

اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین (Pb و Cd، Co، Ni، Cu، Zn) در آب و جلبک اسپروژیر (Spirogyra. sp) در امتداد سواحل جنوبی ایرانی دریای خزر

چکیده

آلودگی فلزات سنگین به دلیل سمیت و ماندگاری بالا در محیط‌های دریایی یکی از مهم‌ترین مشکل‌های محیط زیستی است که از فرآیندهای طبیعی و انسانی منشأ می‌گیرد. فلزات سنگین از نظر زیستی غیرقابل تجزیه و با سرعت بالا در محیط انباشته می‌شوند و با توجه به این‌که حذف آن‌ها بسیار دشوار و گاه غیرممکن است در مدت‌زمان کوتاهی اثرهای مخرب ناشی از افزایش غلظت خود را در محیط نشان می‌دهند؛ بنابراین پژوهش در زمینه آلودگی فلزات سنگین نقش مؤثری در حفاظت از بهداشت انسانی و کاهش خطرهای ناشی از آلودگی فلزات سنگین دارد. در این مطالعه به منظور بررسی غلظت فلزات سنگین روی، مس، نیکل، کبالت، کادمیوم و سرب در آب و جلبک، از ۱۲ ایستگاه در طول سواحل جنوبی دریای خزر، نمونه‌های آب و جلبک اسپروژیر در تابستان ۱۳۹۴ جمع‌آوری گردید و پس از هضم نمونه‌ها مقدار فلزات سنگین با استفاده از دستگاه‌های ولتامتر- پلاروگراف و اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد روند کاهشی تغییر غلظت فلزات سنگین در آب دریا و جلبک اسپروژیر به ترتیب روی، مس، نیکل، سرب، کبالت و کادمیوم است. در نمونه‌های آب بیش‌ترین میانگین غلظت عناصر روی (۱۸/۳۸) و کادمیوم (۰/۶۰) در ناحیه غربی؛ سرب (۳/۰۹) و مس (۱۸/۹۲) در ناحیه شرقی؛ نیکل (۶/۹۳) و کبالت (۲/۳۶) میکروگرم بر لیتر در ناحیه مرکزی و در نمونه‌های جلبک عناصر کبالت (۰/۲۱)، روی (۱۲/۹۰) و کادمیوم (۰/۲۱) در ناحیه مرکزی؛ نیکل (۰/۱۸) و سرب (۰/۱۴) در ناحیه غربی و مس (۰/۲۷) میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر در ناحیه شرقی سواحل جنوبی دریای خزر مشاهده شده است. نتایج حاصل از بررسی حد مجاز غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب نشان داد تمامی عناصرها با توجه به استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) مقادیر کمتر و عناصر روی، سرب و مس دارای غلظت‌های فراتر از حد مجاز استانداردهای جهانی سازمان مدیریت مواد شیمیایی روسیه (RSCM) و سازمان حفاظت از محیط‌زیست کشور چین (SEPA) است. شاخص تجمع زیستی نشان داد مقدار و روند این شاخص به صورت روی (۱۱۵۰) < کبالت (۱۶۳) < سرب (۴۴) < مس (۳۶) < کادمیوم (۳۳) < نیکل (۲۷) است که نشان‌دهنده توانایی جذب بالای فلزات سنگین توسط جلبک است. ساحل دریای خزر نسبت به سه فلز روی، مس و سرب آلوده است. بیش‌تر این آلودگی به سبب وجود پساب‌های کشاورزی، صنعتی و خانگی است.

واژگان کلیدی: دریای خزر، فلزات سنگین، آلودگی آب، جلبک اسپروژیر.

محمدآبادی^۱

عباسعلی زمانی^{۲*}

عبدالحسین پری زنگنه^۳

یونس خسروی^۴

حمید بدیعی^۵

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم محیط-زیست، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲. ۴. استادیار، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۳. استاد، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۵. دانشجوی دکتری، گروه شیمی، پردیس دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

*مسئول مکاتبات:

Zamani@znu.ac.ir

کد مقاله: ۱۳۹۷۰۳۰۵۵۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۹

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی

ارشد است.

مقدمه

دریای خزر، بزرگ‌ترین دریاچه‌ی جهان، یکی از مهم‌ترین دریاچه‌های دنیا از نظر اکولوژیک محسوب می‌شود و همواره جهت تأمین غذا، ایجاد اشتغال و درآمد مورد توجه جمعیت‌های ساحل‌نشین و دولت‌های حاشیه این بستر آبی قرار گرفته است. از آنجاکه این دریاچه محیط‌زیست بسته‌ای

را تشکیل داده است، زمان‌ماند آلاینده‌ها در آن بسیار بالا است و ورود آلاینده‌ها، تهدید جدی برای دریاچه و آبیان آن محسوب می‌شود (Povinec *et al.*, 2003; Tolosa *et al.*, 2004). در بین انواع آلودگی‌های آلی و فلزی محیط‌های دریایی، فلزات سنگین به دلیل تداوم درازمدت در طبیعت و همچنین تجمع در سطوح شبکه غذایی، مشکل محیط‌زیستی ویژه‌ای برای اکوسیستم‌های آبی و موجودات زنده مرتبط با آن به حساب می‌آیند (Zhang *et al.*, 2015).

حضور فلزات سنگین در بخش‌های مختلف سیاره زمین به دلیل فرسایش سنگ‌های بستر غنی از آن‌ها و آزاد شدن فلزات سنگین صورت می‌گیرد. بروز تغییرهای خارج از چرخه‌های طبیعت بر بخش‌های مختلف زمین سبب برهم زدن تعادل چرخه‌های زمین‌شیمی و زیست‌شیمی می‌شود که یکی از مهم‌ترین پیامدهای آن افزایش سرعت انتشار چرخه فلزی و انباشت فلزات سنگین در سایر بخش‌هایی است که پیش‌تر در آن حضور نداشتند. آلاینده‌های فلزی که زیست‌تجزیه‌ناپذیر و پایدار می‌باشند با توجه به آمادگی شرایط زیست‌شیمی محیط در آن تجمع نموده و آلودگی ناشی از افزایش غلظت خود را در بخش‌های زنده و غیرزنده یک اکوسیستم نمایان می‌کنند (Minkina *et al.*, 2010). مشکلات محیط‌زیستی ناشی از حضور فلزات سنگین در محیط دارای سابقه طولانی است و حاصل رویدادهایی است که طی سیاست دولت‌های گذشته در بخش مواد و انرژی اعمال شده است (Mishra *et al.*, 2010). عناصر سرب و کادمیوم غیرضروری می‌باشند و هیچ‌گونه نقش متابولیک در جوامع حیاتی چرخه‌های اکولوژیک ندارند. سرب پس از ورود به بدن انسان با اختلال در فرآیند تشکیل سلول‌های قرمز خون، نخست کم‌خونی و در ادامه آسیب بافت استخوان، اختلالات کلیوی، آسیب به بافت ماهیچه را سبب می‌شود (مقصودی و همکاران، ۱۳۹۴). کادمیوم با قدرت سمی بالا از راه تنفس و سیستم گوارش جذب و در بافت‌های کبد و کلیه تمرکز می‌کند و اثرات ناشی از حضور خود را با تخریب مغز استخوان، پیدایش علائم نورولوژیک، کاهش حس بویایی و دردهای عضلانی نشان می‌دهد. عنصر مس یک عنصر ضروری در متابولیسم بدن است که جذب زیاد آن سبب آسیب گسترده مویرگی، گوارشی، سیستم عصبی مرکزی و آسیب جدی پوست می‌شود. عوارض ناشی از افزایش غلظت نیکل در بدن همراه با آلرژی، سرطان، اختلالات تنفسی و مسمومیت‌های حاد است. عنصر روی نقش متابولیک بسزایی در سازوکار حیاتی و رشد و نمو گیاهان و جانوران دارد اما مسمومیت ناشی از افزایش غلظت آن در بدن با اختلالات الکترولیتی در سیستم کلیه، سردرد، تهوع و از دست دادن آب بدن همراه است (پرهیزکار و دادلهی، ۱۳۸۹). اثرات حاد مسمومیت با کبالت، به‌صورت تأثیر بر ریه‌ها خود را نمایان می‌کند و شامل آسم، التهاب ریه‌ها و خس‌خس کردن سینه است (Lauwerys and Lison, 1994). از جمله منابعی که سهم بسزایی در آلودگی فلزات سنگین دریای خزر دارند می‌توان به دفع فاضلاب‌های صنعتی، شهری، روستایی و کشاورزی، تخلیه آب توازن و فاضلاب کشتی‌ها، نشت نفت و گاز از چاه‌های نفت و لوله‌های انتقال و ریزش‌های اتمسفری اشاره کرد (De Mora *et al.*, 2004).

