



بررسی هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) و فلزات شاخص (Ni & V) در گاماروس *Pontogammarus maeoticus* و رسوبات ساحلی دریای خزر، استان گیلان

محسن محمدی گلنگش^{۱*}، علی محمد صنعتی^۲، زهرا بزرگ پناه^۳

^۱ گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان

^۲ گروه محیط زیست، پژوهشکده خلیج فارس، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۹۶/۰۲/۰۲

اصلاح: ۹۶/۰۶/۱۴

پذیرش: ۹۶/۰۷/۱۴

کلمات کلیدی:

رسوبات

فلزات سنگین

گاماروس

هیدروکربن‌های نفتی

سواحل جنوبی دریای خزر، از مهمترین زیستگاه‌های گونه گاماروس *Pontogammarus maeoticus* است. این زیستگاه تحت تاثیر انواع آلاینده‌های پایدار مانند فلزات سنگین و هیدروکربن‌های نفتی و مشتقات آنها قرار دارد. در این تحقیق غلظت عناصر شاخص آلاینده‌های نفتی مانند نیکل، وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در بافت گونه مورد مطالعه و رسوبات پیرامون آن، در ۵ ایستگاه واقع در سواحل استان گیلان بررسی شد. آنالیز فلزات در نمونه‌های گاماروس و رسوبات با استفاده از دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) انجام گرفت و برای آنالیز ترکیبات نفتی از دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC) استفاده شد. نتایج نشان دادند که غلظت آلاینده‌های نفتی در رسوبات از الگوی وانادیوم < نیکل < هیدروکربن‌های نفتی کل، پیروی کرده و الگوی تجمع آلاینده‌ها در گاماروس‌ها به صورت هیدروکربن‌های نفتی کل < نیکل < وانادیوم بوده است. نتایج بیانگر همبستگی بالا بین غلظت وانادیوم و نیکل در رسوب و گاماروس بوده و نتایج به دست آمده از آنالیزخوشه‌ای، نشان داد که منشأ وانادیوم متفاوت از TPH و نیکل است که بیانگر وجود منبع دیگر وانادیوم در منطقه می‌باشد. غلظت وانادیوم، به ویژه در ایستگاه رضوانشهر، فراتر از حد مجاز RSA قرار داشت. از میان رسوبات ایستگاه‌های مختلف، فقط ایستگاه انزلی از نظر آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی کل در محدوده آلودگی متوسط قرار گرفت. میزان شاخص تجمع زیستی (BSAF) برای TPH، در تمامی ایستگاه‌ها، بالاتر از ۱ به دست آمد. بنابراین گاماروس می‌تواند شاخص زیستی مناسبی برای TPH در منطقه باشد.

مقدمه

در دنیای امروز، مسئله آلودگی اکوسیستم‌ها در اثر فعالیت‌های ملی و بین‌المللی پیامدی اجتناب‌ناپذیر است. با وجود اجرای برخی اقدامات کنترلی و نظارتی همواره بخش عظیمی از اکوسیستم‌ها تحت تأثیر آلاینده‌ها قرار دارند و گونه‌های جانوری و گیاهی زیادی مورد تهدید واقع می‌شوند (Weis, 2015). دریای خزر توسط پنج کشور ایران، روسیه، آذربایجان، ترکمنستان و قزاقستان که در اطراف آن قرار دارند، در معرض انواع آلودگی‌های زیست‌محیطی است (CEP, 2005). این دریا با وسعت

