

# تحلیل ارتباط بین میزان فلزات سنگین در نمونه‌های آب و رسوب تالاب انزلی

محمد رضا وصالی ناصح<sup>۱</sup>، عبدالرضا کرباسی<sup>۲</sup>، فریدون غضبان<sup>۳</sup>، اکبر باغوند<sup>۲</sup>

## چکیده

**مقدمه:** رسوبات ظرفیت بالایی در پیوند با فلزات سنگین آب‌های آلوده دارند. به دلیل تغییر شرایط محیط‌های آبی، این گونه رسوبات همواره به عنوان یک منبع بالقوه آلودگی منابع آب محسوب می‌شوند. تالاب انزلی در حاشیه جنوبی دریای خزر به عنوان یک محیط آبی که از جنبه اکوسیستم دارای اهمیت بالایی می‌باشد، همواره در معرض ورود آلودگی فلزات سنگین قرار داشته است. هدف از این تحقیق، بررسی میزان اثرپذیری رسوبات کف تالاب از آلودگی فلزات سنگین محیط آبی فوقانی بود.

**روش‌ها:** در این تحقیق نمونه‌های آب و رسوب از کف تالاب انزلی در ۱۲ ایستگاه برداشته شد و میزان فلزات سنگین V, Cr, Ni, Pb و Hg در آن‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. روش هضم کامل اسیدی جهت سنجش میزان کل فلزات سنگین رسوبات مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه جهت بررسی ارتباط بین میزان عناصر در آب و رسوب از روش تحلیل همبستگی کانونیک (Canonical correlation analysis یا CCA) استفاده گردید.

**یافته‌ها:** نتایج سنجش میزان فلزات سنگین حاکی از غلظت بالای فلزات سنگین به خصوص در نمونه‌های رسوب بود. این مقادیر برای سرب، نیکل، کروم، وانادیوم و جیوه به ترتیب ۱۹/۵، ۶۰/۱، ۹۰/۱، ۹۹/۳ و ۲/۸ میلی‌گرم در کیلوگرم وزن خشک خاک مشاهده گردید. همچنین یافته‌های حاصل از CCA بیانگر وجود ارتباط قوی بین دو دسته میزان عناصر در آب و رسوب بود. بررسی‌های بیشتر بر روی نتایج حاصل از CCA بیانگر تأثیرپذیری دسته پارامتر رسوب از عناصر کروم و جیوه و تأثیرپذیری دسته پارامتر آب از عناصر کروم، جیوه و سرب بود.

**نتیجه‌گیری:** روش آماری مورد استفاده در این تحقیق می‌تواند به عنوان روشی مناسب و کم هزینه در تحلیل آلودگی محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** فلزات سنگین، رسوب، تالاب انزلی، تحلیل همبستگی کانونیک

**نوع مقاله:** تحقیقی

پدیرش مقاله: ۹۰/۱۱/۲

دریافت مقاله: ۹۰/۹/۲

## مقدمه

طی چند دهه اخیر منجر به آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین شده است؛ به طوری که یکی از تهدیدهای جدی زیست‌محیطی حال حاضر دنیا، آلودگی محیط‌های آبی به فلزات سنگین می‌باشد (۵) که مطالعات و تحقیقات فراوان

فلزات سنگین به دلیل دارا بودن خواص سمیت و تجزیه ناپذیری در محیط به عنوان آلاینده‌های خطرناک محسوب می‌شوند (۴-۱). رشد و توسعه فعالیت‌های شهری و صنعتی در

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی محیط، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران (نویسنده مسؤل)

Email: vesalinaseh@ut.ac.ir

۲- استادیار، گروه مهندسی محیط، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استاد، گروه مهندسی محیط، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

(۱۲). سلیمی و همکاران نیز مقادیر فلزات سنگین نیکل و وانادیوم را به عنوان شاخص نفت خام در رسوبات و دو کفه‌ای *Anodont cygnea* تالاب انزلی تعیین نمودند (۱۳). پورنگ و همکاران میزان فلزات سنگین کادمیوم، سرب و مس را در رسوبات سطحی و اندام آبزیان تالاب انزلی مورد بررسی قرار دادند و نتیجه‌گیری نمودند که میزان متوسط غلظت کادمیوم و سرب در رسوبات تالاب از میزان متوسط جهانی بیشتر است (۱۴). آلاینده‌هایی ورودی به محیط آبی طی سالیان متمادی در رسوبات کف تجمع پیدا می‌کنند. به عبارت دیگر رسوبات کف محیط آبی به عنوان ضبط کننده وقایع محیط آبی فوقانی خود عمل می‌نمایند (۱۵). برای پاسخ به این سؤال که فلزات سنگین موجود در رسوبات کف محیط آبی ناشی از آلودگی حمل شده توسط آب یا ناشی از غلظت‌های زمینه‌ای (Background) می‌باشد، روش‌های آزمایشگاهی مانند تفکیک شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۶، ۱۷) که همراه با هزینه‌های زیادی می‌باشد. یکی از گزینه‌های جایگزین برای کاهش هزینه‌ها، می‌تواند استفاده از روش آماری تحلیل همبستگی کانونیک (*Canonical correlation analysis*) یا *CCA* جهت یافتن ارتباط بین میزان فلزات سنگین در آب و رسوب باشد. *CCA* از روش‌های پیشرفته آماری چند متغیره بوده است که ارتباط بین متغیرها و وابستگی آن‌ها به یکدیگر را مورد بررسی قرار می‌دهد. این روش به وسیله *Hotelling* برای مطالعات اجتماعی توسعه یافت و برای آنالیز ژئوفیزیکی مورد استفاده قرار گرفت (۱۸). *Statheropoulos* و همکاران از این روش برای تخمین رابطه بین دو دسته از اطلاعات مربوط به آلودگی هوا و اطلاعات هواشناسی در یک ایستگاه کنترل آلودگی هوا واقع در شهر آتن استفاده نمودند. نتایج تحقیق مذکور ارتباط اصلی بین آلودگی کل و رطوبت هوا در ترکیب با سرعت پایین باد را نتیجه داد (۱۹). *Larsen* و همکاران از *CCA* برای آنالیز رابطه بین امواج و پروفیل‌های برداشت شده از منطقه داک در کارولینای شمالی بهره بردند (۲۰). *Ouarda* و همکاران از تحلیل همبستگی کانونیک جهت تخمین نوسانات سیل در حوضه‌ای واقع در کانادا استفاده نمودند (۲۱). نوری و همکاران ارتباط بین پارامترهای