دریای خزر نقش ویژه‌ای در تغذیه و اقتصاد جمعیت‌های ساحل‌نشین و مرتبط با آن ایفا می‌کند؛ بنابراین بررسی حضور و غلظت آلاینده‌های فلزی در آب این اکوسیستم توجه همگان و به‌ویژه دولتمردان را جلب کرده است. در پژوهش صورت گرفته توسط سیناکریمی و همکاران (۱۳۹۴) در سنجش مقدار فلزات سنگین در آب سواحل جنوب شرقی دریای خزر، روند غلظت فلزات سنگین به‌صورت آهن < سرب < روی < کادمیوم < گزارش شده است و تمامی عناصر فلزی مورد مطالعه دارای غلظت‌های بیش‌تر از بیشینه مجاز استانداردهای جهانی بوده‌اند. همچنین نتایج پژوهش نصراله‌زاده ساروی و همکاران (۱۳۹۳) در بررسی غلظت فلزات سنگین در طول سواحل جنوبی دریای خزر در نمونه‌های آب نشان داد که فلزات سنگین از روند نیکل < سرب < کادمیوم < روی < جیوه پیروی کرده‌اند و بیشینه مقدار فلزات روی و نیکل در ایستگاه‌های جنوب غربی و بیشینه غلظت سرب و کادمیوم در ایستگاه‌های جنوب مرکزی دریای خزر مشاهده شده است. در مطالعه‌ای دیگر حسن‌پور و همکاران (۱۳۹۰) در بررسی غلظت فلزات سنگین در آب سواحل جنوب شرقی دریای خزر روند تغییر کاهش فلزات سنگین را به‌صورت سرب < کادمیوم < روی < کروم گزارش کردند و تمامی فلزها به‌جز کروم دارای مقادیر کم‌تر از حد مجاز استانداردهای جهانی بوده‌اند.

در زمینه حذف آلاینده‌های فلزی در محیط‌زیست توسط جلبک‌ها پژوهش‌های زیادی در گذشته صورت گرفته است و نشان از راندمان مناسب جلبک در حذف یک آلاینده‌ی فلزی دارد (Zeraatkar *et al.*, 2016). نتایج پژوهشی که توسط زارع و همکاران (۱۳۹۱) با استفاده از جلبک سبز (*Spirogyra. sp*) به‌عنوان شاخص زیستی استفاده شد، حاکی از آن است که جلبک اسپروژیر توانایی جذب مقادیر قابل‌توجهی از فلزات آهن، آرسنیک، کروم و روی را از محیط‌های آبی آلوده به این عنصرها را دارا می‌باشد. مطالعه بر روی جلبک اسپروژیر در محیط آزمایشگاهی به‌منظور حذف فلزات سنگین توسط Rajfur و همکاران (۲۰۱۰) نشان‌دهنده راندمان مناسب این جلبک در حذف فلزات سنگین منگنز، مس، روی و کادمیوم از محیط‌های آبی است. نتایج مطالعه Chan و همکاران (۲۰۰۳) بر روی جلبک سبز (*Entromorpha*) نشان از توانایی مناسب این جلبک در جذب فلزات سنگین کادمیوم، کروم و روی در محیط آب‌شور است.

اگرچه بررسی شدت آلودگی در بخش‌های آب‌و‌خاک یک اکوسیستم، اطلاعات اولیه در زمینه مدیریت و کنترل مشکل‌های محیط زیستی یک اکوسیستم را فراهم می‌آورد اما استفاده از شاخص‌های زیستی در کنار پژوهش‌های آب‌و‌خاک می‌تواند اطلاعات جامع‌تری را در راستای مدیریت و کنترل آلودگی ارائه دهد. امروزه از جلبک‌ها به‌عنوان یک شاخص زیستی در اکوسیستم‌های آبی استفاده می‌شود (Khaled *et al.*, 2014). تغییرهای مورفولوژیکی، فیزیولوژیکی و آناتومیک قابل‌اندازه‌گیری جلبک‌ها در پاسخ به تغییرهای فیزیکی و شیمیایی اکوسیستمی که در آن رشد می‌کنند اطلاعات مهمی را در زمینه مدیریت یک چالش بازرگانی می‌کند. جلبک‌ها که همانند یک نمایشگر زیستی عمل می‌کنند، به فراوانی در اکوسیستم‌های مختلف محیط‌زیستی رشد می‌کنند و با سازگاری با شرایط محیطی ویژه همانند یک جاذب مصنوعی، فلزات سمی را در خود ذخیره می‌کنند (Rajfur *et al.*, 2010). از طرف دیگر جذب‌کننده‌های مصنوعی فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی به دلیل غیراقتصادی بودن، کارایی نامناسب و تولید فرآورده‌های سمی، کنترل و مدیریت آلاینده‌ها را با چالش‌هایی مواجه کرده‌اند. از این‌رو امروزه محققین با استفاده از فن‌آوری‌های بیولوژیکی و با استفاده از ارگانیسم‌هایی همچون باکتری، قارچ، جلبک و ... در یک اکوسیستم با روش‌های کم‌هزینه‌تر و کارآمد به کنترل و مدیریت آلودگی می‌پردازند.

با توجه به آنچه گفته شد مطالعه حاضر باهدف بررسی غلظت فلزات سنگین روی، مس، نیکل، کبالت، کادمیوم و سرب در آب و جلبک اسپروژیر سواحل جنوبی دریای خزر و سنجش توانایی این گیاه در پایش فلزات سنگین، در منطقه مورد مطالعه انجام شده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش به‌منظور بررسی و ارزیابی غلظت فلزات سنگین در آب و جلبک، از ۱۲ ایستگاه در طول سواحل جنوبی دریای خزر واقع در مرزهای جغرافیایی کشور ایران در اواسط تابستان و پاییز ۱۳۹۴ نمونه‌برداری از آب و جلبک صورت پذیرفت. در انتخاب ایستگاه‌های نمونه‌گیری، پوشش دهی مناسب از سواحل جنوبی خزر، دسترس‌پذیری، تراکم جمعیت، حضور صنایع و مراکز گردشگری، دهانه رودخانه‌های منتهی به دریای خزر، کاربری اراضی و منابع آلوده‌کننده موردتوجه قرار گرفته است. در شکل ۱ و جدول ۱ موقعیت و مختصات هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری آورده شده است. تمام آزمایش‌های این مطالعه در گروه علوم محیط‌زیست دانشگاه زنجان انجام شده است.

برای تهیه یک نمونه مناسب از آب، در هر ایستگاه، پیش از نمونه‌برداری ظرف‌های نمونه‌گیری به‌طور کامل با محلول اسید نیتریک ۵ درصد، چندین بار با آب مقطر و در هر ایستگاه نیز، پیش از پر شدن چند بار با آب دریا در همان نقطه شستشو داده شد و سپس مقدار ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه آب در ظرف‌های غیر شفاف جمع‌آوری شد. به‌منظور جلوگیری از فعالیت میکروارگانیسم‌ها و رسوب‌گذاری عنصر جیوه، به هر نمونه مقدار ۱-۳ قطره اسید نیتریک غلیظ (فوق خالص) اضافه شد و نمونه‌ها در فلاکس مسافرتی حاوی یخ در دمای ۴ سانتی‌گراد نگهداری شدند. در آزمایشگاه پس از آماده‌سازی اولیه نمونه‌های آبی از دستگاه ولتامتر-پلاروگراف مدل VA Computrace 797 برای اندازه‌گیری فلزات

سنگین استفاده شد، اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های آب به روش افزایش استاندارد و با استفاده از مجموعه‌ی سه الکترودی، الکتروود کار از نوع الکتروود قطره جیوه آویزان (Hanging Mercury Drop Electrode)، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود مرجع نقره/ نقره کلرید، موردسنجش قرار گرفت (Zinsaza et al., 2015).

