

بررسی رفتار فلزات سنگین طی اختلاط مصبی رودخانه جراحی با خور موسی

چکیده

یکی از مهم‌ترین فرآیندهایی که در مصب در اثر اختلاط آب دریا و آب رودخانه رخ می‌دهد فرآیند لخته سازی می‌باشد و تحت تأثیر این فرآیند فلزات کلئیدی به شکل لخته درمی‌آیند. با توجه به نقش مهم فرآیند لخته سازی در ایجاد منبع غذایی مناسب برای موجودات آبی و کاهش بار آلودگی ورودی به محیط‌های آبی، مطالعه حاضر مکانیزم لخته سازی فلزات سنگین را در مصب رودخانه جراحی بررسی نموده است. در تحقیق حاضر، لخته سازی فلزات محلول کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز در ۵ آکواریوم با رژیم شوری ۱ تا ۳ (قسمت در هزار) طی اختلاط آزمایشگاهی آب رودخانه جراحی با آب خور موسی برای اولین بار در سال ۱۳۹۶ مطالعه شده است. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، غلظت فلزات مورد مطالعه با دستگاه (ICP) اندازه‌گیری گردید. به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی محیط مصبی بر فرآیند لخته سازی از روش آماری آنالیز خوشه‌ای استفاده شد. میانگین میزان لخته سازی نهایی فلزات به شرح زیر است: Cd (درصد ۹۴) < Zn (درصد ۸۵/۵) < Pb (درصد ۵۸) < Ni (درصد ۱۹) < Mn (درصد ۱۱). بالاترین لخته سازی فلزات بین شوری ۱ تا ۲ (قسمت در هزار) رخ داده است. در نتیجه لخته سازی فلزات طی اختلاط مصبی، به‌طور میانگین به ترتیب ۶۴/۷، ۶۵/۸، ۲۳۱/۷، ۵۲ و ۶۱/۴ تن در سال از فلزات کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز از آب رودخانه جراحی حذف گردید. آنالیزهای آماری نشان داد که نرخ لخته سازی فلزات نیکل، روی، سرب و منگنز به‌وسیله عامل یکسانی کنترل می‌شود. همچنین کلیه پارامترهای مورد بررسی شامل هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و pH لخته سازی عنصر کادمیوم را کنترل می‌کنند و این پارامترها نقشی در لخته سازی سایر عناصر مورد مطالعه ندارند.

واژگان کلیدی: خور موسی، لخته سازی، فلزات سنگین، اختلاط مصبی، رودخانه جراحی.

شاهرخ چمبری^۱

عبدالرضا کرباسی^{*۲}

سید مسعود منوری^۳

سپما سبزی‌علیپور^۴

فرامرز معطر^۵

۱. دانشجوی دکتری آلودگی محیط‌زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
۲. دانشیار دانشگاه تهران، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۳. دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۴. استادیار گروه محیط‌زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
۵. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و انرژی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات:

akarbasi@ut.ac.ir

کد مقاله: ۱۳۹۸۰۲۰۶۷۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۹

این مقاله برگرفته از رساله دکتری است.

مقدمه

ترکیب شیمیایی و کیفیت آب رودخانه‌ها تنها وابسته به ورود انواع مواد شیمیایی از طرق مختلف نمی‌باشد، بلکه نهایتاً نتیجه تعدادی از فرآیندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی است که در درون آب رخ می‌دهد. از جمله مهم‌ترین فرآیندها و واکنش‌های شیمیایی که بر کیفیت آب رودخانه‌ها مؤثرند می‌توان به واکنش‌های اسید-باز، تبادل میان اتمسفر و آب، واکنش‌های حلالیت و ترسیب مواد، تشکیل کمپلکس، واکنش‌های اکسید-اجابا، فرآیندهای جذب/دفع و فرآیندهای لخته سازی هنگام اختلاط آب شیرین و شور اشاره کرد (Zhou and Kot, 1995). رودخانه‌ها نقش بسیار مهمی در انتقال آلودگی‌های مختلف به‌ویژه فلزات سنگین به داخل آب دریا بازی می‌کنند (Meybeck, 1988). مصب‌ها



یکی از مهم‌ترین مناطق ساحلی هستند که ارتباط بین آب‌شور و شیرین از طریق آن‌ها صورت می‌گیرد. فلزات سنگینی که به‌وسیله رودخانه حمل می‌شود از طریق مصب‌ها به داخل دریا تخلیه می‌گردد (Levin *et al.*, 2001; Currie and Small, 2005; Dobson and Frid, 2008; Hassani *et al.*, 2017). بنابراین این محیط‌ها در خطر آلودگی آب به‌ویژه آلودگی ناشی از فلزات سنگین می‌باشند که اثرات طولانی‌مدت بر روی محیط‌زیست دارند و برای ارگانیزم‌های زنده خطرناک می‌باشند (Sundararajan and Natesan, 2010; Bainbridge *et al.*, 2012; Guinder *et al.*, 2012; Janadeleh *et al.*, 2016; Hassani *et al.*, 2017).

فلزات محلول حمل شده توسط آب رودخانه در مصب به‌واسطه فرآیند لخته سازی از خود واکنش نشان داده و از فاز محلول خارج می‌شوند. به‌عبارت‌دیگر در حین اختلاط آب‌شور و شیرین در مصب و به‌واسطه فرآیند فیزیکی و شیمیایی لخته سازی، مقادیر زیادی از فلزات سنگین به‌صورت رشته‌های پنبه‌ای شکل غیرمحلول به فرم مواد مغذی بسیار ریز درآمده و از فاز محلول خارج می‌شوند. وقوع فرآیند لخته سازی در مصب رودخانه‌ها، نقش مهمی در بهبود و حفظ شرایط اکولوژیکی و زیستی این اکوسیستم‌ها و نیز دریاها به‌عنوان مهم‌ترین زیستگاه‌های مهاجرت و تخم‌ریزی ماهیان داشته و با ایجاد شرایط زیست‌محیطی مناسب در ناحیه مصب رودخانه‌ها، چه به لحاظ کاهش غلظت آلاینده‌های فلزی محلول در آب و چه به لحاظ تأمین منابع غذایی موردنیاز برای موجودات آبی موجود در این ناحیه، نه‌تنها موجب جلوگیری از افزایش آلودگی و حفاظت از محیط‌زیست دریاها می‌گردد، بلکه با ایجاد شرایط فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی لازم که امکان سازگاری ماهیان مهاجر مولد را با آب رودخانه فراهم می‌سازد، از این طریق استمرار نسل این ماهیان و حفظ ذخایر شیلاتی و همچنین تنوع زیستی دریاها را تأمین می‌کند (Shokovitz, 1976; Boyle *et al.*, 1977; Comans and Van Dijk, 1988; Karbassi *et al.*, 2008).

بر اساس تحقیقات متعددی که بر روی فرآیند لخته سازی فلزات سنگین در حین اختلاط آب رودخانه با آب دریا انجام شده است، می‌توان از پارامترهایی مانند شوری، pH، اکسیژن محلول، هدایت الکتریکی و ... به‌عنوان عواملی نام برد که سبب افزایش و یا کاهش میزان لخته شدن فلزات سنگین در مصب می‌شوند (Shokovitz, 1976; Biati and Karbassi, 2012; Chenar *et al.*, 2012).