انجام شده در این مورد بیانگر اهمیت موضوع می‌باشد (۶-۱). در این راستا بررسی توزیع میزان فلزات سنگین در رسوبات سطحی محیط‌های آبی آلوده، روش مناسبی در شناسایی و ارزیابی آلودگی‌ها در محیط‌های یاد شده به شمار می‌رود (۶، ۵). تالاب انزلی در حاشیه جنوبی دریای خزر با دارا بودن آب شیرین و همچنین شرایط مناسب اکوسیستمی برای پرورش و رشد آبزیان، از جنبه‌های مختلف منابع آب و اکوسیستم از اهمیت خاصی برخوردار است. طی سالیان اخیر متأسفانه به دلیل ورود بیش از حد بار مواد آلاینده ناشی از پساب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی، در معرض خطر جدی آلودگی به فلزات سنگین قرار گرفته است. پورنگ غلظت فلزات سنگین سرب، مس، روی و منگنز را در رسوبات سطحی و اندام آبزیان مختلف مورد بررسی قرار داده است و تفاوت غلظت فلزات سنگین در رسوبات ایستگاه‌های متفاوت و عدم تغییرپذیری نتایج در فصول مختلف را گزارش نمود (۷). آمینی رنجبر غلظت فلزات سنگین کادمیوم، سرب، روی، مس و نیکل را در رسوبات سطحی ۱۱ نقطه از تالاب انزلی مشخص نمود و میزان آلودگی رسوبات تالاب را با رسوبات جهانی و ۶ پیکره آبی دیگر در جهان مقایسه نمود (۸). پایدار و همکاران نمونه‌برداری از آب و رسوب تالاب انزلی را در ۱۸ ایستگاه انجام دادند و نتیجه‌گیری نمودند که میزان فلزات سنگین در آب و رسوب گرچه بالاتر از استاندارد جهانی است، اما برای آبزیان تالاب ایجاد مشکل نمی‌کند (۹). سرتاج و همکاران با بررسی روند انتشار و تجمع فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی در ۱۵ ایستگاه، شش ماه به طور ماهیانه گزارش دادند که در بین فلزات، روی بیش‌ترین مقدار را در رسوبات دارد و غلظت فلزات سنگین در رسوبات نقاط داخل تالاب نسبت به ایستگاه‌های دیگر کمتر است (۱۰). اشجع اردلان و همکاران میزان عناصر سنگین روی، مس، کادمیوم، سرب و جیوه را در آب، رسوب و اندام دوکفه‌ای *Anodonta cygnea* مورد سنجش قرار دادند و در فصول مختلف مقایسه نمودند (۱۱). بابایی و همکاران با مطالعه غلظت عناصر سنگین در رسوبات سطحی تالاب انزلی گزارش دادند که غلظت عناصر آهن و سپس مس، بیش‌ترین مقدار را دارند

مهم با آبدهی بالاتر از بقیه، رودخانه‌های اصلی ورودی به تالاب می‌باشند. تالاب انزلی از چهار بخش غرب (آبکنار)، شرق (شیخان)، مرکزی (هندخاله) و جنوبی (سیاکشیم) تشکیل شده است که در شکل ۱ این مناطق به همراه رودخانه‌های ورودی و خروجی هر کدام نشان داده شده‌اند.

انتخاب مناسب ایستگاه‌های نمونه‌برداری تأثیر زیادی در ارایه وضعیت موجود آلودگی تالاب در ارتباط با نمونه‌های آب و رسوب دارد. بنابراین در این تحقیق جهت انتخاب مکان و تعداد ایستگاه‌های نمونه‌برداری با الگوگیری از مراجع استاندارد (۲۴) و در نظر گرفتن تعداد و موقعیت منابع آلاینده شامل اراضی کشاورزی، سکونت‌گاه‌های شهری و روستایی، واحدهای صنعتی و همچنین محدودیت‌های مالی و تجهیزاتی اقدام به تعیین ایستگاه‌ها بر روی نقشه گردید. سپس با انجام مطالعات میدانی و لحاظ محدودیت‌هایی مانند نحوه دسترسی و امکان نمونه‌برداری با توجه به باتلاقی بودن قسمت‌هایی از تالاب، تعداد ۱۲ ایستگاه در ۴ منطقه اصلی تالاب شامل تالاب غرب، تالاب شرق، تالاب مرکزی و سیاکشیم انتخاب شد (شکل ۲).

