



بررسی توزیع ترکیبات، دسترسی زیستی و ارزیابی ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات ساحلی جزیره قشم (هرمزگان)

آسیه سلیمانی راد^۱، محمدرضا طاهری زاده^{۱*}، محسن صفایی^۲، نرگس امراللهی بیوکی^۱

^۱ گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

^۲ گروه شیلات، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

نوع مقاله:

چکیده

پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۹۹/۱۰/۲۷

اصلاح: ۴۰۰/۰۴/۰۴

پذیرش: ۴۰۰/۰۴/۲۰

کلمات کلیدی:

آلودگی

استخراج متوالی

دسترسی زیستی

خلیج فارس

رسوب

به منظور تعیین غلظت کل و غلظت جزئی فلزات مس، سرب، نیکل، کادمیوم و آهن، نمونه‌های رسوب از هشت ایستگاه واقع در نیمه شمالی جزیره قشم در بهمن‌ماه سال ۱۳۹۷، مورد سنجش قرار گرفتند. جهت تعیین غلظت کل، از ترکیب اسیدنیتریک و اسیدپرکلریک و آنالیز غلظت جزئی بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی رسوب از روش استخراج متوالی استفاده شد. فاکتور آلودگی (CF)، شاخص‌های بار آلودگی (PLI)، فاکتورغنا (EF) و زمین‌انباشت شیمیایی (I_{geo})، کد ارزیابی‌ریسک (RAC) و پتانسیل ریسک اکولوژیکی (PER) به منظور تعیین ریسک اکولوژیکی محاسبه گردید. نتایج حاکی از آن است که غلظت عناصر به ترتیب آهن < نیکل < سرب < مس < کادمیوم می‌باشند. نتایج حاصل از استخراج متوالی نشان داد که در میان فلزات، کادمیوم و مس (۲۵/۹۸٪ و ۲۱/۴۰٪) بالاترین دسترسی زیستی را داشتند. قسمت اعظم فلزات در بخش اکسیدهای فلزی قابل احیا (F_3) و باقی‌مانده (F_5) قرار دارند. بر طبق RAC، در بین تمامی فلزات مورد سنجش، تنها مس و کادمیوم در یکی از ایستگاه‌ها دارای ریسک بالا تشخیص داده شد و در مورد سایر ایستگاه‌ها و سایر فلزات نتایج حاکی از ریسک کم، متوسط یا بدون ریسک بود. در نهایت می‌توان گفت نتایج شاخص‌های مختلف، نشان‌دهنده آلودگی کم تا متوسط از نظر فلزات مطالعه شده در منطقه می‌باشد.

مقدمه

فلزات سنگین به علت ایجاد اثرات سمی در محیط و تجمع زیستی در گونه‌های مختلف آبزبان و ایجاد پدیده بزرگنمایی زیستی در زنجیره غذایی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند (Pejman *et al.*, 2015). فلزات سنگین نیکل، مس، آهن و سرب به علت تجمع و پراکنش زیاد در رسوبات، از آلاینده‌های مهم اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند (Rahmani, 2020). این فلزات از طریق فرآیندهای طبیعی (فرسایش، رسوب‌گذاری و غیره) و انسانی (لایروبی، فاضلاب‌های شهری و صنعتی) وارد اکوسیستم‌های دریایی می‌گردند (Demirak *et al.*, 2006). غلظت فلزات سنگین در آب بسیار پایین بوده و علاوه بر این سنجش غلظت فلزات سنگین در آب بسیار پرزحمت و پرهزینه می‌باشد (Blackmore, 1998). فلزات سنگین هنگام ورود به

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: taheri.1965@gmail.com

اکوسیستم دریا به صورت محلول بوده و سپس این فلزات پس از تشکیل پیوندهای سست با ذرات معلق موجود در آب، به مرور زمان ته‌نشین شده و در بستر دریا تجمع می‌یابند (Zhang and Shan, 2008). رسوبات در محیط‌های آبی می‌توانند فلزات را در خود حفظ کرده و یا با فرآیندهای مختلف انتقال مجدد (بیولوژیکی و شیمیایی) آن‌ها را در ستون آب رها سازند (Saleem *et al.*, 2018).

اغلب سنجش غلظت کل فلزات سنگین جهت مطالعه آلودگی فلزات سنگین در رسوبات مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما اندازه‌گیری غلظت کل به‌تنهایی نمی‌تواند پتانسیل آزادسازی، انتقال و قابلیت دسترسی زیستی ترکیبات مختلف یک فلز را در رسوب نشان دهد (Nemati *et al.*, 2011; Sundaray *et al.*, 2011). علاوه بر این، آزادسازی فلزات سنگین در رسوبات تا حدود زیادی به اشکال مختلف شیمیایی آن‌ها بستگی دارد. فلزات عموماً رفتارهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی در ارتباط با واکنش‌های شیمیایی، سمیت، انتقال و قابلیت دسترسی زیستی از خود بروز می‌دهند، این مسئله لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشأ و نوع پیوندهای بین رسوبات با فلزات سنگین، ضروری می‌سازد (Kang *et al.*, 2017). در این فرآیند تفکیک شیمیایی که در پنج مرحله و به صورت متوالی انجام می‌گردد، بخش‌های ناپایدار (شامل: تبادل، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی) که حاصل از ورود فلزات در نتیجه فعالیت‌های انسانی است و بخش پایدار (باقیمانده) که در نتیجه حضور طبیعی فلزات در پوسته زمین می‌باشد، از یکدیگر مجزا می‌گردند (Zakir *et al.*, 2008). آنالیز رسوبات با روش استخراج متوالی^۱ یا جز به جز^۲ امکان دستیابی به اطلاعات کامل‌تری در خصوص منبع، منشأ و شکل شیمیایی فلزات سنگین، پایداری و ناپایداری فلزات متصل شده به رسوبات و آزاد شدن آن‌ها تحت شرایط تغییر اکولوژیکی و زیستی را فراهم می‌سازد (Saleem *et al.*, 2015).