نمونه‌برداری از جلبک اسپروژیر (*Spirogyra*) هم‌زمان با نمونه‌های آب صورت پذیرفت و پس از جمع‌آوری با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در ظرف‌های پلی‌اتیلنی قرار گرفتند و به آزمایشگاه تحقیقاتی علوم محیط‌زیست دانشگاه زنجان منتقل شد. جهت آنالیز نمونه‌های جلبک مقدار ۱ گرم (میانگین ۵ بخش یک نمونه با وزن‌تر) از هر نمونه توزین و به درون ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. در ادامه مقدار ۲۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۴ مولار نیز به‌تمامی نمونه‌ها اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در زیر هود قرار داده شدند. پس از گذشت زمان، نمونه‌ها بر روی هیتر با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تا مشاهده خروج گاز خرمایی‌رنگ قرار گرفتند و سپس نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شدند پس از کاهش دما، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۲ میکرون صاف و به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و جهت اندازه‌گیری فلزات سنگین از دستگاه جذب اتمی (AAS Varian 220) با روش منحنی درجه‌بندی استفاده شد (عابدی کویایی و همکاران، ۱۳۹۴).

هم‌چنین به‌منظور بررسی نسبت انتقال فلزات سنگین از آب به جلبک، از شاخص تجمع زیستی (Bioaccumulation Factor) با توجه به رابطه ۱ استفاده شد.

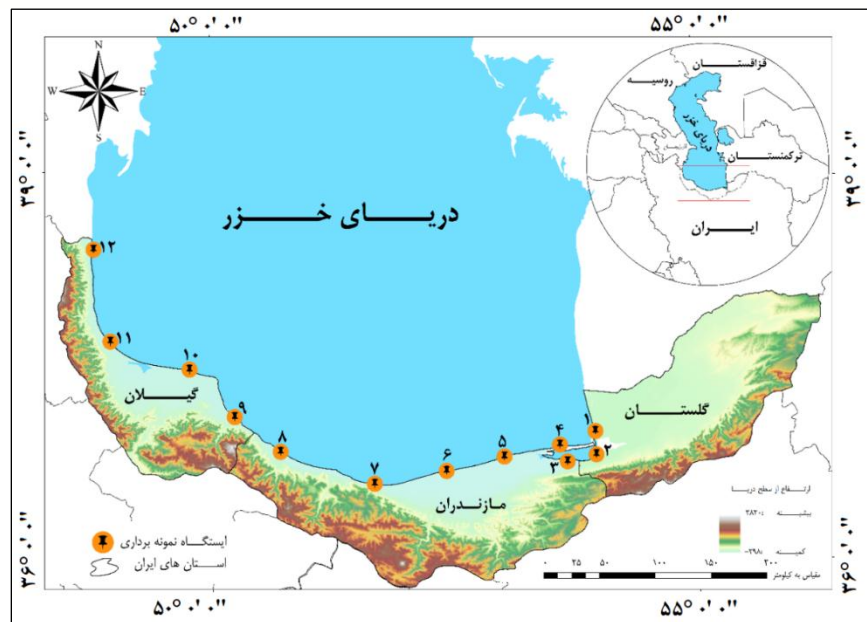
$BAF = C_{organism} / C_{water}$	رابطه ۱:
----------------------------------	----------

در فرمول ۱، BFA شاخص تجمع زیستی، $C_{organism}$ میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های جلبک (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن‌تر)، C_{water} میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب در منطقه مورد مطالعه با واحد میلی‌گرم بر لیتر است (Gobas et al., 2009).

در تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۰ و اکسل ۲۰۱۳ استفاده شد. سطح اطمینان به‌کاربرده شده ۹۵ درصد و با توجه به توزیع نرمال داده‌ها از آزمون‌های پارامتری جهت تحلیل‌های آماری استفاده شد. برای طبقه‌بندی داده‌ها و کاهش حجم داده‌ها از روش تحلیل مؤلفه اصلی (Principle Component Analysis = PCA) استفاده شد.

جدول ۱: مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و جلبک.

ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	۳۶° ۵۸' ۴۱/۴۰"	۵۴° ۰' ۱۸/۲۰"	۷	۳۶° ۴۰' ۲۲/۴۰"	۵۱° ۲۷' ۲۱/۵۰"
۲	۳۶° ۴۹' ۴۲/۸۰"	۵۴° ۲' ۱۳/۷۰"	۸	۳۶° ۴۹' ۱۳/۷۰"	۵۰° ۵۲' ۵۷/۷۰"
۳	۳۶° ۴۷' ۳۸/۲۰"	۵۳° ۳۳' ۴۸/۵۰"	۹	۳۷° ۴' ۴۹/۷۰"	۵۰° ۲۴' ۱/۹۰"
۴	۳۶° ۵۱' ۳۵/۹۰"	۵۳° ۲۴' ۴۲/۲۰"	۱۰	۳۷° ۲۷' ۹/۳۰"	۴۹° ۴۳' ۱۴/۴۰"
۵	۳۶° ۴۶' ۲۶/۸۰"	۵۲° ۵۸' ۹/۹۰"	۱۱	۳۷° ۴۰' ۴۱/۶۰"	۴۹° ۳' ۶/۸۰"
۶	۳۶° ۴۱' ۴۰/۰۰"	۵۲° ۳۲' ۱۳/۸۰"	۱۲	۳۸° ۲۶' ۱/۶۰"	۴۸° ۵۲' ۵۴/۰۰"



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب و جلبک.

نتایج

داده‌های حاصل از اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین نشان می‌دهد که روند تغییر میانگین غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک به صورت روی < مس < نیکل < سرب < کبالت < کادمیوم است و بیشینه غلظت فلزات سنگین روی و کادمیوم؛ مس و سرب؛ نیکل و کبالت در نمونه‌های آب به ترتیب در ناحیه جنوب غربی، جنوب شرقی و جنوب مرکزی دریای خزر و در نمونه‌های جلبک بیشینه غلظت عناصر کادمیوم، کبالت و روی در ناحیه مرکزی، سرب و نیکل در ناحیه غربی و عنصر مس در سواحل جنوب شرقی دریای خزر مشاهده شده است. در جدول ۲ مقدار هریک از فلزات سنگین در نمونه‌های جلبک و آب به همراه آمار توصیفی آن‌ها آورده شده است.