نمونه‌های آب توسط نمونه‌گیر عمقی آب و نمونه‌های رسوب توسط نمونه‌گیر سطحی جمع‌آوری و پس از تعیین برخی پارامترها مانند دما، pH، EC و Eh در محل، نمونه‌های آب و رسوب به منظور تعیین میزان فلزات سنگین به آزمایشگاه شیمی و رسوب مؤسسه تحقیقات آب وزارت نیرو انتقال داده شد.

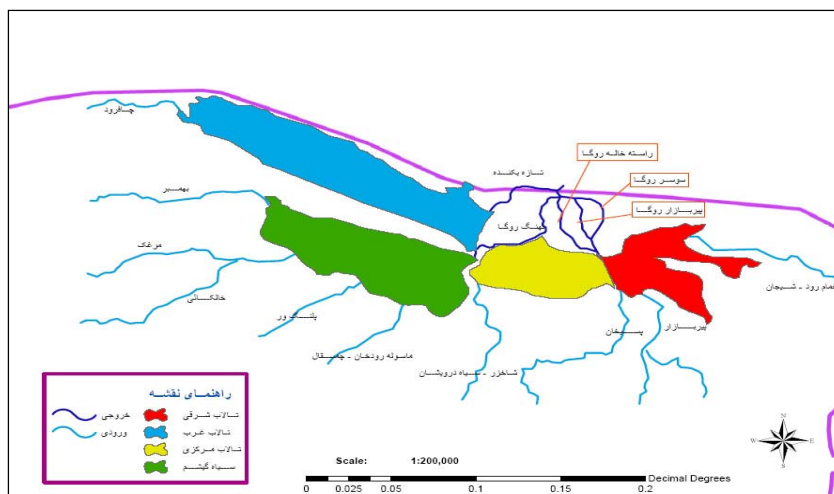
آلاینده شیمیایی و فیزیکی در حوضه آبریز رودخانه کارون را با استفاده از CCA بررسی نمودند (۲۲). رسولی و همکاران با استفاده از تحلیل همبستگی کانونیک الگوی مناسبی برای مدیریت کیفی سیستم‌های منابع آب ارایه نمودند. برای این منظور رودخانه سفیدرود به عنوان محدوده مطالعاتی انتخاب گردید و نتایج بیانگر منشأ انسان ساخت پارامترهای آلاینده فیزیکی و شیمیایی بود (۲۳).

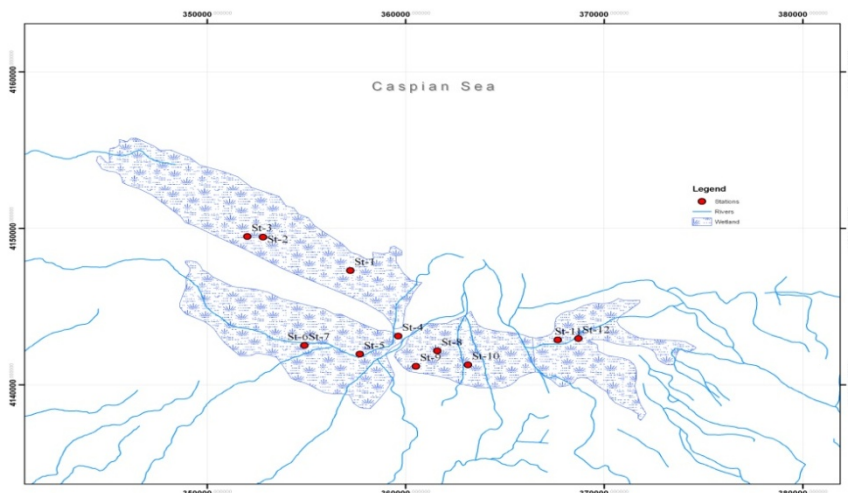
لذا در این تحقیق پس از برداشت نمونه‌های آب و رسوب در ۱۲ ایستگاه از تالاب انزلی و تعیین میزان فلزات سنگین V، Cr، Ni، Pb و Hg در آن‌ها، ارتباط بین میزان فلزات سنگین در دو محیط توسط روش CCA مورد بررسی قرار گرفت.

## روش‌ها

### منطقه مورد مطالعه و ایستگاه‌های نمونه‌برداری

تالاب انزلی در حاشیه جنوبی دریای خزر بین مدار ۳۷ درجه و ۲۵ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۳۲ دقیقه شمالی و نیز مدار ۴۹ درجه و ۱۵ دقیقه تا ۴۹ درجه و ۳۶ دقیقه شرقی قرار دارد. این تالاب دارای تنوع بالای گیاهی و جانوری است و در اکوسیستم آن انواع ماهیان، دوزیستان و خزندگان وجود دارند و به دلیل دارا بودن آب شیرین از مناطق مهم تخم‌ریزی و پرورش میلیون‌ها ماهی از انواع مختلف به شمار می‌رود. در حوزه آبریز تالاب رودخانه‌های زیادی جریان دارند که از میان آن‌ها ۱۰ رودخانه





شکل ۲: موقعیت ایستگاه‌ها

کلیه مراحل اشاره شده، محلول قبل از آنالیز در دمای ۴ درجه نگهداری شد و نمونه شاهد جهت تعیین میزان خطای ناشی از عدم خلوص اسیدهای مورد استفاده تهیه گردید.