اکوسیستم‌های ساحلی از مهم‌ترین و غنی‌ترین اکوسیستم‌های جهان به شمار می‌آیند که برای زیست‌مندان وابسته به آن‌ها و حفظ تنوع زیستی از اهمیت بوم‌شناختی بسیار بالایی برخوردار می‌باشند. رشد جمعیت و افزایش غیرقابل مهار توسعه شهرهای ساحلی، پیشرفت‌های صنعتی و تجاری در سواحل خلیج فارس مخصوصاً استان هرمزگان، باعث ایجاد فشار و استرس بر بوم‌سامانه‌های آبی می‌گردد. ارزیابی کمی و کیفی آلودگی فلزات سنگین و منشأ ایجاد آن‌ها، در اکوسیستم‌های دریایی و ساحلی، در طی دهه‌های گذشته با روش‌های متعددی صورت گرفته است. شاخص‌های ارزیابی آلودگی معیاری مناسب در جهت مدیریت آلودگی محیط زیست، شناسایی و کاهش عوامل بالقوه آسیب‌رسان به محیط زیست می‌باشند (Sharifinia *et al.*, 2018). یکی از روش‌های متداول کمی‌سازی آلودگی رسوبات، به کارگیری شاخص‌های اکولوژیکی تک‌عنصری و چند-عنصری می‌باشد. اگرچه تاکنون مطالعات متعددی در زمینه‌ی نحوه‌ی توزیع فرکشن‌های مختلف فلزات رسوبات در نقاط مختلف جهان و ایران صورت گرفته است اما در خصوص نحوه‌ی توزیع شکل‌های مختلف ژئوشیمیایی فلزات سنگین در رسوبات و همچنین ارزیابی ریسک اکولوژیکی، مطالعات کمتری صورت گرفته است. در این راستا می‌توان به تحقیق Neyestani و همکاران (۲۰۱۶) بر روی فرکشن ژئوشیمیایی فلزات در رسوبات شمالی خلیج فارس اشاره نمود. طبق نتایج این تحقیق فلزات در بخش پایدار غالب بودند. در میان فلزات مورد مطالعه در این تحقیق، مس و آرسنیک دسترسی زیستی بالاتری را نشان دادند. نتایج شاخص ارزیابی ریسک (RAC) در مطالعه ایشان بیان‌کننده ریسک اکولوژیکی متوسط برای فلزات کادمیوم، آرسنیک و مس می‌باشد. Zhang و همکاران (۲۰۱۷) فرکشن (استخراج متوالی) و ریسک اکولوژیکی رسوبات رودخانه Pearl مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج حاصل از این مطالعه غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه نزدیک شهر بیشتر بود. کادمیوم پتانسیل ریسک اکولوژیکی متوسط به بالایی را نشان داد. فرکشن‌های باقیمانده و کاهش‌یافته‌های ژئوشیمیایی اصلی فلزات سنگین بودند. کادمیوم، مس و روی آلودگی متوسط تا بالایی در رسوبات رودخانه داشتند. در این مطالعه، کربن آلی موجود در رسوبات در توزیع فلزات در فرکشن آلی تأثیرگذار بود. Gu (۲۰۱۸) در تحقیق مشابهی، در رسوبات ساحلی دریاچه ژلین در چین، غلظت هفت فلز (Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, Mn) را به روش استخراج متوالی مورد بررسی قرار داد. او نشان داد

¹ Sequential extraction

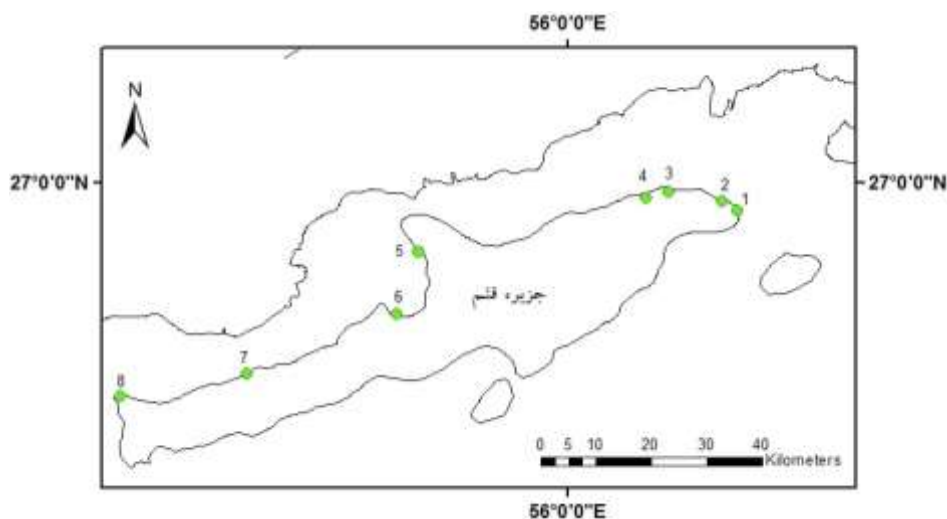
² Chemical fractionation

که مقدار فلزات در بخش باقیمانده نسبت به بقیه بخش‌های استخراج شده، بالاتر است. در مرحله بعد بیشترین درصد فلزات، به ویژه کادمیوم (۲۴/۱ درصد) و منگنز (۱۵/۷ درصد)، به بخش قابل شستشو با اسید (کربنات‌ها) متصل بودند. با توجه به این موضوع و ارزیابی خطرات زیستی، مشخص شد که پتانسیل آلودگی کادمیوم و منگنز در این مطالعه از بقیه فلزات بیشتر است.

جزیره قشم، بزرگ‌ترین جزیره ایران در استان هرمزگان می‌باشد که جاذبه‌های فراوانی از نظر توریستی، گردشگری، تجاری و شیلاتی دارد. با توجه به محصور بودن جزیره و وجود عوامل آلوده‌کننده‌ای از قبیل، تردد شناورهای مسافری و صیادی، ورود و خروج نفت‌کش‌ها، هم‌جواری با پالایشگاه‌ها، کارخانه‌ها و صنایع شیمیایی متعدد در اطراف جزیره و شهرستان بندرعباس (Nourozifard *et al.*, 2018)، انجام پایش‌های مستمر، ارزیابی و کنترل عناصر سمی در این منطقه را بسیار ضروری می‌سازد. این مطالعه به منظور بررسی بخش‌های مختلف ژئوشیمیایی (بررسی نحوه توزیع ترکیبات مختلف) فلزات مس، سرب، نیکل، کادمیوم و آهن و تعیین پایدار و ناپایدار بودن آن‌ها در رسوبات ساحلی شمال جزیره قشم، بررسی دسترسی زیستی فلزات مورد مطالعه و همچنین ارزیابی ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین موجود در این رسوبات با استفاده از شاخص‌های فاکتور آلودگی (CF)، شاخص بار آلودگی (PLI)، شاخص غنا (EF) و شاخص زمین انباشت شیمیایی مولر (I_{geo}) جهت سنجش ارزیابی آلودگی فلزات سنگین و همچنین تعیین پتانسیل ریسک اکولوژیکی با کمک شاخص‌های ریسک اکولوژیکی بالقوه (PERI) و کد ارزیابی ریسک (RAC برای استخراج جز به جز) انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

