

غلظت و روند تغییرات فلزات سنگین (نیکل، کادمیم، سرب و آرسنیک) در آب رودخانه کاکارضا (استان لرستان)

سیده مریم حیات‌الغیب^{۱*}، افشین قشلاقی^۲، هادی جعفری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد زیست محیطی، دانشگاه صنعتی شاهرود

^۲ عضو هیأت علمی دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

^۳ عضو هیأت علمی دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود

mhayatolgheyb@yahoo.com

چکیده

آب‌های سطحی از جمله آسیب‌پذیرترین محیط‌ها نسبت به ورود فلزات سنگین و دیگر آلاینده‌ها هستند. هدف اصلی این پژوهش بررسی غلظت و روند تغییرات برخی فلزات سنگین (نیکل، کادمیم، سرب و آرسنیک) در آب رودخانه کاکارضا است، برای این منظور تعداد ۱۵ نمونه آب در طول رودخانه (از قلعه کاسیان تا پل کاکارضا) برداشت گردید و غلظت فلزات سنگین در آن‌ها به روش استاندارد تعیین گردید. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که آب رودخانه نسبت به کادمیم، نیکل، سرب و آرسنیک آلوده نیست و مقادیر غلظت این فلزات در تمامی نقاط نمونه‌برداری پایین‌تر از حد استاندارد بهداشت جهانی است. همچنین آشکار گردید که تغییرات غلظت کادمیم و آرسنیک احتمالاً مربوط به منابع انسان‌زاد (مانند فعالیت کشاورزی و فاضلاب‌ها) و تغییرات غلظت دو فلز سرب و نیکل مربوط به منابع زمین‌زاد (مانند واحدهای آذرین و آهکی) می‌باشد. همچنین بر اساس موقعیت نمونه‌ها در نمودار فیکلین (Ficklin) شدت آلودگی ناشی از فلزات سنگین در نقاط نمونه‌برداری پایین بدست آمد که نشان می‌دهد رودخانه احتمالاً دچار فرآیند خودپالاندگی شده و غلظت فلزات در آب آن پایین آمده است..

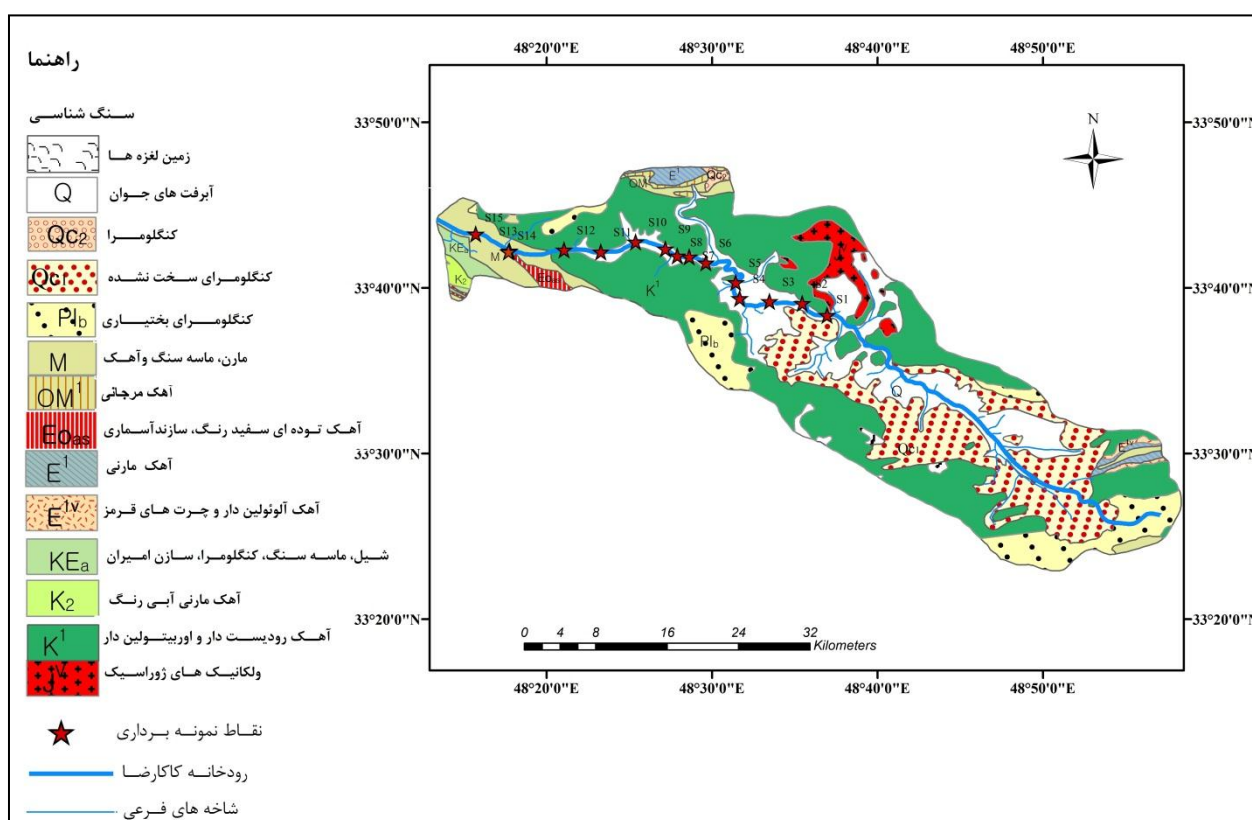
کلمات کلیدی: رودخانه کاکارضا، فلز نیکل، فلز کادمیم، فلز سرب، شبه فلز آرسنیک