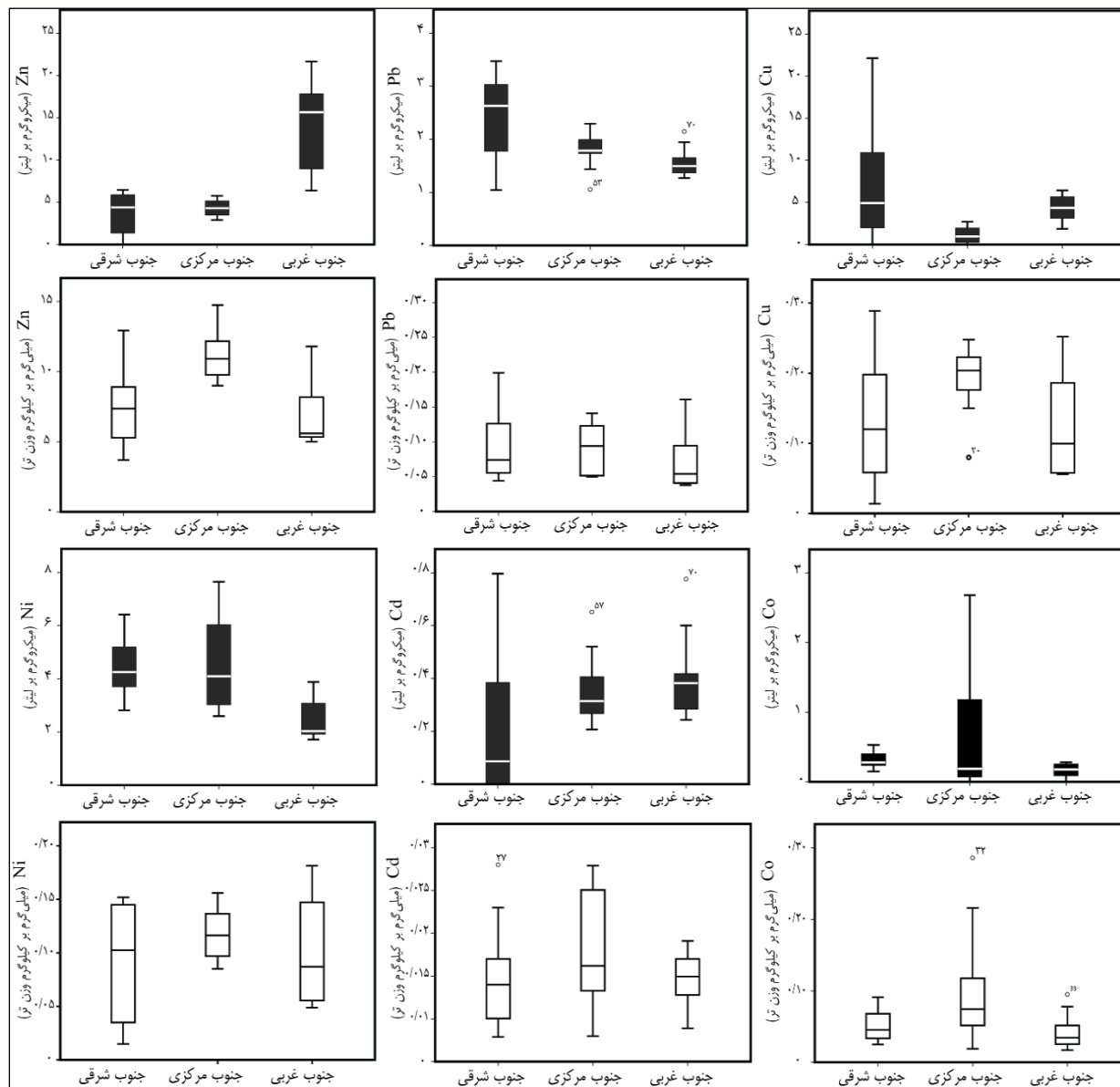
توزیع نرمال فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک با توجه به نتایج حاصل از آزمون کولموگوروف-اسمیرنوف (Kolmogorov-Smirnov) و آزمون شایپرو-ویلیک (Shapiro-Wilk) تأیید شد. سپس در بررسی اختلاف غلظت فلزات سنگین در آب و جلبک از آزمون تی (T-test) استفاده شد. نتایج این آزمون نشان داد در تمامی عناصرها اختلاف غلظت، معنی‌دار و از روند افزایشی غلظت عناصرها از آب به جلبک پیروی می‌کند.

جدول ۲: غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک در مطالعه حاضر.

ایستگاه	نمونه‌های آب (میکروگرم بر لیتر)					نمونه‌های جلبک (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر)				
	روی	مس	نیکل	سرب	کبالت	روی	مس	نیکل	سرب	کبالت
۱	ND	ND	۵/۱۹۳	۲/۴۰۰	-/۲۷۷	۷/۵۰۰	-/۲۷۰	-/۱۴۱	-/۱۲۳	-/۰۰۹
۲	۵/۵۶۹	۱۸/۹۲۶	۵/۲۰۲	۲/۸۹۷	-/۵۱۲	۷/۲۳۰	-/۰۱۸	-/۰۱۵	-/۰۴۸	-/۰۰۳
۳	۶/۲۷۵	۵/۰۱۹	۴/۲۱۶	۳/۰۹۶	-/۱۹۳	۳/۹۰۰	-/۱۲۰	-/۰۶۰	-/۰۶۹	-/۰۱۸
۴	۳/۰۱۱	۴/۸۳۹	۳/۱۳۲	۱/۳۸۲	-/۲۷۹	۱۱/۲۲۰	-/۱۲۰	-/۱۵۰	-/۱۲۹	-/۰۰۹
۵	۳/۲۳۶	ND	۲/۸۸۲	۱/۴۳۵	-/۱۴۴	۹/۹۰۰	-/۲۰۱	-/۱۵۳	-/۰۸۷	-/۰۰۹
۶	۴/۹۷۹	-/۴۹۴	۳/۴۴۶	۱/۷۴۶	۲/۳۶۲	۱۲/۹۰۰	-/۲۰۷	-/۱۱۴	-/۱۲۹	-/۰۱۲
۷	۵/۳۱۵	۱/۵۲۵	۶/۹۳۶	۲/۰۴۴	-/۲۶۹	۱۱/۴۴۸	-/۲۱۹	-/۱۱۷	-/۰۵۱	-/۰۰۹
۸	۳/۷۸۰	۲/۴۹۳	۴/۹۷۶	۱/۹۴۵	ND	۱۰/۳۴۴	-/۱۵۰	-/۰۸۷	-/۰۹۹	-/۰۲۱
۹	۱۸/۳۸۸	۵/۳۰۱	۱/۸۴۹	۱/۵۳۹	-/۲۶۸	۱۰/۹۲۰	-/۱۹۵	-/۱۸۰	-/۱۴۱	-/۰۰۹
۱۰	۱۶/۳۰۲	۲/۴۸۳	۲/۷۰۹	۱/۹۴۶	-/۲۱۹	۵/۴۰۰	-/۰۵۷	-/۰۶۰	-/۰۵۴	-/۰۰۶
۱۱	۱۵/۰۹۶	۳/۴۸۸	۱/۹۶۲	۱/۳۷۰	ND	۵/۷۰۰	-/۰۷۲	-/۰۵۱	-/۰۵۴	-/۰۱۲
۱۲	۶/۶۶۶	۵/۹۵۷	۳/۳۵۲	۱/۳۵۹	-/۱۷۵	۵/۴۰۰	-/۱۷۷	-/۱۱۴	-/۰۴۲	-/۰۱۲
کمیته	ND	ND	۱/۸۴۹	۱/۳۵۹	ND	۳/۹۰۰	-/۰۱۸	-/۰۱۵	-/۰۴۲	-/۰۰۳
بیشینه	۱۸/۳۸۸	۱۸/۹۲۶	۶/۹۳۶	۳/۰۹۶	۲/۳۶۲	۱۲/۹۰۰	-/۲۷۰	-/۱۸۰	-/۱۴۱	-/۰۲۱
میانگین	۷/۳۸۴	۴/۲۱۰	۳/۸۲۱	۱/۹۲۹	-/۳۹۱	۸/۴۸۸	-/۱۵۰	-/۱۰۳	-/۰۸۵	-/۰۱۰
انحراف استاندارد	۵/۸۷۰	۵/۰۸۸	۱/۵۱۶	-/۵۹۵	-/۶۳۵	۲/۹۷۷	-/۰۷۴	-/۰۴۹	-/۰۳۷	-/۰۰۴

تحلیل واریانس یک‌طرفه (ANOVA) در بررسی تفاوت غلظت عنصرها در میان سه ناحیه سواحل جنوبی دریای خزر در نمونه‌های آب و جلبک نشان می‌دهد که در نمونه‌های آب میان غلظت عناصر روی، مس، نیکل و سرب و در نمونه‌های جلبک میان عناصر روی و کبالت در بین سه ناحیه تفاوت وجود دارد. برای درک بهتر اختلاف بین سه ناحیه مختلف، از آزمون‌های تعقیبی پست-هاک (Post-hoc) روش توکی (Tukey)، برای بررسی میزان اختلاف بین گروه‌ها، استفاده شد. نتایج این آزمون نشان داد در آب عناصر سرب و مس، روی و نیکل به ترتیب در شرق، غرب و مرکز سواحل جنوبی دریای خزر دارای مقادیر متفاوت از ناحیه‌های دیگر است و در نمونه‌های جلبک عنصر روی و کبالت در ناحیه مرکزی دارای مقادیر متفاوت از ناحیه‌های دیگر می‌باشند. در شکل ۲ نمودار تغییر غلظت عنصرها در هر یک از سه ناحیه مختلف نمونه‌برداری رسم شده است. میانگین مقدار فلز روی در نمونه‌های جلبک بیش‌تر از نمونه‌های آب است.

در مطالعه حاضر نتایج حاصل از تجمع بیولوژیکی فلزات سنگین نشان داد که مقدار این شاخص برای تمام عنصرها بیش‌تر از ۱ است و حاکی از توانایی بالای جلبک اسپروژیر در جذب فلزات سنگین از محیط آبی است. در بین عنصرها، روی بیش‌ترین مقدار این شاخص را به خود اختصاص داده است و روند تغییر به همراه مقدار این شاخص به‌صورت: روی (۱۱۵۰) < کبالت (۱۶۳) < سرب (۴۴) < مس (۳۶) < کادمیوم (۳۳) < نیکل (۲۷) است.