### تحلیل همبستگی کانونیک ( Canonical correlation analysis یا CCA)

در بسیاری از مطالعات آماری عملاً دسته‌ای از متغیرها را می‌توان به دو دسته متغیرهای پیش‌بینی کننده (مستقل) و متغیرهای پاسخ (وابسته) طبقه‌بندی نمود. در صورتی که تعداد متغیرهای پاسخ واحد باشد، به راحتی می‌توان از روش‌هایی مانند رگرسیون خطی چند متغیره برای تجزیه و تحلیل روابط بین دو دسته متغیرها استفاده نمود. اما در برخی از موارد تعداد متغیرهای پاسخ بیش‌تر از یکی است و برای تجزیه و تحلیل روابط بین آن‌ها نمی‌توان از روش‌هایی مانند رگرسیون خطی چند متغیره استفاده نمود. در چنین مواردی CCA به عنوان گزینه‌ای مناسب می‌تواند ارتباط بین این دو گروه از داده‌ها را بررسی نماید. در این روش هدف رسیدن به دو دسته متغیر استاندارد مانند  $U = aX$ ،  $V = bY$  است که ترکیبی خطی از متغیرهای اصلی می‌باشند. در این روش مقادیر  $a$  و  $b$  طوری انتخاب می‌شوند که  $U$  و  $V$  بیش‌ترین همبستگی را با یکدیگر داشته باشند. این روش تا به دست آوردن  $m$  مجموعه دسته از متغیرهای کانونیک ادامه پیدا می‌کند که  $m$  مینیمم تعداد متغیرهای گروه‌های مورد بررسی است (۲۲). در این پژوهش

### سنجش فلزات در رسوب

جهت تعیین میزان فلزات سنگین در نمونه‌های آب ابتدا نمونه‌ها از صافی کاغذی عبور داده شد و سپس توسط دستگاه ICP آزمایشگاه مؤسسه تحقیقات آب (مدل ۷۰۰ Varian)، غلظت فلزات سنگین  $Pb$ ،  $Ni$ ،  $Cr$ ،  $V$  و  $Hg$  قرائت گردید. در مورد نمونه‌های رسوب از روش هضم کامل اسیدی استفاده گردید (۲۵). در این روش ابتدا ۰/۵ گرم رسوب خشک شده عبور داده شده از الک ۱۰۰ در بشر تفلونی ریخته شد و ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۱۰ میلی‌لیتر اسید پرکلریک غلیظ اضافه گردید و به مدت یک ساعت با درپوش تفلونی تحت دمای  $200^{\circ}C$  قرار گرفت. سپس با برداشتن درپوش نمونه تا رسیدن به حجم ۲-۳ میلی‌لیتر حرارت داده شد. پس از خنک شدن نمونه ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوریک و ۵ میلی‌لیتر اسید پرکلریک به نمونه اضافه گردید و دوباره تحت دمای  $200^{\circ}C$  تا زمان از بین رفتن مواد جامد قرار گرفت. سپس درپوش تفلونی برداشته شد تا نمونه در اثر حرارت به حجم ۲-۳ میلی‌لیتر برسد. پس از خنک شدن نمونه، ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱:۱ به آن اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای  $100^{\circ}C$  قرار گرفت. پس از خنک شدن نمونه محلول در بالن ۵۰ میلی‌لیتر به حجم ۲-۳ میلی‌لیتر رسانده شد و قرائت میزان فلزات سنگین  $Pb$ ،  $Ni$ ،  $Cr$ ،  $V$  و  $Hg$  توسط دستگاه ICP انجام گردید. در

$U_i$  متغیر کانونیک نام برای متغیرهای  $X$ ، توسط معادله زیر به دست می‌آید.

$$\alpha_i = A^{-1}Cb_i \quad (2)$$

جهت اطلاعات بیشتر در مورد تئوری روش CCA، می‌توان به مراجع مربوطه در این زمینه رجوع نمود (۱۹-۲۲).

### یافته‌ها

نتایج آنالیز نمونه‌های آب در نمودار ۱ و نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب در نمودار ۲ آورده شده است. از نمودار ۱ مشاهده می‌شود که در بین فلزات سنگین مورد آنالیز در نمونه‌های آب بیش‌ترین مقادیر مشاهده شده، مربوط به جیوه می‌باشد. همچنین مقایسه غلظت‌های فلزات سنگین این تحقیق با تحقیقات پیشین (۹، ۱۱)، حاکی از بالاتر بودن غلظت بعضی از آن‌ها مانند کروم و سرب و پایین‌تر بودن برخی از آن‌ها مانند وانادیوم و نیکل می‌باشد. البته فقط با آنالیز نمونه‌های آب نمی‌توان در مورد آلودگی محیط آبی قضاوت نمود؛ چرا که غلظت آلودگی در آب با نوسانات دبی و غلظت ورودی به محیط دچار تغییر می‌شود. بنابراین به مقایسه میزان فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب با تحقیقات پیشین پرداخته می‌شود. با توجه به نمودار ۲ واضح است که در مورد نمونه‌های رسوب نیز جیوه بیش‌ترین مقادیر را به خود اختصاص داده