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: m_mohammadi@guilan.ac.ir

۴۳۶ هزار کیلومتر مربع، بزرگ‌ترین پیکره آبی محصور در خشکی است (Ketek Lahijani *et al.*, 2008). هیدروکربن‌های نفتی با تنوع مشتقات و درجه مسمومیت متفاوت در کنار فلزات سنگین از مهم‌ترین گروه آلاینده‌هایی به شمار می‌روند که نگرانی‌های زیادی را برای محیط‌زیست به ویژه در اکوسیستم‌های آبی به وجود آورده‌اند (Soliman and Wade, 2008). هیدروکربن‌های نفتی در سطح دریا و خشکی، به دلیل سمیت، سرطان‌زایی، ایجاد تغییرات موتاژنیک، تهدید جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات زنده اعم از گیاهان و جانوران به شمار می‌آیند (Chanieau *et al.*, 2005). از مهم‌ترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریای خزر را می‌توان به اکتشاف، استخراج و انتقال نفت، تخلیه‌ی آب توازن کشتی‌ها، تخلیه مواد نفتی به هنگام شستشوی تانکرهای نفت‌کش و تصادفات دریایی اشاره کرد (CEP, 2005). فلزات سنگین از آلاینده‌های متداول دریای خزر می‌باشند که از طریق فعالیت‌های انسانی نظیر سوخت‌های فسیلی، کودهای کشاورزی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی و دفن پسماندهای صنعتی به میزان زیاد وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند (Gong *et al.*, 2009). نیکل و وانادیوم از مهم‌ترین فلزاتی هستند که در نفت خام وجود دارند و به همین جهت به عنوان شاخص آلودگی نفتی محسوب می‌شوند (Wang *et al.*, 2010). هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین، بعد از ورود به دریا تحت تأثیر تغییرات گسترده فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرند. اما پس از طی مراحل مختلف چرخه‌های زیستی و غیر زیستی، در بستر دریا به‌عنوان آخرین بخش دریافت‌کننده آلاینده‌های پایدار تجمع خواهند یافت (Mille, 2007). این آلاینده‌ها، به‌مرور از رسوبات نیز جدا و از مسیرهای مختلف وارد بدن آبزیان می‌شوند تا این چرخه تکرار شود و در این فرایند بخشی از آن‌ها نیز وارد زنجیره غذایی انسان می‌گردند (Mohammed and Markert, 2006). ورود آلاینده‌های پایدار نفتی و فلزات به شبکه غذایی، با توجه به درجه مسمومیت و مقدار تجمع، اثرات مزمن و حاد را برای انسان به دنبال خواهد داشت (El-Safty, 2014). برخی موجودات آبی نظیر سخت‌پوستان می‌توانند فلزات سنگین و هیدروکربن‌های نفتی را از طریق غذا، آب و رسوبات جذب کنند (Scarlett *et al.*, 2007). بر همین اساس بعضی از سخت‌پوستان به‌عنوان شاخص زیستی^۱ و برخی به عنوان تجمع‌دهنده‌ی زیستی^۲ مناسب معرفی می‌شوند (Lewtas *et al.*, 2014). از جمله این سخت‌پوستان می‌توان به گونه‌های مختلف گاماروس اشاره کرد که در رسوبات سواحل دریای خزر و حوضه‌های آبخیز اطراف آن از پراکندگی قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشند. این جانوران کفزی، از شاخه بندپایان (Arthropoda) و زیرشاخه سخت‌پوستان (Crustacea) می‌باشند (Ghareyazie *et al.*, 2012). تحقیقات بسیاری بر روی تجمع فلزات سنگین و هیدروکربن‌های نفتی توسط گونه‌های مختلف گاماروس در اکوسیستم‌های آبی جهان صورت گرفته است که می‌توان به مطالعات Soliman و Wade (2008) در می‌سی‌سی‌پی، Pastorinho و همکاران (2009) در مصب رودخانه موندگو در کشور پرتغال، Neff و Durell (2012) در کانادا و Olsen و همکاران (2016) در آب‌های عمیق گرینلند اشاره نمود. گاماروس‌ها که از ذرات آلی و بقایای موجودات تغذیه می‌کنند، در زنجیره‌های غذایی از اهمیت بالایی برخوردارند و از منابع مهم غذایی برای بسیاری از ماهیان با ارزش از جمله کفال، کپور، گاوماهی و نیز پرندگان به شمار می‌آیند (Mirzajani *et al.*, 2011). استان گیلان یکی از استان‌های شمالی کشور ایران است که در جنوب غربی دریای خزر واقع شده است و فعالیت‌های انسانی بسیاری که در پیرامون مناطق ساحلی این استان انجام می‌شود، سبب ورود حجم زیادی از انواع آلاینده‌های آلی و معدنی از طریق رواناب‌های سطحی به دریای خزر می‌گردند (Ketek Lahijani *et al.*, 2008). با توجه به تنوع فعالیت‌های خشکی در منطقه مانند کشاورزی، فعالیت‌های صنعتی و معدنی در کنار فعالیت‌های دریایی مانند حمل و نقل دریایی در بندر انزلی و آستارا و برنامه طرح‌های توسعه‌ای در این بخش‌ها، منابع آلاینده داخلی از روند افزایشی برخوردار می‌باشند. از طرف دیگر، با توجه به مرز مشترک سواحل دریای خزر در استان گیلان با کشور آذربایجان که سال‌ها به اکتشاف نفت در دریای خزر فعالیت دارد و با در نظر گرفتن جهت جریان‌های غالب دریای خزر که به سمت جنوب شرقی است، بخش قابل ملاحظه‌ای از بار آلودگی مربوط به فعالیت‌های نفتی کشور آذربایجان می‌تواند از طریق همین جریان‌های غالب دریایی به سمت سواحل دریای خزر در استان گیلان منتقل شود. وجود گونه‌های ارزشمند ماهیان خاویاری و فوک خزری در این اکوسیستم باعث شده است تا این دریاچه از لحاظ اکولوژیک در سطح جهانی مورد توجه واقع شود. از طرفی

¹ Bioindicator

² Bioaccumulation

رونق صید ماهیان استخوانی در این دریاچه نیز باعث شده است تا سهم قابل ملاحظه‌ای از سبد غذایی مردمان حاشیه خزر به آبیان این دریاچه اختصاص یابد. لذا پایش انواع آلاینده‌ها در این اکوسیستم علاوه بر جنبه‌های اکولوژیک از نظر سلامت عمومی در سطح منطقه نیز بسیار حائز اهمیت است. بنابراین بررسی غلظت فلزات سنگین وانادیوم و نیکل به همراه هیدروکربن‌های نفتی کل^۳ (TPH)، در رسوبات به عنوان بخش غیر زنده و در رش ساحلی *Pontogammarus maeoticus* به عنوان بخشی ارزشمند از زنجیره غذایی این اکوسیستم، می‌تواند در جهت مدیریت زیست محیطی و سلامت عمومی ساکنین منطقه بسیار مفید باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه فلزات نیکل و وانادیوم به همراه هیدروکربن‌های نفتی کل در گاماروس و رسوبات پیرامونی آن در سواحل جنوبی دریای خزر مورد بررسی قرار گرفت. در سواحل جنوبی دریای خزر، چهارگونه گاماروس شناسایی شده‌اند که عبارت‌اند از: *Pontogammarus maeoticus*، *Pontogammarus borcea*، *Pontogammarus crassus*، *Obesogammarus crassus*، *Gammarus aequicauda* (Pjatakova and Tarasov, 1999). تقریباً در تمام سواحل جنوبی دریای خزر به جز خلیج گرگان و گمیشان، گونه *Pontogammarus maeoticus* یا رش ساحلی، گونه غالب و فراوان سواحل خزر معرفی شده است (Janparvar Javdani, 2015). نمونه‌برداری از گونه گاماروس *Pontogammarus maeoticus* و رسوبات پیرامونی آن در ۵ منطقه شامل (رضوانشهر، انزلی، چمخاله، کیاشهر و چابکسر) در سواحل دریای خزر، در استان گیلان مطابق شکل (۱) انجام شد. برخی از پارامترهای محیطی مربوط به آب مانند (دما، شوری و pH) در محل نمونه برداری اندازه‌گیری گردید. مشخصات طول و عرض جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه به همراه مقادیر فاکتورهای محیطی، در جدول ۱ ارائه شده است.