شکل ۲: نمودار تغییر غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک در سه ناحیه سواحل دریای خزر.

در جدول ۳ نتایج آزمون همبستگی پیرسون (Pearson) نشان می‌دهد که در نمونه‌های آب: سرب با مس؛ کادمیوم با مس؛ نیکل با روی و سرب و در نمونه‌های جلبک، روی با سرب، مس، کبالت؛ نیکل با مس؛ کبالت با نیکل، دارای همبستگی مثبت و معنی‌دار می‌باشند و عناصر کبالت و سرب به ترتیب در نمونه‌های آب و جلبک رابطه معنی‌داری با هیچ‌یک از عناصر دیگر نشان ندادند.

جدول ۳: نتایج آزمون همبستگی پیرسون فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک*.

	نیکل	کادمیوم	کبالت	مس	سرب	روی
روی	-.۰۵۴۶**	۰/۰۹۴	-.۰/۱۴۵	۰/۰۹۴	-.۰/۲۰۶	۱/۰۰۰
سرب	۰/۶۰۳**	-.۰/۳۱۶	۰/۰۱۷	۰/۴۲۳**	۱/۰۰۰	۰/۱۸۶
مس	۰/۱۲۱	-.۰/۵۸۶**	-.۰/۰۸۵	۱/۰۰۰	۰/۱۹۹	۰/۴۸۷**
کبالت	۰/۰۱۳	-.۰/۱۱۲	۱/۰۰۰	۰/۳۲۱	۰/۱۴۹	۰/۴۷۳**
کادمیوم	-.۰/۰۷۲	۱/۰۰۰	۰/۵۴۷**	۰/۲۷۲	۰/۱۶۵	۰/۰۷۸
نیکل	۱/۰۰۰	۰/۰۲۳	۰/۲۰۷	۰/۷۳۷**	۰/۱۳۲	۰/۵۷۵**

* داده‌های نیمه بالایی بالای مقادیر یک همبستگی فلزات سنگین در نمونه‌های آب؛ نیمه پایینی همبستگی فلزات سنگین در نمونه‌های جلبک

به‌منظور تعیین روابط بین فلزات سنگین در نمونه‌های آب و جلبک از آزمون تحلیل مؤلفه‌های اصلی استفاده شد. در این راستا نتایج نخستین تحلیل عامل با عنوان کیزر مایر (Kaiser-Meyer) با مقادیر ۰/۵۲ و ۰/۶۴ و نتایج آزمون شایستگی وضعیت ماتریس همبستگی (Bartlett's test) بین متغیرها با مقادیر ۵۲/۹۳ و ۶۷/۴۸ به ترتیب برای نمونه‌های آب و جلبک تناسب داده‌ها را برای انجام این آزمون تأیید کرد. هم‌چنین برای دست یافتن به یک ساختار ساده، از چرخش عاملی واریامکس داده‌ها استفاده گردید. با توجه به نتایج جدول ۴ در نمونه‌های آب و جلبک به ترتیب ۲ و ۳ عامل دارای مقادیر ویژه بزرگ‌تر از یک می‌باشند. بر اساس این نتایج سه و دو مؤلفه اصلی در نمونه‌های آب و جلبک به ترتیب ۶۵ و ۷۹ درصد از واریانس کل را به خود اختصاص داده‌اند. در نمونه‌های آب مؤلفه‌ی نخست با سهم ۳۶ درصد از واریانس کل با عناصر روی، نیکل و سرب، مؤلفه دوم با سهم ۲۴ درصد با عناصر سرب، مس و کادمیوم و مؤلفه سوم با سهم ۱۷ درصد با عنصر کبالت مشخص می‌شود. در نمونه‌های جلبک مؤلفه‌ی اول با سهم ۴۴ درصد از واریانس کل از عناصر روی، سرب، مس و نیکل، و مؤلفه دوم با سهم ۲۱/۶۰ درصد از عناصر کبالت و کادمیوم شکل گرفته است.

جدول ۴: نتایج آزمون مؤلفه‌های اصلی در نمونه‌های آب و جلبک.

پارامتر	مؤلفه‌های آب		مؤلفه‌های جلبک	
	۱	۲	۳	۱
درصد واریانس	۳۶/۷۳	۲۴/۸۵	۱۷/۵۸	۴۳/۸۷
مقدار ویژه	۲/۲۰	۱/۴۹	۱/۰۵	۳/۱۵
روی	-.۰/۷۷	۰/۱۳	-.۰/۳۷	۰/۷۷
سرب	۰/۶۴	۰/۵۳	-.۰/۱۴	۰/۳۵
مس	۰/۰۱	۰/۸۹	-.۰/۱۵	۰/۸۲
کبالت	۰/۰۴	-.۰/۰۳	۰/۹۴	۰/۶۶
کادمیوم	-.۰/۰۳	-.۰/۸۴	-.۰/۲۲	۰/۴۴
نیکل	۰/۹۱	۰/۰۹	-.۰/۰۸	۰/۷۶

بحث و نتیجه‌گیری

میانگین غلظت فلز روی در آب ۷/۳۸ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. بیشینه مقدار روی در ایستگاه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ مشاهده شده است که در واقع ایستگاه‌های غربی منطقه مورد مطالعه حاضر می‌باشند. از جمله عامل‌های غلظت بیشینه مقدار فلز روی در این ناحیه را می‌توان به معادن و صنایع روی فعال در استان زنجان نسبت داد چراکه فعالیت‌های این صنایع در آلودگی و انتقال فلز روی به رودخانه سفیدرود و انتقال آن به سواحل جنوبی دریای خزر نقش بسزایی دارند (De Mora et al., 2004; Karpinsky, 1992). میانگین مقدار عناصر مس و سرب در نمونه‌های آب به ترتیب ۲۱/۴۰ و ۱/۹۲ میکروگرم بر لیتر است. بیشینه غلظت این عناصر در ناحیه شرقی سواحل دریای خزر در ایستگاه‌های واقع در خلیج گرگان مشاهده شده است. از جمله عامل‌های غلظت بالاتر عنصر مس می‌تواند به دلیل تمرکز فعالیت‌های کشاورزی، دامداری و باغداری باشد که به طبع مصرف کودهای شیمیایی به‌ویژه کودهای فسفاته در منطقه را افزایش می‌دهد (نجف‌پور، ۱۳۸۱). تمرکز بالای جمعیت در حاشیه حوضه‌ی آبریز خلیج گرگان می‌تواند نقش مؤثری در آلودگی این ناحیه داشته باشد. تخلیه فاضلاب‌های شهری و روستایی می‌تواند غلظت متفاوت مس در خلیج گرگان را توجیه کند (سیناکریمی و همکاران، ۱۳۹۴). تخلیه فاضلاب‌های شهری و روستایی و تمرکز صنایع در رودخانه قره‌سو که از مهم‌ترین رودخانه‌های تغذیه‌کننده خلیج گرگان است می‌تواند از جمله عامل‌های غلظت بیش‌تر سرب در آب خلیج گرگان باشد (Bagheri et al., 2015; Tabari et al., 2010; پارسایی و محمد مفیدی، ۱۳۸۶). استفاده از گلوله‌ها و وزنه‌های سربی در شکار، تورهای پرنده‌گیری و ماهیگیری یکی دیگر از راه‌های ورود سرب به اکوسیستم‌های آبی است که با توجه به تمرکز بالای پرنده‌های مهاجر در حاشیه خلیج گرگان، آلودگی ناشی از عامل‌های مذکور می‌تواند از دلیل‌های دیگر افزایش سرب در این ناحیه باشد (سیناکریمی و همکاران، ۱۳۹۴). همچنین به دلیل نیمه بسته بودن و محدود شدن اتصال آبی خلیج گرگان با دریای خزر این خلیج کم‌تر تحت تأثیر شرایط هیدرولوژی امواج دریا قرار گرفته است و تلاطم و شرایط غیر آرام، با نرخ جریان کم‌تری در آن صورت می‌گیرد که این عامل می‌تواند نقش مؤثری در عدم انتقال آلاینده‌ها به عمق‌های بیش‌تر و رقیق‌سازی با سرعت کم‌تر داشته باشد و در نتیجه غلظت عناصر سمی در این ناحیه را افزایش بدهد (پارسایی و محمد مفیدی، ۱۳۸۶). عنصر نیکل با میانگین ۳/۸۲ میکروگرم بر لیتر در ناحیه مرکزی دارای غلظت بیشینه است. آلودگی‌های نفتی حاصل از حفاری، لوله‌های انتقال و مخزن‌های نگهداری نفت نقش مؤثری در حضور نیکل در آب این ناحیه دارد (سلیمی و همکاران، ۱۳۸۶). غنی بودن پوسته از کانی‌های افیولیت در ساختار زمین‌شناسی منطقه از عامل‌های دیگر افزایش غلظت نیکل در این ناحیه است (De Mora et al., 2004). عناصر کادمیوم و کبالت با میانگین ۰/۳۲ و ۰/۳۹ میکروگرم بر لیتر توزیع یکنواختی در ایستگاه‌های مطالعه حاضر دارا می‌باشند که می‌توان مقادیر اندازه‌گیری شده را به زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه و انتقال فاضلاب‌های شهری و روستایی و صنایع که آلوده به این عناصر است و انتقال این آلودگی از طریق رودخانه‌ها به سواحل دریای خزر نسبت داد.

