



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

بررسی غلظت جیوه کل، جیوه آلی و سلنیوم و تعیین خاصیت آنتاگونیستی سلنیوم با جیوه آلی در رسوبات تالاب انزلی

شهره علی دوست، نادر بهرامی فر*، عباس اسماعیلی ساری

گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

اطلاعات مقاله: چکیده

زمینه و هدف: جیوه یک آلاینده با اهمیت جهانی است که به صورت گسترده در محیط زیست پراکنده شده است. پایش جیوه در محیط‌های آبی بویژه رسوبات، بدون سنجش جیوه آلی و سلنیوم نمی‌تواند به طور دقیق بیان‌گر وضعیت آلودگی جیوه در اکوسیستم‌های آبی باشد، لذا مطالعه حاضر به سنجش جیوه کل، جیوه آلی و سلنیوم و همچنین خاصیت آنتاگونیستی سلنیوم و همبستگی درصد کربن آلی با جیوه در رسوبات تالاب انزلی می‌پردازد.

روش بررسی: تعداد ۴۰ نمونه رسوب سطحی از بخش‌های شرقی و غربی تالاب انزلی جمع‌آوری گردید و غلظت جیوه آلی و کل آنها با استفاده از دستگاه آنالیز جیوه پیشرفته اندازه‌گیری شد. همچنین غلظت سلنیوم در نمونه‌های رسوب با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری گردید.

یافته‌ها: میانگین غلظت جیوه کل در شرق و غرب تالاب به ترتیب ۱۰۹/۵۳ و ۶۸/۳۹ ng/g dw (dry weight) بدست آمد، که این میانگین در رسوبات بخش شرقی تالاب به طور معنی‌داری بالاتر از بخش غربی بوده است ($P < 0/001$). میانگین غلظت جیوه آلی در شرق و غرب تالاب به ترتیب برابر ۳۴/۹۱ و ۲۸/۸۴ ng/g dw بود که به لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری نداشتند. این در حالی بود که، نسبت جیوه آلی به جیوه کل در دو منطقه مورد بررسی اختلاف معنی‌داری را نشان داد. میانگین غلظت سلنیوم در رسوبات شرق و غرب به ترتیب ۱۵۶/۲۵ و ۱۶۳/۷۵ ng/g dw بودند و همبستگی منفی معنی‌داری بین میزان سلنیوم و جیوه آلی در رسوبات بخش غربی تالاب وجود داشت ($P < 0/05$).

نتیجه‌گیری: میزان جیوه کل در رسوبات شرق و غرب تالاب انزلی نسبت به سایر مطالعات مناطق مختلف جهان پایین‌تر بوده است. در صورتی که درصد جیوه آلی در مناطق شرق و غرب تالاب انزلی به نسبت بالا بوده است. در نتیجه دسترسی زیستی جیوه در رسوب و سمیت آن برای آبزیان منطقه بالاتر خواهد بود. در این تحقیق با وجود بالا بودن نسبت مولی سلنیوم به جیوه کل، درصد جیوه آلی در منطقه نسبتاً بالا بوده است. پیشنهاد می‌شود فرم‌های مختلف سلنیوم که در پیوند شدن با جیوه معدنی موثر هستند و همچنین میزان سلنیوم و جیوه در آبزیان منطقه اندازه‌گیری گردند.

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۰۲
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۱/۲۳
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۲۸
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۳/۳۱

واژگان کلیدی: تالاب انزلی، رسوبات، سلنیوم، جیوه کل، جیوه آلی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
nbahramifar@yahoo.com

مقدمه

جیوه یک آلاینده با اهمیت جهانی است که بصورت گسترده در محیط زیست پراکنده شده است (۱). این عنصر به درون دریاچه‌ها و تالاب‌ها وارد شده و در این محیط‌ها، جیوه معدنی توسط موجودات زنده یا به روش‌های دیگری به متیل جیوه تبدیل می‌گردد (۲). رسوبات دریاچه‌ها بعنوان بستری هستند که حاوی مواد آلی و معدنی فراوان بوده و بعنوان ذخیره‌گاه طبیعی اصلی برای جیوه در محیط آبی بشمار می‌روند بطوری که حدود ۸۰ درصد از جیوه یافت شده در اکوسیستم‌های آبی در رسوبات تجمع می‌یابد (۳). بنابراین برای مطالعه روند تجمع جیوه در دریاچه‌ها و تالاب‌ها می‌توان از تجزیه رسوبات استفاده کرد (۴، ۵). بیشترین میزان خطرات ناشی از جیوه در اکوسیستم‌ها، به متیل جیوه مربوط می‌شود. از عوامل اصلی تولیدکننده متیل جیوه در طبیعت بخصوص در رسوبات بدون اکسیژن، خاک‌ها و آب‌های مناطق عمیق باکتری‌های کاهنده سولفات هستند. از این رو کنترل فرایند متیله شدن در رسوبات و آب یک موضوع ارزشمند و جذاب برای محققین است (۶)، از سایر عناصر با اهمیت در این مطالعات می‌توان به سلنیوم اشاره کرد. سلنیوم عنصر ضروری برای بدن موجودات زنده محسوب می‌گردد و همچنین بعنوان ماده آلاینده صنعتی نیز بشمار می‌رود (۸). اهمیت سلنیوم در این پژوهش به این دلیل است که سمیت ناشی از بسیاری از فلزات سنگین مانند جیوه را به شدت کاهش می‌دهد. نتایج مطالعات گذشته حاکی از آن است که واکنش بین سلنیوم و جیوه موضوع بسیار مهم جهت بررسی سیستماتیک رفتارهای محیط‌زیستی، سرنوشت و تاثیرات جیوه و سلنیوم است (۹). تا به امروز مطالعات محدودی در ارتباط با اثر آنتاگونیستی بین سلنیوم و جیوه در اکوسیستم‌های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است (۶). در سال‌های اخیر مطالعات نشان داده‌اند که سلنیوم توانایی ممانعت از سمیت و تجمع جیوه آلی در موجودات آبی را دارد در نتیجه می‌تواند به‌عنوان عاملی جهت حل معضل آلودگی جیوه در محیط‌های آبی استفاده گردد. Jin و همکاران با افزودن Na_2SeO_3 و کلرید جیوه به رسوبات دریاچه در محیط بی‌هوازی به مدت