نمونه برداری در هر ایستگاه از سه نقطه با طول تقریبی یک کیلومتر انجام گرفت و سه نمونه ترکیبی از گاماروس با وزن تر حدود ۵۰ گرم تهیه شد. همچنین از همان زیستگاه تعداد سه نمونه ترکیبی رسوب با وزن حدود ۲۰۰ گرم جمع‌آوری شد. نمونه‌های رسوب مربوط به فلزات سنگین با استفاده از بیلچه پلاستیکی در ظروف پلی اتیلنی قرارداد شدند. برای آنالیز هیدروکربن‌های نفتی کل، نمونه‌ها با استفاده از بیلچه استیل در ظروف شیشه‌ای جمع‌آوری شدند. نمونه‌های گاماروس از رسوبات با استفاده از الک با مش ۱ میلی‌متر برداشته شدند تا پس از شستشو با آب دریا رسوبات به خوبی جدا شوند. در مجموع ۳۰ نمونه ترکیبی جهت آماده‌سازی و آنالیز تهیه گردید و نمونه‌های گاماروس و رسوب جمع‌آوری شده از هر ایستگاه، به طور جداگانه در ظروف مخصوص برچسب دار قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در یخدان یونولیتی حاوی یخ خشک، به آزمایشگاه انتقال داده شدند.

جدول ۱. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری و مقادیر پارامترهای محیطی

شماره ایستگاه	نام ایستگاه	مختصات جغرافیایی		دما (C °)	شوری (%)	pH
		عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی			
۱	رضوانشهر	۳۷° ۳۴' ۴۷"	۴۹° ۱۱' ۰۷"	۲۱/۴	۸/۹	۸/۳۲
۲	انزلی	۳۷° ۲۹' ۳۸"	۴۹° ۲۳' ۴۵"	۲۲	۸/۳۵	۸/۷
۳	کیاشهر	۳۷° ۲۵' ۴۲"	۴۹° ۵۸' ۵۰"	۲۳/۱	۸/۸	۸/۲
۴	چمخاله	۳۷° ۱۳' ۲۴"	۵۰° ۱۶' ۰۷"	۲۲/۵	۹/۵	۸/۳۲
۵	چابکسر	۳۶° ۵۹' ۳۲"	۵۰° ۳۲' ۴۴"	۲۲/۴	۸/۵	۸/۲۷

³ Total Petroleum Hydrocarbons



شکل ۱. موقعیت ایستگاه‌های مورد مطالعه در استان گیلان

آماده سازی نمونه‌ها جهت آنالیز فلزات سنگین

نمونه‌های گاماروس مربوط به هر ایستگاه که به وزن تقریبی ۵۰ گرم جمع آوری شده بودند، ابتدا به منظور آنالیز فلزات سنگین بافت‌های گاماروس به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند (AQAC, 1990). نمونه‌های رسوب نیز به مدت ۱۶ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد کاملاً خشک شدند. پس از کنترل نمونه‌ها و رسیدن به وزن ثابت، نمونه‌های خشک شده با کمک هاون چینی، کاملاً پودر شده و از الک استیل ۶۳ میکرون عبور داده شدند. سپس عملیات هضم تر بر روی یک گرم از نمونه آماده شده با استفاده از اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪) و اسید پرکلریک (۶۰٪) به نسبت ۴:۱ انجام شد. عمل هضم نمونه‌ها ابتدا در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و سپس در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد ادامه یافت. نمونه‌های هضم شده با آب دیونیزه حجم رسانی شدند و تا زمان اندازه‌گیری غلظت فلزات در یخچال نگهداری شدند (Yap *et al.*, 2002). آنالیز فلزات در نمونه‌های رسوب و گاماروس با استفاده از دستگاه ICP-OES مدل Liberty RL انجام شد.

آماده سازی نمونه‌ها جهت آنالیز هیدروکربن‌های نفتی کل

جهت تعیین هیدروکربن‌های نفتی کل در نمونه‌های رسوب و بافت گاماروس ابتدا نمونه‌ها با استفاده از فریز درایر خشک شدند و پس از پودر و همگن سازی مقدار ۵ گرم از نمونه توزین شد و عمل استخراج با استفاده از مخلوط حلال هگزان/دی کلرومتان (۱:۱) با دستگاه سوکسوله در مدت ۸ ساعت انجام گرفت. در پایان، حجم نمونه استخراج شده با روتاری تا ۱۵ میلی لیتر تغلیظ شد (دمای حمام آب کمتر از ۳۰ درجه در نظر گرفته شد). سپس نمونه با جریان ملایم گاز نیتروژن به ۱ میلی لیتر کاهش داده شد و نهایت غلظت ترکیبات آلی C₁₀-C₃₃ به عنوان هیدروکربن‌های کل با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی GC-Agilent – 7890 با آشکارساز یونیزان شعله‌ای آنالیز گردید (ROPME 1999; Khoshbavar-Rostami, 2012).

آنالیز آماری

در ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با آزمون Kolmogorov-Smirnov انجام شد و از آزمون تجزیه واریانس یکطرفه ANOVA برای مقایسه میانگین غلظت آلاینده‌های اندازه‌گیری شده در رسوب و بافت زنده و نیز از آزمون Tukey HSD جهت مقایسه چندگانه در سطح اطمینان ۹۵ درصد استفاده شد. همبستگی بین غلظت آلاینده‌ها در رسوب و گاماروس با استفاده از آزمون همبستگی پیرسون بررسی شد. از آنالیز خوشه‌ای به روش (Between Group) Average Linkage جهت تعیین منشاء آلاینده‌های نفتی استفاده گردید. کلیه آنالیزهای آماری با استفاده از نسخه ۲۳ نرم افزار SPSS انجام شد. به منظور تعیین

تجمع زیستی (BSAF) ^۴ آلاینده‌ها در نمونه‌های گاماروس، از رابطه $BSAF = C_b/C_s$ استفاده شد که C_b غلظت آلاینده در موجود زنده و C_s غلظت همان آلاینده در رسوب می‌باشد (Keshavarzifard et al., 2017).