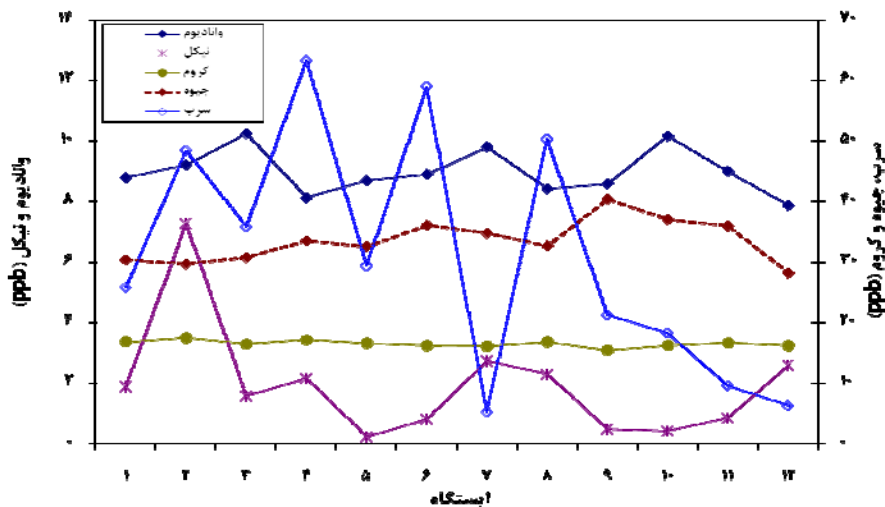
$m$  بیانگر تعداد پارامترهای رسوب است. قابل ذکر است که بین  $U$  و  $V$  همبستگی خطی ساده‌ای وجود دارد. در واقع  $U$  و  $V$  از توزیع نرمال طبیعت می‌کنند و واریانس آن‌ها واحد است. برای یافتن  $a$  و  $b$  باید ماتریس همبستگی بین متغیرهای  $X$  و  $Y$  تشکیل گردد. فرض می‌شود که ماتریس همبستگی  $(p+q) \times (p+q)$  بین متغیرهای  $X_1$  تا  $X_p$  مطابق ذیل باشد:

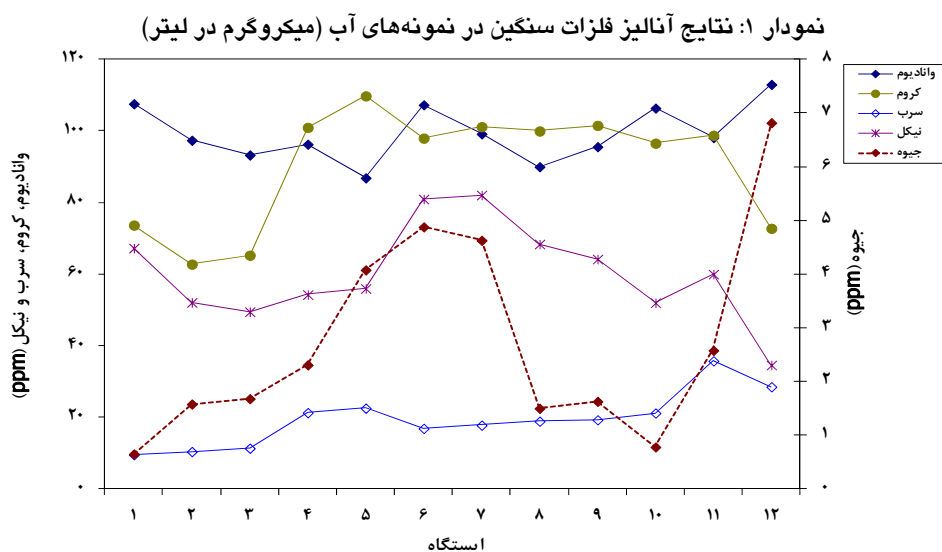
$$\begin{matrix} & X_1 & X_2 & \dots & X_p & & Y_1 & Y_2 & \dots & Y_q \\ \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_p \\ Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_q \end{matrix} & \left[ \begin{array}{cc|cc} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{array} \right] \end{matrix}$$

این ماتریس از روی نمونه‌ای که در آن متغیرها اندازه‌گیری شده‌اند، محاسبه می‌گردد. از این ماتریس یک ماتریس  $q \times q$  یعنی  $B^{-1}C'A^{-1}C$  را می‌توان محاسبه نمود و مقدار ویژه آن را با حل معادله زیر محاسبه کرد:

$$(B^{-1}C'A^{-1}C - \lambda I)b = 0 \quad (1)$$

در این حالت مقادیر ویژه  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_r$  عبارت از مربع مقادیر همبستگی بین دسته متغیرهای کانونیک می‌باشند. بردارهای ویژه  $b_1$  تا  $b_r$  ضرایب متغیرهای  $Y$  را برای دسته متغیرهای کانونیک به دست می‌دهد. ضریب





نمودار ۲: نتایج آنالیز فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب (میلی‌گرم در کیلوگرم)

Statistica روی آن‌ها انجام شد. تحلیل همبستگی کانونیک بر مبنای ماتریس همبستگی متغیرها می‌باشد. بنابراین ماتریس بیانگر همبستگی بین متغیرها در جدول ۲ آمده است. در ادامه مقادیر ویژه  $\lambda_1$  تا  $\lambda_r$  (در این تحقیق  $r$  برابر ۵ یعنی تعداد پارامترهای رسوب است) با استفاده از حل معادله (۲) محاسبه گردید. مقادیر ویژه به دست آمده از حل این معادله نقش مهمی در تحلیل همبستگی بین گروه متغیرهای پیش‌بینی کننده و پاسخ دارد. با محاسبه جذر مقادیر ویژه به دست آمده برای هر دسته، می‌توان ضریب همبستگی بین دو گروه پارامترهای آب و رسوب را محاسبه نمود که این نتایج در جدول ۳ درج شده است.