۷۰-۲۵ روز و در دمای 37°C - 30°C ، نشان دادند که سلنیوم می‌تواند به میزان قابل توجهی از فرایند متیله شدن حتی در غلظت‌های بسیار کم ممانعت کند (۱۰). مطالعات Belzile و همکاران و Chen و همکاران نشان دادند که میزان جیوه کل و متیل جیوه در رسوبات دریاچه‌ها و موجودات دریاچه با غلظت سلنیوم محلول در آب دریاچه‌ها و سلنیوم موجود در بدن موجودات زنده دریاچه همبستگی معکوسی دارد، بنابراین سلنیوم موجود در محیط‌های آبی توانایی ممانعت از تجمع زیستی جیوه در زنجیره غذایی را دارد (۱۱، ۱۲). امروزه به دلیل شرایط اقلیمی خاص شمال ایران، آلودگی رودخانه‌ها و تالاب‌ها یکی از معضلات عمده به شمار می‌رود. یکی از این اکوسیستم‌های در معرض خطر تالاب انزلی است. این تالاب که بعنوان یک تالاب بین‌المللی تحت پوشش کنوانسیون رامسر قرار دارد و زیستگاه ماهیان و آبزیان با ارزشی است که نقش بسیار مهمی در چرخه زیستی این تالاب و همچنین سبب غذایی دارند. وجود فعالیت‌های مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی در اطراف این تالاب و رودخانه‌های منتهی به آن باعث گردیده تا مقادیر زیادی از آلاینده‌های مختلف وارد تالاب گشته و موجب آلودگی آبزیان و کل اکوسیستم تالاب شود (۱۳، ۱۴). کلیه تحقیقاتی که در گذشته در این تالاب در زمینه آلودگی جیوه انجام شده براساس سنجش جیوه کل بوده است (۳، ۱۵، ۱۶). اما ثابت شده است که پایش جیوه در محیط‌های آبی و بخصوص رسوبات، بدون بررسی سطح جیوه آلی و میزان سلنیوم نمی‌تواند اطلاعات کاملی از وضعیت آلودگی اکوسیستم و آبزیان در رابطه با این عنصر در اختیار ما قرار دهد. بنابراین مطالعه حاضر به سنجش و بررسی ارتباط جیوه کل، جیوه آلی و غلظت سلنیوم در نمونه‌های رسوبات بخش شرقی و غربی تالاب انزلی پرداخته است. همچنین در این تحقیق نقش مواد آلی موجود در رسوبات در فرایند متیله شدن جیوه در این دو منطقه تالاب مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

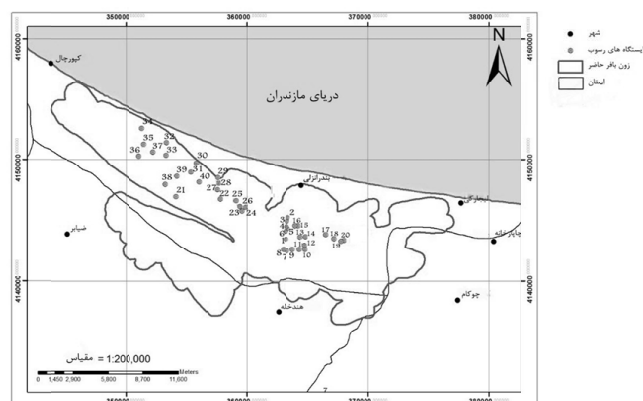
تالاب انزلی در 25° عرض شمالی و 49° طول شرقی

توسط JICA صورت گرفته نشان داده شد که رسوبات دانه درشت در مناطق بالادست و میانی ته نشین می شوند در حالی که رسوبات دانه ریز به تالاب انتقال یافته و بعضی از این رسوبات ته نشین شده و بقیه آن‌ها معلق باقی می ماندند (۲۰).

در هر ایستگاه با سه تکرار در هر نقطه نمونه‌ها جمع‌آوری و در ظروف پلی اتیلنی قرار داده شدند (۳، ۲۱). تمامی نمونه‌های جمع‌آوری شده کدگذاری و بلافاصله به آزمایشگاه دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس منتقل شدند. نمونه‌ها در هنگام انتقال به آزمایشگاه به کمک یخ در دمای 4°C نگهداری شدند. ظروف مورد استفاده باید از قبل به مدت ۲۴ h در اسید نیتریک رقیق (۱۵ درصد) غوطه‌ور شده سپس با آب یون‌زدایی شده شستشو و خشک شوند (۱۹).