جزیره قشم در استان هرمزگان به عنوان بزرگ‌ترین جزیره خلیج فارس با مساحت ۱۴۹۱ کیلومتر مربع می‌باشد. طول جزیره از بندر قشم تا بندر باسعیدو در انتهای جزیره ۱۳۰ کیلومتر است (Dashti *et al.*, 2017). این جزیره در $15^{\circ} 16'$ تا $16^{\circ} 56'$ طول شرقی و $26^{\circ} 27'$ تا $26^{\circ} 32'$ عرض شمالی از نصف‌النهار گرینویچ قرار دارد. نمونه‌برداری در فصل زمستان (اواخر بهمن ماه) سال ۱۳۹۷ در ۸ ایستگاه واقع در سواحل شمالی جزیره و در زمان جزر کامل انجام شد (جدول ۱ و شکل ۱). در هر ایستگاه نمونه‌ها با سه تکرار و هم‌زمان از رسوبات سطحی (صفر تا ۱۰ سانتی‌متر) به کمک بیلچه پلاستیکی برداشته شد. رسوبات سطحی از نظر زیستی و شیمیایی نسبت به لایه‌های زیرین فعال‌تر بوده و موجودات کفزی بیشتری این لایه را اشغال کرده‌اند (Simpson *et al.*, 2005; Salem *et al.*, 2014). ایستگاه‌های انتخاب شده، موقعیت جغرافیایی و منابع احتمالی آلوده‌کننده در جدول ۱ نشان داده شده است. رسوبات در مجاورت یخ درون کیسه‌های پلاستیکی پلی‌اتیلنی زیپ‌دار و دارای برچسب مشخصات هر ایستگاه، به آزمایشگاه سنجش آلودگی محیط زیست بندرعباس، انتقال یافت و تا زمان بررسی در فریزر با دمای -20° درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.



شکل ۱. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل جزیره قشم

جدول ۱. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری

شماره	ایستگاه	موقعیت جغرافیایی	منابع احتمالی آلوده کننده
۱	اسکله بهمن	۵۶°۱۶'۵۰/۵"E ۲۶°۵۶'۵۶/۵"N	تردد کشتی‌های مسافربری و باربری، پهلوگیری لنج های باری، تردد شناور لندنینگ کرافت
۲	اسکله ذاکری	۵۶°۱۶'۱۴" E ۲۶°۵۷'۵۸/۳"N	تردد شهروندان و مسافران با استفاده از تندرو، اتوبوس‌های دریایی و قایق، ورود فاضلاب‌های شهری
۳	هله	۵۶°۰۴'۵۱/۱"E ۲۶°۵۸'۲۴/۵"N	مجاورت با روستای گردشگری هله، توسعه گردشگری و امکانات تفریحی
۴	درگهان	۵۶°۰۳'۳۸" E ۲۶°۵۷'۵۷/۸"N	آب شیرین کن، تردد شناور سنتی و قایق، جذب مسافر و توریست، ایستگاه گاز
۵	اسکله لافت	۵۵°۴۵'۲۹" E ۲۶°۵۳'۴۱/۷"N	فعالیت‌های تولید، تصفیه و پالایش فرآورده‌های نفتی، اسکله باربری و مسافربری و تردد کشتی و لندنینگ
۶	طبل	۵۵°۴۳'۲۹/۳"E ۲۶°۴۶'۵۴/۶"N	آلودگی نفتی ناشی از سوخت قایق (نفت و گازوئیل)
۷	دولاب	۵۵°۲۷'۱۵/۶"E ۲۶°۴۰'۵۴/۵"N	بزرگ‌ترین کارگاه لنج سازی قشم، تردد شناورهای صیادی و باری، مجاورت با منطقه مسکونی
۸	اسکله باسعیدو	۵۵°۱۶'۱۷/۰"E ۲۶°۳۹'۳۵/۷"N	تردد شناورهای سنتی و لنج ماهیگیری، قایق‌های صیادی، پهلوگیری لنج ها و قایق‌های صیادی در محل اسکله، ورود فاضلاب شهری و فاضلاب ناشی از شستشو و تعمیر شناورها

با استفاده از روش استخراج متوالی فلزات سنگین موجود در رسوبات، می‌توان به درک فرآیندهای ژئوشیمیایی، پیوندهای مختلف فلز با رسوبات و دسترسی زیستی فلزات پی برد. جهت بررسی توزیع ترکیبات مختلف فلزات سنگین، از روش استخراج متوالی Tessier که شامل آنالیز پنج مرحله‌ای و متوالی است، استفاده شد (Tessier et al., 1979). پس از هر بار استخراج در دما و مدت زمان معین (طبق پروتکل که در جدول ۲ به‌طور کامل تشریح شده است)، نمونه در معرض استخراج‌های بعدی قرار گرفت تا تمام پنج مرحله پشت سرهم و به‌صورت متوالی انجام پذیرد (جدول ۲). با کمک این روش می‌توان قسمت‌های ناپایدار و قابل دسترس فلزات شامل تبدالی (F_1)، پیوند با کربنات‌ها (F_2)، پیوند با اکسیدهای فلزی احیاشده (F_3)، پیوند با مواد آلی و سولفیدی (F_4) و پایدار شامل باقیمانده (F_5) را از هم تفکیک نمود.

آماده‌سازی نمونه‌ها

کلیه مواد آزمایشگاهی مورد نیاز با درجه خلوص بالا (۹۵٪) از شرکت Merck آلمان تهیه گردید. تمامی مراحل آزمایشگاهی در آزمایشگاه سنجش آلودگی محیط زیست هرمزگان انجام شد و کلیه وسایل آزمایشگاهی به منظور حذف آلودگی‌های احتمالی به مدت ۴۸ ساعت با اسیدنیتریک (۱۰٪) اسیدشویی و بعد از آن با آب مقطر دو بار تقطیر، شستشو داده شدند. نمونه‌های رسوب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون خشک گردید. به دلیل دمای پایین آون، عمل آب‌گیری نمونه‌های رسوب مدت زمان بیشتری به درازا انجامید، این دمای پایین برای آن است تا شکل اصلی عناصر تغییر پیدا نکند. از آنجایی که ذرات دانه‌ریز و رسی توانایی زیادی در جذب عناصر سنگین دارند (Rahimpour Bonab, 2005)، پس از اطمینان از خشک شدن نمونه‌ها و همگن‌سازی، ذرات کوچک‌تر از ۶۳ میلی‌متر با الک جداسازی شدند (Nyestani et al., 2016).

