بررسی ژئواستاتیکی بعضی عناصر سنگین در رسوبات رودخانه گوهررود رشت

هانیه نورانی ماسوله [۱]، اکبر فرقانی [۲]، میترا امینی [۳]
۱- کارشناسی ارشد گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان ۲-استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان ۳-دانشجوی دکترای شیمی و حاصلخیزی دانشگاه تربیت مدرس

چکیده
با توجه به هزینه‌های بالای نمونه‌برداری استفاده از روش‌های زمین آمار جهت تسریع و تسهیل تعیین ریسک آلودگی رسوبات مفیدخواهد بود. این تحقیق با هدف تعیین وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه گوهررود، تخمین و پهنه بندی روی، سرب و کادمیوم به کمک روش زمین آمار انجام شد. برای نیل به این هدف نمونه برداری از رودخانه با فواصل دو کیلومتر انجام گرفت و پس از آماده سازی نمونه‌ها، غلظت کل عنصرسرب، روی و کادمیوم در رسوبات توسط دستگاه جذب اتمی تعیین و درصد ذرات رس، سیلت و شن، درصد آهک و pHرسوبات اندازه گیری شد. میانگین غلظت‌سرب رسوب mg/kg۵۵/۹، میانگین غلظت‌کادمیوم رسوب mg/kg ۰۷۵/۰، میانگین غلظت روی رسوب mg/kg ۴۸/۶۴ بدست آمد. تغییر نمای تجربی با استفاده از مدل‌های کروی و نمایی مدل سازی شدند. برای سرب، آهک و pHرسوبات مدل کروی و برای روی رسوبات مدل نمایی به روش سعی و خطا در نرم افزار GS^+ ۵.۱ برازش داده شد.

واژه های کلیدی: زمین آمار، فلزات سنگین ، گوهررود، رسوب

مقدمه
هر گونه تغییر در ویژگی‌های هوا، خاک، آب و مواد غذایی که اثر نامطلوبی بر سلامت محیط‌زیست، فعالیت‌های بشر و سایر جانداران داشته باشد، آلودگی نامیده می‌شود (عرفان منش، ا. و م. افیونی، ۱۳۷۹). به طور کلی آلاینده‌های خاک را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: گروه اول شامل سموم متفاوت است که بیش‌تر جهت مصارف کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. دومین و مهم‌ترین گروه، آلاینده‌های صنعتی هستند که شامل فلزات سنگین نظیر سرب، کادمیوم، نیکل و روی می‌باشند. بعضاً وجود چند میلی گرم بر کیلوگرم از این عناصر، سلامت خاک و نهایتاً انسان و موجودات را به مخاطره می‌اندازد (Biggar and Nielsoen, ۱۹۷۶). به دلیل وسعت مکانی و مشکلات مرتبط با نمونه‌های جمع آوری شده برای تعیین مناطق آلوده و مناطق در معرض آلودگی، استفاده از روش‌های زمین آمار بسیار مفیدند (Jiachun and et al. ۲۰۰۷; Sengupta, ۲۰۰۲). فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین وشناخته شده‌ترین آلاینده‌ها هستند که ورود آن به محیط زیست سبب بروز صدمات و بیماری‌های مختلفی می شود. این عناصر در غلظت های مشخصی سمی بوده و برای برخی موجودات زنده ازجمله انسان مضر می‌باشند. در عین حال کاربرد و تولید آنها در صنایع اجتناب ناپذیراست (Blake and et al., ۲۰۰۱). رسوبات مخزنی جهت تجمع فلزات سنگین به شمار می‌روند به گونه‌ای که این فلزات ممکن است از جایی که منشأ می‌گیرند در رسوبات ذخیره شوند و از این طریق به زنجیره غذایی راه یابند(Malakootian and et al., ۲۰۰۰). زمین آمار قادر به ارائه مجموعه وسیعی از تخمینگرهای آماری به منظور برآورد خصوصیت مورد نظر در مکانی که نمونه برداری نشده است، با استفاده از اطلاعات حاصل از نقاط نمونه برداری شده می‌باشد (محمدی، ۱۳۸۵). شیخ مقدسی (۱) به ارزیابی ژئواستاتیستیکی کادمیوم، نیکل و سرب در خاک‌های استان گیلان پرداخت. وی ۱۳۵ نمونه خاک از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری مطابق شبکه بندی ۱۰×۱۰ کیلومتر جمع آوری کرد و غلظت کل عناصر سرب، کادمیوم و نیکل را در خاک‌ها تعیین کرد. نتایج آلودگی نسبت به این عناصر درخاک‌های استان نشان نداد . خسروی و همکاران آلودگی رسوبات تالاب انزلی به فلزات سنگین سرب، کادمیوم، جیوه، روی و مس را مورد بررسی قرار دادند. میانگین غلظت فلزات سنگین در رسوب تالاب به ترتیب برای کادمیوم ۰۲۳/۱۵۷، سرب ۶۴۶/۳، جیوه ۶۹۲/۳۰۰ نانو گرم بر گرم وزن خشک و فلز روی ۹۵۳/۱۸۶، مس ۴۵۲/۴۴ میکرو گرم بر گرم وزن خشک در منطقه شرق تالاب بدست آمد.