نمونه‌ها ابتدا داخل دستگاه فریز درایر خشک شده و در ادامه جهت حذف اثر اندازه ذرات رسوب از الک $63\ \mu\text{m}$ رد شدند. سپس برای سنجش میزان جیوه کل، مقدار $0.03\ \text{g}$ الی $0.05\ \text{g}$ آن مطابق با دستورالعمل دستگاهی در ظرف نیکلی مخصوص دستگاه توزین شدند و در نهایت جهت اندازه‌گیری در داخل دستگاه پیشرفته آنالیز جیوه Leco مدل AMA 254 ساخت کشور آمریکا قرار داده شد. زمان لازم برای هر آنالیز تقریباً ۳۰۵ s است که شامل: ۶۰ s زمان خشک شدن، ۲۰۰ s زمان تجزیه و ۴۵ s زمان انتظار است. در ابتدا تجزیه نمونه در حضور اکسیژن صورت گرفت و جیوه موجود در نمونه بخار شده و بر روی یک آمالگاماتور جمع‌آوری شد. سپس آمالگاماتور تا 900°C حرارت داده شد که در اثر آن جیوه جمع‌آوری شده بخار شده و به سمت آشکارساز ماورا بنفش تنظیم شده در طول موج $253.7\ \text{nm}$ هدایت شد. سپس نتایج توسط نرم‌افزار Quick silver به نمایش در آمد (۲۲). برای ارزیابی صحت و دقت روش استفاده شده برای اندازه‌گیری جیوه کل از نمونه‌های خاک SRM 1633b، SRM 2792 خریداری شده از شرکت National Institute of Standards and Technology (استفاده گردید. میزان بازیابی بین ۹۷/۸۱ تا ۱۰۱/۸۸ درصد بدست آمد. درصد انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۲/۱۴ و همچنین حد تشخیص اندازه‌گیری جیوه کل در

در جنوب دریای مازندران در استان گیلان قرار دارد (۱۵) که شامل چهار منطقه به نام‌های تالاب غرب، تالاب شرق، تالاب مرکزی و سیاه کشیم است. نمونه‌برداری به صورت یک مرحله از هر دو بخش رسوبات تالاب در مهر ماه صورت گرفت که ۲۰ نمونه از غرب و ۲۰ نمونه از شرق تالاب انزلی جمع‌آوری شد (شکل ۱). دو بخش شرقی و غربی تالاب از بخش‌های مهم تالاب محسوب می‌شود به این دلیل که آلاینده‌ها بیشتر از بخش شرقی وارد تالاب می‌گردند در نتیجه با بررسی و مقایسه آن با بخش غربی که از بخش‌های مهم این تالاب محسوب می‌شود، می‌توان میزان انتشار این آلاینده‌ها و وضعیت هر کدام را در دو منطقه بررسی نمود. نمونه‌برداری به صورتی بود که بتوان میانگینی از وضعیت منطقه مورد مطالعه بدست آید در نتیجه به صورت تصادفی در فواصلی معین نمونه‌برداری صورت گرفت. نمونه‌برداری از بخش رسوبات سطحی به وسیله نمونه‌بردار رسوب (Van Veen Grab) صورت گرفت (۳). به دلیل انجام فرایند متیلاسیون جیوه در بخش سطحی رسوبات و انتقال مواد در طول زنجیره غذایی در این بخش از رسوبات، نمونه‌ها از بخش سطحی رسوبات جمع‌آوری شدند (۱۹-۱۷). نمونه‌برداری به صورتی بود که بتوان میانگینی از وضعیت آلاینده‌ها و وضعیت هر کدام را در دو منطقه بررسی نمود. با بررسی نمونه‌های بستر رسوبات در هر دو منطقه مشخص شد که بافت نمونه‌ها در هر دو منطقه به صورت دانه ریز بوده‌اند. همچنین در مطالعه دیگری که



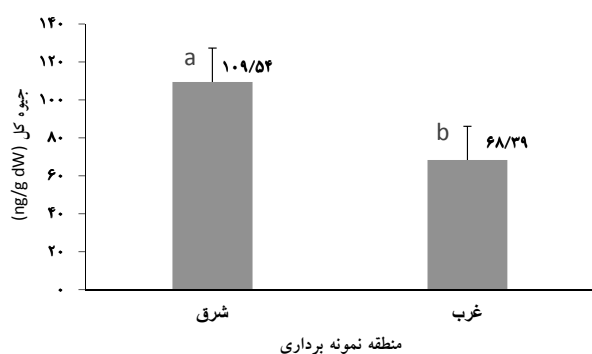
شکل ۱- موقعیت تالاب انزلی و نقاط نمونه‌برداری

Smirnov استفاده شد. در مورد داده‌های نرمال برای مقایسه هر عنصر بین دو منطقه از Independent sample t-test و برای داده‌های غیر نرمال از آزمون Mann-Whitney U استفاده شد. از One-sample t-test برای مقایسه غلظت متغیرهای نرمال مورد مطالعه با استانداردهای جهانی استفاده شد. آزمون Pearson برای بررسی همبستگی داده‌های نرمال و از آزمون Spearman برای داده‌های غیرنرمال استفاده شد. انجام تمامی آنالیزهای آماری از نرم‌افزار SPSS 16 استفاده گردید. نمودارها نیز با نرم افزار Excel رسم شدند.

یافته‌ها

غلظت‌های جیوه کل در بخش‌های شرقی و غربی تالاب در جدول ۱ گزارش شده است براساس نتایج این جدول، میزان جیوه کل در بخش شرقی به میزان قابل توجهی بالاتر از بخش غربی تالاب است ($P < 0/001$). میانگین غلظت جیوه کل در شرق و غرب تالاب به ترتیب $109/53$ و $68/39$ ng/g dw بود (نمودار ۱).

همچنین حداکثر میزان جیوه کل در بین کل ایستگاه‌های غرب و شرق تالاب برابر با $156/94$ ng/g dw بود، که در بخش شرقی تالاب مشاهده شد. غلظت جیوه آلی در شرق و غرب تالاب به ترتیب $34/91$ و $28/84$ ng/g dw اندازه‌گیری شد (جدول ۱).