نتایج

نتایج حاصل از آزمون ANOVA نشان داد که بین غلظت نیکل، وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل در نمونه‌های گاماروس در ۵ ایستگاه مورد مطالعه، تفاوت معناداری وجود داشت ($P < 0.05$). همچنین بین غلظت آلودگی نفتی در نمونه‌های رسوبات در ایستگاه‌های مورد مطالعه، اختلاف معناداری به دست آمد ($P < 0.05$). نتایج مربوط به غلظت نیکل، وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل در گونه *Pontogammarus maeoticus* مطابق جدول ۲ نشان می‌دهد که شرق استان از بیشترین مقدار بار آلودگی عناصر برخوردار بوده است. همچنین نتایج غلظت آلاینده‌های نفتی در رسوبات، مطابق جدول ۳ نشان می‌دهد رسوبات نواحی شرقی استان نیز از غلظت بیشتر عناصر سنگین برخوردار می‌باشند اما با توجه به نتایج جداول ۱ و ۲، بار آلودگی ترکیبات آلی در منطقه غرب بیشتر از شرق استان است.

جدول ۲. نتایج حاصل از مقایسه غلظت آلاینده‌ها (برحسب $\mu\text{g/g dw}$) در گونه *Pontogammarus maeoticus* در ایستگاه‌های مورد مطالعه (میانگین \pm انحراف از معیار)

رضوانشهر	انزلی	کیاشهر	چمخاله	چابکسر	میانگین کل
۲/۱ \pm ۰/۰ ^b	۱/۹ \pm ۰/۰ ^c	۱/۶ \pm ۰/۰ ^e	۱/۸ \pm ۰/۰ ^d	۳/۸ \pm ۰/۰ ^a	۲/۳ \pm ۰/۰ ^a
۲/۱ \pm ۰/۰ ^b	۱/۱ \pm ۰/۰ ^d	۱/۷ \pm ۰/۰ ^c	۱/۱ \pm ۰/۰ ^d	۴/۶ \pm ۰/۰ ^a	۲/۱ \pm ۱/۳ ^۰
۲۲/۲ \pm ۰/۰ ^d	۲۹/۲ \pm ۰/۰ ^c	۵۹/۱ \pm ۰/۰ ^a	۴۷/۲ \pm ۰/۰ ^b	۱۵/۴ \pm ۰/۰ ^e	۳۴/۶ \pm ۲/۷۵

مقادیر مشخص شده با حروف متفاوت، نشانگر تفاوت معنی‌داری بین ایستگاه‌های مختلف ($P < 0.05$) در آزمون توکی می‌باشد.

جدول ۳. نتایج حاصل از مقایسه غلظت آلاینده‌ها (برحسب $\mu\text{g/g dw}$) در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه (میانگین \pm انحراف از معیار)

رضوانشهر	انزلی	کیاشهر	چمخاله	چابکسر	میانگین کل
۲۰/۲ \pm ۰/۰ ^a	۱۱/۵ \pm ۰/۰ ^c	۶/۷ \pm ۰/۰ ^e	۸/۳ \pm ۰/۰ ^d	۱۶/۴ \pm ۰/۰ ^b	۱۳/۳ \pm ۵/۲۴
۶۱/۲ \pm ۰/۰ ^a	۳۰/۲ \pm ۰/۰ ^d	۲۹/۹ \pm ۰/۰ ^c	۳۷/۸ \pm ۰/۰ ^b	۳۹/۹ \pm ۰/۰ ^e	۳۹/۸ \pm ۳/۸۱
۹/۳ \pm ۰/۰ ^b	۱۰/۲ \pm ۰/۰ ^a	۸/۲ \pm ۰/۰ ^c	۷/۶ \pm ۰/۰ ^d	۶/۲ \pm ۰/۰ ^e	۸/۳ \pm ۱/۴ ^۰

مقادیر مشخص شده باحروف متفاوت، نشانگر تفاوت معنی‌داری بین ایستگاه‌های مختلف ($P < 0.05$) در آزمون توکی می‌باشد.

نتایج حاصل از آزمون Tukey نشان داد که بیشترین میزان نیکل در نمونه‌های *Pontogammarus maeoticus* متعلق به ایستگاه چابکسر، با غلظت ۳/۸ میکروگرم بر گرم و کمترین غلظت نیکل برای ایستگاه کیاشهر به میزان ۱/۶ میکروگرم بر گرم بوده است. در رسوبات، بیشترین تجمع نیکل، در ایستگاه رضوانشهر با غلظت ۲۰/۲ میکروگرم بر گرم و کمترین میزان نیکل در ایستگاه کیاشهر با غلظت ۶/۷ میکروگرم بر گرم مشاهده شد. در نمونه‌های گاماروس، بیشترین تجمع عنصر وانادیوم در ایستگاه چابکسر و کمترین میزان وانادیوم در ایستگاه انزلی به ترتیب با مقادیر ۴/۶ و ۱/۱ میکروگرم بر گرم اندازه‌گیری شد. همچنین در رسوبات ایستگاه رضوانشهر، بالاترین میزان وانادیوم با ۶۱/۲ میکروگرم بر گرم و در رسوبات کیاشهر، کمترین غلظت وانادیوم به مقدار ۲۹/۹ میکروگرم بر گرم به دست آمد. بیشترین و کمترین تجمع هیدروکربن‌های نفتی کل، در بافت‌های گاماروس به ترتیب در ایستگاه‌های کیاشهر با غلظت ۵۹/۱ میکروگرم بر گرم و چابکسر با غلظت ۱۵/۴ میکروگرم بر گرم به دست آمد. در رسوبات بیشترین غلظت هیدروکربن نفتی کل در ایستگاه انزلی به میزان ۱۰/۲ میکروگرم بر گرم، اندازه‌گیری شد. کمترین

⁴ Biota-sediment accumulation factor

هیدروکربن نفتی کل در رسوبات چابکسر به مقدار ۶/۲ میکروگرم برگرم، مشاهده شد. براساس آنالیز همبستگی پیرسون (جدول ۴)، همبستگی مثبت و بالایی بین غلظت وانادیوم و نیکل ($r = 0.92$) و همچنین همبستگی منفی و معنی‌داری بین تجمع نیکل و هیدروکربن‌های نفتی کل ($r = -0.66$) و نیز بین وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل ($r = -0.70$) در نمونه‌های رسوب و گاماروس برقرار بوده است.