است. مقایسه نتایج این تحقیق با تحقیقات پیشین (۱۴، ۱۲، ۱۱، ۹-۷)، حاکی از افزایش قابل توجه غلظت برخی از فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب می‌باشد (جدول ۱). ورود کنترل نشده فاضلاب‌های شهری و صنعتی از طریق رودخانه‌های ورودی و تجمع آلودگی فلزات سنگین در رسوبات کف تالاب دلیل افزایش قابل توجه غلظت مشاهده شده در این تحقیق نسبت به تحقیقات سال‌های گذشته می‌باشد.

در ادامه به منظور تحلیل ارتباط بین پارامترهای آب با پارامترهای رسوب، دسته پارامتر رسوب به عنوان متغیر پیش‌بینی کننده و دسته پارامتر آب به عنوان متغیر پاسخ در نظر گرفته شد و آنالیز CCA با استفاده از نرم‌افزار

جدول ۱: مقایسه میزان فلزات سنگین در رسوبات تالاب با تحقیقات پیشین

Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Cr (mg/kg)	V (mg/kg)	
۵۲/۶۰	۵۱/۸۰	---	---	---	امینی رنجبر (۸)
۵۶/۹۰	۵۹/۰۴	---	۸۵	۱۳۹	پایدار و همکاران (۹)
---	۵/۸۰	---	---	---	اشجع اردلان و همکاران (۱۱)
---	۲۳/۱۹	---	---	---	پورنگ و همکاران (۱۴)
---	۲۴/۲۰	---	---	---	پورنگ (۷)
---	۲۵/۸۰	---	---	---	بابایی و همکاران (۱۲)
۶۰/۱۰	۱۹/۵۰	۲/۸۰	۹۰/۱۰	۹۹/۳۰	تحقیق حاضر

جدول ۲: ماتریس همبستگی غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های آب و رسوب

آب					رسوب						
Ni	Pb	Hg	Cr	V	Ni	Pb	Hg	Cr	V		
									۱	V	
								۱	-۰/۳۴۲	Cr	
							۱	-۰/۷۴۱	-۰/۱۴۸	Hg	رسوب
						۱	-۰/۴۵۹	-۰/۵۴۹	-۰/۲۴۶	Pb	
					۱	۰/۷۳۳	-۰/۴۷۶	۰/۷۴۲	-۰/۴۳۶	Ni	
				۱	-۰/۲۱۹	۰/۱۹۵	-۰/۲۳۸	-۰/۰۹۷	-۰/۰۸۴۷	V	
			۱	-۰/۱۱۴	۰/۳۶۹	۰/۲۴۲	-۰/۶۶۶	۰/۶۷۵	۰/۵۲۹	Cr	
		۱	-۰/۶۱۳	۰/۱۷۹	-۰/۵۴۲	-۰/۴۲۰	۰/۵۱۰	-۰/۵۵۴	-۰/۵۲۱	Hg	آب
	۱	-۰/۰۹۱	۰/۵۰۳	-۰/۲۰۷	۰/۱۵۷	۰/۲۲۶	-۰/۳۲۸	۰/۱۰۴	۰/۱۵۹	Pb	
۱	-۰/۲۲۸	-۰/۵۶۴	۰/۶۱۷	-۰/۰۲۴	-۰/۴۰۱	۰/۱۹۴	-۰/۶۷۳	۰/۷۷۳	-۰/۱۵۰	Ni	

جدول ۳: نتایج به دست آمده از تحلیل همبستگی کانونیک

دسته متغیرهای کانونیک	۱	۲	۳	۴	۵
همبستگی هر دسته	۰/۹۵۰	۰/۸۵۰	۰/۶۲۰	۰/۴۸۰	۰/۱۸۰
مقدار آماره $\chi^2$	۲۳/۸۵۰	۱۱/۱۹۰	۴/۲۴۰	۱/۶۲۰	۰/۱۸۰
درجه آزادی	۲۵	۱۶	۹	۴	۱
سطح معنی‌داری	۰/۵۳۰	۰/۸۰۰	۰/۹۰۰	۰/۸۱۰	۰/۶۷۰
					-۰/۰۵۷
	V				-۰/۸۸۷
					۱/۲۳۵
	Cr				-۰/۴۶۱
					۱/۲۴۹
پارامترهای رسوب	Hg				-۰/۴۸۲
					۰/۹۰۲
	Pb				۰/۲۷۲
					-۰/۵۳۸
	Ni				۱/۶۹۸
					۰/۵۲۱
					۰/۲۶۵
	V				-۰/۰۸۲
					-۰/۴۲۹
	Cr				۰/۷۶۱
					-۰/۱۴۰
	Hg				۰/۷۷۷
پارامترهای آب					۰/۴۶۰
	Pb				-۰/۶۴۳
					-۰/۷۰۴
	Ni				۰/۳۹۶
					-۰/۶۱۳
					۰/۷۰۳
					-۰/۴۳۵