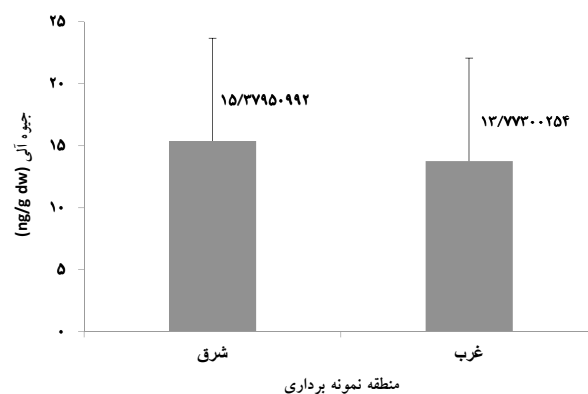
نمودار ۱- میانگین و انحراف معیار غلظت جیوه کل در رسوبات سطحی دو بخش غربی و شرقی تالاب انزلی

رسوبات برابر $1/0$ ng/g dw بدست آمد. اندازه‌گیری جیوه آلی در نمونه رسوب نیز به روش Maggi و همکاران (۱۸) انجام شد. ابتدا مقدار $0/5$ g از نمونه رسوب با 10 mL اسیدکلریدریک ($6M$) و 10 mL تولوئن مخلوط شد. سپس مخلوط سانتریفیوژ گردید و فاز آلی بالایی جدا شد. در ادامه جیوه آلی موجود در تولوئن دو بار و هر بار با 6 mL از محلول یک درصد وزنی- حجمی سیستین استات استخراج برگشتی شد. سپس میزان 200 μ L از فاز آبی بلافاصله به دستگاه پیشرفته آنالیز جیوه برای اندازه‌گیری تزریق شد (۱۸، ۲۳). دقت و صحت اندازه‌گیری جیوه آلی از طریق افزودن استاندارد متیل جیوه به نمونه‌های رسوب بررسی شد. میزان بازیابی و درصد انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری جیوه آلی به ترتیب $97/93$ و $3/01$ درصد بدست آمد. همچنین حد تشخیص اندازه‌گیری جیوه آلی در رسوبات برابر $1/3$ ng/g dw بود. برای اندازه‌گیری سلنیوم ابتدا 1 g از پودر خشک شده از نمونه‌ها را توزین کرده سپس به روش Lemly و همکاران با استفاده از اسیدنیتریک 65 درصد و آب اکسیژنه 30 درصد هضم شدند. سپس محلول حاصل توسط کاغذ صافی واتمن 42 صاف گردید و در نهایت با استفاده از آب یون‌زدایی شده، حجم محلول به 25 mm رسانده شد. اندازه‌گیری سلنیوم در محلول هضم شده توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی- اسپکترومتری نشر نوری Varian (ICP-OES) مدل Vista_pro ساخت کشور استرالیا انجام شد (۲۴). برای بررسی کنترل کیفی روش از خاک SRM خریداری شده از شرکت NIST آمریکا استفاده شد که بعد از هضم مطابق روش ذکر شده برای سلنیوم، برای سنجش به دستگاه ICP-OES در طول موج نشری $196/026$ nm تزریق شد و در نهایت درصد بازیابی برابر $96/6$ (آزمایشات ۵ بار تکرار شدند) بدست آمد. حد تشخیص روش نیز برای اندازه‌گیری سلنیوم برابر $3/5$ ng/mL بدست آمد. درصد کربن آلی (TOC) در رسوبات با استفاده از روش Walkley-Black تعیین شد (۲۵). پس از جمع‌آوری داده‌ها، جهت بررسی نرمال بودن آنها از آزمون Kolmogorov-

جدول ۱- غلظت جیوه کل و آلی و سلینیوم در رسوبات بخش شرقی و غربی تالاب انزلی (ng/g dw)

منطقه	سلینیوم		جیوه آلی		جیوه کل	
	±SD میانگین	حداقل حداکثر	±SD میانگین	حداقل حداکثر	±SD میانگین	حداقل حداکثر
شرق	۱۵۶/۲۵±۸۹/۹۱	۲۵/۰۰ ۲۷۵/۰۰	۳۴/۹۱±۳۰/۷۶	۱/۹ ۸۴/۹۰	۱۰۹/۵۳±۱۷/۷۸	۹۰/۲۴ ۱۵۶/۹۴
غرب	۱۶۳/۷۵±۵۰/۳۱	۷۵/۰۰ ۲۷۵/۰۰	۲۸/۸۴±۱۹/۹۱	۶/۵۶ ۷۶/۷۲	۶۸/۳۹±۱۲/۴۹	۳۴/۱۰ ۸۳/۶۳

با وجود بالاتر بودن میانگین جیوه کل در بخش شرقی تالاب، میزان جیوه آلی رسوبات بین دو منطقه به لحاظ آماری تفاوت معنی داری نشان نداد ($P > 0/05$ ، نمودار ۲).