۱- مقدمه

رودخانه‌ها منابع حیاتی آب شیرین جهت استفاده در کشاورزی، شرب و صنعت به شمار می‌روند. قرارگیری مناطق شهری و روستایی و همچنین مراکز صنعتی در اطراف رودخانه‌ها باعث ورود انواع آلاینده‌ها به آنها می‌شود و چنانچه ورود این آلودگی‌ها از ظرفیت خودپالایی رودخانه بیشتر باشد، در این صورت مشکلات زیست محیطی در آنها بروز خواهد کرد. آلودگی ناشی از فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین انواع آلودگی رودخانه‌ها است. فلزات سنگین توسط عوامل طبیعی و انسان‌زاد وارد سیستم آبگین رودخانه‌ها شده، بخشی از این فلزات به صورت محلول در آب باقی می‌ماند ولی بخش دیگری از آن ممکن است در داخل رسوبات ته‌نشین شوند (Suthar et al., 2009). فلزات سنگین خود به طور طبیعی جزئی از اجزاء سازنده اکوسیستم‌های آبی می‌باشند ولی غلظت‌های بیش از حد مجاز آن‌ها سبب به خطر افتادن حیات آبریان می‌شود. از سمی‌ترین عناصر سنگین می‌توان سرب، کادمیم و جیوه اشاره کرد، اگر چه آلاینده‌ها (فلزات) برای مدت طولانی در رسوبات باقی می‌مانند، ولی در اثر فعالیت‌های زیستی و تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی می‌توانند مجدداً وارد آب‌های سطحی شوند، لذا اندازه‌گیری غلظت کل فلزات سنگین می‌تواند تصویری واقعی از آلودگی یک محیط آبی را فراهم کند (Karbassi et al., 2010). این تحقیق با هدف بررسی غلظت فلزات کادمیم، نیکل، سرب و آرسنیک در آب رودخانه کاکارضا انجام گرفته است.

۲- معرفی منطقه مورد مطالعه

رودخانه کاکارضا (کاکارضا-هرو) بخشی از حوضه آبریز وسیع کرخه به حساب می آید، این رودخانه در شمال شهرستان خرم آباد جریان داشته و از دامنه کوه‌های ازگن و قارون در شرق خرم‌آباد سرچشمه می‌گیرد. طول این رودخانه ۸۵ کیلومتر و مساحت تقریبی حوضه آن حدود ۱۱۴۸ کیلومترمربع است. از نظر زمین شناسی در این حوضه آهک‌های رودیست‌دار و اوریتولین‌دار کرتاسه، آهک‌های توده‌ای سازند آسماری الیگوسن، آبرفت‌های کوآترن و کنگلومرای بختیاری پلیوسن رخنمون دارند. شکل ۱ نقشه زمین شناسی حوضه آبریز و نقاط نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.