جهت تأیید و تعیین صحت مراحل استخراج متوالی، سنجش غلظت کل نیز با روش Aqua Regia (ترکیب اسیدنیتریک و اسیدپرکلریک) انجام گردید. حدود یک گرم از هر نمونه خشک شده توسط ترکیبی از اسیدنیتریک (HNO_3) و اسیدپرکلریک ($HClO_4$) فوق خالص به نسبت چهار به یک بر روی دستگاه هضم‌کننده (Hot block digester) ابتدا در دمای پایین (۴۰

درجه) به مدت یک ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت سه ساعت هضم گردید (Yap et al., 2002). سپس، نمونه‌های هضم شده تا رسیدن به حجم ۲۵ cc، با آب دوبار تقطیر (DDW) رقیق شده و با کاغذ صافی واتمن شماره یک صاف گردید. محلول صاف شده در ظروف پلی اتیلنی مخصوص تا زمان انجام آنالیز در یخچال و دمای ۴- نگهداری شدند. درصد بازیابی از مقایسه مجموع پنج مرحله فرکشن و غلظت کل فلزات مورد مطالعه به دست آمد (جدول ۲) (Neyestani et al., 2016). غلظت فلزات سنگین با دستگاه جذب اتمی شعله Thermo AAS³ ساخت کشور انگلیس مدل s-series اندازه گیری گردید. به منظور تأیید صحت روش کار و اطمینان از روش آماده سازی نمونه های رسوب، بعد از تأیید منحنی کالیبراسیون دستگاه (محلول های مورد استفاده در کالیبراسیون از محلول استوک 1000 µg/ml BDH Grade بود)، خوانش هر نمونه سه بار تکرار گردید و جهت به حداقل رساندن خطای خوانش دستگاه به همراه هر پنج نمونه مورد آنالیز، یک نمونه بلانک (شاهد) قرار داده شد و در پایان میانگین غلظت نمونه های شاهد از داده های به دست آمده کسر گردید.

جدول ۲. پروتکل استخراج بخش های مختلف فلز از رسوب به روش استخراج متوالی (Tessier, 1979)

بخش قابل استخراج	غلظت و حجم معرف	مدت همزدن (ساعت)	دما (°C)
۱- بخش قابل تبادل (F1)	۸ mL منیزیم کلراید با pH معادل ۷	۱	۲۵
۲- بخش پیوند با کربنات (F2)	۸ mL سدیم استات یک مولار با pH معادل ۷	۵	۲۵
۳- بخش پیوند با اکسیدهای فلزی (F3)	۲۰ mL هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۰۴ مولار در استیک اسید ۲۵ درصد	۶	۹۶±۳
۴- بخش پیوند با مواد آلی و سولفیدی (F4)	۱- ۳ mL از محلول ۰/۰۲ M HNO ₃ و ۵ mL آب اکسیژنه ۳۰٪ با pH=2 ۲- ۳ mL از آب اکسیژنه ۳۰٪ که pH آن با اسید استیک روی ۲ تنظیم شده دوباره به نمونه اضافه شد	۲	۸۵±۲
	۳- ۳ mL از محلول ۲/۲ M NH ₄ OAC با HNO ₃ ۷/۷٪ و ۲۰٪ رقیق سازی تا حجم ۲۰ mL	۳	۸۵±۲
		۰/۵	۲۵
۵- بخش باقیمانده (F5)	به نسبت ۷:۳:۱ اضافه نموده صبر می نمایم تا خشک شود. ۲ mL از HCL غلیظ اضافه و بعد از خشک شدن. ۱۰ mL از HNO ₃ ۵۰٪ اضافه نموده و با آب مقطر به حجم ۵۰ mL می رسانی	۱	۲۵
درصد بازیابی فلزات: Fe= ۹۸/۵۸ ، Ni= ۷۷/۸۸ ، Pb= ۹۵/۹۳ ، Cu= ۹۱/۴۵ ، Cd= ۸۸/۷۷			

پس از آنکه نرمال بودن و توزیع داده ها با استفاده از آزمون Kolmogorov-Smirnov (استفاده از منحنی Q-Q) با حدود اطمینان ۹۵ درصد بررسی و تأیید شد، آنالیزهای آماری با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۱ انجام گردید. محاسبه شاخص های مختلف و رسم نمودارها با استفاده از نرم افزار Excel انجام پذیرفت. برای تعیین میزان آلاینده های رسوب به فلزات سنگین در یک منطقه، باید غلظت عناصر در آن منطقه با یک استاندارد شناخته شده، مقایسه شود. به دلیل شرایط زمین شناسی، اقلیمی و محیطی گوناگون، بهترین راه مقایسه با استانداردهای موجود در همان منطقه است. در کشور ما متأسفانه به دلیل عدم وجود استانداردهای خاص برای درجه آلودگی رسوب، از استانداردهای موجود در کشورهای دیگر یا استاندارد جهانی استفاده می شود. در این پژوهش برای تعیین میزان آلودگی رسوب به عناصر سنگین از میانگین استاندارد

³ Atomic Absorption Spectrometry

جهانی شیل که توسط Turkian و Wedepohl ارائه شده، استفاده گردید (Turekian and Wedepohl, 1961). این مقادیر برای فلزات آهن، مس، روی، نیکل، سرب و کادمیوم به ترتیب برابر ۴۶۷۰۰، ۴۵۰۹۵، ۶۸ و ۲۰ ppm می‌باشد (Ma et al., 2016).

ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات

شاخص فاکتور آلودگی^۴ (CF)

فاکتور آلودگی (CF) یک شاخص آلودگی است که از نسبت غلظت یک فلز سنگین به غلظت زمینه همان فلز رابطه (۱) به دست می‌آید.

$$CF = \frac{C_{metal}}{C_{bkg}} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که C_{metal} غلظت فلز در رسوبات و C_{bkg} غلظت زمینه فلز است. در حالت ایده آل، غلظت زمینه باید مقادیر از پیش تعیین شده در محیطی باشد که عاری از هرگونه آلودگی ناشی از انسان است. در این مطالعه، مفهوم غلظت زمینه به غلظت فلزات قبل از فرآیند صنعتی شدن در رسوبات شیل جهانی (Turekian and Wedepohl, 1961) می‌باشد. درجه آلودگی رسوبات به وسیله فلزات در جدول ۳ ارائه شده است.

شاخص بار آلودگی^۵ (PLI)

کیفیت رسوب همچنان با شاخص بار آلودگی (PLI) که توسط Tomlinson معرفی شده نیز محاسبه گردید (Bastami et al., 1980; Tomlinson et al., 2014). PLI بر اساس فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$PLI = [CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n]^{1/n} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که n تعداد فلزات ($n=5$)، CF_n فاکتور آلودگی فلز n ام است. PLI نشان‌دهنده تعداد دفعاتی است که محتوای فلز در رسوب از غلظت زمینه طبیعی فلزات فراتر می‌رود و نشانه‌ی تجمعی از سطح کلی سمیت فلزات سنگین در یک نمونه می‌باشد.