نمودار ۲- میانگین و انحراف معیار غلظت جیوه آلی در رسوبات سطحی بخش‌های غربی و شرقی تالاب انزلی

آلی و نیز نسبت جیوه آلی با جیوه کل در رسوبات بخش غربی تالاب انزلی بررسی شد، نتایج این بررسی‌ها نشان داد که همبستگی منفی معنی داری بین میزان سلینیوم و جیوه آلی و نسبت جیوه آلی با جیوه کل در رسوبات بخش غربی تالاب وجود دارد که با ضریب همبستگی بالا به اثبات رسید (جدول ۲). برای بررسی اختلاف معنی داری کربن آلی کل بین دو منطقه از Independent sample t-test استفاده شد. نتایج این آزمون نشان داد که درصد کربن آلی کل در منطقه غربی تالاب ($4/47 \pm 0/53$ درصد) بطور معنی داری بیشتر از منطقه شرقی تالاب ($3/52 \pm 1/81$ درصد) است ($P < 0/05$). همچنین میزان pH در آب و رسوبات دو بخش شرق و غرب تالاب بررسی شد و نتایج آن نشان داد که pH آب در دو منطقه شرق و غرب به ترتیب $7/47 \pm 0/12$ و $8/31 \pm 0/50$ و pH رسوبات به ترتیب $7/45 \pm 0/15$ و $7/59 \pm 0/30$ بوده است. جهت بررسی همبستگی جیوه کل و آلی با درصد کربن آلی کل از آزمون‌های Spearman و Pearson استفاده شد نتایج این آزمون‌ها نشان داد که تنها در بخش غربی تالاب، بین غلظت جیوه آلی و درصد کربن آلی همبستگی معنی داری وجود دارد ($P < 0/05$)، در صورتی که بین سایر اشکال اندازه‌گیری شده جیوه با درصد کربن آلی در هیچ کدام از دو منطقه مورد مطالعه همبستگی معنی داری مشاهده نگردید.

بحث

براساس نتایج بدست آمده در این تحقیق، غلظت جیوه کل در رسوبات بخش شرقی تالاب به میزان قابل توجهی بالاتر از بخش غربی تالاب است، که می‌تواند به دلیل ورود فاضلاب‌های شهری و صنعتی از طریق رودخانه‌ها به این

از طرف دیگر همبستگی مثبت معنی داری بین جیوه آلی و جیوه کل وجود دارد و نیز نسبت جیوه آلی به جیوه کل در رسوبات دو منطقه شرق و غرب تالاب انزلی اختلاف معنی داری دارد ($P < 0/05$). میانگین نسبت جیوه آلی به جیوه کل در بخش شرقی و غربی تالاب به ترتیب برابر ۱۴ و ۲۰ درصد بود. همچنین نتایج نشان داد (جدول ۱) علیرغم بالاتر بودن میانگین غلظت سلینیوم در رسوبات غرب تالاب نسبت به بخش شرقی (به ترتیب $163/75$ و $156/25$ ng/g dw)، میزان غلظت این فلز به لحاظ آماری در دو بخش مورد مطالعه تفاوت معنی داری نداشتند ($P > 0/05$). براساس آزمون همبستگی Pearson همبستگی میان غلظت سلینیوم و جیوه

بوده است (۳۱) و تنها میزان جیوه کل در یکی از ایستگاه‌های منطقه شرق تالاب بالاتر از این حد بود. با توجه به تحقیقات صورت گرفته لایروبی بستری‌های آبی یکی از راه‌های کاهش تجمع جیوه در رسوبات معرفی شده است (۱۷) در تالاب انزلی به دلیل عملیات لایروبی غلظت جیوه بدست آمده از این مطالعه مشابه غلظت‌های گزارش شده توسط مطالعات گذشته در تالاب انزلی است (۳، ۱۶).

نتایج مطالعه حاضر حاکی از آن است که برخلاف بالاتر بودن میزان جیوه کل در بخش شرقی تالاب، میزان جیوه آلی در رسوبات دو بخش مورد مطالعه تالاب به لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری ندارند، از طرفی میانگین نسبت جیوه آلی به جیوه کل در بخش غربی تالاب بیشتر از بخش شرقی بوده است (به ترتیب ۲۰ و ۱۴ درصد). مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با سایر مطالعات نشان می‌دهد که نسبت جیوه آلی به جیوه کل در رسوبات مناطق و مطالعات مختلف کمتر از میزان اندازه‌گیری شده در این مطالعه است و عمدتاً در محدوده ۱/۵-۱ درصد بوده است (۲۷، ۳۲، ۳۳). یکی از دلایل این شرایط می‌تواند وضعیت پایدار بخش غربی باشد زیرا با توجه به عمق بیشتر، تردد کمتر قایق‌ها و بالاتر بودن کربن آلی شرایط مناسب برای تبدیل جیوه معدنی به آلی را در بخش غربی فراهم کرده است. چرا که این فرایند باید در محیط‌های فاقد اکسیژن به وسیله باکتری‌های بی‌هوازی، صورت گیرد (۱۰). از طرف دیگر در مطالعه حاضر نشان داده شد که میانگین غلظت سلینیوم رسوبات در بخش

بخش باشد. رودخانه‌های ورودی به تالاب انزلی شامل رودخانه پیربازار، نوخاله، هندخاله، شیجان، کانال مادر و... همچنین رودخانه‌های خروجی شامل رودخانه خروجی انزلی و غازیان هستند (۲۶). این رودخانه‌ها حاوی منابع آلاینده‌ای همچون فاضلاب‌های خانگی، کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، شوینده‌ها، پساب‌های صنایع مختلف مستقر در شهرهای رشت، انزلی، فومن و صومعه‌سرا است. رودخانه پیربازار آلوده‌ترین رودخانه ورودی به تالاب است که وارد بخش شیجان می‌شود. این رودخانه از شهر رشت می‌گذرد و فاضلاب‌های فراوانی در مسیر عبور از این شهر وارد این رودخانه می‌شوند (۲۷). بالاتر بودن میزان جیوه کل در شرق تالاب نسبت به بخش غربی تالاب با مطالعات Khosravi و همکاران (۱۶) و Ashja و همکاران (۲۸) و Zamani و همکاران (۳) که قبلاً در این تالاب صورت گرفته مطابقت دارد (۲۸، ۲۹). طبق گزارشات ارائه شده، میزان جیوه کل در رسوبات غیرآلوده می‌تواند تا ۴۰۰ ng/g باشد (۳۰)، این در حالی بود که حتی بالاترین میزان جیوه کل در یکی از ایستگاه‌های مورد مطالعه در شرق تالاب برابر ۱۵۶/۹۶ ng/g بود در نتیجه غلظت جیوه در رسوبات تالاب انزلی کمتر از حد آلودگی مذکور بوده است. همچنین مقایسه غلظت جیوه در رسوبات با استاندارد کانادا (۰/۱۳ μg/g dw) نشان می‌دهد که میانگین غلظت جیوه در رسوبات دو منطقه شرق و غرب تالاب کمتر از استاندارد کانادا