جدول ۴. همبستگی آلاینده‌های نفتی در رسوبات و بافت‌های گاماروس در منطقه مورد مطالعه

TPH	Va	Ni	
		۱	Ni
	۱	۰/۹۲۴**	Va
۱	-۰/۷۰۸*	-۰/۶۶۷*	TPH

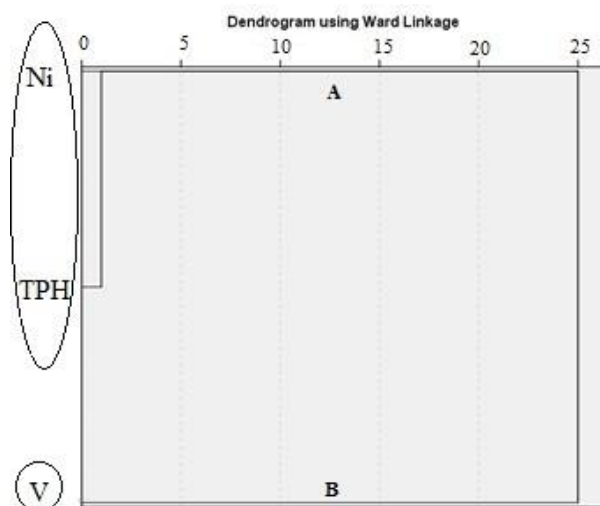
* همبستگی با احتمال خطای کمتر از ۰/۰۵ معنی دار است. ** همبستگی با احتمال خطای کمتر از ۰/۰۱ معنی دار است.

نتایج محاسبه شاخص BSAF برای نیکل، وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در جدول ۵ آمده است. میزان BSAF برای فلز وانادیوم در تمام ایستگاه‌ها کمتر از ۱ به دست آمد. این شاخص برای فلز نیکل تنها در ایستگاه انزلی $BSAF > 1$ مشاهده شد. برای هیدروکربن‌های نفتی کل در گاماروس‌های تمام ایستگاه‌ها $BSAF > 1$ به دست آمد.

جدول ۵. نتایج محاسبه مقادیر BSAF برای نیکل، وانادیوم و هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در گاماروس‌های ایستگاه‌های مختلف

چابکسر	چمخاله	کیاشهر	انزلی	رضوانشهر	
۰/۲۳	۰/۲۱	۰/۲۳	۱/۶۸	۰/۱	نیکل
۰/۱۱	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۳	وانادیوم
۲/۴۷	۶/۱۷	۷/۱۸	۲/۸۷	۲/۳۸	TPH

نتایج به دست آمده از آنالیز خوشه‌ای بر روی رسوبات منطقه، در شکل ۲ ارائه شده که دندوگرام به دست آمده، از دو شاخه A و B تشکیل شده است. نیکل و هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در شاخه A و تحت ضرایب تشابه بسیار بالا و معنی دار با هم ارتباط داشته و احتمالاً تحت تأثیر عوامل کنترل‌کننده یکسان قرار دارند. وانادیوم در شاخه B به تنهایی قرار گرفته است که نشان می‌دهد، منشأ وانادیوم متفاوت از آن دو بوده است.