شاخص زمین‌انباشتگی^۶ (Igeo)

شاخص زمین‌انباشتگی که توسط Müller (۱۹۶۹) معرفی شد، روشی متداول برای تخمین شدت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین است (Singh et al., 2005; Karbassi et al., 2008). این شاخص از به دست آوردن غلظت فلز سنگین در نمونه رسوب به غلظت زمینه آن فلز (رابطه ۳)، به دست می‌آید.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n} \quad \text{رابطه (۳)}$$

در این رابطه؛ C_n : غلظت فلز سنگین در رسوب (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و B_n : غلظت زمینه (غلظت عنصر در شیل جهانی) ضریب ۱/۵ به منظور کمترکردن اثر تغییر احتمالی در غلظت‌های زمینه که عموماً به تغییرات سنگ‌شناسی رسوبات و تأثیر عوامل زمینی نسبت داده می‌شود، منظور شده است (Zhuang and Gao, 2014; Rahman and Ishiga, 2012). برطبق مطالعات قبلی غلظت عناصر در استاندارد جهانی شیل به عنوان غلظت فلزات قبل از صنعتی شدن یا همان غلظت زمینه انتخاب شد (Turekian and Wedepohl, 1961). شاخص مولر در هفت رده مختلف از صفر (غیر آلوده) تا شش (آلودگی بسیار شدید) در جدول ۳ آورده شده است.

⁴ contamination factor

⁵ pollution load index

⁶ Geoaccumulation index

شاخص غنا^۷ (EF)

شاخص غنا (EF) ابزاری مفید جهت تشخیص بین آلودگی طبیعی و انسان‌ساخت بوده و بیانگر شدت تأثیر عامل خارجی بر رسوبات می‌باشد (Zhao *et al.*, 2015). در شاخص غنی‌شدگی معمولاً غلظت عناصر در نمونه آلوده با غلظت آن عنصر در نمونه زمینه مقایسه می‌گردد و برای حذف برخی غنی‌شدگی‌ها، عناصری مانند Fe و Al را در رابطه غنی‌شدگی تأثیر می‌دهند. در این مطالعه عنصر Fe به دلیل غالب بودن طبیعی آن در رسوبات، به عنوان عنصر نرمال‌کننده انتخاب شد (Kusin *et al.*, 2018). غلظت زمینه نیز غلظت شیل جهانی انتخاب گردید (Turekian and Wedepohl, 1961).

$$EF = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{ref}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{B_n}{B_{ref}}\right)_{\text{Background}}} \quad \text{رابطه (۴)}$$

که در این رابطه: C_i غلظت فلز سنگین در رسوبات، C_{ref} غلظت عنصر مرجع آهن در رسوبات، B_n غلظت زمینه فلز در میانگین شیل یا رسوبات غیرآلوده و B_{ref} غلظت زمینه که غلظت عنصر مرجع آهن در میانگین شیل یا رسوبات غیرآلوده است.

جدول ۳. درجه‌بندی سطح آلودگی رسوبات بر اساس شاخص‌های زمین‌انباشتی ژئوشیمیایی مولر، شاخص غنا، فاکتور آلودگی و بار آلودگی

I_{geo}^1	EF ²	CF ³	PLI ⁴
درجه آلودگی	درجه آلودگی	درجه آلودگی	درجه آلودگی
غیرآلوده	$EF < 1$	$CF < 1$	1
آلوده	$1 < EF < 3$	3	1
قابل توجه	$3 \leq EF \leq 5$	$3 \leq CF < 6$	5
خیلی زیاد	$5 < EF \leq 10$	$CF \geq 6$	10
بسیار شدید	$EF > 10$		

PLI = pollution load index, CF = contamination factor, EF = Enrichment Factor, Igeo = geoaccumulation Index

Tomlinson *et al.* (1980) = ۴, Gong *et al.* (2008) = ۳, Zhao *et al.*, 2015 = ۲, Buccolieri *et al.* (2006) = ۱

شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه^۸ (PERI)

ارزیابی جامع ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات با استفاده از شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی PERI که اولین بار توسط Hakanson در سال ۱۹۸۰ معرفی شد، محاسبه می‌گردد (Kusin *et al.*, 2018). شاخص ریسک (RI) برابر است با مجموع (E_i^f) و به طور کلی نشان‌دهنده حساسیت موجودات زنده به فلزات پرخطر و خطرات زیست محیطی مرتبط با آلودگی مجموعه فلزات سنگین می‌باشد. RI شاخص ریسک با رابطه‌های (۵ و ۶) محاسبه می‌شود:

⁷ Enrichment Factor

⁸ Potential ecological risk index

$$RI = \sum E_r^i \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$E_r^i = \sum T_r^i \times \left(\frac{C_i}{C_n^i}\right) \quad \text{رابطه (۶)}$$

در اینجا RI مجموع فاکتورهای خطر بالقوه برای عناصر سمی و E_r^i شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه برای آلودگی عناصر سمی منفرد است (رابطه ۶). C_n^i نمایانگر غلظت عناصر سمی در رسوبات و C_i مقدار مرجع عناصر سمی در رسوبات است. T_r^i فاکتور پاسخ سمیت برای یک عنصر سمی به تنهایی است که برای Cu، Pb و Ni مقدار یک و برای کادمیوم مقدار ۳۰ می‌باشد. شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی در پنج سطح در جدول شماره ۴ آورده شده است.

شاخص کد ارزیابی ریسک^۹ (RAC)

در میان موارد ارزیابی ریسک، کد ارزیابی ریسک (RAC) که اولین بار توسط Perin و همکاران (۱۹۸۵) معرفی شد، به منظور ارزیابی تحرک و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات سطحی استفاده گسترده‌ای دارد. در معیار RAC، درصد هر فلز در بخش تبدالی برای بررسی در دسترس بودن فلزات در رسوبات به کار برده می‌شود (Yang et al., 2014). طبقه‌بندی RAC بر اساس درصد فلزات در بخش تبدالی یا همان محلول اسیدی در پنج رده قرار می‌گیرد (جدول ۴).

