توجه جمعیت و سازندهای مارنی و شیلی (شکل ۱)، می‌تواند در معرض ورود انواع آلاینده‌ها قرار گیرد. این سد با حجم مخزن ۱۶۰ میلیون متر مکعب، به منظور تأمین آب مورد نیاز برای صنعت، شرب و کشاورزی ساخته شده است. از این رو بررسی غلظت انواع آلاینده‌ها در آب مخزن سد و انواع کپورماهیان مانند زردپر، سفید رودخانه‌ای و غیره که از جمله شاخص‌ترین گونه های آبزی در رودخانه های محدودهٔ مطالعاتی است، ضروری است. به طور کلی اهداف این پژوهش شامل موارد زیر است: ۱. تعیین غلظت عناصر کروم، نیکل، کادمیم و آرسنیک در آب و رسوب و بررسی تجمع آن‌ها در ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای؛ ۲. ارزیابی آلودگی و سمیت بوم‌شناختی رسوبات رودخانه و مخزن و ۳. محاسبهٔ تعداد وعده‌های مجاز مصرف ماهی.



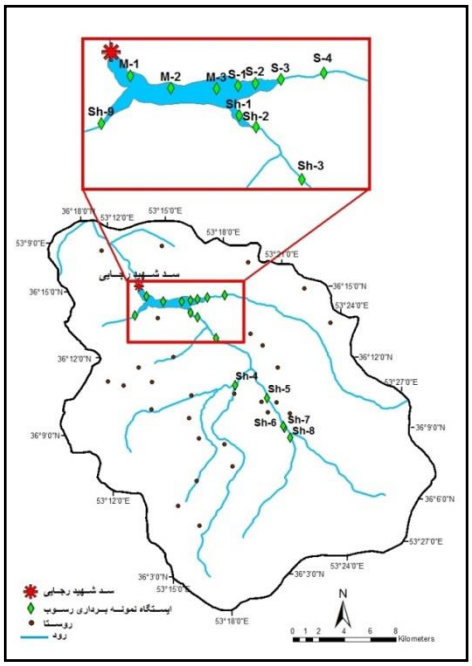
شکل ۱. نقشهٔ زمین‌شناسی و موقعیت منطقهٔ مورد مطالعه

۲. مواد و روش بررسی

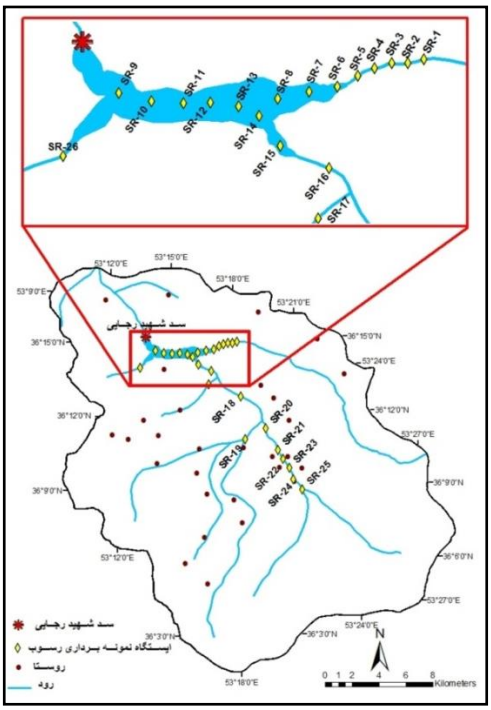
برای بررسی غلظت عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی، ۱۶ نمونه آب (در دو دورهٔ آبان ۹۱ و شهریور ۹۲)، ۲۶ نمونه رسوب و ۴ نمونه ماهی از خانوادهٔ کپورماهیان (دو نمونه ماهی زردپر و دو نمونه ماهی سفید رودخانه‌ای) در آبان ۹۱ از مخزن و بالادست سد شهید رجایی برداشته شد. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب در شکل ۲ و رسوب در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای نمونه‌برداری آب، ظروف پلی اتیلن با استفاده از روش اسیدشویی استریل و سه بار نیز با آب موردنظر شستشو داده شدند. نمونه ها پس از برداشت، با استفاده از کاغذهای صافی ۰/۴۵ میکرون فیلتر و pH نمونه های موردنظر با استفاده از نیتریک اسید غلیظ با خلوص بالا به کمتر از ۲ رسید، سپس نمونه‌های آب برای تجزیهٔ عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی و کاتیون‌های اصلی به روش ICP-MS و ICP-OES به آزمایشگاه West lab استرالیا ارسال شدند. آنیون‌ها نیز در آزمایشگاه به روش تیتراسیون اندازه‌گیری شدند. نمونه‌های رسوب در رودخانهٔ سفیدرود و شیرین‌رود با بیلچهٔ پلاستیکی و در مخزن سد با استفاده از دستگاه Grab sampler برداشته و داخل کیسه‌های پلاستیکی مخصوص و ضخیم نگهداری شدند. در آزمایشگاه ابتدا نمونه های رسوب، خشک و مواد اضافی مانند شاخ و برگ و سنگریزه از آن ها جدا و بخشی از نمونه‌ها از غربال ۶۳ میکرون عبور داده و برای تجزیهٔ عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی به روش ICP-MS به آزمایشگاه زرآزما ارسال شدند. نمونه های ماهی نیز در دمای کمتر از ۲۰ درجهٔ سانتی‌گراد نگهداری و پس از آماده‌سازی بر اساس استاندارد EPA (600/4-81-055) برای تجزیهٔ شیمیایی عناصر آرسنیک، کروم، نیکل و کادمیم به روش جذب اتمی (AAS) به آزمایشگاه کیمیا شنگرف پارس ارسال شدند.