و آب در این دسته‌ها بوده است و تحلیلی مشابه دسته کانونیک اول برای دسته‌های مذکور نیز قابل ارایه می‌باشد. به هر حال باید توجه نمود که دسته کانونیک اول از اولویت بالاتری نسبت به دسته کانونیک دوم، و دسته کانونیک دوم نیز از اولویت بالاتری نسبت به دسته کانونیک سوم و ... در تحلیل همبستگی کانونیک برخوردار است. بنابراین می‌توان

بر مبنای نتایج به دست آمده، مشخص است که مقدار آماره ضریب همبستگی برای دسته اول از مقدار بالایی برخوردار است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که گروه پارامترهای رسوب و آب در دسته اول از همسانی بالایی برخوردار هستند. مقادیر ضریب همبستگی دسته‌های کانونیک دوم و سوم نیز بیانگر مشابهت بالای گروه پارامترهای رسوب

سطح معنی‌داری، نتایج به دست آمده از تحلیل همبستگی کانونیک را برای دسته‌های مختلف مورد استفاده قرار داد.

### بحث

در این تحقیق هدف اصلی ارایه الگویی مناسب جهت تحلیل آلودگی محیط‌های آبی بود که با استفاده از تحلیل همبستگی کانونیک روی ارتباط بین پارامترهای آب و رسوب تالاب انزلی انجام گردید. برای این منظور ابتدا میزان آلودگی آب و رسوبات تالاب انزلی به فلزات سنگین بررسی و نتایج تحقیق با تحقیقات پیشین مقایسه گردید. این مقایسه حاکی از افزایش غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب سطحی تالاب طی سالیان گذشته بود. در ادامه ارتباط بین فلزات سنگین آب و رسوب تالاب با استفاده از تحلیل همبستگی کانونیک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از تحلیل همبستگی کانونیک بین میزان عناصر سنگین در دو محیط، بیانگر این موضوع است که منشأ آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب، محیط آبی فوقانی آن‌ها می‌باشد. در مورد تفکیک سهم انسان ساخت و طبیعی فلزات سنگین موجود در تالاب نیز بررسی‌هایی در دست انجام است که در انتشارات آتی گروه تحقیق ارایه خواهد شد.

انتظار داشت که نتایج کلی حاصل از بررسی ضریب همبستگی دسته‌های کانونیک، بیانگر ارتباط بین پارامترهای رسوب و آب می‌باشد. با بررسی بیشتر نتایج ارایه شده از تحلیل همبستگی کانونیک مشخص است که در بین پارامترهای رسوب سرب از اهمیت کمتری برخوردار بوده است و کروم و جیوه از اهمیت بیشتری برخوردارند (مقادیر سیاه شده). در مورد پارامترهای آب نیز وانادیوم از اهمیت کمتری برخوردار بوده است و کروم، جیوه و سرب از اهمیت بیشتری برخوردار هستند.

در انتها جهت صحت‌سنجی نتایج به دست آمده از تحلیل همبستگی کانونیک برای دوره تر، می‌توان از آزمون آماری  $\chi^2$  استفاده نمود که نتایج آن به همراه سطح معنی‌داری برای هر دسته کانونیک در جدول ۳ آمده است. با قبول سطح معنی‌داری ۵ درصد (۰/۰۵)، مشاهده می‌شود که نتایج دسته‌های کانونیک از اعتبار آماری برخوردار نیست. اغلب در مواردی که تعداد مشاهدات اندک باشد، این مشکل در تحلیل همبستگی کانونیک ظاهر می‌شود و می‌توان از آن صرف نظر نمود (۲۰، ۱۹). در این تحقیق نیز به دلیل تعداد دوره اندک برداشت نمونه‌ها از سطح تالاب، می‌توان بدون در نظر گرفتن

### References

1. Fang TH, Hong E. Mechanisms Influencing the Spatial Distribution of Trace Metals in Surficial Sediments off the South-Western Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 1999; 38(11): 1026-37.
2. Klavins M, Briede A, Rodinov V, Kokorite I, Parele E, Klavina I. Heavy metals in rivers of Latvia. *Sci Total Environ* 2000; 262(1-2): 175-83.
3. Tam NF, Wong YS. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ Pollut* 2000; 110(2): 195-205.
4. Yuan CG, Shi JB, He B, Liu JF, Liang LN, Jiang GB. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ Int* 2004; 30(6): 769-83.
5. Salomons W, Forstner U. *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag; 1984.
6. Bellucci LG, Frignani M, Paolucci D, Ravanelli M. Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. *Sci Total Environ* 2002; 295(1-3): 35-49.
7. Pourang N. Heavy metal concentrations in surficial sediments and benthic macroinvertebrates from Anzali wetland, Iran. *Hydrobiologia* 1996; 331(1-3): 53-61.
8. Amini Ranjbar GH. Heavy Metal Concentration in Surficial Sediments from Anzali Wetland, Iran. *Water, Air, & Soil Pollution* 1997; 104(3-4): 305-12.
9. Paydar M, Sharif Fazeli M, Riahi AR. Determination of Heavy Metals Content in *Astacus Leptodactylus* Caspicus in Anzali Lagoon. *Iranian Scientific Fisheries Journal* 2003; 12(2): 1-14.
10. Sartaj M, Fathollahi F, Filizadeh Y. An Investigation of the Evolution of Distribution and Accumulation of Heavy Metals (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn and Pb) in Anzali Wetland's Sediments. *Iranian Journal of Natural Resources* 2012; 58(3): 623-34.