جدول ۴. شاخص‌های پتانسیل ریسک اکولوژیکی، درجه و فاکتورهای پاسخ سمیت فلزات

کد ارزیابی ریسک		شاخص ریسک اکولوژیکی		شاخص پتانسیل ریسک اکولوژیکی	
RAC	درجه ریسک	E_r^i	درجه ریسک	RI	درجه ریسک
$RAC \leq 1$	بدون خطر	$E_r^i < 40$	کم خطر	$RI < 95$	کم خطر
$1 < RAC \leq 10$	کم خطر	$40 \leq E_r^i < 80$	خطر متوسط	$95 \leq RI < 190$	خطر متوسط
$10 < RAC \leq 30$	خطر متوسط	$80 \leq E_r^i < 160$	ریسک قابل توجه	$190 \leq RI < 380$	ریسک بالا
$30 < RAC \leq 50$	ریسک بالا	$160 \leq E_r^i < 320$	ریسک بالا	$RI \geq 380$	ریسک بسیار بالا
$RAC > 50$	ریسک بسیار بالا	$E_r^i \geq 320$	ریسک بسیار بالا		

risk index = RI و Potential ecological risk index of each metal = E_r^i ، Risk assessment code= RAC

نتایج

غلظت کل عناصر در ایستگاه‌های مختلف

محدوده تغییرات غلظت عناصر آهن، مس، نیکل، سرب و کادمیوم به ترتیب ۱۹۸۱۷-۸۶۷۰، ۴۶/۶۱-۱۰/۲۰، ۱۴۶/۶۶-۸۲/۰۸، ۳۳/۷۰-۱۲/۳۳ و ۱/۵۷-۰/۶۹ ppm می‌باشد (جدول ۶). در مطالعه حاضر غلظت فلزات به ترتیب به صورت $Fe > Ni > Pb > Cu > Cd$ به دست آمد. پایین‌ترین غلظت نیکل و مس در ایستگاه شماره هشت، سرب و کادمیوم ایستگاه شماره شش و آهن ایستگاه شماره هفت می‌باشد. بالاترین غلظت نیکل و آهن در ایستگاه شماره دو، مس در ایستگاه شماره پنج، سرب در ایستگاه شماره یک و کادمیوم در ایستگاه شماره هشت بود. بین فلزات سنگین در ایستگاه‌های مختلف اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد ($sig < 0/05$).

استخراج متوالی (جزء به جزء) فلزات سنگین در رسوبات

روش استخراج متوالی به کار برده شده در این مطالعه شامل پنج فرکشن ژئوشیمیایی رسوبات (تبدالی (F1) + پیوند با کربنات‌ها (F2) + پیوند با اکسیدهای فلزی احیاشده (F3) + پیوند با مواد آلی و سولفید (F4) + باقیمانده (F5) می‌باشد. نتایج توزیع شکل شیمیایی فلزات در رسوبات ایستگاه‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی توزیع فلزات در رسوبات

⁹ Risk assessment code

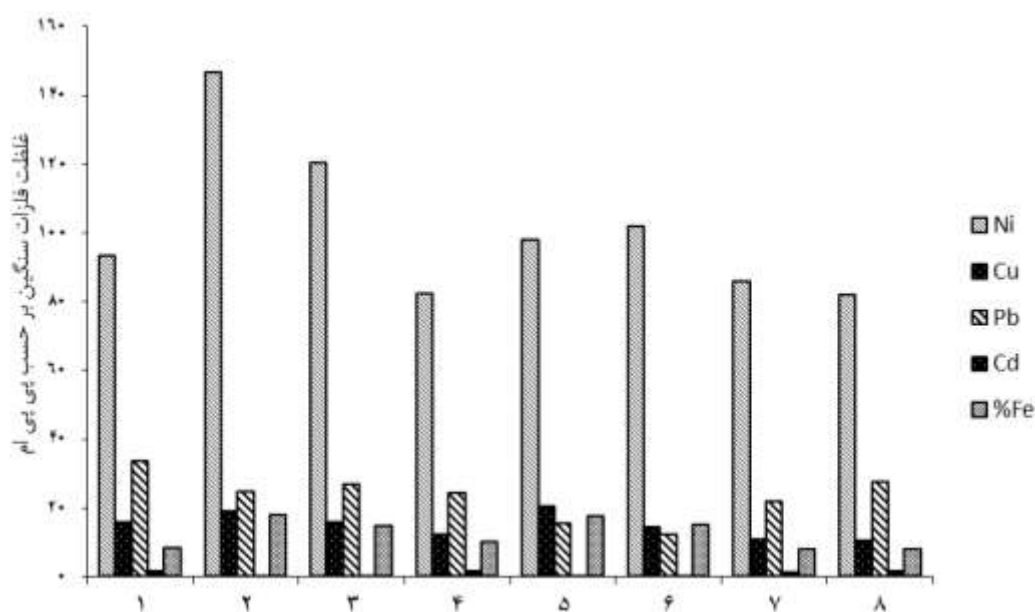
همه ایستگاه‌ها تقریباً مشابه می‌باشد. الگوی میانگین توزیع به صورت: باقیمانده < اکسیدهای فلزی احیا شونده < مواد آلی < کربنات‌ها < قابل تبادل، به دست آمده است. مقایسه میانگین درصد هر فلز در فازهای مختلف رسوب و میزان پایداری فلز در هر یک از فازها بدین صورت است: فاز باقیمانده: $Fe > Ni > Pb > Cu > Cd$ ، فاز پیوند با مواد آلی: $Cu > Cd > Fe > Pb > Ni$ ، فاز اکسیدهای فلزی احیا شونده: $Pb > Cu > Cd > Ni > Fe$ ، فاز کربناتی $Cd > Pb > Cu > Ni > Fe$ و فاز قابل تبادل: $Pb > Cd > Cu > Ni > Fe$. به طور کلی فاز باقیمانده فلزات سنگین بیشترین درصد را در بین بخش‌های دیگر در تمام ایستگاه‌ها به خود اختصاص داده است. درصد فلزات سنگین در فاز باقیمانده (مس = ۴۰/۹۷، سرب = ۴۰/۱۵، کادمیوم = ۴۰/۸۰، نیکل = ۶۵/۴۶ و آهن = ۷۵/۴۳) می‌باشد. نتایج به دست آمده در بخش‌های قابل دسترس (تبادلی + پیوند با کربنات) و غیرقابل دسترس (اکسیدهای فلزی احیا شونده + فاز پیوند با مواد آلی + باقیمانده) در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های مطالعه شده در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۶. حداقل، حداکثر و انحراف معیار فلزات سنگین (ppm) مورد مطالعه در شمال جزیره قشم