شکل ۲. نمودار دندروگرام به دست آمده از آزمون خوشه‌ای

بحث

نتایج نشان داد که میزان فراوانی آلاینده‌های نفتی در رسوبات از الگوی $V < Ni < TPH$ پیروی کرده است و میزان تجمع فلز وانادیوم و سپس نیکل از میزان هیدروکربن‌های نفتی کل در رسوبات ۵ ایستگاه بالاتر به دست آمد. با توجه به مکان‌های نمونه برداری که در بخش‌های ساحلی واقع شده‌اند، این الگوی تغییرات را می‌توان به تجزیه گروه آلاینده‌های نفتی کل (TPH) نسبت داد و فرایندهای مختلف نوری، فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، می‌توانند سبب تجزیه این آلاینده‌های آلی شوند. بنابراین غلظت این آلاینده‌ها در محیط کمتر از عناصری است که بخشی از غلظت آنها از تجزیه همین ترکیبات به محیط زیست منطقه وارد می‌شود. به عقیده Bastami و همکاران (2015)، آلودگی نفتی، تخلیه آب توازن از تانکر نفتکش‌ها و فرسایش خاک، از مهمترین عوامل افزایش فلز وانادیوم، در سواحل استان گیلان می‌باشد. Pourang و همکاران (2005)، عنوان کردند که سهم قابل ملاحظه‌ای از غلظت بالای وانادیوم در خلیج فارس وابسته به تخلیه نفت و آب توازن کشتی‌ها در منطقه می‌باشد. آنها بیشترین غلظت وانادیوم را در رسوبات سواحل قشم و بندرلنگه که فعالیت‌های نفتی در آنها بالاست، گزارش نمودند. پس از وانادیوم فلز نیکل بالاترین غلظت را در رسوبات از خود نشان می‌دهد. به طور کلی مجتمع‌های پتروشیمی، صنایع شیمیایی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی نقش بسزایی در انتقال نیکل به محیط آبی دارند (Nadal et al., 2007). نیکل و وانادیم به عنوان فلزات شاخص نفت خام هستند و نتایج مطالعات در رسوبات مناطق مختلف جهان از جمله بررسی‌های El Tokhi و همکاران (2008)، در سواحل مصر، Gong و همکاران (2009) و Wang و همکاران (2010) در سواحل چین، نشان می‌دهد که بخش عمده بار آلودگی وانادیوم و نیکل وابسته به آلودگی‌های نفتی می‌باشد. این در حالی است که در برخی مطالعات، بخش قابل توجهی از فلز نیکل تجمع یافته در رسوبات را وابسته به منابع طبیعی و پدیده‌های زمین شناختی دانسته‌اند. De Mora و همکاران در سال ۲۰۰۴ با بررسی غلظت نیکل در رسوبات سواحل دریای عمان دریافتند که رسوبات این سواحل دارای میزان بالای نیکل بوده و بیشترین غلظت نیکل در سواحل جزیره Masirah به دست آمد. در حالی که این بخش از سواحل دارای کمترین فعالیت‌های انسانی است. این محققین منشأ نیکل در سواحل عمان را طبیعی و مرتبط به سنگ Ophiolites دانستند. در مطالعه حاضر ایستگاه انزلی دارای بالاترین میزان هیدروکربن نفتی در رسوبات نسبت به سایر ایستگاه‌ها بود. بندر انزلی در کناره جنوبی دریای خزر از قدیمی‌ترین بنادر ایران است که همواره از حجم بالای فعالیت کشتیرانی برخوردار بوده است. فعالیت‌های بندری از راه‌های مختلف از جمله تخلیه مواد زائد نفتی کشتی‌ها، تخلیه آب توازن آلوده به مواد نفتی و تصادفات دریایی می‌توانند موجب آلودگی نفتی و آسیب به محیط‌زیست دریایی شوند (El-Moselhy, 2006). نتایج تحقیق Tolosa (2004)، نشان داد که غلظت کل آلکان‌های نرمال در رسوبات شمال دریای خزر کمتر از $1 \mu\text{g/g}$ در سواحل جنوبی خزر بین $17-5 \mu\text{g/g}$ متغیر بوده و دارای آلودگی متوسط است. بر اساس نتایج این تحقیق تجمع آلاینده‌های نفتی در گاماروس در ایستگاه‌های مختلف، از الگوی تغییرات $V < Ni < TPH$ برخوردار بود و میزان هیدروکربن نفتی کل در رسوبات ۵ ایستگاه بالاتر از میزان تجمع فلز نیکل و وانادیوم به دست آمد. با توجه به اینکه بخش عمده بدن گونه‌های جانوری از جمله گاماروس از چربی و پروتئین تشکیل شده است، بنابراین آلاینده‌های آلی نسبت به فلزات سنگین از قابلیت تجمع بیشتری برخوردار می‌باشند. در بین عناصر سنگین، جهت مقایسه جذب زیستی بین عناصر ضروری و غیر ضروری مشاهده می‌شود که غلظت عناصر غیر ضروری در بدن موجودات کمتر از عناصر ضروری است (Olsen et al., 2016). در این مطالعه، بیشترین مقادیر وانادیوم و نیکل در گاماروس، مربوط به ایستگاه چاپکسر بود. بیشترین مقادیر وانادیوم و نیکل، در رسوبات ایستگاه رضوانشهر و کمترین غلظت این فلزات در رسوبات کیشهر مشاهده شد. بررسی‌های آماری، همبستگی بالا و مثبت را بین نیکل و وانادیوم ($r = 0.92$) تأیید کرد. نتایج BSAF به منظور بررسی توان تجمع آلاینده‌ها در گاماروس ایستگاه‌های مورد مطالعه مطابق (جدول ۵)، بیانگر آن است که تجمع عناصر وانادیوم و نیکل در بدن گاماروس عمدتاً کمتر از غلظت این عناصر در رسوبات است، این موضوع نشان می‌دهد این گونه در ایستگاه‌های مورد نمونه‌برداری، نمی‌تواند تجمع دهنده خوبی برای فلزات سنگین نیکل و وانادیوم محسوب شود. در مطالعه Lewtas و همکاران (2014) در استرالیا نیز به نتایج مشابهی دست یافتند که فلزات سنگین تجمع یافته در بدن نوعی سخت پوست کمتر از تجمع این فلزات در رسوبات بوده است. گاماروس‌ها از متداول‌ترین ماکروبنتوزهای دریای خزر هستند که به دلیل رژیم غذایی ریزه خواری، به شدت در

معرض آلاینده‌هایی قرار دارند که در رسوبات تجمع می‌یابند. گاماروس‌ها در سطوح دوم و سوم زنجیره غذایی بوده و نقش مهمی در تغذیه ماهیان با ارزش اقتصادی ایفا می‌نمایند (Janparvar Javdani, 2015). نتایج جدول (۵) نشان می‌دهد که شاخص تجمع زیستی، BSAF، برای هیدروکربن‌های نفتی کل در مطالعه حاضر در تمامی ایستگاه‌ها، از ۱ بالاتر بوده است که نشان می‌دهد نمونه‌های گاماروس در مقایسه با رسوبات، انباشتگر بهتری برای هیدروکربن‌های نفتی کل به شمار می‌آیند. این موضوع علاوه اینکه به ساختار و ترکیبات چربی دوست بدن آنها مرتبط است بلکه می‌تواند به نوع تغذیه گاماروس‌ها نیز وابسته باشد. به طور کلی هیدروکربن‌های نفتی موجود در رسوبات یا منشأ طبیعی دارند و یا ناشی از فعالیت‌های انسانی هستند (Defeo *et al.*, 2009). در اکوسیستم‌های دریایی، هیدروکربن‌های با منشأ طبیعی در نتیجه تجزیه زیست توده‌های جانوری گیاهی وارد محیط می‌شوند و هیدروکربن‌های نفتی با منشأ فعالیت‌های انسانی بیشتر در اثر نشت نفت خام و ترکیبات فراوری شده آن و یا از انتشار سوخت‌های فسیلی توسط وسایل حمل و نقل دریایی وارد این اکوسیستم‌ها می‌شوند (Frantzen *et al.*, 2015). در مطالعه ای که توسط Durell و Neff (2012) انجام شد، میزان هیدروکربن‌های نفتی موجود در رسوبات و آمفیپودهای گونه *Anonyx nugax* در طی سالهای ۱۹۹۹ تا ۲۰۰۶ در دریای بوفورت در شمال غربی کشور کانادا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای ترکیبات نفتی موجود در بافت‌های آمفی‌پود در آن مطالعه، نشان داد که هیدروکربن‌های نفتی کل موجود در بافت زنده در نتیجه تغذیه آمفی‌پودها از زئوپلانکتونهای کوچک‌تر، فرسایش سواحل و عوارض طبیعی زمین بوده و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در آمفی‌پود *Anonyx nugax* عمدتاً انسانی نبوده است. در جدول ۶، مقایسه غلظت فلزات در رسوبات منطقه مورد مطالعه با راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA) (Long *et al.*, 1995) و نیز استاندارد کشورهای حوضه خلیج فارس (RSA Ropme, 1999) آورده شده است. در راهنمای آمریکا دو سطح برای آلودگی فلزات مطرح شده که به صورت حد تاثیر کم^۵ (ERL) و حد تاثیر متوسط^۶ (ERM)، بیان شده است. غلظت نیکل در رسوبات منطقه مورد مطالعه از حد استاندارد بین‌المللی پایین‌تر می‌باشد. لیکن میزان وانادیوم در رسوبات، به ویژه در ایستگاه رضوانشهر با غلظت ۶۱/۱۶ میکروگرم بر گرم، از حد استاندارد RSA فراتر است که این مسئله می‌تواند در دراز مدت اثرات منفی بر موجودات زنده داشته باشد. مطابق جدول ۷، رسوبات مناطق ساحلی به لحاظ شدت آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی کل در سه دسته قرار خواهند گرفت. این کلاس‌بندی اولین بار توسط Esteves و Commendatore (2007) انجام شد. از مقایسه نتایج به دست آمده در جدول ۳ با تقسیم‌بندی انجام‌شده در جدول ۷، مشخص می‌شود که رسوبات ایستگاه‌های مختلف، از نظر هیدروکربن‌های نفتی کل، از آلودگی کمی برخوردار هستند و بر اساس این تقسیم‌بندی تنها ایستگاه انزلی در محدوده آلودگی متوسط قرار دارد.