مواد و روش‌ها
رودخانه گوهر رود یکی از رودخانه های مهم رشت محسوب می شود که از ارتفاعات ۷۰۰ متری کوههای سراوان سرچشمه گرفته وپس ازعبور از روستای لاکان از ضلع غربی شهر رشت می گذرد در منطقه پیربازار رشت با زرجوب تلاقی پیدا کرده و با نام رودخانه پیربازار وارد تالاب انزلی می گردد . طول این رودخانه در استان گیلان ۴۰ کیلومتر است. به منظور ارزیابی میزان فلزات سنگین در رسوب رودخانه گوهررود، نمونه‌برداری از رسوب بستر رودخانه صورت گرفت. نمونه برداری از رودخانه با فواصل دو کیلومتر و تعداد نقاط کافی (حداقل سی نقطه، از هر نقطه سه تکرار) انجام گرفت. در زمان نمونه برداری مختصات نقاط نمونه برداری با استفاده از دستگاه موقعیت یاب جغرافیایی (GPS) تعیین شد. نمونه‌برداری در هفته اول شهریور ماه انجام شد. از هر ایستگاه حدود ۵۰۰ گرم رسوب از عمق تقریبی ۵ سانتی‌متری برداشت شد. نمونه‌ها در ظروف فلزی به آزمایشگاه منتقل شدند. پس

از هواخشک‌شدن نمونه‌های رسوب، رسوبات با استفاده از الک استاندارد دانه بندی شده و ذرات کمتر از ۶۳ μ برای آزمایشات شیمیایی به آزمایشگاه منتقل گردید. بافت رسوب به روش هیدرومتری با دو مرحله خواندن تعیین شد .اندازه‌گیری pH رسوب به روش پتانسیومتری انجام شد(۱۰). اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل رسوب به روش خنثی‌سازی با اسید کلریدریک (Spark, ۱۹۹۶)انجام شد. برای تهیه محلول‌های استاندارد این عناصر از تیترازول آنها استفاده گردید. به‌منظور تعیین غلظت کل عناصرمورد نظر، نمونه‌های رسوب با اسید نیتریک چهار مولار هضم شدند(Rodriguez and et al., ۲۰۰۶).

تجزیه و تحلیل‌های آماری متغیرها توسط نرم افزار SPSS ۱۶ انجام شد. حذف داده‌های پرت با روش چهار برابر انحراف معیار به علاوه و منهای میانگین صورت گرفت (Cahn and et al., ۱۹۹۴). برازش مدل مناسب بر تغییر نما در نرم افزار GS+ و ارزیابی مدل‌های برازش شده و برآوردها با محاسبه آماره میانگین مطلق خطا MAE ، میانگین خطا ME انجام شد.