۱.۲. نتایج آب

در این مطالعه برای بررسی کیفیت آب، ۴ نمونه از رودخانهٔ سفیدرود (S-1 تا S-4)، ۳ نمونه از مخزن سد (M-1 تا M-3) و ۹ نمونه از رودخانهٔ شیرین‌رود (Sh-1 تا Sh-9) برای دو دوره (آبان ۹۱ و شهریور ۹۲) نمونه‌برداری شد. میانگین غلظت یون‌های اصلی و عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی نمونه‌های آب برای دو دوره در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۲. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب



شکل ۳. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوب

جدول ۱. نتایج آنالیز شیمیایی یون‌های اصلی (mg/l) و عناصر انتخابی (µg/l) در آب

شمارهٔ نمونه	Na^+	Mg^{++}	Ca^{++}	HCO^-_3	Cl^-	SO_4^-	As	Cr	Cd	Ni
S-1	۱۳/۲	۱۳/۸	۵۶	۱۹۵/۲	۲۱/۳	۴۸/۰	۰/۶۱	۳/۰	۰/۱۰	۳/۹۰
S-2	۱۳/۷	۱۳/۸	۵۶	۱۹۸/۳	۲۱/۳	۴۵/۶	۰/۶۱	۱/۵	۰/۰۹	۳/۷۵
S-3	۱۲/۰	۱۳/۸	۶۲	۱۹۲/۲	۲۱/۳	۶۲/۴	۰/۵۷	۲/۵	۰/۱۸	۴/۸۵
S-4	۱۴/۲	۱۳/۸	۵۵	۲۰۴/۴	۲۱/۳	۴۰/۸	۰/۶۱	۳/۰	۰/۱۳	۵/۲۰
M-1	۱۵/۸	۱۶/۱	۵۸	۱۶۷/۸	۲۳/۱	۶۷/۲	۰/۴۵	۱/۰	۰/۰۹	۲/۸۰
M-2	۱۵/۸	۱۶/۱	۵۸	۱۶۷/۸	۲۳/۱	۶۷/۲	۰/۴۲	۱/۰	۰/۰۹	۳/۳۰
M-3	۱۶/۳	۱۶/۱	۵۷	۱۷۰/۸	۲۳/۱	۶۴/۸	۰/۰۲	۱/۵	۰/۰۹	۳/۳۰
Sh-1	۱۴/۹	۱۶/۲	۵۸	۱۶۱/۷	۲۳/۱	۷۲/۰	۰/۶۳	۲/۰	۰/۱۵	۳/۹۵
Sh-2	۱۶/۹	۱۶/۲	۸۲	۱۹۰/۶	۲۳/۱	۱۰۸/۰	۰/۳۲	۲/۰	۰/۱۴	۵/۹۵
Sh-3	۱۳/۲	۱۳/۸	۵۹	۱۸۳/۰	۲۳/۱	۶۷/۲	۰/۲۵	۱/۰	۰/۰۷	۳/۲۰
Sh-4	۱۷/۳	۴/۶	۱۲۳	۲۶۲/۳	۳۰/۲	۱۷۷/۶	۰/۲۷	۲/۵	۰/۱۸	۹/۸۵
Sh-5	۱۳/۹	۱۷/۲	۶۵	۱۹۱/۳	۱۳/۶	۴۷/۳	۰/۲۷	۲/۵	۰/۱۰	۴/۵۵
Sh-6	۱۱/۳	۱۶/۹	۶۰	۱۹۹/۴	۱۳	۳۹/۶	۰/۰۱	۲/۵	۰/۱۰	۴/۷۵
Sh-7	۳۵/۵	۱۶/۴	۶۰	۱۹۳/۹	۱۲/۹	۴۰/۵	۰/۳۷	۳/۰	< ۰/۰۵	۵/۱۰
Sh-8	۶۱/۵	۱۸/۴	۹۵	۲۸۳/۷	۱۷/۸	۶۹/۶	۰/۰۱	۲/۵	۰/۰۸	۴/۷۰
Sh-9	۱۹/۴	۱۸/۱	۵۸	۲۴۰/۹	۲۳/۳	۳۳/۲	۰/۸۱	۴/۰	۰/۱۴	۶/۵۰
میانگین	۲۵/۲	۵/۲	۶۵/۵	۲۰۹/۶	۲۶/۴	۶۲/۷	۰/۳۷	۲/۲	۰/۱۱	۴/۷۰
بیشینه	۱۲۳/۱	۱۱/۰	۱۲۳/۰	۳۵۹/۹	۱۱۳/۶	۱۷۷/۶	۰/۸۱	۴/۰	۰/۱۸	۹/۸۵
کمینه	۱۱/۳	۳/۳	۵۲/۰	۱۶۱/۷	۱۲/۹	۱۴/۴	۰/۰۱	۱/۰	۰/۰۷	۲/۸۰
WHO (2011)	۳۰–۶۰	–	–	–	۲۵۰	۲۵۰	۱۰	۵۰	۳	۲۰
EPA (2012)	۵۰	۱۵۰	۲۰۰	–	۲۵۰	۲۵۰	۱۰	۱۰۰	۵	–