11. Ashja Ardalan A, Khoshkhoo ZH, Rabbani M, Moini S. Comparative Study For Heavy Metal Concentration( Zn, Cu, Pb, Cd And Hg ) In Water, Sediments And Soft Tissue of Anzali Lagoon Anodont (Anodonta Cygnea) Sampled In Two Seasons, Autumn And Spring ( 2004-2005). Pajouhesh and Sazandegi 2007; 19(1): 103-13.
12. Babae H, Khodaparast H, Abedini A. Evaluation of heavy metals (Cd ,Cu ,Fe ,Pb) in surficial sediment of Anzali wetland. Iranian Scientific Fisheries Journal 2007; 16(1): 9-16.
13. Salimi L, Rabbani M, Araqi P, Jamili SH. Determination of heavy metals V & Ni in Anodont cygnea and sediments of Anzali wetland as oil pollution indices. Proceedings of the Seminar of Oil, Gas and Environment; 2008 Mar 13-15; Tehran, Iran; 2008.
14. Pourang N, Richardson CA, Mortazavi MS. Heavy metal concentrations in the soft tissues of swan mussel (Anodonta cygnea) and surficial sediments from Anzali wetland, Iran. Environ Monit Assess 2010; 163(1-4): 195-213.
15. Bryan GW, Langston WJ. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environ Pollut 1992; 76(2): 89-131.
16. Adami G, Barbieri P, Reisenhofer E. An improved index for monitoring metal pollutants in surface sediments. Toxicological & Environmental Chemistry 2000; 77(3-4): 189-97.
17. Kokovides K, Loizidou M, Haralambous KJ, Moropoulou T. Environmental study of the marinas Part I. A study on the pollution in the marinas area. Environmental Technology 1992; 13(3): 239-44.
18. Hotelling H. Relation Between Two Sets of Variates. Biometrika 1936; 28(3-4): 321-9.
19. Statheropoulos M, Vassiliadis N, Pappa A. Principal Component and Canonical Correlation Analysis for Examining Air Pollution and Meteorological Data. Atmospheric Environment 1998; 32(6): 1087.
20. Larsen M, Capobianco M, Hanson H. Relationship between Beach Profiles & Wave at Duck, North Carolina, Determined by CCA. J Marine Geology 1999; 163(1-4): 275-88.
21. Ouarda TBMJ, Girard C, Cavadias GS, Bob B. Regional flood frequency estimation with canonical correlation analysis. Journal of Hydrology 2001; 254(1-4): 157-73.
22. Noori R, Sabahi MS, Karbassi AR, Baghvand A, Taati Zadeh H. Multivariate statistical analysis of surface water quality based on correlations and variations in the data set. Desalination 2010; 260(1-3): 129-36.
23. Rasuli A, Noori R, Vesali-Naseh MR, Nazariha M, Kiaghadi A. Determination of the Relationship Between Physical and Chemical Pollutant Parameters in the Sefidrood River Basin Based on Canonical Correlation Analysis. Proceedings of the 4th Iran Water Resources Management Conference; 2011 May 13-14; Tehran, Iran; 2011.
24. Office of standards and Technical criteria. Surface water quality monitoring instruction, Bulletin No. 522 [Online]. 2007; Available from: URL: [tec.mporg.ir/saman/Zavabet/download.aspx?fname=Code522.pdf/](http://tec.mporg.ir/saman/Zavabet/download.aspx?fname=Code522.pdf/)
25. Sparks DL. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Washington, DC: American Society of Agronomy-Soil Science Society of America; 1992.

## Relationship between Heavy Metal Concentration in Water and Sediments in Anzali Wetland, Iran

***Mohammad Reza Vesali Naseh<sup>1</sup>, Abdolreza Karbas<sup>2</sup>, Fereidoon Ghazaban<sup>3</sup>, Akbar Baghvand<sup>2</sup>***

### Abstract

**Background:** Sediments in marine environment have a large capacity in binding with heavy metals; therefore, they are potential pollutants of water resources. The Anzali Wetland, located in the southern region of the Caspian Sea, Iran, has been consistently threatened by heavy metal pollutants because of urban, agricultural and industrial wastewater inflow. The purpose of this study is to investigate the affectability of wetland sediments by heavy metal contamination of the upper environment.

**Methods:** In this study, water and sediment samples were collected from 12 stations in Anzali Wetland and the concentration of Pb, Ni, Cr, V, and Hg were measured by acid digestion method. Canonical correlation analysis was applied to investigate the relationship between the results of water and sediment samples.

**Findings:** The results of acid digestion revealed a high concentration of heavy metals especially in sediment samples. The dry weight of Pb, Ni, Cr, V, and Hg were 19.5, 60.1, 90.1, 99.3, and 2.8 mg/kg respectively. The results of canonical correlation analysis showed a strong relationship between water and sediment samples' heavy metal concentrations. Further studies on the CCA results indicated that Cr and Hg were effective on sediment parameters and Cr, Hg and Pb were effective on water parameters.

**Conclusion:** The statistical method applied in this study can be an appropriate and low-price method of analysis of pollution in marine environments.

**Keywords:** Heavy Metals, Sediments, Anzali Wetland, Canonical Correlation Analysis

---

1- PhD Candidate, Department of Environment Engineering, School of Graduate Environment, University of Tehran, Tehran, Iran (Corresponding Author) Email: vesalinaseh@ut.ac.ir

2- Assistant Professor, Department of Environment Engineering, School of Graduate Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

3- Professor, Department of Environment Engineering, School of Graduate Environment, University of Tehran, Tehran, Iran