نتایج و بحث

با توجه به آمار توصیفی متغیرها (جدول ۱) میانگین سرب رسوب برابر ۵۵/۹ و میانگین روی در رسوب ۴۸/۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشند که هر دو متغیر پایین‌تر از آستانه هشدار و سمیت قرار دارند. همچنین میانگین آهک رسوب ۳۵/۳ درصد و میانگین اسیدیته رسوب ۶۵/۶ می‌باشد. به دلیل اینکه اکثریت داده‌های کادمیوم به دلیل غلظت ناچیز توسط دستگاه قرائت نشد، از انجام تجزیه و تحلیل آماری و زمین آماری اجتناب شد.

جدول ۱. خلاصه آماری داده‌های رسوب

متغیر	واحد اندازه‌گیری	میانگین	حداقل	حداکثر	واریانس	چولگی	کشیدگی	آستانه هشدار*	آستانه سمیت*
سرب رسوب	ppm	۵۰	۶۷۲/۰-	۳۷۴/۰	۰۹/۱۷	۲۰/۱۸	۱۰/۲	۵۵/۹	
روی رسوب	ppm	۳۰۰	۴۲۴/۰-	۱۶۲/۰	۵۸/۲۶۶	۶۴/۱۰۱	۸۰/۳۷	۴۸/۶۴	
PH رسوب	-	۶۵/۶	۸۱/۵	۲۳/۷	۱۲/۰	-۵۶۶/۰	۰/ ۴۱۱	-	-
آهک	%	۳۵/۳	۱	۷۵/۷	۷۱۸/۳	۷۳۷/۰	۴۲۱/۰	-	-

* Order no.۷۵۶/۱۹۹۷ of the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection

توزیع مکانی فلزات سنگین

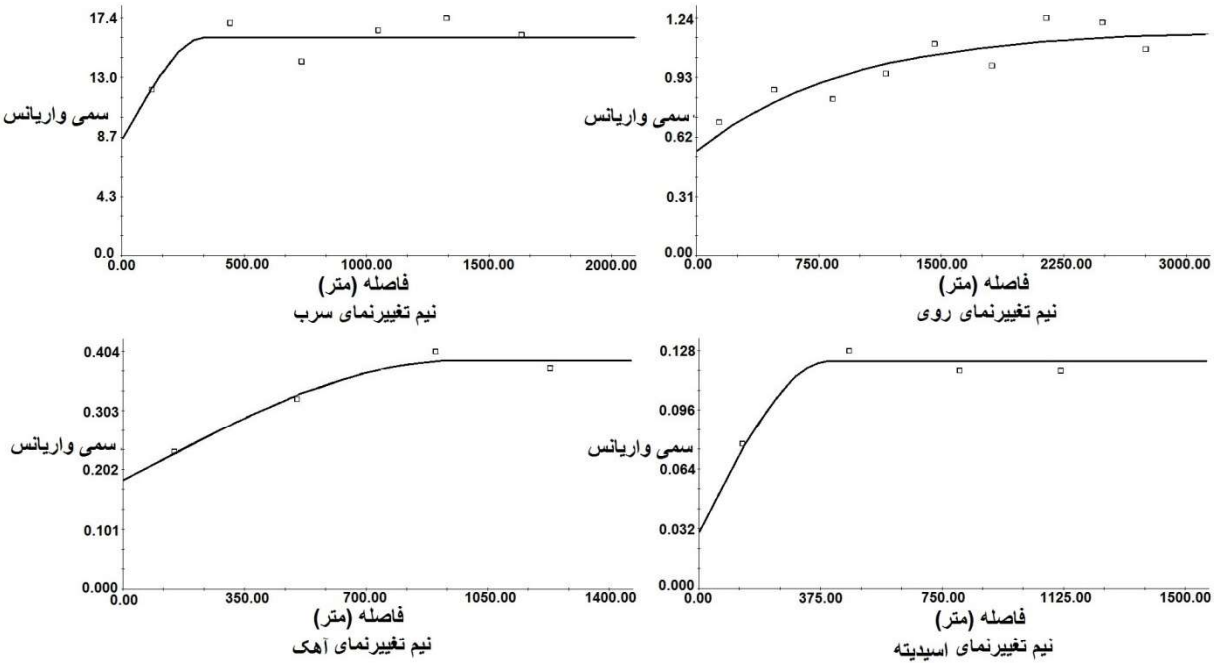
برای مدل سازی هر چهار متغیر از نرم افزار GS+ استفاده شد. بر طبق جدول ۲ مقادیر (ME) در تمامی متغیرها به جز روی رسوب نزدیک به صفر می‌باشد که نشان از نااریب بودن تخمین می‌باشد. در نتیجه نشان دهنده صحت بالای کریجینگ در پهنه بندی این متغیرها است. میانگین مطلق اشتباهات نیز برای pH و آهک نزدیک به یک می‌باشد که نشان دهنده دقت بالای کریجینگ برای تخمین این متغیرها می‌باشد. برای سرب و روی رسوبات نیز روش کریجینگ دقت کم‌تری دارد.