همچنین محققین در طی تحقیقات خود به این نتیجه رسیده‌اند که فرآیند لخته سازی درجایی که میزان شوری آن نسبت به دیگر قسمت‌ها کمتر می‌باشد رخ می‌دهد به‌عبارت‌دیگر فرآیند لخته سازی در مراحل اولیه اختلاط و در قسمت‌های بالایی مصب رخ می‌دهد (Gerringa *et al.*, 2010; Karbassi *et al.*, 2008; Biati *et al.*, 2010).

خلیج فارس با مساحت ۳۷۳, ۲۳۷ کیلومترمربع سومین خلیج بزرگ جهان است که بااهمیت استراتژیکی بالا در منطقه خاورمیانه قرار دارد و بزرگ‌ترین و مهم‌ترین مرکز ارتباطی بین سه قاره اروپا، آفریقا و آسیا است و همچنین یک منبع مهم انرژی در جهان به شمار می‌رود (De Mora *et al.*, 2004; Agah *et al.*, 2012). خور موسی در منتهی‌الیه شمال غربی خلیج فارس، بین عرض جغرافیایی ۴۹/۰۵۴۲ درجه الی ۳۰/۲۵۲۳ درجه واقع شده است. عمق خور موسی بین ۲۰ تا ۵۰ متر می‌باشد. این آبراهه یکی از مهم‌ترین آبراهه‌های طبیعی است و کشتی‌های تا وزن ۱۰۰ هزار تن برای ورود به بندر امام خمینی باید از این آبراهه عبور کنند. شوری آب خور موسی بین ۲۸ تا ۴۷ (قسمت در هزار) است و مقدار اسیدیته آن بین ۶/۶۵ تا ۸/۷ متغیر است (Abdolapur Monikh *et al.*, 2013; Payandeh *et al.*, 2015). این تحقیق در نظر دارد برای اولین بار نقش فرآیند لخته سازی در حذف فلزات سنگین کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط آب رودخانه جراحی و خور موسی را با در نظر گرفتن پارامترهای فیزیکوشیمیایی مانند pH، شوری، هدایت الکتریکی، پتانسیل کاهش، سولفات و کلراید موردبررسی قرار دهد. همچنین نقش فرآیند لخته سازی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی ناشی از عملیات حفاری چاه‌های نفت موردبررسی قرار می‌گیرد؛ که پارامترها و روش‌های مورد استفاده در بخش مواد و روش‌ها ارائه شده است. این مطالعه در خور موسی واقع در خلیج فارس در منطقه ایران در سال ۱۳۹۶ انجام شد.

مواد و روش‌ها

رودخانه جراحی یکی از رودهای جنوب غربی ایران است که در استان‌های خوزستان و کهگیلویه و بویراحمد جریان دارد. این رود با ۴۳۸ کیلومتر طول، به‌عنوان یازدهمین رود طویل ایران شناخته می‌شود که از نظر استفاده در بخش شرب، کشاورزی، صنعت و همچنین احداث سد بر روی آن حائز اهمیت می‌باشد. رودخانه جراحی بین طول‌های جغرافیایی $48^{\circ} 45'$ و $51^{\circ} 10'$ و عرض‌های جغرافیایی $30^{\circ} 30'$ و $31^{\circ} 40'$ واقع شده است. سطح حوضه رودخانه جراحی ۳۰۰، ۲۴ کیلومترمربع و میانگین آبدهی سالانه این رودخانه ۵۶/۹ مترمکعب در ثانیه است (افشین، ۱۳۷۳).

به‌منظور شبیه‌سازی شرایط طبیعی مصب و تولید مخلوط‌هایی با شوری‌های مختلف حاصل از اختلاط آب خور موسی با رودخانه جراحی، ۵ آکواریوم شیشه‌ای به ظرفیت حدود ۲ لیتر ساخته شد. قبل از انجام نمونه‌برداری جهت جلوگیری از آلوده شدن نمونه‌ها، کلیه لوازم نمونه‌برداری با مخلوط اسیدنیتریک و اسیدکلریدریک شستشو داده شد و پس از ساخته‌شدن آکواریوم‌ها نسبت به انجام نمونه‌برداری از رودخانه جراحی و خور موسی اقدام شد. برای این منظور نمونه آب رودخانه از محلی به فاصله ۱۶ کیلومتری مصب رودخانه یعنی درجایی که امکان اختلاط آب شیرین با آب شور وجود ندارد با استفاده از ظروف پلی‌اتیلن جمع‌آوری گردید (شکل ۱)؛ و در همان روز نسبت به برداشت نمونه آب شور از خور در محلی که آب شیرین امکان نفوذ به آب شور را ندارد اقدام شد (شکل ۱). سپس نمونه‌هایی جمع‌آوری شده از آب شور و شیرین به آزمایشگاه انتقال داده شد. در آزمایشگاه با استفاده از فیلترهای ۰/۴۵ میکرونی (membrane filters (type HA)) نمونه‌های جمع‌آوری شده فیلتر گردید و یک نمونه به حجم ۱۰۰۰ سی‌سی از آب شیرین فیلتر شده تحت حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد (حرارت بالاتر باعث فرار برخی از عناصر سنگین می‌شود) تغلیظ گردید تا حجم آن به کمتر از ۵۰ سی‌سی رسانده شود. سپس حجم نمونه تغلیظ شده با کمک اسیدکلریدریک ۱ نرمال پس از عبور از کاغذ صافی معمولی به حجم ۵۰ سی‌سی افزایش یافت که پس از انجام تمامی مراحل مذکور نمونه برای اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین در آب (به‌منظور مقایسه کردن میزان استخراج عناصر توسط فرآیند لخته سازی) با استفاده از دستگاه ICP آماده گردید. پس از نگهداری باقیمانده نمونه‌های فیلتر شده آب شور و شیرین در یخچال به‌منظور انجام آنالیزهای فلزات محلول، نمونه‌های فوق در دمای داخل آزمایشگاه به نسبت‌های مختلف در ۵ آکواریوم مخلوط گردید تا رژیم‌های مختلف شوری بین ۱ تا ۳ (قسمت در هزار) به وجود آید. این نمونه‌برداری در سه دوره زمانی در سال ۱۳۹۶ انجام شد و میانگین آن‌ها محاسبه گردید. حجم آب شیرین در همه نمونه‌ها ثابت بوده است (جدول ۱).

جدول ۱: میانگین نسبت‌های اختلاط آب شیرین و شور در ۵ آکواریوم طی ۳ بار نمونه‌برداری.