شکل ۱- نقشه زمین شناسی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

۳- مواد و روشها

نمونه‌برداری از آب رودخانه کاکارضا در ۱۵ ایستگاه انجام گرفت. نمونه‌ها از وسط رودخانه و از عمق حدود ۲۰ سانتی‌متری برداشت گردیده و در ظروف پلی‌اتیلن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شدند. بعد از نمونه‌برداری، جهت جلوگیری از تغییر غلظت عناصر، نمونه‌های آب را ابتدا فیلتر کرده و با اسید کلریدریک ۹۰ درصد pH آنها به کمتر از ۳ رسانده شد. نمونه‌ها نهایتاً جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین به آزمایشگاه شرکت زاگرس آبشناس فارس ارسال گردیدند.

۴- جمع‌بندی و بحث

نتایج اندازه‌گیری فلزات سنگین (شامل آرسنیک، سرب، نیکل و کادمیم) در جدول ۲ آورده شده است.

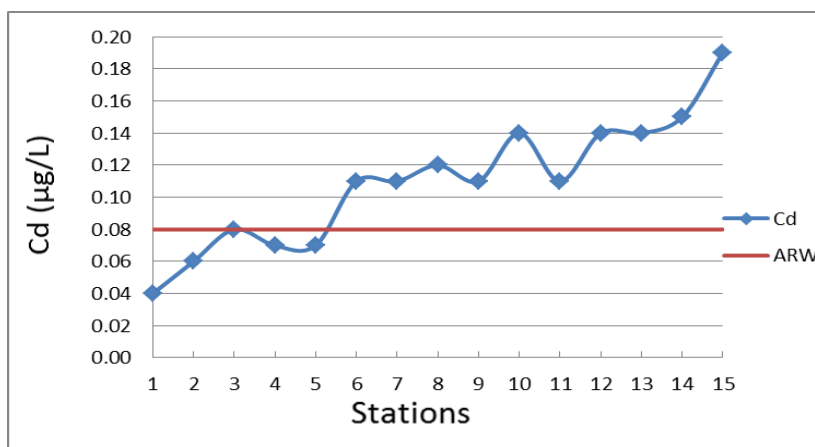
جدول ۲- میزان غلظت فلزات نیکل، کادمیم، سرب و آرسنیک در نقاط نمونه‌برداری

stations	As μg/L	Pb μg/L	Ni μg/L	Cd μg/L
۱	۲/۶	۸/۶	۳/۴	۰/۰۴
۲	۲/۶	۶/۳	۲/۱	۰/۰۶
۳	۳/۶	۵/۳	۲/۷	۰/۰۸
۴	۲/۹	۵/۵	۶/۲	۰/۰۷
۵	۳/۵	۵/۲	۳/۰	۰/۰۷
۶	۴/۷	۵/۷	۲/۵	۰/۱۱
۷	۵/۱	۶/۸	۵/۱	۰/۱۱
۸	۴/۵	۶/۲	۰/۹	۰/۱۲
۹	۳/۸	۶/۴	۰/۹	۰/۱۱
۱۰	۵/۳	۶/۴	۱/۵	۰/۱۴
۱۱	۶/۷	۶/۰	۳/۱	۰/۱۱
۱۲	۶/۲	۶/۳	۱/۵	۰/۱۴
۱۳	۶	۶/۳	۱/۶	۰/۱۴
۱۴	۶/۲	۶/۸	۲/۱	۰/۱۵
۱۵	۵/۸	۷/۵	۲/۱	۰/۱۹
ARW ^۱	۰/۶۲	۰/۰۸	۰/۸	۰/۰۸