ترتیب غلظت کاتیون‌ها در ۸۴/۲ درصد از نمونه‌های آب مخزن و بالادست سد شهید رجایی به صورت کلسیم > منیزیم > سدیم > پتاسیم و ترتیب غلظت آنیون‌ها در تمام نمونه‌ها به صورت بیکربنات > سولفات > کلر است. بنابراین تیپ آب منطقهٔ مورد مطالعه بیکربناته- سولفاته و رخسارهٔ غالب آن کلسیک است. غلظت یون‌های اصلی و عناصر آرسنیک، کادمیم، نیکل و کروم در نمونه‌های آب سد شهید رجایی برای هر دو دوره کمتر از حد مجاز استانداردهای WHO و EPA برای آب آشامیدنی است. فراوانی میانگین غلظت عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی در نمونه‌های آب به صورت Ni>Cr>As>Cd است. بیشینه و کمینهٔ غلظت عنصر نیکل در نمونه‌های Sh-4 و M-1 به ترتیب ۹/۸۵µg/l و ۲/۸۰µg/l اندازه‌گیری شده است. بیشینهٔ غلظت آرسنیک و کروم به ترتیب ۰/۸۱µg/l و ۴/۰µg/l و مربوط به نمونهٔ Sh-9 است. نمونه‌های Sh-4 و S-3 بیشینهٔ غلظت کادمیم (۰/۱۸µg/l) را نشان می‌دهند.

۲.۲. رسوب

نتایج آنالیز شیمیایی عناصر انتخابی، کربن آلی و بافت نمونه‌های رسوب مخزن و بالادست سد شهید رجایی همراه غلظت میانگین رسوبات جهانی (W.M.S) و شیل میانگین در جدول ۲ ارائه شده است.

میانگین غلظت کروم، آرسنیک و نیکل در رسوب منطقهٔ مطالعاتی در مقایسه با شیل میانگین و W.M.S، کمتر است، در حالی که کادمیم در نمونه‌های رسوب غلظت بیشتری را از W.M.S نشان می‌دهد. بافت نمونه‌های رسوب، در درجهٔ اول لوم سیلتی (۳۸/۵ درصد از نمونه‌ها) و در درجهٔ دوم لوم ماسه‌ای (۱۹/۲ درصد از نمونه‌ها) است. بیشینه و کمینهٔ کربن آلی در نمونه‌های رسوب به ترتیب ۳/۱۳ درصد (نمونهٔ SR-16) و ۰/۶۸ درصد (نمونهٔ SR-21) اندازه‌گیری شده است. نتایج بافت و درصد کربن آلی نشان می‌دهد که در رسوبات مخزن سد با افزایش کربن آلی و درصد رس، عناصر انتخابی غلظت بیشتری داشته‌اند.

جدول ۲. نتایج بافت، کربن آلی و غلظت عناصر انتخابی (mg/kg) در رسوب

شمارهٔ نمونه	Cr	Ni	Cd	As	Silt%	Clay%	Sand%	OC%
SR-1	۷۴	۳۹	۰/۵	۹/۲	۵۹/۷۰	۱۶/۱۰	۲۴/۲۰	۱/۰۸
SR-2	۶۳	۳۱	۰/۳	۷/۸	۵۳/۳۰	۸/۹۰	۳۷/۸۰	۱/۲۶
SR-3	۶۱	۴۰	۰/۲	۷/۵	۶۰/۹۰	۱۵/۵۷	۲۳/۵۳	۱/۱۲
SR-4	۷۵	۳۸	۰/۳	۸/۴	۶۹/۷۰	۲۱/۷۰	۸/۶۰	۱/۱۰
SR-5	۷۲	۴۲	۰/۴	۹/۰	۶۴/۵۰	۲۸/۹۰	۶/۶۰	۱/۰۵
SR-6	۸۱	۵۵	۰/۴	۷/۳	۶۵/۰۳	۲۲/۰۶	۱۲/۹۱	۱/۱۷
SR-7	۷۴	۴۲	۰/۵	۷/۰	۶۵/۷۰	۲۱/۷۰	۱۲/۶۰	۱/۷۵
SR-8	۶۹	۳۲	۰/۴	۷/۱	۶۴/۹۰	۱۰/۹۰	۲۴/۲۰	۰/۷۴
SR-9	۶۵	۴۵	۰/۳	۷/۴	۶۵/۲۱	۱۸/۲۲	۱۶/۵۷	۱/۲۹
SR-10	۷۸	۴۶	۰/۳	۱۰/۸	۵۷/۳۰	۴۰/۱۰	۲/۶۰	۱/۳۵
SR-11	۵۸	۲۸	۰/۸	۵/۷	۵۲/۵۰	۳۲/۹۰	۱۴/۶۰	۱/۸۴
SR-12	۵۲	۳۵	۰/۶	۷/۱	۶۱/۱۲	۲۴/۷۶	۱۴/۱۱	۱/۳۸
SR-13	۶۷	۳۳	۰/۷	۸/۲	۳۲/۵۰	۶۶/۹۰	۰/۶۰	۱/۹۸
SR-14	۷۶	۴۴	۰/۵	۸/۸	۳۷/۹۰	۵۰/۹۰	۱۱/۲۰	۲/۱۹
SR-15	۸۰	۵۷	۰/۴	۷/۵	۴۵/۹۶	۴۰/۴۷	۱۳/۵۸	۱/۴۹
SR-16	۷۲	۴۱	۰/۵	۸/۴	۵۲/۳۰	۱۹/۳۰	۲۸/۴۰	۳/۱۳
SR-17	۷۶	۳۳	۰/۴	۲/۳	۳۶/۳۰	۱۳/۷۰	۵۰/۰۰	۱/۳۵
SR-18	۸۰	۴۲	۰/۲	۷/۰	۴۴/۸۵	۲۴/۴۹	۳۰/۶۶	۱/۴۵
SR-19	۵۲	۲۷	۰/۴	۶/۴	۱۲/۷۰	۱۸/۱۰	۶۹/۲۰	۱/۱۷
SR-20	۴۷	۲۹	۰/۳	۷/۱	۱۸/۰۲	۱۵/۵۸	۶۶/۴۰	۱/۴۵
SR-21	۸۰	۳۷	۰/۵	۹/۵	۲۷/۵۰	۲۴/۵۰	۴۸/۰۰	۰/۶۸
SR-22	۴۸	۳۲	۰/۴	۷/۳	۲۸/۳۵	۲۲/۳۶	۴۹/۲۹	۱/۳۹
SR-23	۷۳	۳۲	۰/۳	۶/۹	۴/۹۰	۱۵/۱۰	۸۰/۰۰	۰/۷۲
SR-24	۸۰	۳۴	۰/۵	۱۰/۱	۱۹/۱۰	۸/۱۰	۷۲/۸۰	۱/۱۴
SR-25	۶۲	۴۲	۰/۴	۵/۱	۲۰/۲۵	۲۰/۶۵	۵۹/۱۰	۱/۴۸
SR-26	۵۷	۲۷	۰/۳	۳/۶	۱۷/۵۰	۱۱/۷۰	۷۰/۸۰	۱/۱۰
W.M.S[1]	۷۲	۵۲	۰/۲	۷/۷	–	–	–	–
شیل میانگین[2]	۹۰	۶۸	۰/۳	۱۳	–	–	–	–