آکواریوم	حجم آب شیرین (میلی‌لیتر)	حجم آب شور (میلی‌لیتر)	حجم آکواریوم (میلی‌لیتر)	شوری (ppt)
۱	۲۵۰	۲/۵	۲۵۲/۵	۱/۰
۲	۲۵۰	۳/۷۵	۲۵۳/۷۵	۱/۵
۳	۲۵۰	۵	۲۵۵	۲/۰
۴	۲۵۰	۶/۲۵	۲۵۶/۲۵	۲/۵
۵	۲۵۰	۷/۵	۲۵۷/۵	۳/۰

در یک ساعت اول آزمایش هر ۱۵ دقیقه یک‌بار توسط میله شیشه‌ای، مخلوط درون آکواریوم‌ها هم زده شدند و در همان یک ساعت اول لخته‌ها شکل گرفتند و نیز جهت اطمینان کامل از تشکیل لخته‌ها آکواریوم‌ها به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون باقی ماندند. لخته‌های فلزی حاصل توسط فیلترهای غشایی (Millipore Membrane Filters) با قطر ۲/۵ سانتیمتر (از نوع HA و ۰/۴۵ میکرون) جمع‌آوری گردید. فیلترهای غشایی حاوی لخته‌های فلزی با استفاده از ۵ سی‌سی اسید نیتریک غلیظ هضم گردید. برای اطمینان از هضم کامل نمونه‌ها

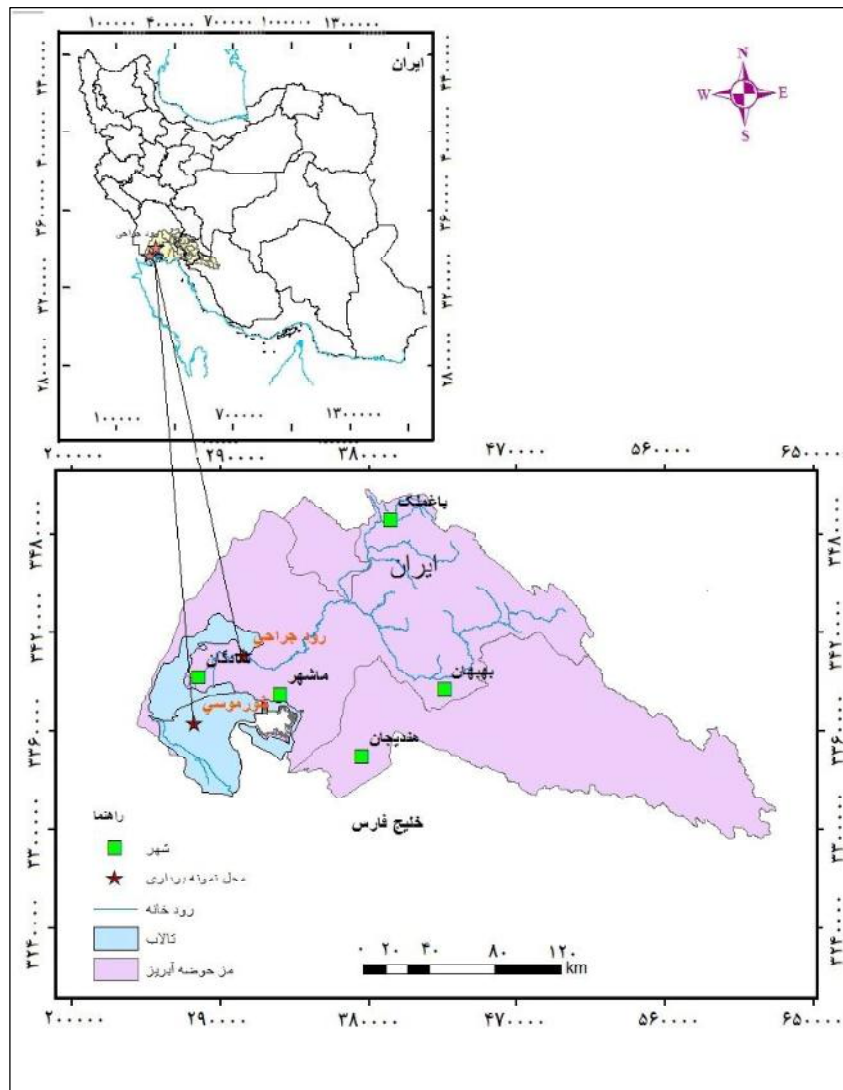
اسیدکلریدریک اضافه گردید و غلظت عناصر موردنظر شامل کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز توسط دستگاه ICP(Inductively Coupled Plasma) اندازه‌گیری گردید (Karbassi, 1989). روش‌ها و دستگاه‌های استفاده‌شده در این کار آزمایشگاهی در جدول شماره ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: روش‌ها و دستگاه‌های استفاده‌شده در اندازه‌گیری پارامترهای مختلف.

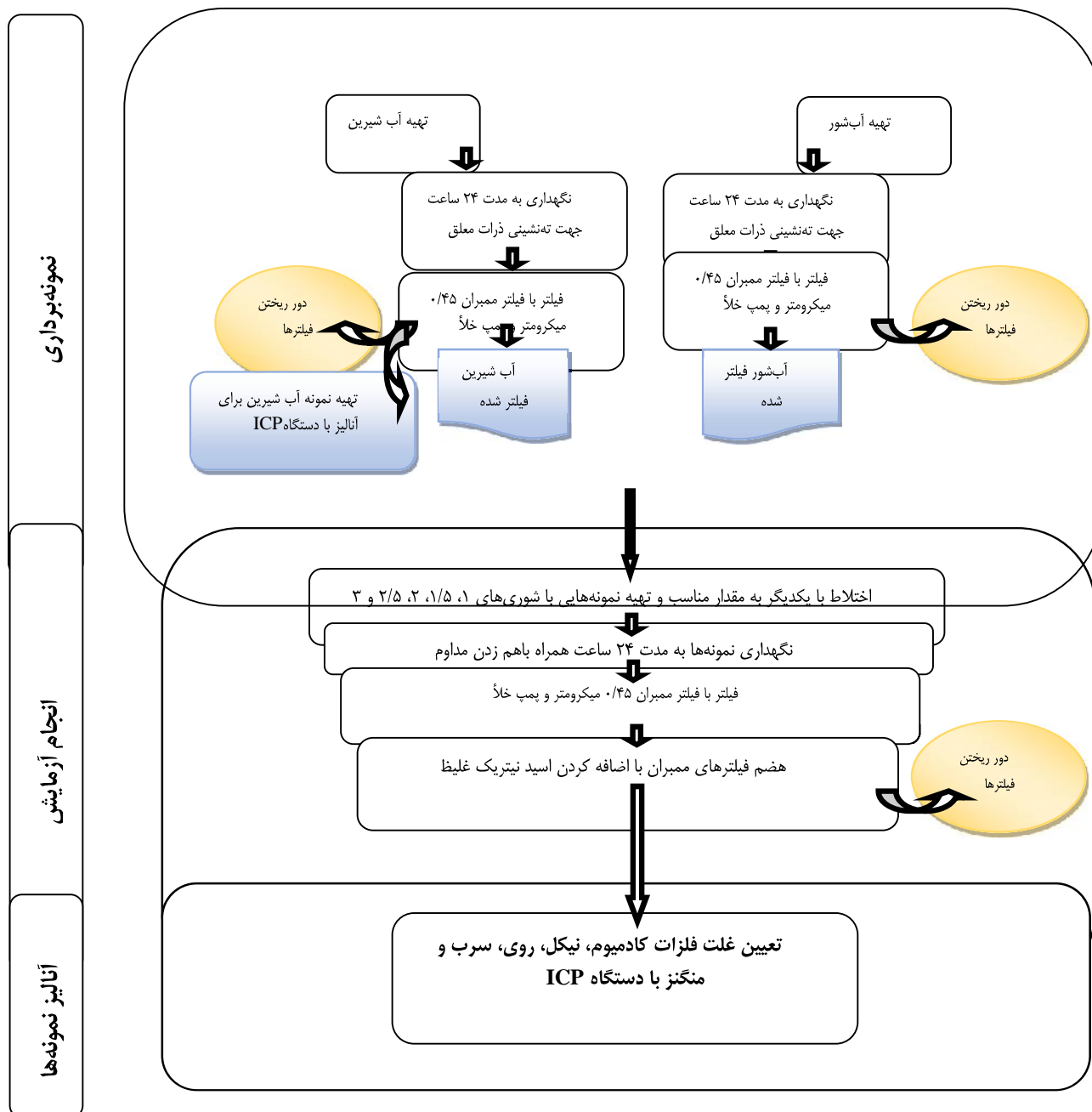
پارامتر	روش / ابزار اندازه‌گیری
pH/Eh	Eh/ pH meter (metrohm 744)
EC	Conduct meter (CRISON GLP32)
Salinity	Bante instruments
SO ₄ ⁻²	Turbid metric method (4500-SO ₄ ⁻²)
Cl ⁻	Argentometric method (4500-Cl ⁻)Cl ⁻
Cd, Ni, Zn, Pb, Mn	ICP-OES (Varian Vista MPX model)