در نمونه‌های جلبک میانگین فلزات روی، کبالت و کادمیوم به ترتیب ۸/۴۸، ۰/۰۶ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر است. بیشینه مقدار این عناصر در نمونه‌های جلبک در ناحیه مرکزی سواحل دریای خزر در ایستگاه‌های ۶، ۷ و ۸ مشاهده شده است. رودخانه‌های فراوان در این ناحیه می‌تواند نقش مؤثری در ورود آلاینده‌های معادن سرب، روی و زغال‌سنگ داشته باشد چراکه زهاب این معادن، غبارهای ناشی از خردکردن سنگ‌ها و فرسایش‌های صورت گرفته ناشی از برداشت شن و سنگ در حوضه‌ی آبریز رودخانه‌ها بخش قابل توجهی از آلودگی‌های ناشی از آن-ها را به سواحل دریای خزر منتقل می‌کند (واردی و کرباسی، ۱۳۷۶؛ ایمان‌دل، ۱۳۷۸؛ پاشازانوسی، ۱۳۹۳؛ مقصودی و همکاران، ۱۳۹۴) و به دنبال رشد جلبک‌ها در محیط آلوده سبب انباشت فلزات سنگین در آن شده است. عناصر نیکل و سرب به ترتیب با میانگین‌های ۰/۱۰ و ۰/۰۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر، در مطالعه حاضر در نمونه‌های جلبک ناحیه غربی سواحل دریای خزر دارای حداکثر غلظت می‌باشند. سرب و نیکل موجود در نمونه‌های جلبک این ناحیه می‌تواند از آلودگی صنایع (آب‌کاری، رنگرزی، نساجی و روی) موجود در حوضه‌ی رودخانه سفیدرود ناشی شود (اسماعیلی، ۱۳۷۸). عنصر مس با میانگین ۰/۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن تر در نمونه‌های جلبک مطالعه حاضر در ناحیه شرقی ساحل خزر

دارای غلظت بیشینه است مس از جمله عناصری است که کاربرد فراوانی در صنایع مختلف دارد. استفاده به‌عنوان ضدخزه در بدنه کشتی‌ها مقدار زیادی از این پراسنجه را وارد محیط‌های آبی می‌کند (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۱). پس از استفاده کودهای غنی به مس در کشاورزی استان‌های شمالی (گلستان، مازندران و گیلان) مقدار زیادی از این عنصر توسط زهاب تشکیل شده وارد رودخانه‌ها و در ادامه به دریای خزر منتقل می‌کند (واردی و همکاران، ۱۳۸۴). دلیل افزایش مقدار فلز روی در نمونه‌های جلبک نسبت به نمونه‌های آب است به دلیل نیاز جلبک به این عنصر مغذی، جذب و تجمع زیستی آن توسط جلبک گزارش شده است (Talebi et al., 2013).

شاخص تجمع زیستی (BAF)، فرآیند تجمع بیولوژیکی یک ماده شیمیایی سمی در ارگانیسم‌های زنده یک اکوسیستم آبی را از طریق جذب سطحی، جذب جایگزین رژیم غذایی و انتقال از طریق تنفس را بازگو می‌کند و از آنجایی که جذب مواد و ذرات از ستون آب می‌تواند به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای سبب کاهش کسری از ماده شیمیایی سمی در آب شود از این رو استفاده از این شاخص می‌تواند راه‌کاری مناسب در جهت شناخت و مدیریت روش‌های تغییر بوم‌شناسی یک اکوسیستم باشد (Arnot, 2006). با توجه به نتایج این شاخص، سازوکار مقاومتی جلبک که منجر به تغییر شکل شیمیایی یون‌های فلزی سمی شده است سبب شده تا اثرهای مخرب و سوء فلزات سنگین در جلبک بسیار کم شود و در نتیجه، جذب با عملکرد بالایی صورت پذیرد. از طرفی دیگر جلبک‌ها پس از قرار گرفتن در معرض یون‌های فلزی مقدار زیادی اسیدآمین به‌عنوان سازوکار دفاعی ترشح می‌کنند که زنجیره پپتید پروتئین تشکیل‌شده عامل اصلی در جذب فلزات سنگین توسط جلبک است (Doshi et al., 2008).

نتایج حاصل از آزمون تحلیل مؤلفه‌های اصلی نشان داد در نمونه‌های آب سرب، نیکل و روی در مؤلفه‌ی نخست قرار دارند. سرب و نیکل بیش‌ترین همبستگی مثبت را دارا می‌باشند و همبستگی روی با این عناصر منفی است. در نتیجه با توجه به غلظت بیشینه عناصر سرب و نیکل که در ناحیه شرقی و مرکزی سواحل جنوبی دریای خزر مشاهده شده است، می‌توان گفت عامل ورود این فلزها از یک منبع مشترک است که در این مورد می‌توان به انتقال آلودگی از طریق رودخانه نکا اشاره کرد که در انتقال آلودگی‌های معادن و آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های کشاورزی به این دو ناحیه نقش بسزایی دارد. در مؤلفه‌ی دوم عناصر مس و کادمیوم با یکدیگر همبستگی منفی دارند که نشان از اثرپذیری متفاوت از یک منبع است. عنصر کبالت در مؤلفه سوم بیش‌ترین نقش را دارد که می‌توان اثر پذیرفتن از عامل زمین‌شناسی منطقه را با توجه به توزیع یکنواخت کبالت در مطالعه حاضر بازگو کرد. در نمونه‌های جلبک عناصر روی، مس و نیکل در مؤلفه اول همبستگی معنی‌دار نشان دادند. تجمع یون‌های فلزی سنگین در جلبک‌ها به‌طور کلی در ۲ مرحله رخ می‌دهد، در فاز اول جذب در سطح سلولی که شامل جذب سریع و غیرفعال است اتفاق می‌افتد که به‌طور کامل مستقل از متابولیسم سلولی است. در فاز دوم، جذب به‌صورت فعال و با ورود فلزات سنگین به سیتوپلاسم سلولی آغاز می‌شود این مرحله وابسته به متابولیسم سلولی است با توجه به این موضوع که عناصر روی و مس از جمله عناصر موردنیاز متابولیسم سلول‌های جلبک است جذب در دو مرحله فوق می‌تواند غلظت این عناصر را در جلبک افزایش دهد (Talebi et al., 2013). هم‌چنین از دیگر عامل‌های این همبستگی می‌تواند به غلظت اولیه یون‌های فلزی در فاز محلول مرتبط باشد چراکه جذب یون‌های فلزی به‌طور مستقیم با غلظت اولیه یون‌ها مرتبط است (Singh et al., 2010) و با توجه به این مهم که در مطالعه حاضر غلظت‌های سه عنصر روی، مس و نیکل دارای مقادیر بیشینه در نمونه‌های آب دریا می‌باشند می‌تواند این همبستگی را توجیه کند.