۴-۱- تغییرات فلز کادمیم

کادمیم معمولاً به طور طبیعی در آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود دارد. این عنصر ممکن است به صورت یون هیدراته یا ترکیب‌های پیچیده‌ی معدنی مانند کربنات، هیدروکسید، کلرید یا سولفات و هم چنین ترکیب‌های آلی همراه با اسید هومیک یافت شود. کادمیم از طریق فرسایش خاک و سنگ بستر، پساب مناطق آلوده و استفاده از لجن و کود در کشاورزی وارد اکوسیستم‌های آبی شود. سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران حد مجاز کادمیم را برای خروجی فاضلاب‌ها ۰/۱ mg/L و سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۳ mg/L (۳ μg/L) تعیین کرده‌اند، که مقادیر کادمیم اندازه‌گیری شده در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری پایین‌تر از این مقدار می‌باشد. میانگین غلظت کادمیم در رودخانه‌های جهان ۰/۰۲ μg/L می‌باشد، مقادیر کادمیم در تمام ایستگاه‌ها به جز ایستگاه‌های شماره (۴، ۲، ۱ و ۵) بالاتر از این مقدار است که علت آن احتمالاً فعالیت‌های انسان‌زاد مانند کشاورزی است. بر اساس شکل (۲) به طور کلی مقادیر کادمیم از بالادست به سمت پایین دست افزایش می‌یابد که دلیل احتمالی آن همانطور که قبلاً گفته شد استفاده از کودهای فسفاته در زمین‌های کشاورزی و باغات اطراف رودخانه است.

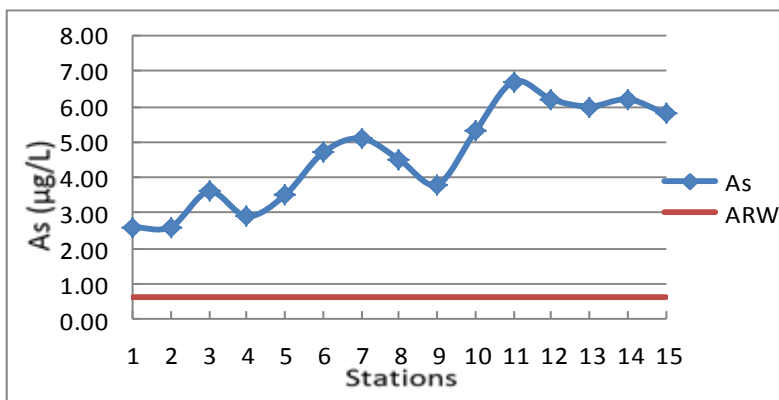
^۱ World Average River Water (Gaillardet et al., 2003)