سه مرحله آزمایش شامل نمونه‌برداری، انجام آزمایش و آنالیز نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده به منظور تعیین ضریب همبستگی بین پارامترهای فیزیکوشیمیایی و فرآیند لخته سازی فلزات مورد مطالعه با استفاده از آنالیز خوشه‌ای به روش (WPG) که یکی از روش‌های خوشه‌ای موجود است و دارای برازش خوب و مناسب می‌باشد، مورد آنالیز قرار گرفت (Karbassi *et al.*, 2017; Hassani *et al.*, 2017; Karbassi *et al.*, 2010). همچنین برای آنالیز خوشه‌ای، نرم‌افزار (MVSP) استفاده شد. نتایج حاصل از انجام روش خوشه‌ای WPG به صورت یک دندروگرام رسم شده است.

نمودارهای (Eh/pH) محدوده‌های پایداری ترمودینامیکی گونه‌ها در یک محلول آبی را نشان می‌دهند. محدوده‌های پایداری به عنوان یکی از عملکردهای pH و مقیاس‌های پتانسیل الکتروشیمیایی ارائه می‌شوند. معمولاً محدوده‌های بالا و پایین پایداری آب در نمودار به صورت خط‌چین نمایش داده می‌شوند. مدول Eh/pH نرم‌افزار HSC Chemistry امکان ایجاد نمودارهای سریع و انعطاف‌پذیر را به وجود می‌آورد، زیرا کاربر می‌تواند نمودارها را دقیقاً در دما و غلظت‌های انتخاب‌شده رسم نماید (Roine *et al.*, 2002).



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آب رودخانه جراحی و خور موسی.



نتایج

میانگین پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب شیرین رودخانه جراحی و آب شور خور موسی اندازه‌گیری شده در محل نمونه‌برداری، در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به ورود فاضلاب ناشی از فعالیت‌های کشاورزی و دامداری موجود در مجاورت و بالادست رودخانه به داخل آن، شوری آن بالا است (۰/۸ قسمت در هزار).

جدول ۳: میانگین پارامترهای فیزیکوشیمیایی آب شیرین و آب شور طی ۳ دوره در ایستگاه‌های نمونه‌برداری (۱۳۹۶).

نمونه	Eh (میلی ولت)	کلراید (میلی گرم بر لیتر)	سولفات (میلی گرم بر لیتر)	EC (میکروزیمنس بر سانتی‌متر)	pH	شوری (%)
آب شیرین	-۸۰/۶	۴۰۵	۳۲/۲۴	۱۹۸۰	۸/۱۶	۰/۸
آب شور	-۸۱/۶	۱۴۶۲۴/۷	۵۷۳۲/۲۵	۸۴۴۰	۸/۱۷	۵۸/۵

جدول شماره ۴ میانگین میزان غلظت فلزات سنگین کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز را در لخته‌های به وجود آمده نشان می‌دهد.

جدول ۴: میانگین میزان حذف فلزات سنگین طی ۳ دوره اختلاط مصبی آب رودخانه جراحی با آب شور موسی در شرایط آزمایشگاهی (۱۳۹۶).

نمونه	Cd ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	S (%)	pH	EC ($\mu\text{s/cm}$)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Eh (mV)
آب رودخانه	۳۸	۱۹۳	۱۵۱	۵۰	۳۱۱	۰/۸	۸/۱۶	۱۹۸۰	۳۲/۲۴	۴۰۵	-۸۰/۶
۱	۸	۱۶	۱۰۹	۲۱	۱۲	۱	۸/۱۹	۳۴۲۰	۷۰۵/۶	۷۷۵/۴۴	-۶۹/۱
	(۲۱)*	(۸/۳)	(۷۲/۱۸)	(۴۲)	(۳/۸۵)						
۲	۱۴	۲۵	۱۲۰	۲۲	۱۶	۱/۵	۸/۱۸	۴۴۷۰	۱۰۶۵/۶	۹۱۷/۳۲	-۶۸/۹
	(۳۶/۸)	(۱۲/۹۵)	(۷۹/۴۷)	(۴۴)	(۵/۱۴)						
۳	۱۷	۳۲	۱۲۹	۲۶	۳۴	۲	۸/۱۸	۴۴۹۰	۱۱۵۶/۸	۸۴۹/۸۷	-۶۸/۶
	(۴۴/۷)	(۱۶/۵۸)	(۸۵/۴)	(۵۲)	(۱۰/۹۳)						
۴	۲۶	۳۴	۱۲۷	۲۳	۱۵	۲/۵	۸/۲۲	۴۹۸۰	۱۳۰۵/۶	۹۳۰/۸۱	-۷۰/۹
	(۶۸/۴)	(۱۷/۶)	(۸۴/۱۰)	(۴۶)	(۴/۸۲)						
۵	۳۶	۳۷	۱۲۶	۲۹	۱۹	۳	۸/۲۵	۵۹۸۰	۱۴۳۰/۵	۱۲۱۴/۱	-۷۲/۴
	(۹۴/۷)	(۱۹/۱۷)	(۸۳/۴۴)	(۵۸)	(۶/۱۰)						

*اعداد داخل پرانتز درصد کارایی حذف فلزات را نشان می‌دهد.

ولی با توجه به اینکه در هر مرحله با افزایش شوری مقداری از لخته تولید شده در شوری قبلی با مقدار لخته تولید شده در شوری جدید جمع بسته می‌شود لذا نتایج این جدول نمی‌تواند شرایط طبیعی اختلاط مصبی را نشان دهد از این رو باید مقدار لخته تولید شده در مرحله جدید را از میزان لخته تولید شده در مرحله قبل کم کرد (Zhiqing et al., 1987). جدول شماره ۵ نتایج لخته سازی را در شرایط طبیعی اختلاط آب رودخانه با آب شور در مصب نشان می‌دهد.

جدول ۵: میانگین میزان حذف فلزات سنگین طی ۳ دوره اختلاط مصبی آب رودخانه جراحی با آب خور موسی در شرایط طبیعی (۱۳۹۶).