اما ناحیه‌ای که بیشینه این عناصر اندازه‌گیری شد با یکدیگر متفاوت است می‌توان گفت جریان‌های حاکم بر دریای خزر، نقش مؤثری در انتقال آلودگی به ناحیه غربی و خلیج گرگان دارند و با توجه به فراهم بودن شرایط فیزیکی و شیمیایی در هر یک از نواحی سه‌گانه فوق حضور غلظت‌های بیش‌تر و تغییرات کمی هر یک از عناصر را در طول زمان در هر ناحیه توجیه کند (Abdi et al., 2009).

در مؤلفه دوم عناصر کبالت و کادمیوم باهم همبستگی دارند. عناصر سرب و کادمیوم پس از جذب در مرحله اول با کاهش کلروفیل، تخریب کلروپلاست و دیواره سلولی سبب مرگ سلولی و کاهش رشد سلولی می‌شوند. جلبک‌ها در پاسخ به این واکنش یون‌های فلزی را به واکوئل‌ها

انتقال می‌دهند و در طی این مرحله پروتئین‌های ساختاری متالوتونین (MTs) پس از اتصال پیوندهای با عناصر غیرضروری از ورود و اثرهای مخرب فلزات سمی جلوگیری می‌کند که می‌تواند سوخت‌وساز بیوشیمی سلول‌ها را به حالت طبیعی برگرداند (Zeraatkar et al., 2016) و همبستگی این دو عنصر را در مؤلفه دوم توجیه کند. با توجه به مشاهده غلظت‌های بیشینه این دو عنصر در ناحیه مرکزی سواحل جنوبی، منبع اثرگذار در غلظت این دو عنصر آلودگی‌های ناشی از فاضلاب‌های کشاورزی و صناعی است که در حوضه رودخانه‌های این ناحیه به‌طور فشرده فعال می‌باشند.

بررسی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب مطالعه حاضر، با استانداردهای سازمان‌های ارائه‌دهنده حد مجاز و مطالعه‌های پیشین در جدول ۵ نشان می‌دهد با توجه به مقادیر گزارش شده توسط سازمان بهداشت جهانی تمامی عناصرها دارای مقادیر کم‌تر از حد مجاز می‌باشند. اما فلزات روی، سرب و مس دارای مقادیر فراتر از حد مجاز استانداردهای سازمان مدیریت مواد شیمیایی روسیه (RSCM) و سازمان حفاظت از محیط‌زیست کشور چین (SEPA) را دارا می‌باشند. نتایج مقایسه با مطالعه‌های پیشین صورت گرفته در سواحل جنوبی دریای خزر حاکی از آن است میانگین غلظت فلزات سنگین کم‌تر از مطالعه‌های پیشین است (جدول ۵).

جدول ۵: مقایسه غلظت فلزات سنگین در آب با استانداردهای جهانی و مطالعه‌های پیشین.

منبع	غلظت فلزات سنگین (میکروگرم بر لیتر)						استاندارد / منطقه مورد مطالعه
	کادمیوم	کبالت	سرب	نیکل	مس	روی	
Reihlen et al., 2010	۵/۰۰	۱۰/۰۰	۶/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۰۰	۱۰/۰۰	RCSM (MPC _{fishery})
Reihlen et al., 2010	۵/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۰۰	۱۰۰۰/۰۰	RCSM (MPC _{hygienic})
Peng, 2015	۱/۰۰	-	۱/۰۰	-	۵/۰۰	۲۰/۰۰	SEPA (Grade-I)
Peng, 2015	۵/۰۰	-	۵/۰۰	-	۱۰/۰۰	۵۰/۰۰	SEPA (Grade- II)
Peng, 2015	۱۰/۰۰	-	۱۰/۰۰	-	۵۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	SEPA (Grade- III)
WHO, 2011	۳/۰۰	۵۰۰/۰۰	۱۰/۰۰	۷۰/۰۰	۵۰۰/۰۰	۵۰۰۰/۰۰	WHO
نصرالله زاده و همکاران، ۱۳۹۳	۶۸۰/۰۰	-	۱۶۴/۰۰	۲۱/۰۰	۱۰/۰۰	۱۱۰/۰۰	سواحل دریای خزر
رجایی و همکاران، ۱۳۹۱	۱۴۶/۰۰	-	۱۶۱/۰۰	-	-	۱۲/۰۰	سواحل جنوب شرقی دریای خزر
حسن‌پور و همکاران، ۱۳۹۱	۱۰۱/۰۰	-	۱۵۴/۰۰	-	-	۹۳/۰۰	سواحل جنوب شرقی دریای خزر
پژوهش حاضر	۰/۳۲	۰/۳۹	۱/۹۲	۳/۸۲	۴/۲۱	۷/۳۸	سواحل دریای خزر

هم‌چنین در نمونه‌های جلبک مقایسه غلظت فلزات سنگین نشان می‌دهد مقدار فلزات سنگین در مطالعه حاضر کم‌تر از مقادیر گزارش شده توسط دیگر محققین است (زارع و همکاران، ۱۳۹۱؛ Chan et al., 2003; Rajfur et al., 2010). دلیل این تفاوت ناشی از روش اندازه‌گیری (با این محوریت که اندازه‌گیری در وزن خشک نوعی پیش تغلیظ است)، نوع گونه، محل نمونه‌برداری و ویژگی‌های دیگر است؛ اما نتایج ارزشمند که می‌توان گفت در مطالعه‌های پیشین و مطالعه حاضر هم به این مهم دست‌یافته شد، قابلیت انباشت و جذب فلزات سنگین توسط جلبک‌های است که در یک محیط همگام با شرایط اکوسیستم رشد و نمو پیدا می‌کنند.

ساحل دریای خزر نسبت به سه فلز روی (منطقه غرب) و مس، سرب (منطقه شرق) با توجه به استانداردهای جهانی آلوده است. این آلودگی بیش‌تر وابسته به صنایع و پساب‌های ره‌اشده به دریای خزر می‌باشد و بایستی در مدیریت آن‌ها توجه جدی شود.