شکل ۲- روند تغییرات کادمیم در نقاط نمونه برداری

۴-۲- تغییرات شبه فلز آرسنیک

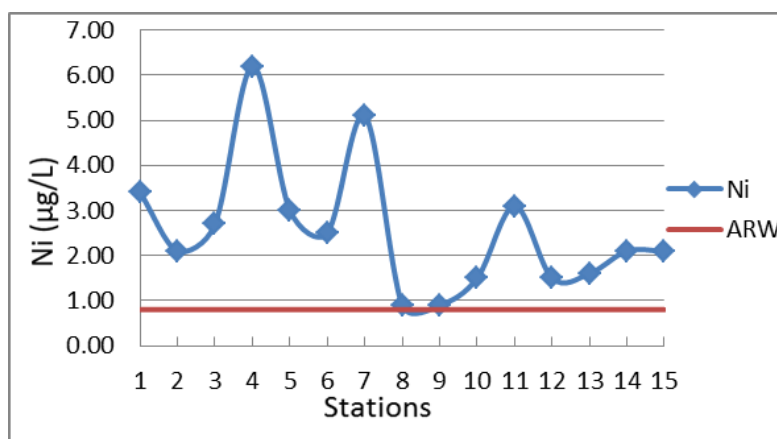
آرسنیک به علت خصوصیات بسیار سمی آن یکی از جدی ترین آلاینده های موجود در آب های سطحی و زیرزمینی است (Smedley and Kinniburgh, 2002). مهم ترین حالت محلول آرسنیک در آب آرسنیک (+۵) ظرفیتی ($H_2AsO_4^{n-3}$) و آرسنیک (+۳) ظرفیتی ($H_2AsO_3^{n-2}$) می باشد، و آرسنیک غیر محلول نیز توسط اکسید آهن از آب جذب می شود (Kabata-Pendias, 2013). Jiang et al., 2011). آرسنیک از طریق منابع طبیعی (مانند هوازدگی توده های سولفیدی در حین عبور آب های جاری) و انسان زاد (مانند استفاده از آفت کش ها، حشره کش ها و کودهای فسفاته که در ساخت آن ها آرسنیک استفاده می شود) وارد محیط های آبی می شود (Lustig et al., 1998. Acharyya, 1999. Kabata-Pendias, 2011). در نمونه های مورد مطالعه غلظت آرسنیک از $2/6 - 6/7 \mu g/L$ تغییر می کند و روند افزایشی در آن در طول رودخانه مشاهده می شود که احتمالاً علت این روند افزایشی، استفاده از کودهای فسفاته و سموم به منظور سم پاشی درختان میوه در اطراف رودخانه بویژه در ایستگاه های پایین دست است. از آنجا که از بالادست نقاط نمونه برداری به سمت پایین دست مقدار pH نمونه ها زیاد می شود و با توجه به این مسئله که در محیط های قلیایی آرسنیک می تواند از سطح رسوبات جدا شده و مجدداً وارد ترکیب آب شود، شاید این عامل نیز یکی دیگر از دلیل افزایش آرسنیک در نمونه ها آب از بالادست به سمت پایین دست رودخانه باشد. با این حال غلظت آرسنیک در تمام ایستگاه های نمونه برداری پایین تر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) بوده ولی بالاتر از میانگین جهانی آب های سطحی می باشد (شکل ۳).



شکل ۳- روند تغییرات آرسنیک در نقاط نمونه برداری

۳-۴- تغییرات فلز نیکل

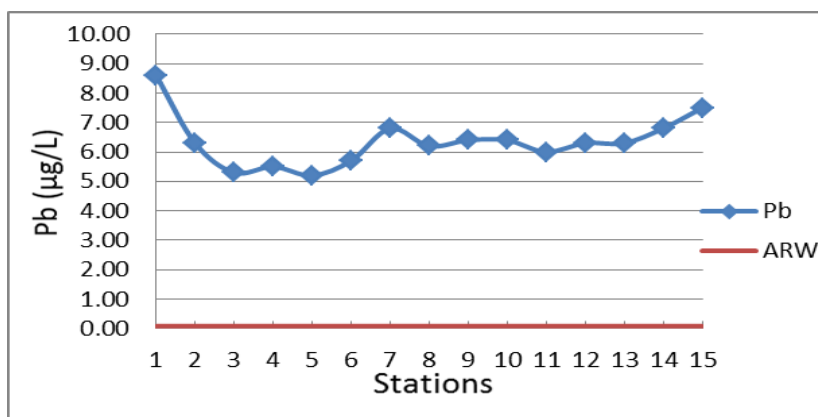
بر اساس اندازه گیری های انجام شده میانگین غلظت نیکل در نمونه های آب رودخانه کاکارضا حدود $2/58 \mu\text{g/L}$ است. نیکل در نمونه های آب و در طول رودخانه روند تقریباً یکنواخت را نشان می دهد. این روند تغییرات می تواند به حضور سنگ های آهکی در طول رودخانه مربوط باشد چرا که این سنگ ها دارای مقادیر متوسطی از نیکل ($18-92 \text{ mg/kg}$) هستند (Kabata-Pendias, 2011). سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) حد مجاز نیکل در آب آشامیدنی را $0/07 \text{ mg/L}$ تعیین کرده است که نمونه های آب مورد مطالعه دارای غلظتی کمتر از این حد هستند با توجه به میانگین جهانی نیکل برای رودخانه های جهان که $0/8 \mu\text{g/L}$ است، غلظت نیکل در تمام ایستگاه های نمونه برداری بالاتر از این حد می باشد (شکل ۴).