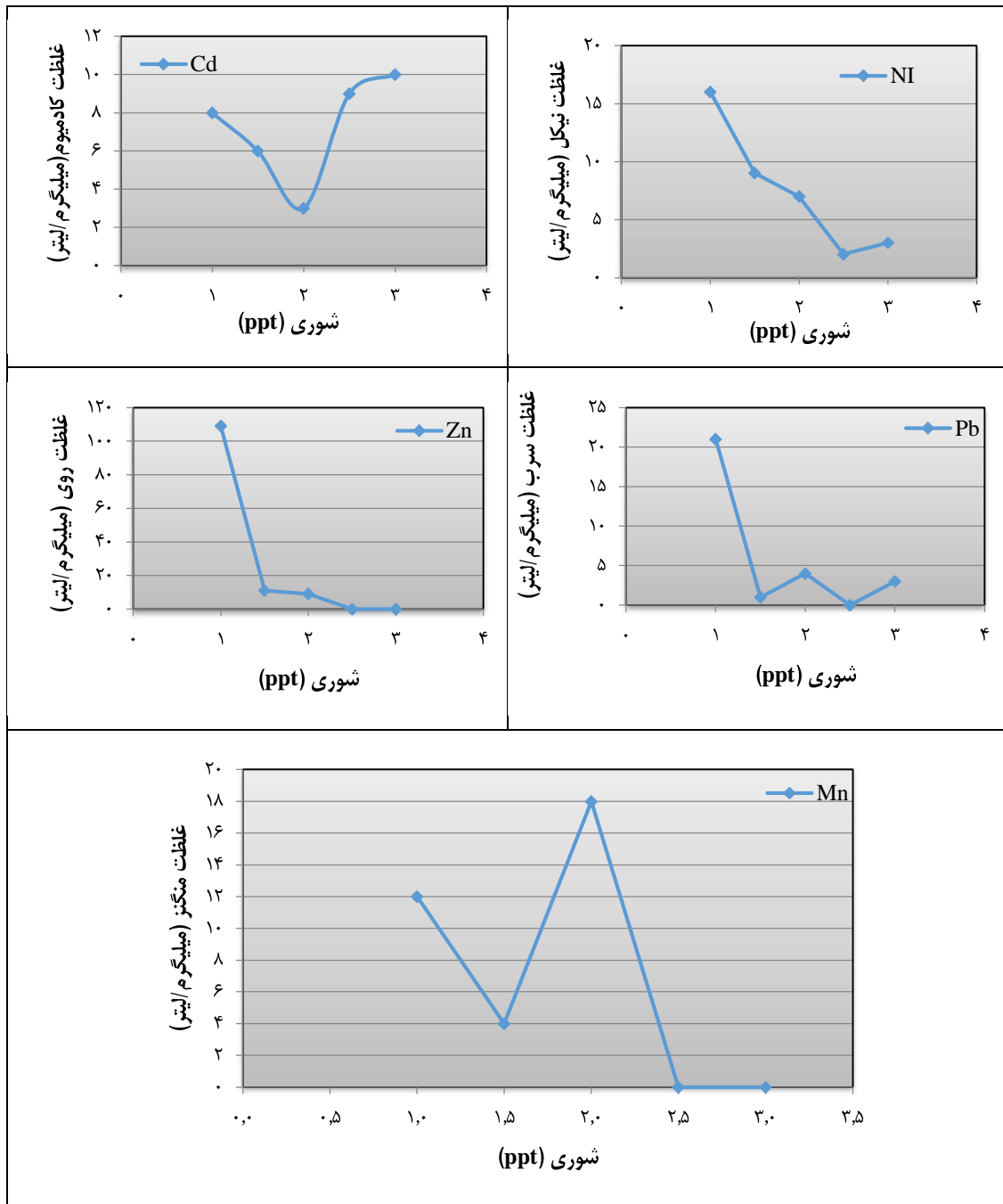
نمونه	Cd (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)	Pb (µg/L)	Mn (µg/L)	S (%)
آب رودخانه	۳۸	۱۹۳	۱۵۱	۵۰	۳۱۱	۰/۸
۱	۸*(۲۱)	۱۶(۸/۳)	۱۰۹(۷۲/۱۸)	۲۱(۴۲)	۱۲(۳/۸۵)	۱
۲	۶(۱۵/۸)	۹(۴/۶)	۱۱(۷/۳)	۱(۲)	۴(۱/۳)	۱/۵
۳	۳(۷/۹)	۷(۳/۶)	۹(۶)	۴(۸)	۱۸(۵/۸)	۲
۴	۹(۲۳/۷)	۲(۱)	۰(۰)	۰(۰)	۰(۰)	۲/۵
۵	۱۰(۲۶/۵)	۳(۱/۵)	۰(۰)	۳(۶)	۰(۰)	۳
جمع	۳۶(۹۴/۹)	۲۷(۱۹)	۱۲۹(۸۵/۵)	۲۹(۵۸)	۳۴(۱۱)	

*اعداد داخل پرانتز درصد کارایی حذف فلزات را نشان می‌دهد.

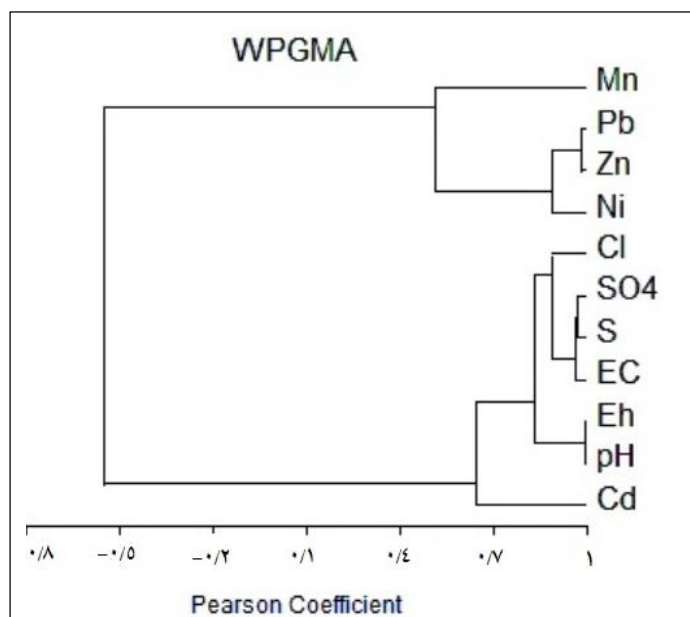
بر اساس نتایج به‌دست‌آمده در جدول شماره ۵ کمترین و بیشترین میزان حذف فلزات سنگین به ترتیب مربوط به منگنز (۱۱ درصد) و کادمیوم (۹۴/۹ درصد) می‌باشد. بیشترین مقدار جداسازی فلزات نیکل، روی و سرب در شوری ۱ (قسمت در هزار) رخ داده است. بیشترین حذف منگنز در شوری ۲ (قسمت در هزار) اتفاق افتاده است. همچنین بیشترین حذف فلز کادمیوم در شوری ۲ (قسمت در هزار) رخ داده است. همچنین قابل توجه است که لخته سازی عناصر کادمیوم، نیکل و روی در شوری ۲-۱ (قسمت در هزار) کاهش یافته، سپس لخته سازی فلزات کادمیوم و نیکل در شوری ۳-۲ (قسمت در هزار) افزایش پیدا کرده ولی در این محدوده شوری لخته سازی فلز روی صورت نگرفته است. لخته سازی دیگر فلزات مورد مطالعه (سرب و منگنز) در شوری ۱-۱/۵ (قسمت در هزار) کاهش می‌یابد و در شوری ۲ (قسمت در هزار) افزایش یافته سپس در شوری ۳-۲ (قسمت در هزار) کاهش می‌یابد. مقدار حذف فلزات مورد مطالعه در رودخانه جراحی به شرح زیر است:

$$\text{Cd (درصد ۹۴/۹)} > \text{Zn (درصد ۸۵/۵)} > \text{Pb (درصد ۵۸)} > \text{Ni (درصد ۱۹)} > \text{Mn (درصد ۱۱)}$$

نرخ لخته سازی فلزات سنگین در طول اختلاط مصبی در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس دندروگرام آنالیز خوشه‌ای فلزات منگنز، سرب، روی و نیکل با ضریب تشابه نسبتاً بالایی به یکدیگر متصل شده‌اند. کلیه پارامترهای مورد مطالعه یعنی هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و پ هاش تحت ضرایب تشابه نسبتاً بالا و معنی‌دار به فلز کادمیوم متصل شده‌اند (شکل ۴).