جدول ۲ - همبستگی غلظت سلینیوم با جیوه کل، آلی و نسبت جیوه آلی به کل در رسوبات بخش‌های شرقی و غربی تالاب انزلی

(آزمون Pearson)

شرق تالاب		غرب تالاب		همبستگی
ضریب همبستگی	p	ضریب همبستگی	p	
۰/۲۸۰	۰/۲۳۲	-۰/۱۹۲	۰/۴۷۷	سلینیوم با جیوه کل
۰/۲۲۰	۰/۳۶۷	-۰/۶۳۶	۰/۰۰۶*	سلینیوم با جیوه آلی
۰/۲۷۲	۰/۳۰۸	-۰/۶۴۰	۰/۰۰۶*	سلینیوم با نسبت جیوه آلی به کل

*روابط ستاره‌دار از نظر آماری معنی‌دار هستند.

طبقه‌بندی می‌شود (۲۰)، می‌توان نتیجه گرفت به دلیل عمق خیلی بیشتر و درصد کربن آلی بالاتر در بخش غربی تالاب انزلی و به دنبال آن ایجاد شرایطی فاقد اکسیژن در سطح رسوبات، فلز سلنیوم فقط در این منطقه توانسته خاصیت آنتاگونیستی در ممانعت از تشکیل جیوه آلی از خود نشان دهد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده از مطالعه حاضر، علیرغم اینکه میزان جیوه کل در رسوبات شرق و غرب تالاب انزلی نسبت به سایر مطالعات مناطق مختلف جهان ($200-400 \text{ ng/g}$) پایین‌تر بوده است. در صورتی که درصد جیوه آلی در مناطق شرق و غرب تالاب انزلی به نسبت بالا بوده است در نتیجه دسترسی زیستی جیوه در رسوب و در نتیجه سمیت آن برای آبزیان منطقه بالاتر خواهد بود. از طرف دیگر مقدار سلنیوم موجود در رسوبات نیز بر میزان سمیت جیوه نقشی کلیدی در کنار سایر شرایط محیطی نظیر درصد ماده آلی می‌تواند ایفا کند. اما با توجه به نتایج بدست آمده و همبستگی سلنیوم با جیوه در بخش غربی همچنان نرخ تولید جیوه آلی در غرب بالاتر از شرق بوده است یکی از دلایل می‌تواند نقش بارزتر و پررنگ‌تر شرایط محیطی آن (کربن آلی، شرایط بی‌هوازی، pH، دما و...) در جهت تولید جیوه آلی نسبت به نقش آنتاگونیستی سلنیوم نسبت به جیوه باشد. در این تحقیق با وجود بالا بودن نسبت مولی سلنیوم به جیوه کل، درصد جیوه آلی در منطقه نسبتاً بالا بوده است لذا پیشنهاد می‌شود فرم‌های مختلف سلنیوم که در پیوند شدن با جیوه معدنی موثر هستند به تفکیک اندازه‌گیری گردند (۳۸). در نهایت پیشنهاد می‌شود با توجه به بالا بودن درصد جیوه آلی به جیوه کل به علت فراهم بودن شرایط تولید جیوه آلی در رسوب تالاب انزلی، میزان جیوه آلی و جیوه کل به همراه سلنیوم در آبزیان این اکوسیستم آبی نیز مورد بررسی قرار گیرد. همچنین با توجه به اهمیتی که فاکتورهایی از قبیل غلظت سولفات، سولفید و شرایط اکسایش-کاهش در فرایند تولید جیوه آلی در رسوبات دارند (۳) پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی این عوامل نیز مورد ارزیابی قرار گیرند.