شکل ۴- روند تغییرات نیکل در نقاط نمونه برداری

۴-۴- تغییرات فلز سرب

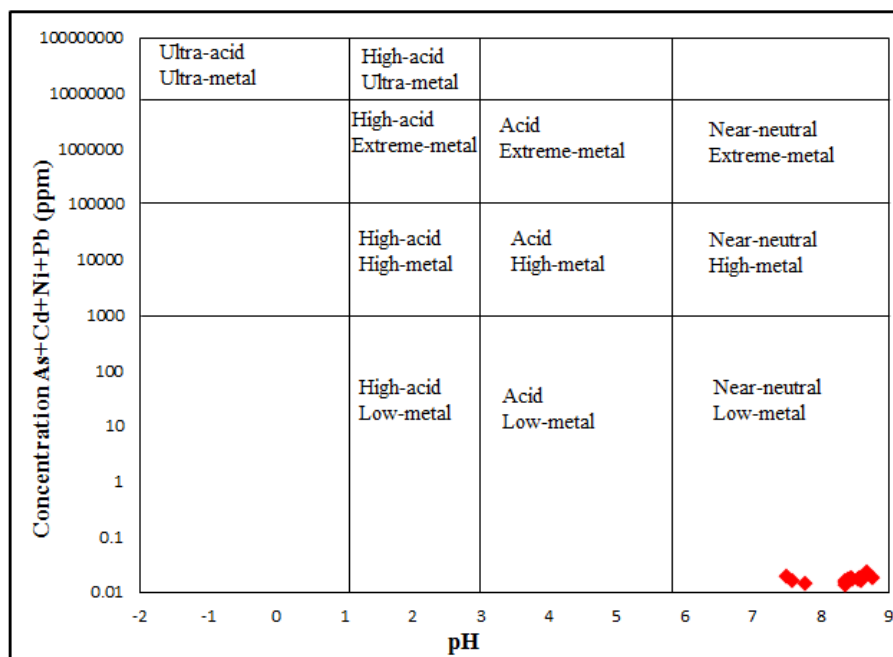
سرب یک فلز کالکوفیل است که تمایل زیادی جهت ترکیب با گوگرد (s) دارد. سرب به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت های بشری مانند استفاده از بنزین های سرب دار، کوره های ذوب سرب و روی، صنایع رنگ و لاجیم کاری است، از جمله منابع طبیعی سرب نیز می توان به هوازگی سنگ های آذرین اسیدی و شیل ها، آتش سوزی جنگل ها و آتشفشان ها اشاره نمود (Nriagu and Pacyna, 1988; Kabata-Pendias, 2011). حلالیت سرب در آب اساساً توسط $PbCO_3$ و pH کنترل می شود. براساس اندازه گیری های انجام شده، میانگین غلظت سرب در نمونه های آب رودخانه کاکارضا حدود $\mu g/L$ ۶/۳۵ است. با توجه به اینکه pH آب رودخانه کاکارضا در محدوده قلیایی قرار دارد، غلظت سرب در آن پایین است. در مقایسه با حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO, 2011) که مقادیر مجاز سرب در آب آشامیدنی را $10 \mu g/L$ تعیین کرده است همگی نقاط دارای غلظتی پایین تر از این حد می باشند.



شکل ۵- روند تغییرات سرب در نقاط نمونه برداری

با این حال با توجه به میانگین جهانی سرب برای آب های سطحی که $0/2 \mu g/L$ می باشد غلظت سرب در تمام ایستگاه های نمونه برداری بالاتر از این حد بوده که دلیل افزایش آن در ایستگاه های اولیه احتمالاً وجود سنگ های آذرین و روند کاهشی آن در ایستگاه های بعدی احتمالاً به علت وجود سازندهای آهنی و خاصیت خود پالایندگی رودخانه (به علت قلیایی بودن آب و ماهیت عمدتاً کربناته سنگهای اطراف رودخانه) است (شکل ۵).