شکل ۳: ارتباط بین نرخ لخته سازی فلزات سنگین و شوری (۱۳۹۶).



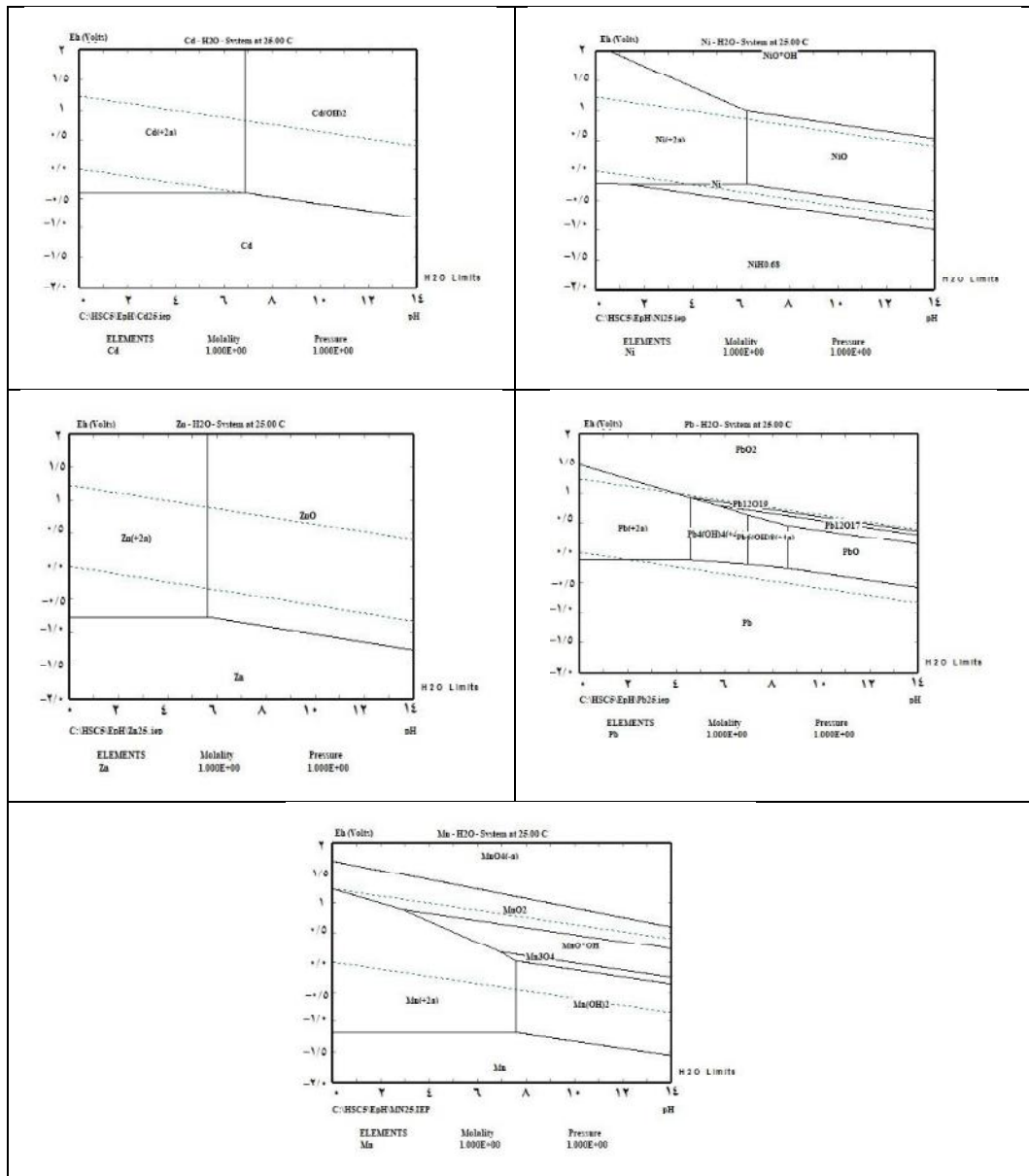
شکل ۴: آنالیز خوشه‌ای فلزات سنگین (۱۳۹۶).

میانگین دبی آب تخلیه‌شده از رودخانه جراحی به داخل خور موسی ۱/۸ میلیارد مترمکعب در سال می‌باشد و غلظت اولیه فلزات کلوئیدی در آب رودخانه جراحی، بار محلول عناصر در آب رودخانه، مقدار عناصر حذف‌شده طی فرآیند لخته سازی و در نهایت بار محلول فلزات حمل شده به دریا به شرح جدول شماره ۶ می‌باشد.

جدول ۶: میانگین بار محلول عناصر واردشده به خور موسی قبل و بعد از فرآیند لخته سازی (۱۳۹۶).

عنصر	غلظت در آب رودخانه (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار در آب رودخانه (سال/تن)	حذف‌شده از طریق لخته سازی (سال/تن)	مقدار حمل شده به دریا (سال/تن)
Cd	۳۸	۶۸/۲۱	۶۲/۲۲) ۶۴/۷	۳/۵۱
Ni	۱۹۳	۳۴۶/۵	۹۲/۶۱) ۶۵/۸	۲۸۰/۷
Zn	۱۵۱	۲۷۱	۷۳/۴۷) ۲۳۱/۷	۳۹/۳
Pb	۵۰	۹۰	۶۶/۶۷) ۵۲	۳۸
Mn	۳۱۱	۵۵۸/۳	۶۶/۶۷) ۶۱/۴	۴۹۶/۹
مجموع	-	۱۳۳۴/۰۱	۴۷۵/۶	۸۵۸/۴۱

به‌منظور تعیین گونه‌های فلزات، دیاگرام Eh/pH برای هر آکواریوم ترسیم‌شده است. شکل ۵ دیاگرام‌های Eh-pH برای گونه‌های فلزات مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۵: دیاگرام‌های Eh-pH و وضعیت لخته سازی فلزات سنگین در رودخانه جراحی (۱۳۹۶).

بحث و نتیجه گیری

مطالعه نرخ لخته سازی فلزات کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط آب رودخانه جراحی با آب خور موسی به منظور بررسی اثرات پارامترهای فیزیکوشیمیایی در بازدهی حذف این فلزات نشان داد که لخته سازی Cd, Ni, Zn, Pb و Mn در رژیم شوری ۱ تا ۳٪ رخ داده است. بالاترین بازدهی حذف فلزات مورد مطالعه (به جز فلز کادمیوم) در شوری ۱-۲٪ رخ داده است و برای کادمیوم بهترین نتیجه حذف در شوری ۲-۵٪ اتفاق داده است. لخته سازی فلزات سنگین آهن، روی، مس و منگنز طی اختلاط آب رودخانه گرگان رود با آب دریای خزر در شوری بین ۰/۳ تا ۴/۴٪ رخ داده است و حداکثر حذف این فلزات در گستره‌های پایین شوری بین ۱٪-۰/۶ می‌باشد (Fazelzadeh et al., 2012).