جدول ۶. مقایسه غلظت نیکل و وانادیوم ($\mu\text{g/g dw}$) در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه با استانداردهای بین‌المللی

منبع	V	Ni
(Long <i>et al.</i> , 1995)	-	۲۰/۹
(Long <i>et al.</i> , 1995)	-	۵۱/۶
(ROPME, 1999)	۲۰-۳۰	۷۰-۸۰
مطالعه حاضر	۳۹/۷۷	۱۳/۳۴

جدول ۷. تقسیم بندی رسوبات مناطق ساحلی به لحاظ غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) بر حسب ($\mu\text{g/g dw}$)

میزان TPH ($\mu\text{g/g dw}$)	TPH < ۱۰	۱۰ < TPH < ۱۰۰	۱۰۰ < TPH < ۱۰۰۰
شدت آلودگی	کم	کم تا متوسط	متوسط تا زیاد

⁵ Effects Range-Low

⁶ Effects Range-Median

تحلیل درخت خوشه‌ای (شکل ۲) در رسوبات ساحلی خزر، گویای شباهت توزیع نیکل و هیدروکربن‌های نفتی کل با یکدیگر و یکسان بودن منشأ آن‌هاست، چراکه کم بودن فاصله خوشه‌ای، نشان‌دهنده درجه مشابهت بالا است. به‌طور کلی وانادیوم، فلز شاخص آلودگی نفتی است (El-Moselhy, 2006) و با توجه به بالاتر بودن وانادیوم نسبت به استاندارد RSA، به نظر می‌رسد که در رسوبات و گاماروس‌های ایستگاه‌های مورد بررسی، بیشترین منشأ ورودی وانادیوم، را می‌توان مستقل و وابسته به فعالیت‌های انسانی دانست. در مقابل با توجه به قرار گرفتن نیکل و هیدروکربن‌های نفتی کل در یک خوشه مجزا می‌توان بیشترین سهم در منشأ نیکل را به هیدروکربن‌های نفتی و یا ترکیبی از منابع طبیعی و انسانی نسبت داد. همچنین فاصله خوشه‌ای هیدروکربن نفتی کل به وانادیوم نسبت به نیکل کمتر است که بیانگر مشابهت منشأ هیدروکربن نفتی کل با وانادیوم نسبت به فلز نیکل بوده و احتمالاً منابع انسانی در میزان هیدروکربن‌های نفتی کل در مطالعه کنونی تأثیرگذار بوده‌اند. مطالعات نشان می‌دهد در رسوبات ساحلی، برخی از گونه‌های جانوری و گیاهی می‌توانند به عنوان شاخص در خصوص پایش زیستی بوم‌سازگان مورد استفاده قرار گیرند. بر اساس نتایج این تحقیق، سواحل جنوبی خزر در استان گیلان به لحاظ آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی کل در شرایط غیر آلوده قرار دارند و تنها محدوده بندر انزلی به دلیل فعالیت‌های بندری و حمل و نقل دریایی دارای بار آلودگی در محدوده متوسط می‌باشد که نیازمند اقدامات مدیریتی ویژه در منطقه می‌باشد. با توجه به اینکه نتایج نشان می‌دهد هیدروکربن‌های نفتی کل در گاماروس از تجمع بالایی برخوردار هستند. بنابراین بار آلودگی نفتی می‌تواند وارد زنجیره‌های غذایی شود. بر این اساس پیشنهاد می‌شود قبل از آنکه این آلاینده‌ها، به عنوان تهدیدی جدی برای سلامت محیط‌زیست و موجودات منطقه تبدیل شوند، با اقدامات پیشگیرانه مانند احداث تصفیه خانه مناسب در بندر، شهرک‌های صنعتی و واحدهای آلوده کننده همراه با نظارت مستمر بر حمل و نقل دریایی نسبت به کاهش غلظت این آلاینده‌ها اقدام شود.