1. Bowen, 1979
2. Turekian and Wedepohl, 1961

۳.۲. فاکتور غنی‌شدگی (EF)

یکی از روش‌های رایج ارزیابی تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد روی رسوبات و خاک‌ها، محاسبهٔ فاکتور غنی‌شدگی (EF) است. به موازات افزایش مقدار EF، بخش مشارکت انسانی در افزایش آلودگی نیز افزایش می‌یابد (Sutherland, 2000)، به طور کلی فاکتور غنی‌شدگی برای عناصر مختلف بر اساس معادلهٔ ۱ محاسبه می‌شود.

(۱)

$$EF = \frac{[C_n]/[C_x]\ \text{sediment}}{[C_n]/[C_x]\ \text{background}}$$

که در این معادله Cn غلظت عنصر مورد مطالعه در نمونهٔ رسوب و Cx غلظت عنصر بهنجارکننده X است.

ساترلند (Sutherland, 2000) فاکتور غنی‌شدگی را به طور تجربی به پنج رده تقسیم کرده است (جدول ۳).

در این پژوهش از عنصر اسکاندیم به‌منزلهٔ عنصر بهنجارکننده و از شیل میانگین به‌منزلهٔ زمینه استفاده شده است. نتایج محاسبهٔ فاکتور غنی‌شدگی عناصر انتخابی نشان می‌دهد که رسوب منطقهٔ مطالعاتی نسبت به عناصر نیکل، آرسنیک و کروم غنی‌شدگی کم (به جز ایستگاه SR-20) دارد، در حالی که عنصر کادمیم در ایستگاه‌های SR-11 و SR-20 غنی‌شدگی بالا و برای ۵۴ درصد از نمونه‌ها غنی‌شدگی متوسطی را نشان داده است (شکل ۴).

بر اساس نظر هرناندز و همکاران (۲۰۰۳) مقادیر فاکتور غنی‌شدگی بین ۰/۵ تا ۲ منشأ زمین‌زاد و مقادیر بیش از ۲ منشأ انسان‌زاد دارند. بنابراین، کادمیم در اکثر ایستگاه‌ها، به ویژه در مخزن سد، بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد تمرکز یافته است.

۴.۲. بررسی سمیت بوم‌شناختی[۲]

مقادیر مختلف آلاینده‌ها قادرند آثار متفاوتی را در موجوداتی که در معرض این آلاینده‌ها قرار گرفته‌اند، ایجاد کنند. به همین منظور در برخی از کشورها استانداردهایی برای مواد آلاینده ارائه شده است که از معروف‌ترین و متداول ترین آن ها استانداردهای کیفیت رسوب امریکا (NOAA) و دستورالعمل راهنمای کیفیت رسوب کانادا (SQGs) است. هدف اولیهٔ استفاده از این استانداردها، حفظ آبزیان از آثار منفی ناشی از آلاینده‌های آلی و غیرآلی موجود در رسوبات، درجه‌بندی و اولویت‌بخشیدن به نواحی آلوده برای بررسی بیشتر و ارزیابی مکانی آلودگی رسوب است. دو دسته از دستورالعمل هایی که معمولاً

جدول ۳. رده‌بندی کیفیت رسوب براساس فاکتور غنی‌شدگی

کیفیت رسوب	فاکتور غنی‌شدگی
عدم غنی‌شدگی یا غنی‌شدگی کم	EF<۲
غنی‌شدگی متوسط	EF=۲-۵
غنی‌شدگی قابل توجه	EF=۵-۲۰
غنی‌شدگی بسیار بالا	EF=۲۰-۴۰
غنی‌شدگی بسیار شدید	EF>۴۰