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های برازش شده بر تغییرنمای متغیرها

متغیر	مدل	اثر قطعه‌ای	حد آستانه	دامنه تأثیر	MAE	ME	RSS	r^2	$\frac{C_0}{C+C_0}\times 100$

سرب رسوب	کروی	۵/۸	۱۶	۳۵۰	۵۳	۳۹/۶	۶۹۷/۰	-۰۹۶/۰	۶۶/۳
روی رسوب	نمایی	۵۵/۰	۱۸/۱	۲۷۴۵	۴۷	۰۶/۰	۷۷۶/۰	۷۴/۰	۴/۱۳
آهک	کروی	۱۸/۰	۳۹/۰	۹۶۲	۴۷	۵×۱۰^{-۴}	۹۷/۰	۳۶/۰	۳۴/۱
اسیدیته رسوب	کروی	۰۳/۰	۱۲/۰	۴۰۰	۲۵	$۸/۸ \times ۱۰^{-۵}$	۹۵/۰	۰۲/۰	۲۵/۰

میانگین خطای(ME)، (نسبت اثر قطعه‌ای به حد آستانه) $\frac{C_0}{C+C_0} \times ۱۰۰$، (کمترین مجموع مربعات) RSS، (ضریب تبیین) r^2، (میانگین مطلق اشتباهات) MAE، (تخمین



شکل ۱. نیم تغییرنمای سرب، روی، آهک و اسیدیته رسوبات

داده‌های سرب رسوب با گام ۲۰۰۰ متر و فاصله گام مؤثر ۳۰۰ متر بهترین ساختار را برای رسم تغییرنما نشان دادند. مدل برازش شده برای تغییرنمای سرب مدل کروی بود. این تغییرنما دارای دامنه تأثیر ۳۵۰ متر، کلاس وابستگی مکانی متوسط و نسبت اثر قطعه‌ای به حد آستانه در منطقه ۵۳ درصد می‌باشد. مدل برازش شده بر تغییر نمای روی رسوب، با گام ۳۰۰۰ متر و فاصله گام موثر ۳۳۰ متر، مدل نمایی بود. دامنه تأثیر تغییر نما ۲۷۴۵ متر، کلاس وابستگی مکانی متوسط، نسبت اثر قطعه‌ای به حد آستانه ۴۷ درصد می‌باشد و تغییرات روی رسوب تحت تأثیر هر دو عامل ساختاری و تصادفی است. مدل برازش شده بر تغییرنمای آهک با گام ۱۴۰۰ متر و فاصله گام موثر ۳۵۰ متر، مدل کروی بود. کلاس وابستگی مکانی متوسط و تغییرات در رسوب تحت تأثیر هر دو عامل ساختاری و تصادفی است. دامنه تأثیر ۹۶۲ متر، و نسبت اثر قطعه‌ای و حد آستانه برابر ۴۷ درصد به دست آمد. مدل برازش شده بر تغییرنمای اسیدیته با گام ۱۵۰۰ متر و فاصله گام موثر ۳۱۳ متر، مدل کروی بود. کلاس وابستگی مکانی قوی می‌باشد. دامنه تأثیر ۹۶۲ متر، و نسبت اثر قطعه‌ای و حد آستانه برابر ۲۵ درصد به دست آمد که نشان از برتری بخش ساختاردار به بخش تصادفی است.