منابع

- AQAC (Association of Official Analytical Chemists). 1990. Official Methods of Analysis AOAC, Washington DC. 1963 p.
- Bastami, K.D., Neyestani, M.R., Shemirani, F., Soltani, F., Haghparast, S., Akbari, A. 2015. Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 92(1): 237-243.
- Caspian Environment Program (CEP). 2005. Caspian Sea, Environmental Issues (Iran).
- Chanieau, C.H., Rougeux, G., Yepremian, C. 2005. Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 37(8): 1490-1497.
- Commendatore, M.G., Esteves, J.L. 2007. An assessment of oil pollution in the coastal zone of Patagonia, Argentina. *Environmental Management*. 40: 814-821.
- Defeo, O., McLachlan, A., Schoeman, D., Schlacher, T., Dugan, J., Jones, A., Lastra, M., Scapini, F. 2009. Threats to sandy beach ecosystems: a review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 81: 1-12.
- De Mora, S., Fowler, S.W., Wyse, E., Azemard, S. 2004. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*. 49: 410-424.
- El-Moselhy, K.H.M. 2006. Distribution of vanadium in bottom sediments from the marine coastal area of the Egyptian Seas. *Egyptian Journal of Aquatic Research*. 32(1): 12-21.
- El-Safty, A. 2014. Health implications of heavy metal overload. *Occupational Medicine and Health Affairs*. 2: 145-151.
- El-Tokhi, M., Abdelgawad, E., Lotfy, M.M. 2008. Impact of heavy metals and Petroleum hydrocarbons contamination of the East Port Said Port area, Egypt. *Applied Sciences Research*. 4: 1788-1798.
- Frantzen, M., Hansen, B.H., Geraudie, P., Palerud, L., Falk-Petersen, I., Olsen, G.H., Camus, L. 2015. Acute and long-term effects of mechanically and chemically dispersed oil on lump sucker (*Cyclopterus lumpus*). *Marine Environmental Research*. 105: 8-19.

- Ghareyazie, B., Mottaghi, A. 2012. Studing *Pontogammarus maeoticus* among Southern coast of Caspian Sea. Middle-East Journal of Scientific Research. 12 (11): 1484-1487.
- Gong, M., Bi, X.Y., Ren, L.M., Wang, L., Ma, Z.D., Bao, Z.Y., Li, Z.G. 2009. Assessing heavy-metal contamination and sources by GIS-based approach and multivariate analysis of urban-rural topsoils in Wuhan, central China. Environmental Geochemical Health. 32(1): 59-72.
- Janparvar Javdani, A. 2015. Check oil pollution in the Caspian Sea on the southern coast Gamaryd. Thesis Master of Marine Biology. Islamic Azad University, North Tehran Branch. Iran.
- Keshavarzifard, M., Moore, F., Keshavarzi, B., Sharifi, R. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment and sea urchin (*Echinometra mathaei*) from the intertidal ecosystem of the northern Persian Gulf: Distribution, sources, and bioavailability. Marine Pollution Bulletin. 123(1-2): 373-380.
- Ketek Lahijani, H.A., Tavakoli, V., Amini, A.H. 2008. South Caspian river mouth configuration under human impact and sea level fluctuations. Environmental Sciences. 5(2): 65-68.
- Khoshbavar-Rostami, H.A. 2012. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, sediment and tissue of five sturgeon species in the southern Caspian Sea coastal regions. Caspian Journal of Environmental Sciences. 10(2): 135-144.
- Lewtas, K.L.M., Birch, G.F., Foster-Thorpe, C. 2014. Metal accumulation in the greentail prawn, *metapenaeus bennettiae*, in Sydney and port Hacking estuaries, Australia Environmental Sciences Pollution Research. 21(1): 704-716.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management. 19: 81- 97.
- Mille, G. 2007. Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos Area, France). Marine Pollution Bulletin. 54: 566-575.
- Mirzajani, A.R., Saydrahim, M. Sari, A.R. 2011. Reproductive traits of some amphipods (Crustacea: Peracarida) in different habitats of Iran and southern Caspian Sea. International Journal of Zoology. 10: 598-604.
- Mohammed, M.H., Markert, B. 2006. Toxicity of heavy metals on *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) deBrebisson in batch cultures. Environmental Science Pollution Research. 13: 98-104.
- Nadal, M., Schulmacher, M., Domingo, J.L. 2007. Levels of metals, PCB's PCN's and PAH's in soils of highly industrialized chemical/petrochemical area. Chemosphere. 66: 267-276.
- Neff, J.M., Durell, G.S. 2012. Bioaccumulation of petroleum hydrocarbons in arctic amphipods in the oil development area of the Alaskan Beaufort Sea. Integrated environmental assessment and management. 8(2): 301-319.
- Olsen, G.H., Coquillé, N., Le Floch, S., Geraudie, P., Dussauze, M., Lemaire, P., Camus, L. 2016. Sensitivity of the deep-sea amphipod *Eurythenes gryllus* to chemically dispersed oil. Environmental Science and Pollution Research. 23(7): 6497-6505.
- Pastorinho, M.R., Telfer, T.C., Soares, A.M. 2009. Amphipod susceptibility to metals: cautionary tales. Chemosphere. 75(11): 1423-1428.
- Pjatakova, G.M., Tarasov, A. 1999. Caspian Sea Amphipods, biodiversity systematic position and ecological peculiarities of some species, INT. Journal. Salt lobe Research. 5(1): 63-79.
- Pourang, N., Nikouyan, A., Dennis, J.H. 2005. Trace element concentrations in fish, surficial sediments and water from northern part of the Persian Gulf. Environmental Monitoring and Assessment. 109: 293-316.
- ROPME. 1999. Manual of oceanographic observation and pollutant analysis methods (MOOPAM). Regional Organization for the Protection of the Marine Environment, Kuwait.
- ROPME. 1999. Regional report of the state of the marine environment. Regional Organization for the Protection of the Marine Environment (ROPME). Kuwait. 220 p.
- Scarlett, A., Rowland, S.J., Canty, M., Smith, E.L., Galloway, T.S. 2007. Method for assessing the chronic toxicity of marine and estuarine sediment-associated contaminants using the amphipod *Corophium volutator*. Marine Environmental Research. 63(5): 457-470.
- Soliman, Y.S., Wade, T.L. 2008. Estimates of PAHs burdens in a population of ampeliscid amphipods at the head of the Mississippi Canyon (N. Gulf of Mexico). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 55(24): 2577-2584.

- Tolosa, I. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 44-60.
- Wang, S., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B. 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*. 22(1): 23-31.
- Weis, J.S. 2015. *Marine pollution, what everyone needs to know*. Oxford University Press. New York, USA.
- Yap, C.K., Ismail, A., Tan, S.G., Omar, H. 2002. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Perna*. *Environment International*. 28: 117-126.