- اسماعیلی، ع.، ۱۳۸۷. اندازه‌گیری عناصر سنگین و هیدروکربورهای نفتی در آب و رسوبات بنادر شمال و جنوب کشور ناشی از حمل‌ونقل دریایی. انتشارات سازمان بنادر و کشتیرانی.
- ایماندل، ک.، ۱۳۸۷. بررسی دانه‌بندی مواد آلی و تعیین میزان تجمع فلزات سنگین در رسوبات رودخانه چالوس. مجله علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، شماره ۱، صفحات ۱۳-۱۸.
- پارسایی، ل. و محمد مفیدی خواجه، ا.، ۱۳۸۶. مدیریت بر آبخیز خلیج گرگان، چالش‌ها، اهداف و دورنما. چهارمین همایش ملی علوم و مهندسی آبخیزداری ایران مدیریت حوزه‌های آبخیز، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، صفحات ۱۳-۱۰.
- پاشازانوسی، م.، ۱۳۹۳. تعیین یون‌های سرب، روی، جیوه، کادمیوم و باریم در موی سر انسان با تکنیک اسپکتروسکوپی جذب اتمی (مطالعه موردی شهرستان چالوس). مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، شماره ۴، صفحات ۴۸-۴۳.
- پرهیزکار، م. و دادلهی، س.، ۱۳۸۹. بررسی استفاده از جلبک سبز (*Entromorpha intestinalis*) به‌عنوان شاخص کنترل زیستی فلزات سنگین (Ni, Pb, Cd & Cu) در آب‌های نواحی ساحلی بوشهر. فصلنامه علمی محیط‌زیست، شماره ۱، صفحات ۳۰-۲۰.
- حسن‌پور، م.، پورخیزاب، ع. و قربانی، ر.، ۱۳۹۰. اندازه‌گیری فلزات سنگین در آب، رسوب و پرند و وحشی چنگر در حاشیه جنوب شرقی دریای خزر. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، شماره ۲۱، صفحات ۱۹۴-۱۸۴.
- زارع، م.، حمیدیان، ا.، پور باقر، ه.، اشرفی، س. و وزیر، ل.، ۱۳۹۱. جلبک سبز: شاخص زیستی آلودگی فلزات سنگین در رود شور، رباط‌کریم. مجله منابع طبیعی ایران، شماره ۶۵، صفحات ۲۰۴-۱۹۳.
- سلیمی، ل.، ربانی، م.، اقتصادی عراقی، پ.، جمیلی، ش. و مطلبی، ع.، ۱۳۸۶. تعیین مقادیر فلزات سنگین Ni و V به‌عنوان شاخص نفت خام در رسوبات و دوکفه‌ای *Anodont cygenea* تالاب انزلی و تأثیر فعالیت‌های نفتی کشورهای حوضه دریای خزر بر آلاینده‌ها. سمینار تخصصی نفت، گاز و محیط‌زیست، ۸ ص.
- سینکاگریمی، م.، پورخیزاب، ع. و حسن‌پور، م.، ۱۳۹۴. استفاده از آب و بافت پرندگان آبی جهت سنجش آلودگی فلزی (مطالعه موردی: تالاب‌های بین‌المللی میانکاله و گمیشان). فصل‌نامه اکو بیولوژی تالاب، شماره ۶، صفحات ۲۸-۱۵.
- عابدی کوبایی، ج.، متین، ن. و جواهری طهرانی، م.، ۱۳۹۴. جذب کادمیوم توسط سه گیاه شاهی، کاهو و گوجه‌فرنگی در خاک‌آلوده به کادمیوم، مجله علوم و فنون کشت‌های گلخانه‌ای. شماره ۶، صفحات ۵۲-۴۱.
- مقصودی، ع.، ونایی، م. و یزدی، م.، ۱۳۹۴. فلزات سنگین و بررسی شاخص‌های شدت غنی‌شدگی و ژئوشیمیایی در رودخانه نکارود، فصلنامه علوم‌زمین. شماره ۲۴، صفحات ۱۷۴-۱۶۷.
- نجف‌پور، ش.، نصراله زاده ساروی، ح.، واردی، ا.، یونسی پور، ح.، واحدی، ف.، غلامی پور، س.، رضایی، م.، علومی، ی.، نصراله تبار، ع. و احمد نژاد، ا.، ۱۳۹۲. بررسی آلاینده‌های زیست‌محیطی (سموم ارگانیک، فلزات سنگین، هیدروکربورهای نفتی و سورفاکتانت‌ها) در سواحل منطقه جنوبی دریای خزر. پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ۱۴۱ ص.
- نصراله‌زاده ساروی، ح.، نجف‌پور، ش.، رضایی، م. و سلیمانی رودی، ع.، ۱۳۹۳. مطالعه تغییرات زمانی-مکانی غلظت فلزات سنگین (روی، مس، نیکل، سرب، کادمیوم و جیوه) در آب سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر. مجله زیست‌شناسی دریا، شماره ۶، صفحات ۱۲-۱.
- واردی، س. و کرباسی، ع.، ۱۳۷۶. بررسی تعیین میزان فلزات سنگین در رودخانه چالوس، موسسه تحقیقات و آموزش شیلات ایران. مرکز تحقیقات شیلاتی استان مازندران، صفحات ۴۱-۱.
- واردی، س.، ۱۳۸۴. ارزیابی کمی کیفی فلزات سنگین در رسوبات کف دریای خزر. ششمین همایش علوم و فنون دریایی. صفحات ۱۴-۱.
- هاشمی، ج.، ریاحی بختیاری، ع. و لک، ر.، ۱۳۹۱. منشأ یابی و پراکنش فلزات سرب، مس، روی، نیکل، کروم و وانادیم در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، شماره ۲۳، صفحات ۵۰-۳۶.
- Abdi, M. R., Hassanzadeh, S., Kamali, M. and Raji, H. R., 2009.** ²³⁸ U, ²³² Th, ⁴⁰ K and ¹³⁷ Cs activity concentrations along the southern coast of the Caspian Sea, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 58(5): 658-662.
- Arnot, J. A. and Gobas, F. A., 2006.** A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4): 257-297.
- Bagheri, H., Gharaei, M. H. M., Harami, S. R. M. and Bagheri, Z., 2015.** Study of arsenic distribution in sediments of the southeastern Caspian Sea. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(1): 57-65.

- Chan, S. M., Wang, W. X. and Ni, I. H., 2003.** The uptake of Cd, Cr, and Zn by the macroalga *Enteromorpha crinita* and subsequent transfer to the marine herbivorous rabbitfish, *Siganus canaliculatus*. Archives of environmental contamination and toxicology, 44(3): 0298-0306.
- De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Wyse, E., Azemard, S. and Cassi, R., 2004.** An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. Marine Pollution Bulletin, 48(1): 61-77.
- Doshi, H., Seth, C., Ray, A. and Kothari, I. L., 2008.** Bioaccumulation of heavy metals by green algae. Current microbiology, 56(3): 246-255.
- Gobas, F. A., de Wolf, W., Burkhard, L. P., Verbruggen, E. and Plotzke, K., 2009.** Revisiting bioaccumulation criteria for POPs and PBT assessments. Integrated Environmental Assessment and Management, 5(4): 624-637.
- Karpinsky, M. G., 1992.** Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. Marine Pollution Bulletin, 24(8): 384-389.
- Khaled, A., Hessein, A., Abdel-Halim, A. M. and Morsy, F. M., 2014.** Distribution of heavy metals in seaweeds collected along Marsa-Matrouh beaches, Egyptian Mediterranean Sea. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 40(4): 363-371.
- Lauwerys, R. and Lison, D., 1994.** Health risks associated with cobalt exposure: an overview. Science of the total environment, 150(1-3): 1-6.
- Minkina, T. M., Motusova, G. V., Nazarenko, O. G. and Mandzhieva, S., 2010.** Heavy metal compounds in soil: transformation upon soil pollution and ecological significance. New York, NY: Nova Science, 12 pp.
- Mishra, S., Prakash Dwivedi, S. and Singh, R. B., 2010.** A Review on epigenetic effect of heavy metal carcinogens on human health. The Open Nutraceuticals Journal, 3: 188-193.
- Peng, S., 2015.** The nutrient, total petroleum hydrocarbon and heavy metal contents in the seawater of Bohai Bay, China: temporal-spatial variations, sources, pollution statuses, and ecological risks. Marine pollution bulletin, 95(1): 445-51.
- Povinec, P. P., Froehlich, K., Gastaud, J., Oregioni, B., Pagava, S. V., Pham, M. K. and Rusetski, V., 2003.** Distribution of 90 Sr, 137 Cs and 239, 240 Pu in Caspian Sea water and biota. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 50(17): 2835-2846.
- Rajfur, M., Klos, A. and Waclawek, M., 2010.** Sorption properties of algae *Spirogyra sp.* and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. Bioelectrochemistry, 80(1): 81-86.
- Reihlen, A., Ruut, J., Engewald, P., Fammler, H. and Moukhametshina, E., 2010.** The Russian system of chemicals management. Federal ministry for the environment, nature conservation and nuclear safety.
- Singh, R., Chadetrik, R., Kumar, R., Bishnoi, K., Bhatia, D., Kumar, A. and Singh, N., 2010.** Biosorption optimization of lead (II), cadmium (II) and copper (II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling. Journal of Hazardous Materials, 174(1): 623-634.
- Tabari, S., Saravi, S. S. S., Bandany, G. A., Dehghan, A. and Shokrzadeh, M., 2010.** Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled from Southern Caspian Sea, Iran. Toxicology and industrial health, 26(10): 649-656.
- Talebi, A. F., Tabatabaei, M., Mohtashami, S. K., Tohidfar, M. and Moradi, F., 2013.** Comparative salt stress study on intracellular ion concentration in marine and salt-adapted freshwater strains of microalgae. Notulae Scientia Biologicae, 5(3): 309-315.
- Tolosa, I., de Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J. and Cattini, C., 2004.** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. Marine Pollution Bulletin, 48(1): 44-60.
- World Health Organization (WHO), 2011.** Guidelines for drinking-water quality - 4th Ed.
- Zeraatkar, A. K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A. F., Moheimani, N. R. and McHenry, M. P., 2016.** Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. Journal of environmental management, 181: 817-831.
- Zhang, L., Shi, Z., Zhang, J., Jiang, Z., Wang, F. and Huang, X., 2015.** Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China. Marine pollution bulletin, 95(1): 419-426.

Zinsaza, N., Maherniaa, S. H., Bagherzadeha, K., Ghorban Dadrassb, O. and Amanloua, M., 2015. Determination of heavy metals (cadmium, lead, copper) in herbal syrups by polarography. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(8): 28-31.