همچنین نتایج حاصله از تحقیق حاضر مشابه سایر تحقیقات بوده است (Bewers *et al.*, 1974; Duinker and Nolting, 1976). مطالعه لخته سازی فلزات سنگین روی و کادمیوم در مصب رودخانه شلت در دریای شمال نشان می دهد در شوری ۲ (قسمت در هزار) مقدار جداسازی این فلزات ۴ برابر بیشتر از شوری ۱۵ (قسمت در هزار) است (Gerringa *et al.*, 2001). براساس مطالعه انجام شده در مصب رودخانه تانگسی بر روی دریاچه چاهو، روند حذف فلزات سنگین طی فرآیند لخته سازی به شرح $Cu > Cd > Zn > Pb > Cr$ بوده است (Li *et al.*, 2010). طی تحقیق انجام شده بر روی چهار فلز سنگین (مس، روی، سرب و کروم) در مصب رودخانه یانگ تسه، روند کاهش فلزات سنگین طی فرآیند لخته سازی به شرح $Cr > Cu > Pb > Zn$ بوده است و بیشترین کاهش فلزات سنگین در شوری های کمتر از ۳ (قسمت در هزار) رخ داده است (Xiaofeng *et al.*, 2017). براساس مطالعه انجام شده مشابه با تحقیق حاضر طی فرآیند لخته سازی، میزان جداسازی فلزات سنگین Cu ، Pb و Zn به ترتیب ۴۸ درصد، ۵۶ درصد و ۴۱ درصد می باشند (Andrew *et al.*, 2018). مطابق نتایج تحقیق بدست آمده از لخته سازی طبیعی آب شیرین و پساب شور، جداسازی COD حدود ۹۴ درصد و همچنین کاهش کربن ۷۴-۸۹ درصد بدست آمده است (Victor *et al.*, 2018).

نتایج تجزیه و تحلیل آماری نشان می دهد که حداکثر بازدهی حذف در بین فلزات مورد مطالعه مربوط به کادمیوم است. نمودار دندروگرام آنالیز خوشه ای نشان می دهد که رفتار ۴ عنصر (منگنز، سرب، روی و نیکل) در محیط مصبی مشابه است و عامل یکسانی فرآیند لخته سازی این عناصر را کنترل می کند. همچنین می توان نتیجه گرفت که کلیه پارامترهای مورد مطالعه یعنی هدایت الکتریکی، شوری، پتانسیل کاهش، سولفات، کلراید و پ هاش عامل کنترل کننده لخته سازی فلز کادمیوم می باشند و تأثیری در کنترل غلظت سایر عناصر مورد بررسی ندارند بلکه موجب کاهش لخته سازی این عناصر می گردند. در نتیجه کلیه پارامترهای مورد مطالعه و فلز کادمیوم اثر معکوس بر لخته سازی سایر فلزات مورد مطالعه شامل منگنز، سرب، روی و نیکل در مصب رودخانه جراحی دارند؛ که این با نتایج حاصله از سایر تحقیقات مشابه در این زمینه، همخوانی دارد (Fazelzadeh *et al.*, 2012; Karbassi *et al.*, 2015). به منظور شناسایی فاکتورهای مؤثر جهت حذف این فلزات در مصب مورد مطالعه، نیاز به تحقیقات آتی می باشد. فرآیند لخته سازی در تحقیق حاضر با دیگر تحقیقات مشابه در جدول ۷ مقایسه شده است.

جدول ۷: مقایسه فرآیند لخته سازی در مصب جراحی با سایر مصب های کشور.

نام مصب	دبی متوسط سالانه رودخانه (مترمکعب در سال)	شوری مؤثر در لخته سازی (%)	عامل مؤثر در لخته سازی	بیشترین عنصر لخته شده	کمترین عنصر لخته شده	نرخ لخته سازی (%)
جراحی (تحقیق حاضر)	$179/5 \times 10^6$	۱-۳	pH، شوری، SO_4 و Cl و Eh و EC به جز کادمیوم اثر معکوس)	Cd	Mn	۱۱-۹۵
گرگان رود	$1368/5 \times 10^6$	۰/۶-۱	pH	Fe	Cu	۶۳-۳۳ ۵۲/۹۷
سرداب رود	140×10^6	۱-۲/۵	(DO و Eh کنترل کننده نیکل) pH، شوری، TDS و EC اثر معکوس)	Ni	Pb	۴/۸۶-۲۵
زرینه رود	$152/8 \times 10^6$	۲-۶	pH (شوری، سولفات و کلراید، Eh و EC اثر معکوس)	Mn	Cu	۴۸-۷۵

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بدون فرآیند لخته سازی، مقدار عناصر کلئیدی که از رودخانه جراحی به خور موسی وارد می‌شود به شرح زیر است: کادمیوم (۶۸/۲۱) تن در سال، نیکل (۳۴۶/۵) تن در سال، روی (۲۷۱) تن در سال، سرب (۹۰) تن در سال) و منگنز (۵۵۸/۳) تن در سال).
 با این حال، پس از فرآیند لخته سازی، مقدار این عناصر محلول به‌طور چشمگیری به ترتیب به ۳/۵۱، ۲۸۰/۷، ۳۹/۳، ۳۸ و ۴۹۶/۹ تن در سال برای Zn، Ni، Cd و Pb کاهش می‌یابد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مقدار ۹۴/۹، ۱۹، ۸۵/۵، ۵۸ و ۱۱ درصد به ترتیب از بار محلول فلزات کادمیوم، نیکل، روی، سرب و منگنز طی اختلاط مصبی به حالت نامحلول در می‌آید. در نتیجه کل بار آلودگی ورودی به خور موسی از مقدار ۱۳۳۴/۰۱ به ۸۵۸/۴۱ تن در سال کاهش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند لخته سازی طبیعی از ورود حجم زیادی از فلزات محلول رودخانه به خور موسی جلوگیری کرده و بار آلودگی فلزات را در یک پروسه طبیعی کاهش می‌دهد. مطالعه در مصب رودخانه زرينه‌رود نشان داده است که بار آلودگی فلزات ورودی به دریاچه ارومیه از مقدار ۷۳۰/۲۳ به ۲۱۲/۲ تن در سال کاهش می‌یابد (سبزی‌علیپور، ۱۳۹۱). بنابراین، اهمیت فرآیند لخته سازی در خودپالایی طبیعی نواحی مصبی اثبات شده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از دیاگرام Eh/pH، فلزات کادمیوم و سرب به‌صورت یون آزاد، فلز روی به‌صورت اکسید، فلز نیکل به‌صورت هیدرید و فلز منگنز به فرم هیدروکسید مشاهده شده‌اند. وضعیت این گونه‌ها با نتایج اطلس دیاگرام‌های Eh-pH بر اساس Eh و pH مربوطه همخوانی خوبی دارد (Takeno, 2005). بر اساس مطالعه صورت گرفته بر روی مصب رودخانه گرگان رود، فلز مس به‌صورت جامد، فلزات آهن و منگنز به‌صورت یون آزاد و فلز روی به فرم هیدروکسید مشاهده شده‌اند (Fazelzadeh et al., 2012).