غربی تالاب انزلی کمی بالاتر از بخش شرقی تالاب است ولی به لحاظ آماری معنی‌دار نیست. نتایج بدست آمده با مطالعات Nazemi و همکاران (۳۴) که به بررسی میزان سلنیوم در خاک شهرهای اطراف تالاب انزلی شامل رضوان‌شهر و خمم پرداختند، همخوانی دارد. جهت ارزیابی شدت سمیت سلنیوم و خطر ورود سلنیوم به زنجیره غذایی بنتیک، غلظت سلنیوم در رسوب به پنج دسته آلودگی بالا (بیشتر از $4 \mu\text{g/g}$)، متوسط (بین $3 \mu\text{g/g}$ الی $4 \mu\text{g/g}$)، پایین (۲ الی $3 \mu\text{g/g}$)، حداقل (۱ الی $2 \mu\text{g/g}$) و بی‌خطر (کمتر از $1 \mu\text{g/g}$) تقسیم بندی شد (۳۵). از آنجایی که غلظت سلنیوم در کلیه ایستگاه‌های نمونه‌برداری شده در غرب و شرق تالاب انزلی کمتر از $1/0 \mu\text{g/g}$ بودند، در نتیجه براساس تقسیم بندی ذکر شده، رسوبات هر دو منطقه غرب و شرق تالاب از نظر آلودگی سلنیوم در دسته بی‌خطر قرار می‌گیرند. در مطالعات مختلف بیان شده که فلز سلنیوم در نسبت‌های مولی بالاتر از یک، خاصیت آنتاگونیستی بالایی در تشکیل متیل جیوه دارد (۱۰، ۳۶، ۳۷). تعیین دسترسی زیستی متیل جیوه در حضور سلنیوم فرایند پیچیده‌ای است و جذب زیستی سلنیوم توسط میکروارگانیسم‌های رسوب منجر به تولید سلنید معدنی می‌شود که این امر سبب غیرفعال کردن Hg^{2+} و تشکیل ترکیب HgSe می‌گردد که در نتیجه آن غلظت جیوه در دسترس فرایند متیلاسیون کاهش می‌یابد (۶، ۳۸). بدین ترتیب نسبت مولی سلنیوم به جیوه کل در رسوبات بخش شرقی و غربی تالاب محاسبه شد که به ترتیب برابر $3/79$ و $5/80$ بدست آمد.

بررسی‌های آماری بین سلنیوم و جیوه آلی در دو منطقه مورد مطالعه نشان داد که تنها در غرب تالاب همبستگی معکوس و معنی‌داری بین سلنیوم و جیوه آلی وجود دارد در صورتی که در بخش شرقی تالاب چنین ارتباطی مشاهده نشده است، که این امر می‌تواند به دلیل شرایط ناپایدار بخش شرقی تالاب در اثر تردد قایق‌ها، عمق کم تالاب، لایروبی‌های ممتد آن باشد که منجر به برهم خوردن شرایط اکسایش-کاهش در بستر رسوبات می‌شود. از طرف دیگر تالاب انزلی در دسته تالاب‌های یوتروف

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان "نسبت جیوه آلی به جیوه کل و ارتباط آن با سلنیوم در بافت عضله ماهی کاراس جیوه (*Carassius auratus gibelio*) و رسوب مناطق غرب

و شرق تالاب انزلی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۲ و کد ۲۱۶۰۴۸۸ است که با حمایت دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است.

منابع

- Chen J, Chakravarty P, Davidson GR, Wren DG, Locke MA, Zhou Y, et al. Simultaneous determination of mercury and organic carbon in sediment and soils using a direct mercury analyzer based on thermal decomposition-atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*. 2015;871:9-17.
- Fitzgerald WF, Clarkson TW. Mercury and monomethylmercury: Present and future concerns. *Environmental Health Perspectives*. 1991;96:159-66.
- Zamani-Ahmadmahmoodi R, Bakhtiari AR, Martín JAR. Spatial relations of mercury contents in Pike (*Esox lucius*) and sediments concentration of the Anzali wetland, along the southern shores of the Caspian Sea, Iran. *Marine Pollution Bulletin*. 2014;84(1):97-103.
- Lindeberg C, Bindler R, Renberg I, Emteryd O, Karlsson E, Anderson NJ. Natural fluctuations of mercury and lead in Greenland lake sediments. *Environmental Science & Technology*. 2006;40(1):90-95.
- Malmon DV, Dunne T, Reneau SL. Predicting the fate of sediment and pollutants in river floodplains. *Environmental Science & Technology*. 2002;36(9):2026-32.
- Yang D-Y, Chen Y-W, Gunn JM, Belzile N. Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. *Environmental Reviews*. 2008;16:71-92.
- Zhang H. Advances in research on the mechanisms of selenium-mercury interactions and health risk assessment. In: Zhang H, editor. *Impacts of selenium on the biogeochemical cycles of mercury in terrestrial ecosystems in mercury mining areas*. Berlin: Springer; 2014. p. 17-34.
- Taylor D, Dalton C, Hall A, Woodroffe M, Gardiner P. Recent developments in selenium research. *British Journal of Biomedical Science*. 2008;66(2):107-16.
- Ralston N, Raymond L. Selenium status and intake influences mercury exposure risk assessments. In: Banuelos GS, Lin Z-Q, Yin X, editors. *Selenium in the environment and human health*. London: CRC Press; 2013. p. 203-205.
- Jin L, Guo P, Xu X. Effect of selenium on mercury methylation in facultative lake sediments. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 1999;69(1-2):255-61.
- Belzile N, Chen Y-W, Gunn JM, Tong J, Alarie Y, Delonchamp T, et al. The effect of selenium on mercury assimilation by freshwater organisms. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 2006;63(1):1-10.
- Chen Y-W, Belzile N, Gunn JM. Antagonistic effect of selenium on mercury assimilation by fish populations near Sudbury metal smelters? *Limnology and Oceanography*. 2001;46(7):1814-18.
- Charkhabi A, Sakizadeh M. Assessment of spatial variation of water quality parameters in the most polluted branch of the Anzali Wetland, Northern Iran. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2006;15(3):395-403.
- Plessi M, Bertelli D, Monzani A. Mercury and selenium content in selected seafood. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2001;14(5):461-67.
- Azami J, Esmaili-Sari A, Bahramifar N. Determination of mercury concentration in different tissues of Coot (*Fulica atra*), Mallard (*Anas platyrhynchos*) and Great Cormorant (*Phalacrocorax carbon*). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;4(4):471-82 (in Persian).
- Khosravi M, Bahramifar N, Ghasempour M. Survey of heavy metals (Cd, Pb, Hg, Zn and Cu) contamination in sediment of three sites Anzali Wetland. *Iranian Journal of Health and Environment*.