Sutherland., 2000

استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: حد مؤثر کم و متوسط (ERM/[3]ERL[4]) و حد مؤثر احتمالی و آستانه (TEL/[5]PEL[6]). دامنهٔ تأثیرات کم (TEL یا ERL) غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که کمتر از آن احتمال مشاهدهٔ آثار مضر برای آبزیان وجود ندارد، در حالی که دامنهٔ تأثیرات زیاد (PEL یا ERM) غلظت‌هایی را نشان می‌دهد که بالاتر از آن احتمال مشاهدهٔ آثار مضر و عوارض جانبی آلاینده‌ها وجود دارد. تاکنون برای ۲۸ مادهٔ شیمیایی نگران‌کننده در رسوبات آب شیرین (برخی عناصر بالقوهٔ سمی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)، آفت‌کش‌ها و بی‌فنیل‌های چندکلره) این مقادیر تعیین شده است. برای ارزیابی ریسک آلودگی رسوبات منطقهٔ مورد مطالعه از دیدگاه سمیت بوم شناختی، میانگین غلظت عناصر انتخابی با استانداردهای NOAA (ERM و ERL) و SQGs (PEL و TEL) مقایسه و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. میانگین غلظت عنصر نیکل در رسوب منطقهٔ مورد مطالعه از PEL و ERl و میانگین غلظت عناصر کروم، نیکل و آرسنیک از TEL بیشتر است، در حالی که میانگین غلظت کادمیم از تمام این استانداردها کمتر و فقط در ایستگاه‌های SR-11 و SR-13 بیشتر از TEL است.

برای به دست آوردن مقادیر واقع‌بینانه‌تر از تأثیرگذاری سمیت رسوبات در موجودات زنده ضریب حد مؤثر احتمالی (PELQ)[7] و ضریب حد مؤثر متوسط (ELMQ)[8] طبق معادلات ۲ و ۳ محاسبه شده است (Leorri, et al., 2008; Hwang, et al., 2008; Vallejuelo, et al., 2010).

(۲)

$$PELQ = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i / PEL_i}{n}$$

(۳)

$$ELMQ = \frac{\sum_{i=1}^{n} M_i / ELM_i}{n}$$

جدول ۴. مقایسهٔ میانگین غلظت عناصر انتخابی با مقادیر PEL، TEL، ERM و ERL

Toxicological Reference Value				
Cr	Ni	As	Cd	
۶۸/۱۳	۳۷/۸۵	۷/۴۰	۰/۴۱	میانگین غلظت عناصر در رسوب
۹۰/۰۰	۳۶/۰۰	۱۷/۰۰	۳/۵۳	PEL*
۰/۷۶	۱/۰۵	۰/۴۴	۰/۱۲	PEL/ میانگین غلظت عناصر در رسوب
۳۷/۳۰	۱۸/۰۰	۵/۹۰	۰/۶۰	TEL*
۱/۸۳	۲/۱۰	۱/۲۵	۰/۶۹	TEL/میانگین غلظت عناصر در رسوب
۳۷۰/۰۰	۵۱/۶۰	۷۰/۰۰	۹/۶۰	ERM**
۰/۱۸	۰/۷۳	۰/۱۱	۰/۰۴	ERM/ میانگین غلظت عناصر در رسوب
۸۱/۰۰	۲۰/۹۰	۸/۲۰	۱/۲۰	ERL**
۰/۸۴	۱/۸۱	۰/۹۰	۰/۳۴	ERL/ میانگین غلظت عناصر در رسوب

*MacDonald, et al., 2000
**NOAA, 2009

که در این معادلات M_i غلظت در رسوب i آلایندهٔ PEL_i و ERM_i به ترتیب حد احتمالی غلظت مؤثر و حد متوسط غلظت مؤثر در رسوب i آلاینده و n تعداد فلز تحت بررسی در هر نمونه است. ارتباط فاکتورهای نامبرده با میزان سمیت رسوب در جدول ۵ ارائه شده است.

با توجه به نتایج PELQ و ERMQ (جدول ۶)، رسوب منطقهٔ مورد مطالعه برای عناصر کادمیم، آرسنیک، نیکل و کروم در محدودهٔ کمی سمی (۰/۱<PELQ<۱/۵ و ۰/۱<ERMQ<۰/۵) قرار دارد.

۵.۲. ماهی

برای پایش آلودگی آب سد شهید رجایی، ماهی زردپر و ماهی سفید از خانوادهٔ کپورماهیان، بررسی شده‌اند. نتایج آنالیز شیمیایی عناصر As، Cd، Cr و Ni برای نمونه‌های ماهی سد شهید رجایی در جدول ۷ ارائه شده است. فراوانی غلظت این عناصر در ماهی زردپر به ترتیب Ni> Cr> As> Cd و در ماهی سفید روخانه‌ای به ترتیب Cr> Ni> Cd> As است. غلظت کادمیم در هر دو نمونهٔ ماهی کمتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 1989)

جدول ۵. ارتباط بین سمیت رسوب با مقادیر PELQ و ELMQ

سمیت رسوب	PELQ	ERMQ
غیر سمی (non-toxic)	۰/۱>	۰/۱>
کمی سمی (slightly toxic)	۰/۱ -۱/۵	۰/۱ -۰/۵
نسبتاً سمی (moderately toxic)	۱/۵ -۲/۳	۰/۵ -۱/۵
به‌شدت سمی (heavily toxic)	>۲/۳	>۱/۵