نتیجه گیری

نتایج نشان داد داده‌های سرب و روی در رسوبات به ترتیب پایین‌تر از آستانه هشدار (۵۰ ppm و ۳۰۰) و سمیت (۱۰۰ ppm و ۶۰۰) می‌باشند و در دامنه طبیعی قرار دارند. همچنین نتایج حاکی از نااریب بودن تخمین برای تمتم متغیرها به جز روی در سوبات می‌باشد. . برای سرب، آهک و pH رسوبات مدل کروی و برای روی رسوبات مدل نمایی برازش داده شد. میانگین مطلق اشتباهات نیز برای pH و آهک نزدیک به یک می‌باشد که نشان دهنده دقت بالای کریجینگ برای تخمین این متغیرها می‌باشد. برای سرب و روی رسوبات نیز روش کریجینگ دقت کم‌تری دارد.

منابع

۱- شیخ مقدسی، ز. ۱۳۸۷. ارزیابی ژئواستاتیستیکی کادمیوم، نیکل و سرب در خاک‌های استان گیلان. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی دانشگاه گیلان.

۲-عرفان منش، ا. و م. افیونی. ۱۳۷۹. آلودگی محیط زیست (آب، خاک و هوا)، انتشارات ارکان، اصفهان. ص ۳۳۰.

۳- محمدی، ج. ۱۳۸۵. پدومتری، جلد دوم: آمار مکانی (ژئواستاتیستیک)، انتشارات پلک.

۴-Biggar, J. W. and Nielsen, D. R. ۱۹۷۶. Spatial variability of the leaching characteristic of a field soil. Water Res. ۱۲ (۱) : ۷۸-۸۴.

۵-Blake, A.D., Jones,R.M. Blake, R.C.Pavalov, A.R. Darwish,I.A. and H.Yu. ۲۰۰۱. Antibody-based sensors for heavy metal ions. Biosensors and Bioelectronics, ۱۶ : ۷۹۹-۸۰۹.

۶- Cahn, M.D., Hummel J.W., and Brouer B.H. ۱۹۹۴. Spatial analysis of soil fertility for site-specific management. Journal of Soil Science. Soc. Am. ۵۸ : ۱۲۴۰-۱۲۴۸.

۷-Jiachun, S., Haizhen, W.Jianming, X.Jianjun, W.Xingmei,Land Haiping,Z. ۲۰۰۷. Spatial distribution of heavymetal in soil : A case study of changing, China. Environ Geol. ۵۲ :۱-۱۰.

۸- Malakootian M, Yaghmaeian K, Meserghani M,Mahvi AH, Danesh Pajouh M. Determination of Pb, Cd, Cr and Ni concentration in imported Indian rice to Iran. Iranian Journal of Health and Environment.

۹- Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection; Order no.۷۵۶/۱۹۹۷.

۱۰- Page, AL., Miller,R.H and Keeney,D.R. ۱۹۸۲. Method of Soil Analysis, Part ۲: Chemical and microbial properties. ASA and SSSA, Madison, Wisconsin. USA.

۱۱- Rodriguez-Martin, J.A., Lopez-Arias,M. and Grau-Corbi,J.M. ۲۰۰۶. Heavy metals contents in topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations.Environmental Pollution.۱-۱۲.

۱۲ -Sengupta, A. K. ۲۰۰۲. Environmental separation of heavy metals. Lewis Publisher.

Abstract

With due attention to the high costs of sampling and soil laboratory analysis, the use of new sciences such as geostatistic is useful to acceleration and facilitating determination of soil contamination risk. This study aimed to determine the condition of pollution in Goharrod river sediments , estimate and mapping Zn, Pb and Cd concentration in Goharrod river to be achieved by using geostatistic method. To achieve these goal sampling of sediment from the river bed ۳۰ Sample of sediment in every wo kilometers were collected by machine. Total concentrations of Lead, Zinc and Cadmium in sediments determined by Atomic Absorption Spectroscopy and lime percentage and soil pH were measured. Average concentrations obtained for Lead, Zinc and Cadmium in terms of mg/kg would thus be: ۹.۵۵, ۶۴.۴۸ and ۰.۰۷۵ respectively. For sediment Lead, lime and pH spherical model and Zinc exponential model fitted better in experimental variogram in GS+ program by using try and error method.