- 2011;4(2):223-32 (in Persian).
17. Liu P, Ptacek CJ, Blowes DW, Finfrock YZ, Gordon RA. Stabilization of mercury in sediment by using biochars under reducing conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;325:120-28.
 18. Maggi C, Berducci MT, Bianchi J, Giani M, Campanella L. Methylmercury determination in marine sediment and organisms by direct mercury analyser. *Analytica Chimica Acta*. 2009;641(1):32-36.
 19. Sanz Landaluze J, de Diego A, Raposo JC, Madariaga JM. Methylmercury determination in sediments and fish tissues from the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Basque Country, Spain). *Analytica Chimica Acta*. 2004;508(1):107-17.
 20. JICA, DOE, MOJA. Handout for first seminar on the study on integrated management for ecosystem conservation of the Anzali wetland in the Islamic Republic of Iran. Tehran, Iran: 2004.
 21. Huggett DB, Steevens JA, Allgood JC, Lutken CB, Grace CA, Benson WH. Mercury in sediment and fish from North Mississippi Lakes. *Chemosphere*. 2001;42(8):923-29.
 22. ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 2004.
 23. Nam D-H, Basu N. Rapid methods to detect organic mercury and total selenium in biological samples. *Chemistry Central Journal*. 2011;5(1):1-5.
 24. Lemly AD. Selenium Assessment in Aquatic Ecosystems: A Guide for Hazard Evaluation and Water Quality Criteria. New York: Springer; 2002.
 25. Walkley A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils-Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Science*. 1947;63(4):251-64.
 26. Chapman PM, Wang F, Adams WJ, Green A. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science & Technology*. 1999;33(22):3937-41.
 27. Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2001;31(3):241-93.
 28. Ashja AA, Khoushkhoh Z, Rabani M, Moeini 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. *Pajouhesh & Sazandegi*. 2007;73:103-13 (in Persian).
 29. Agah H, Hashtroodi M, Baeyens W. Trace metals analysis in the sediments of the Southern Caspian Sea. *Journal of the Persian Gulf*. 2011;2(6):1-12.
 30. Craig PJ. Organometallic Compounds in the Environment; principles and reactions. 2nd ed. West Sussex: John Wiley and Sons; 2003.
 31. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Canada: Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999.
 32. Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP, Riedel GS, Riedel GF. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochemistry*. 1998;40(2):249-65.
 33. Pelletier E, Mucci A, Fitzgerald WF. Diagenetic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnology and Oceanography*. 1996;41(3):428-34.
 34. Nazemi L, Nazmara S, Eshraghyan MR, Nasseri S, Djafarian K, Yunesian M, et al. Selenium status in soil, water and essential crops of Iran. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2012;9(11):1-8.
 35. Lemly AD. A protocol for aquatic hazard assessment of selenium. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1995;32(3):280-88.
 36. Pelletier E. Mercury-selenium interactions in aquatic organisms: A review. *Marine Environmental Research*. 1986;18(2):111-32.
 37. Speyer MR. Mercury and selenium concentrations in fish, sediments, and water of two Northwestern Quebec lakes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 1980;24(1):427-32.
 38. Jones H, Swadling K, Butler E, Macleod C. Complex patterns in fish-sediment mercury concentrations in a contaminated estuary: The influence of selenium co-contamination? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2014;137:14-22.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Concentration of total and organic mercury and antagonistic relationship between selenium and organic mercury in the sediments of the international Anzali wetland

S Alidoust, N Bahramifar*, A Esmaeli Sari

Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 21 January 2017
Revised: 12 April 2017
Accepted: 17 April 2017
Published: 21 June 2017

Key words: Anzali Wetland, Sediment, Selenium, Total mercury, Organic mercury

***Corresponding Author:**
nbahramifar@yahoo.com

ABSTRACT

Background and Objective: Mercury (Hg) is considered as a global pollutant that is widely dispersed in the environment. Monitoring of total mercury (THg) concentration in the sediments without determination of organic mercury (OHg) and selenium (Se) is an unreliable approach to evaluate the precise toxicological effects of Hg. In the present study, concentrations of THg, OHg and Se in the surface sediments of the eastern and western parts of Anzali wetland were investigated. In addition, the correlation of THg and OHg with Se and total organic carbon were analyzed.

Materials and Methods: Forty surface sediment samples were collected from the eastern and western parts of the wetland. Analysis of total and organic mercury in the sediment samples were done with Advanced Mercury Analyzer and the concentration of selenium was measured using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).

Results: The average concentrations of THg in the East and West wetlands were 109.53 and 68.39 ng/g dw, respectively. The average concentration of THg in the sediments of the eastern part of Anzali Wetland was significantly higher than that of the western part ($P < 0.001$). The mean concentrations of OHg in East and West wetland were about 34.91 and 28.84 ng/g dw, respectively. There was no significant relationship. The ratio of OHg to THg showed significant differences in the two studied areas. The average concentrations of Se in East and West wetlands were 156.25 and 163.75 ng/g dw, respectively. There was a significant negative correlation between the concentration of selenium and organic mercury in sediments of the western part of wetland ($P < 0.05$).

Conclusion: The THg concentration in the sediments of Anzali wetland was lower in comparison to other studied regions of the world. However, the percentage of OHg in the Eastern and Western part of wetland was high. Therefore, bioavailability and toxicity of Hg would be high in the sediments and aquatic environment. In this study, in spite of high molar ratio of Se to THg, there was relatively high content of OHg. We recommend to measure the various Se-species that are effectively bound to inorganic Hg and to determine the amount of Se and Hg in aquatic organisms.