Hwang, et al., 2008
Vallejuelo, et al., 2010

جدول ۶. نتایج PELQ و ERMQ رسوبات مخزن و بالادست سد شهید رجایی

شمارهٔ نمونه	Cd		As		Ni		Cr		ERMQ	PELQ
	M_i/ERM_i	M_i/PEL	M_i/ERM_i	M_i/PEL	M_i/ERM_i	M_i/PEL	M_i/ERM_i	M_i/PEL		
SR-1	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۸	۱/۱	۰/۲	۰/۸	۰/۲۸	۰/۶۵
SR-2	۰/۰۳	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۶	۰/۹	۰/۲	۰/۷	۰/۲۳	۰/۵۳
SR-3	۰/۰۲	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۸	۱/۱	۰/۲	۰/۷	۰/۲۶	۰/۵۷
SR-4	۰/۰۳	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۷	۱/۱	۰/۲	۰/۸	۰/۲۷	۰/۶۲
SR-5	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۸	۱/۲	۰/۲	۰/۸	۰/۲۹	۰/۶۵
SR-6	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۱/۱	۱/۵	۰/۲	۰/۹	۰/۳۶	۰/۷۴
SR-7	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۸	۱/۲	۰/۲	۰/۸	۰/۲۹	۰/۶۴
SR-8	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۶	۰/۹	۰/۲	۰/۸	۰/۲۴	۰/۵۵
SR-9	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۹	۱/۳	۰/۲	۰/۷	۰/۳۰	۰/۶۳
SR-10	۰/۰۳	۰/۱	۰/۲	۰/۶	۰/۹	۱/۳	۰/۲	۰/۹	۰/۳۲	۰/۷۲
SR-11	۰/۰۸	۰/۲	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۸	۰/۲	۰/۶	۰/۲۲	۰/۵۰
SR-12	۰/۰۶	۰/۲	۰/۱	۰/۴	۰/۷	۱/۰	۰/۱	۰/۶	۰/۲۵	۰/۵۴
SR-13	۰/۰۷	۰/۲	۰/۱	۰/۵	۰/۶	۰/۹	۰/۲	۰/۷	۰/۲۵	۰/۵۹
SR-14	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۹	۱/۲	۰/۲	۰/۸	۰/۳۱	۰/۶۸
SR-15	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۱/۱	۱/۶	۰/۲	۰/۹	۰/۳۷	۰/۷۶
SR-16	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۵	۰/۸	۱/۱	۰/۲	۰/۸	۰/۲۹	۰/۶۴
SR-17	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۶	۰/۹	۰/۲	۰/۸	۰/۲۳	۰/۵۰
SR-18	۰/۰۲	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۸	۱/۲	۰/۲	۰/۹	۰/۲۹	۰/۶۳
SR-19	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۵	۰/۸	۰/۱	۰/۶	۰/۲۰	۰/۴۵
SR-20	۰/۰۳	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۰/۱	۰/۵	۰/۲۰	۰/۴۵
SR-21	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۶	۰/۷	۱/۰	۰/۲	۰/۹	۰/۲۸	۰/۶۵
SR-22	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۶	۰/۹	۰/۱	۰/۵	۰/۲۲	۰/۴۹
SR-23	۰/۰۳	۰/۱	۰/۱	۰/۴	۰/۶	۰/۹	۰/۲	۰/۸	۰/۲۴	۰/۵۵
SR-24	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱	۰/۶	۰/۷	۰/۹	۰/۲	۰/۹	۰/۲۷	۰/۶۴
SR-25	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱	۰/۳	۰/۸	۱/۲	۰/۲	۰/۷	۰/۲۷	۰/۵۶
SR-26	۰/۰۳	۰/۱		۰/۲	۰/۵	۰/۸	۰/۲	۰/۶	۰/۱۹	۰/۴۲

است، در حالی که غلظت نیکل در ماهی زردپر و غلظت کروم در هر دو نوع ماهی بیش از استاندارد WHO است (شکل ۵).

۶.۲. محاسبهٔ حد مجاز مصرف ماهی

حد مجاز مصرف ماهی به منظور ایجاد تعادل بین فواید مصرف ماهی و حفظ سلامت عمومی ناشی از مصرف ماهی بر اساس تعریف آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا، تعیین شده است (EPA, 2000).

EPA برای به دست آوردن مقدار مصرف مجاز ماهی با توجه به عوارض سرطان زایی و غیرسرطانی هر آلاینده، دو فرمول جداگانه را ارائه کرده است، برای محاسبهٔ مقدار مجاز مصرف روزانهٔ ماهی بر اساس عوارض سرطان‌زایی آلاینده از معادلهٔ ۴ و عوارض غیرسرطانی از معادلهٔ ۵ استفاده می‌شود.

$$CR_{lim} = \frac{ARL.\ BW}{C_m.\ CSF} \qquad (۴)$$

$$CR_{lim} = \frac{RfD.\ BW}{C_m} \qquad (۵)$$

که در معادلات ۴ و ۵:

CR_{lim}[۹] = بیشترین حد مجاز مصرف ماهی در روز (kg/d)؛

ARL[۱۰] = $۱۰^{-۵}$ (بدون واحد)؛

BW[۱۱] = وزن بدن مصرف‌کننده (۷۰kg)؛

C_m[۱۲] = غلظت اندازه‌گیری‌شدهٔ آلایندهٔ m در ماهی؛

CSF[۱۳] = (mg/kg-d) فاکتور شیب سرطان؛

RfD[۱۴] = دوز مرجع (mg/kg-d) است.