به منظور ارزیابی بار فلزی آب رودخانه کاکارضا از نمودار فیکلین و همکاران (Ficklin et al. 1992) استفاده گردید. در این نمودار مجموع غلظت های فلزات جزئی (فلزات سنگین) در مقابل pH قرار می گیرد که بر این اساس نمونه های آب بر مبنای بار فلزی و pH آنها به ۱۱ نوع تقسیم می شوند. در شکل (۶) موقعیت نمونه های آب مورد مطالعه بر روی نمودار مذکور مشاهده می شود. همانطور که مشخص است تمام نمونه های آب در بخش نزدیک به خنثی با بار پایین فلزی قرار می گیرند که نشان دهنده این است که شدت آلودگی ناشی از فلزات سنگین در نقاط نمونه برداری پایین است و احتمالاً فرآیند خودپالایی باعث کاهش بار فلزی در آب رودخانه کاکارضا شده است.



شکل ۶- نمودار فیکلین (Ficklin) و موقعیت نقاط نمونه برداری روی آن

۵- نتیجه گیری

نتایج حاصل از پژوهش مقدماتی نشان می دهد که آب رودخانه کاکارضا نسبت به کادمیم، نیکل، سرب و آرسنیک آلودگی نشان نمی دهد و مقادیر این فلزات در تمام نقاط پایین تر از حد استاندارد بهداشت جهانی است. با این حال مقادیر کادمیم و آرسنیک در آب از بالادست به سمت پایین دست رودخانه افزایش می یابد که علت آن افزایش تراکم فعالیت های کشاورزی در نقاط پایین دست رودخانه است و علت تغییرات نیکل نیز در نقاط نمونه برداری گسترش واحدهای مارنی، مارن ماسه ای و آهکی می باشد. سرب در ایستگاه های ابتدایی دارای غلظت بالاتری نسبت به نقاط پایین دست است که دلیل آن احتمالاً وجود سنگ های آذرین می باشد و روند کاهشی آن نیز در ایستگاه های بعدی احتمالاً به علت وجود سازندهای آهکی در طول رودخانه می باشد. بر اساس موقعیت نمونه ها در نمودار فیکلین مشخص شد که شدت آلودگی ناشی از فلزات سنگین در نقاط نمونه برداری پایین است.

منابع

- Acharyya S.K., Chakraborty P., Lahiri S., Raymahashay B.C., Guha S, Bhowmik A. (1999). "Arsenic poisoning in the Ganges delta." *Nature*, vol. 401, pp. 545-546.
- Ficklin W.H., Plumlee G.S., Smith K.S., Mchugh J.B. (1992). "Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas." In: Kharaka Y. K. and Maest A. S. (eds), *Water-rock interaction*, Balkema, Rotterdam, vol. 7, pp. 381-384.
- Gaillardet J., Viers J., Dupre B. (2003). "Trace elements in river waters." In: Drever JI (ed) *Surface and ground water, weathering and soils* In: Holland HD, Turekian KK (eds) *Treatise on geochemistry*. Elsevier, Oxford., vol. 5, pp. 225-227.



Jiang J.Q., Ashekuzzaman S.M., Jiang A., Sharifuzzaman S.M., Chowdhury S.R. (2013). "Arsenic Contaminated Groundwater and Its Treatment Options in Bangladesh." *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 10, pp. 18-46.

Kabata-Pendias A. (2011). "Trace elements in soils and plants." 4rd ed. CRC Press. LLC, Boca Raton, pp 534.

Karbassi A., Nabi Bidhendi G.R., Saeedi M., Rastegari A. (2010). "Metals removal during estuarine mixing of Arvand River water with the Persian Gulf water." *Central European Journal of Geosciences*, vol. 2, pp. 531-536.

Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel, P. (1998). "Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents;" *Microchim Acta*, vol. 129, pp. 189-194.

Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988). "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals." *Nature*, vol. 333, pp. 134-139.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters." *Applied Geochemistry*, vol. 17, pp. 517-568.

Suthar S., Nema A.K., Chabukdhara M., Gupta S.K. (2009). "Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, pp 1088-1095.

WHO. (2011) "Guidelines for Drinking – Water Quality" World Health Organization, 4rd ed, pp. 564.