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از آقای بابک رفیعی نژاد و کارشناسان آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز به خاطر همکاری در انجام آزمایش‌ها مربوط به تحقیق حاضر تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع

- افشین، ی.، ۱۳۷۳. رودخانه‌های ایران. جلد دوم، وزارت نیرو، شرکت مهندسی مشاور جاماب، صفحات ۶۴-۶۳.
- سبزی‌علیپور، س.، ۱۳۹۱. بررسی مکانیسم‌های مؤثر در فرآیند لخته سازی عناصر سنگین طی اختلاط آب شیرین با آب دریاچه ارومیه. رساله دکتری، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات.
- Abdolahpur Monikh, F., Safahieh, A., Savari, A. and Doraghi, A., 2013. Heavy metal concentration in sediment, benthic, benthopelagic, and pelagic fish species from Musa Estuary (Persian Gulf). *Environmental Monitoring and Assessment*, 185: 215-222.
- Agah, H., Hashtroudi, M.S. and Baeyens, W., 2012. Trace Metals and Major Elements in Sediments of the Northern Persian Gulf. *Journal of the Persian Gulf (Marine Science)*, 3: 45-58.
- Andrew, H., Peter, V., Jonathan, W., Luca, A., Carlos, C., Gabriela, D. and Elise, C., 2018. Coagulation-flocculation process with metal salts, synthetic polymers and biopolymers for the removal of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) from municipal wastewater. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 20: 393-402.
- Bainbridge, Z.T., Wolanski, E., Álvarez-Romero, J.G., Lewis, S.E. and Brodie, J.E., 2012. Fine sediment and nutrient dynamics related to particle size and floc formation in a Burdekin River flood plume, Australia. *Marine pollution bulletin*, 65: 236-248.
- Bewers, J.M., Macaulay, I.D. and Sundby, B., 1974. Trace Metals in the Waters of the Gulf of St. Lawrence. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 11: 939-950.
- Biati, A. and Karbassi, A.R., 2012. Flocculation of metals during mixing of Siyahrud River water with Caspian Sea water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184: 6903-6911.

- Biati, A., Karbassi, A.R., Hassani, A.H., Monavari, S.M. and Moattar, F., 2010.** Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(2): 327–336.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M. and Sholkovitz, E.R., 1977.** The mechanism of Fe removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 (9): 1313–1324.
- Chenar, SH., Karbassi, A. R., Zaker, N.H. and Ghazban, F., 2012.** Electroflocculation of Metals during Estuarine Mixing (Caspian Sea). *Journal of Coastal Research*, pp.1–8.
- Comans, R.N. and Van Dijk, C.P.J., 1988.** Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, 336 (6195): 151-154.
- Currie, D.R. and Small, K.J., 2005.** Macro benthic community responses to long-term environmental change in an east Australian sub-tropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 63: 315-331.
- De Mora, S., Fowler, S. W., Wyse, E. and Azemard, S., 2004.** Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 410-424.
- Dobson, M. and Frid, C., 2008.** Ecology of aquatic systems. Oxford University Press.
- Duinker, J. C. and Nolting, R. F., 1976.** Distribution model for particulate trace metals in the rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, Vol.10, PP.71-102.
- Fazelzadeh, M., Karbassi, A. and Mehrdadi, M., 2012.** An investigation on the Role of Flocculation Processes in Geo-Chemical and Biological Cycle of Estuary (Case Study: Gorganrood River). *International Journal of Environmental Research*, 6: 391-398.
- Gerringa, L. J. A., de Baar, H. J. W., Nolthing, R. F. and Paucot, H., 2001.** The influence of salinity on the solubility of Zn and Cd sulfides in the Scheldt estuary. *Journal of Sea Research*, 46(3-4): 201-211.
- Guinder, V., Popovich, C. and Perillo, G., 2012.** Phytoplankton and physicochemical analysis on the water system of the temperate estuary in South America: Bahía Blanca Estuary, Argentina. *International Journal of Environmental Research*, 6: 547-556.
- Hassani, S., Karbassi, A. and Ardestani, M., 2017.** Role of estuarine natural flocculation process in removal of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 3: 187-196.
- Janadeleh, H., Hosseini Alhashemi, A. and Nabavi, S., 2016.** Investigation on concentration of elements in wetland sediments and aquatic plants. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2: 87-93.
- Karbassi, A., Bassam, S. S. and Ardestani, M., 2013.** Flocculation of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn during Estuarine Mixing (Caspian Sea). *International Journal of Environmental Research*, 7: 917-924.
- Karbassi, A. R., 1989.** Geochemical and Magnetic Studies of Marine, Estuarine and Riverine Sediments. Mangalore University, India.
- Karbassi, A. R., Fakhræe, M., Heidari, M., Vaezi, A. R. and Valikhani Samani, A. R., 2015.** Dissolved and particulate trace metal geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. *Arabian Journal of Geosciences*, 8: 2143-2151.
- Karbassi, A. R., Nouri, J., Mehrdadi, N. and Ayaz, G. O., 2008.** Flocculation of heavy metals during mixing of freshwater with Caspian Seawater. *Environmental Geology*, 53 (8): 1811–1816.
- Levin, L. A., Boesch, D. F., Covich, A., Dahm, C., Erséus, C., Ewel, K. C., Kneib, R. T., Moldenke, A., Palmer, M. A. and Snelgrove, P., 2001.** The function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. *Ecosystems*, 4: 430-451.
- Li, R., Shu, K., Luo, Y. and Shi, Y., 2010.** Assessment of Heavy Metal Pollution in Estuarine Surface Sediments of Tangxi River in Chaohu Lake Basin. *Chinese Geographical Science*. 20: 9-17.
- Meybeck, M., 1988.** How to establish and use world budgets of riverine materials. In: Lerman, A., Meybeck, M. (Eds.), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*, pp.247–272.
- Payandeh, A., Zaker, N. H. and Niksokhan, M. H., 2015.** Numerical modeling of pollutant load accumulation in the Musa estuary, Persian Gulf. *Environmental Earth Sciences*, 73: 185-196.
- Roine, A., Orklund, P. and Anttila, K., 2002.** HCS Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, p 268.

Shokovitz, E. R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp.831–845.

Sundararajan, M. and Natesan, U., 2010. Geochemistry of elements in core sediments near point claimere, the Southeast Coast of India. *International Journal of Environmental Research*, 4: 379-394.

Takeo, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo, 419: 285p.

Victor, A., Harry, B., Huub, R. and Hardy, T., 2018. Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances. *Chemical Engineering Journal*. 349: 622-632.

Xiaofeng, H., Feng, Z., Gao, Y., Chao, S., Chao, S., Zhi, G. and Ping, Z., 2017. Coagulation–Removal of Cu, Zn, Pb, and Cr from Yangtze Estuary Using the *Phragmites australis* Artificial Floating Wetlands. *BioMed Research International*. 2017: 145-154.

Zhiqing, L. E., Jianhu, Z. and Jinsi, C., 1987. Flocculation of dissolved Fe, Al, Mn, Si, Cu, Pb and Zn during estuarine mixing. *Acta Oceanologica Sinica*, 6: 567–576.

Zhou, X. D. and Kot, S. C., 1995. Heavy metals ion adsorption on sediments of the Weiho and Hanji lang rivers, China. *Journal of Environmental Hydrology*, 3 (2).