برای هر یک از آلاینده‌ها مقادیر CSF و RfD را می‌توان از سایت http://www.epa.gov/iris/ دریافت کرد.

با استفاده از معادلهٔ ۶ می توان مقدار مصرف روزانهٔ ماهی را به تعداد وعده های مجاز مصرف ماهی در ماه تبدیل کرد.

$$CR_{mm} = \frac{CR_{lim}\ .T_{ap}}{MS} \qquad (۶)$$

که در این معادله:

CR_{mm}[۱۵] = بیشترین وعدهٔ مجاز مصرف ماهی در ماه (meals/mo)؛

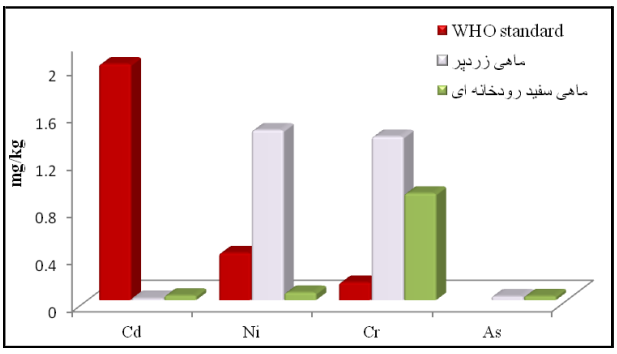
T_{ap}[۱۶] = میانگین دورهٔ زمانی (= 365.25 d/12 mo = 30.44 (d/mo)؛

MS[۱۷] = اندازهٔ هر وعده (0.227 kg fish/meal) است.

نتایج محاسبهٔ حد مجاز مصرف ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای با توجه به عوارض سرطان‌زایی و غیرسرطانی عناصر بالقوهٔ سمی در جدول ۸ ارائه شده است. مصرف

جدول ۷. غلظت عناصر بالقوهٔ سمی در ماهی

عناصر بالقوهٔ سمی (mg/kg)	As	Cd	Ni	Cr
زردپر-۱	۰/۰۴۰	۰/۰۲	۱/۱۵	۰/۹۵
زردپر-۲	۰/۰۲۵	۰/۰۱۵	۱/۷۳	۱/۸۲
سفید رودخانه‌ای-۱	۰/۰۳۰	۰/۰۵۰	۰/۰۸	۱/۰۱
سفید رودخانه‌ای-۲	۰/۰۴۰	۰/۰۳۰	۰/۰۵	۰/۸۰
WHO (1989)	-	۲	۰/۴۰	۰/۱۵



شکل ۵. مقایسهٔ غلظت عناصر انتخابی در ماهی با استاندارد WHO

جدول ۸. مقدار مصرف مجاز ماهی با توجه به عوارض سرطان‌زایی و غیرسرطانی عناصر بالقوهٔ سمی

نوع ماهی	عناصر بالقوهٔ سمی	C_m	RfD	CSF	عوارض غیرسرطانی		عوارض سرطان‌زایی	
					CR_{lim}	CR_{mm}	CR_{lim}	CR_{mm}
زردپر	As	۰/۰۳۲۵	۰/۰۰۰۳	۱/۵	۰/۶۵	۸۷	۰/۰۱	۲
	Cd	۰/۰۱۸	۰/۰۰۱	NA	۳/۸۹	۵۲۱	–	–
	Ni	۱/۴۴	۰/۰۲	NA	۰/۹۷	۱۳۰	–	–
	Cr	۱/۳۹	۰/۰۲	NA	۱/۰۱	۱۳۵	–	–
سفید رودخانه‌ای	As	۰/۰۳۵	۰/۰۰۰۳	۱/۵	۰/۶	۸۰	۰/۰۱	۲
	Cd	۰/۰۴	۰/۰۰۱	NA	۱/۷۵	۲۳۵	–	–
	Ni	۰/۰۶۵	۰/۰۲	NA	۲۱/۵۴	۲۸۸۸	–	–
	Cr	۰/۹۱	۰/۰۲	NA	۱/۵۴	۲۰۶	–	–

ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای با توجه به عوارض غیرسرطانی آرسنیک، کروم، نیکل و کادمیم تا ۸۰ وعده در ماه مجاز است، در حالی که با توجه به عوارض سرطان‌زایی آرسنیک، مصرف ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای فقط دو وعده در ماه (حدود نیم کیلوگرم در ماه) مجاز است.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور ارزیابی آلودگی آب و رسوب سد شهید رجایی مازندران و بالادست آن به عناصر بالقوهٔ سمی انتخابی (آرسنیک، کادمیم، کروم و نیکل) و بررسی تجمع این عناصر در ماهی انجام شده است. با توجه به غلظت عناصر مورد مطالعه، آب مخزن و بالادست سد شهید رجایی مازندران در محدودهٔ مناسب برای آب آشامیدنی قرار دارد. با توجه به نتایج فاکتور غنی‌شدگی، رسوب منطقه نسبت به کادمیم غنی‌شدگی متوسطی دارد و این عنصر در اکثر ایستگاه‌ها، به ویژه در مخزن سد، بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد تمرکز یافته است. نتایج شاخص‌های سمیت بوم‌شناختی نشان‌دهندهٔ آن است که رسوب منطقهٔ مورد مطالعه با توجه به غلظت عناصر آرسنیک، کروم، نیکل و کادمیم در محدودهٔ کمی سمی قرار

دارد. مقایسهٔ غلظت عناصر انتخابی در دو گونه ماهی نشان داد که عنصر نیکل در ماهی زردپر و عنصر کروم در هر دو نوع ماهی غلظت بیشتر از استاندارد WHO دارند. محاسبهٔ تعداد وعده‌های مجاز مصرف ماهی زردپر و سفید رودخانه‌ای، بر اساس عوارض غیرسرطانی عناصر انتخابی محدودیت کمی را نشان می‌دهد، در حالی که با توجه به عوارض سرطان‌زایی عنصر آرسنیک تعداد وعدهٔ مجاز هر دو نوع ماهی فقط دو وعده در ماه (حدود نیم کیلوگرم در ماه) است. به طور کلی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که می‌توان از انواع گونه‌های ماهی بومی رودخانه‌ای منطقه برای پایش انواع آلاینده‌ها در رودخانه‌ها و مخازن سدهای شمال کشور استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

از دفتر پژوهش و تحقیقات کاربردی شرکت آب منطقه‌ای مازندران و معاونت پژوهشی دانشگاه خوارزمی برای حمایت مالی و فراهم‌آوردن امکانات آزمایشگاهی مورد نیاز برای انجام این پژوهش قدردانی و تشکر می‌شود.

یادداشت‌ها

1. Biomagnification
2. Ecotoxicology
3. Effect Range Low
4. Effect Range Median
5. Probable Effect Level
6. Threshold Effect Level
7. Quotient Probable Effect Level
8. Effect Range Median Quotient
9. Maximum allowable fish consumption rate
10. Maximum acceptable individual lifetime risk level
11. Consumer body weight
12. Measured concentration of chemical contaminant in fish
13. Cancer Slope Factor
14. Reference Doses
15. Maximum allowable fish consumption rate
16. Time averaging period
17. Meals Size

منابع

Bowen,H. J. M. 1979. The environmental chemistry of elements, Academic, London, New York, Toronto, pp. 333.

Hernandez,L., Probst, A., Probst, J. L. and Ulrich, E. 2003. Heavy metal distribution in some French forest soil, evidence for atmospheric contamination, The Scince of the Total Environment, 312: 195-219.

Hwang,H. M., Green, P. G. and Young, T. M. 2008. Tidal salt marsh sediment in California, USA: Part 3. Current and historic toxicity potential of contaminants and their bioaccumulation, Chemosphere, 71: 2139–2149.

Leorri,E., Cearreta, A., Irabien, M. and Yusta, I. 2008. Geochemical and microfaunal proxies to assess environmental quality conditions during the recovery process of a heavily polluted estuary: the Bilbao estuary case (N. Spain), The Science of the Total Environment, 396: 12-27.

MacDonald,D. D., Ingersoll, C. G. and Berger, T. A. 2000. Development andevaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Arch Environ Contam Toxicol, 39: 20–31.

Moiseenko,T. I., Gashkina, N. A., Sharova, Y. N. and Kudriavtseva, L. P. 2008. Ecotoxicological assessment of water quality and ecosystem health: a case study of the Volga river. Ecotox Environ Safe, 71: 837-850.

Moon,J. Y., Kim, Y. B., Lee, S. I., Song, H., Choi, K. and Jeong G. H. 2006. Distribution characteristics of polychlorinated biphenyls in crucian carp (Carassius auratus) from major rivers in Korea, Chemo. 62: 430-439.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). 2009. SQUIRT, Screening Quick Reference Tables for in Sediment, http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf

Salmons, W. 2005. Sediments in the catchment-coast continuum, J Soil Sediment, 5: 2-8.

Sayg,Y., and Yigit, S. A. 2012. Assessment of Metal Concentrations in Two Cyprinid Fish Species (L. cephalus and Tinca tinca) Captured from Yenic, Aga Lake, Turkey. Bull Environ Contam Toxicol 89: 86–90.

Sutherland,R. A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, Environ Geol, 39: 611-627.

Turekian,K. K., and Wedepohl, D. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Geol Soc Am Bull, 72: 175-192.

U.S.EPA (US Environmental Protection Agency). 2000. Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories, Vol. 2, Risk assessment and fish consumption limites. 3rd ed, Washington, D.C; Available from http://www.epa.gov/water science/fish/guidance. html

U.S.EPA (US Environmental Protection Agency). 2012. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, US EPA, Office of Water, Washington, D.C; 2012. Available from http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/ upload/ dwstandards2012.pdf

Uluturhan,E., and Kucuksezgin, F. 2007. Heavy metal contaminants in Red Pandora (Pagellus erythrinus) tissues from the Eastern Aegean Sea, Turkey, Water Research, 41: 1185-1192.

Vallejuelo,S. F. O., Arana, D., Diego, A. and Madariaga, J. M. 2010. Risk assessment of trace elements in sediments: the case of the estuary of the Nerbioi–Ibaizabal river (Basque Country), J. Hazard. Mater, 181: 565-573.

WHO. 1989. Heavy metals-environmental aspects. Environment Health Criteria. No. 85. Geneva, Switzerland.

WHO. 2011. Guidelines for drinking water quality, 4th edn. World Health Organization Geneva. Available from http://whqlibdoc.who.int /publications/2011/9789241548151_eng.pdf

Yim,U. H., Hong, S. H., Shim, W. J. and Oh, J. R. 2005. Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk, Arch Environ Contam Toxicol, 48: 358-366.