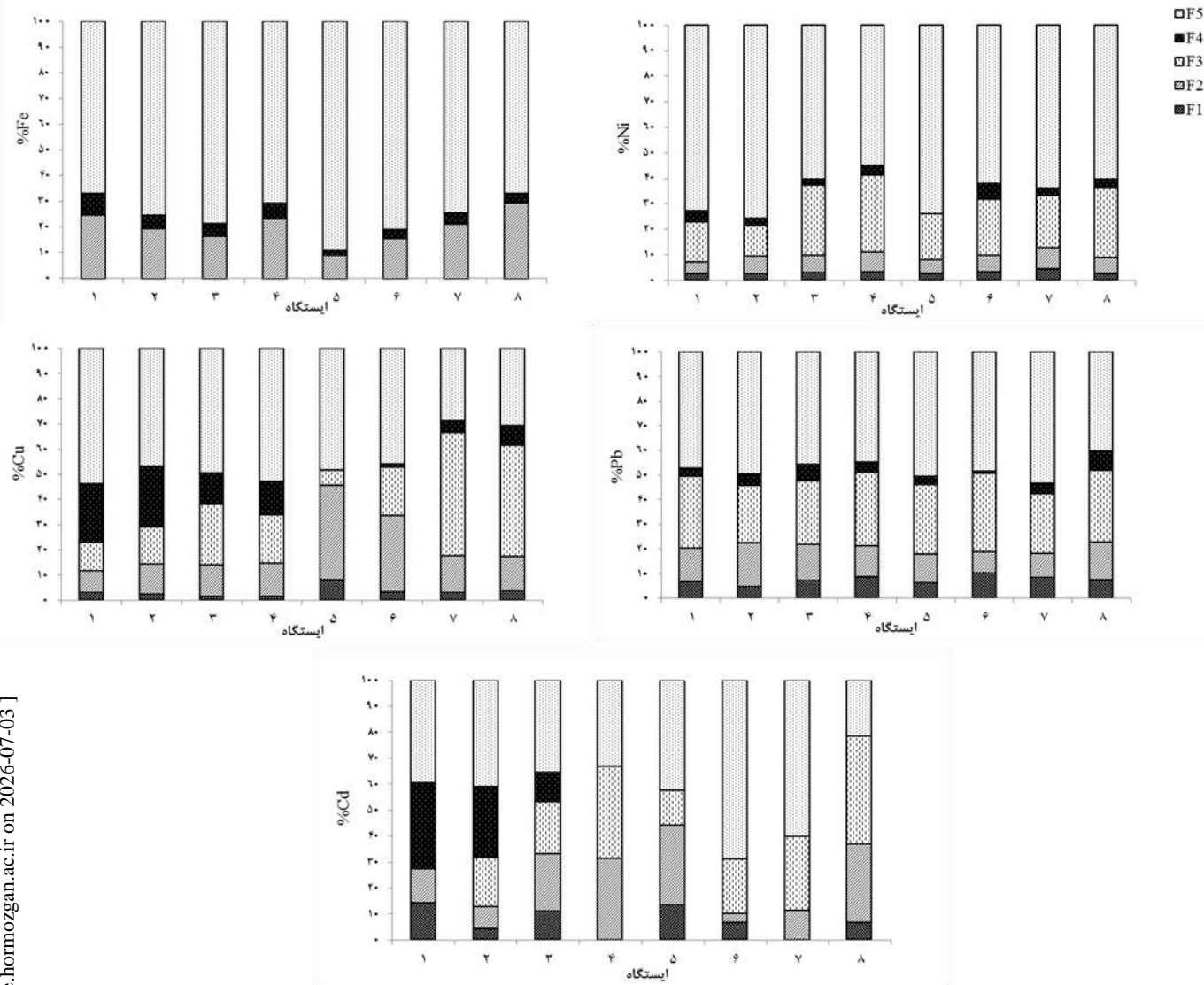
فلز سنگین	حداقل	حداکثر	انحراف معیار	غلظت زمینه در شیل جهانی (Turekian and Wedepohl, 1961)
Pb (mg/kg)	۱۲/۳۳	۳۳/۷۰	۶/۳۸	۲۰
Cu (mg/kg)	۱۰/۴۶	۲۰/۶۱	۳/۴۳	۴۵
Ni (mg/kg)	۸۲/۰۸	۱۴۶/۶۶	۲۰/۸۰	۵۰
Cd (mg/kg)	۰/۶۹	۱/۵۷	۰/۳۳	۰/۳
Fe (mgr/kg)	۸۶۷۰	۱۹۸۱۷	۴۴۹۷	۴۶۷۰۰

شاخص‌های آلودگی

فاکتور آلودگی (CF): نتایج فاکتور آلودگی در ایستگاه‌های مطالعه شده در شکل ۴ آورده شده است. بر طبق این نتایج، مقادیر به دست آمده فلزات آهن و مس کمتر از یک بود و از نظر این فلزات، ایستگاه‌ها در درجه آلودگی کم قرار دارند. فلزات سرب و نیکل نیز در محدوده آلودگی متوسط می‌باشند. فلز کادمیوم در چهار ایستگاه (دو، سه، پنج و شش) درجه متوسط و چهار ایستگاه دیگر (یک، چهار، هفت و هشت) درجه آلودگی قابل توجهی را نشان داد. ترتیب صعودی این شاخص به صورت $Fe < Cu < Pb < Ni < Cd$ می‌باشد.



شکل ۲. نمودار غلظت کل فلزات سنگین آهن، کادمیوم، سرب، مس و نیکل (ppm) در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه

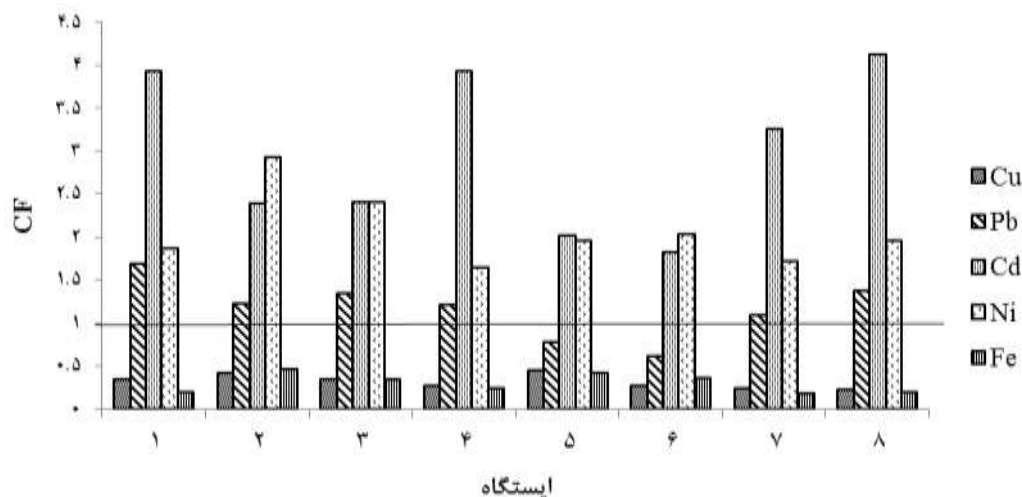


شکل ۳. نمودار توزیع شکل شیمیایی فلزات مختلف در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه

جدول ۵. درصد فلزات سنگین مورد مطالعه در بخش قابل دسترس و غیرقابل دسترس

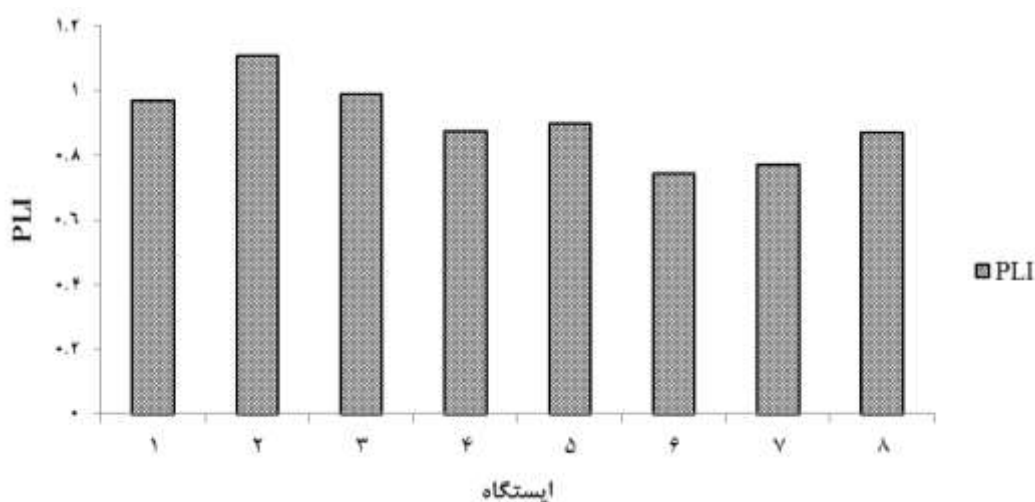
فلز سنگین	ایستگاه‌های نمونه‌برداری								
		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
Pb	Bio	۲۰/۲۱	۲۲/۵۰	۲۱/۹۰	۲۱/۱۹	۱۷/۲۳	۱۸/۶۳	۱۸/۲۱	۲۲/۶۳
	Nbio	۷۹/۷۹	۷۷/۵۰	۷۸/۱۰	۷۸/۸۱	۸۲/۲۷	۷۱/۸۴	۸۱/۷۹	۷۷/۳۷
Cu	Bio	۱۱/۷۹	۱۴/۷۶	۱۴/۴۲	۱۴/۹۴	۴۵/۹۰	۳۳/۸۹	۱۷/۷۸	۱۷/۷۲
	Nbio	۸۸/۲۱	۸۵/۲۴	۸۵/۵۸	۸۵/۰۶	۵۴/۱۰	۶۶/۱۱	۸۲/۲۲	۸۲/۲۸
Ni	Bio	۷/۲۸	۹/۴۱	۹/۷۳	۱۰/۹۹	۷/۹۱	۹/۷۱	۱۲/۸۱	۸/۹۹
	Nbio	۹۲/۷۲	۹۰/۵۹	۹۰/۲۷	۸۹/۰۱	۹۲/۰۹	۹۰/۲۹	۸۷/۱۹	۹۱/۰۱
Cd	Bio	۲۷/۳۴	۱۲/۹۳	۳۳/۳۳	۳۱/۳۰	۴۴/۲۰	۱۰/۳۴	۱۱/۵۰	۳۶/۹۱
	Nbio	۷۲/۶۶	۸۷/۰۷	۶۶/۶۷	۶۸/۷۰	۵۵/۸۰	۸۹/۶۶	۸۸/۵۰	۶۳/۰۹
Fe	Bio	۰/۴۴	۰/۱۳	۰/۳۰	۰/۴۷	۰/۱۸	۰/۱۳	۰/۳۱	۰/۲۸
	Nbio	۹۹/۵۶	۹۹/۸۷	۹۹/۷۰	۹۹/۵۳	۹۹/۸۲	۹۹/۸۷	۹۹/۶۹	۹۹/۷۲

Bio (Bioavailable) قابل دسترس و Nbio (Nonbioavailable) غیرقابل دسترس



شکل ۴. نمودار فاکتور آلودگی فلزات مختلف در ایستگاه‌های مورد مطالعه

شاخص بار آلودگی (PLI): نتایج شاخص بار آلودگی در ایستگاه‌های مطالعه شده در شکل ۵ آورده شده است. در خصوص شاخص بار آلودگی نیز ایستگاه اسکله ذاکری (۱/۱۱) ایستگاه آلوده مشخص شد.



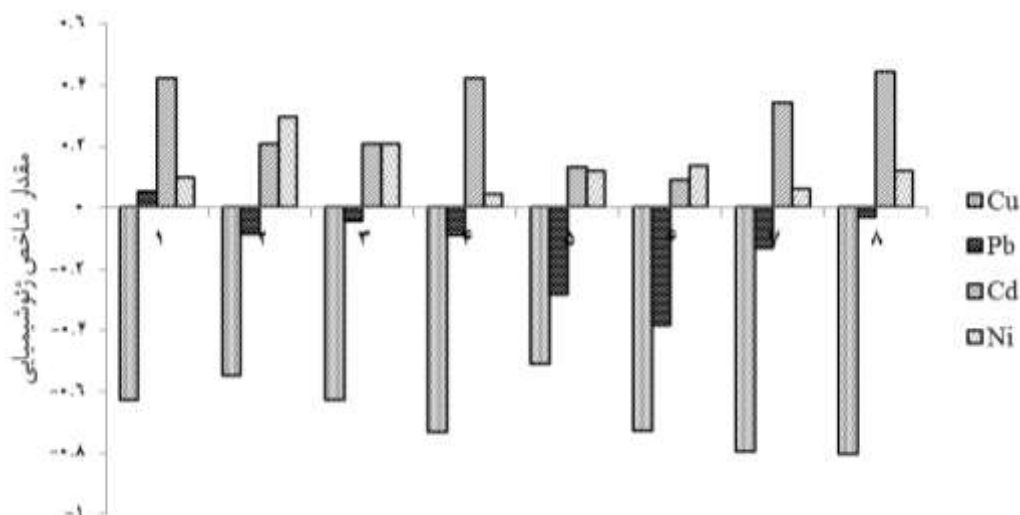
شکل ۵. نمودار شاخص بار آلودگی در ایستگاه‌های مورد مطالعه

شاخص زمین انباشت یا شاخص شدت آلودگی مولر (I_{geo})

مطابق نتایج به دست آمده از محاسبه شاخص زمین انباشت ژئوشیمیایی عناصر مختلف در هر ایستگاه، عنصر مس در تمامی ایستگاه‌ها و عنصر سرب به غیر از ایستگاه یک در تمامی ایستگاه‌ها کمتر از صفر و منفی بود. در مورد عنصر نیکل و کادمیوم تمامی ایستگاه‌ها مقادیر به دست آمده بین صفر تا یک بود که نشان‌دهنده منطقه غیرآلوده تا آلودگی متوسط می‌باشد (شکل ۶).

شاخص غنای زیستی (EF)

نتایج شاخص غنای زیستی (EF) فلزات سنگین رسوبات در جدول ۷ آورده شده است. بر اساس این شاخص نیز، فلز مس غنی‌شدگی جزئی، نیکل و سرب غنی‌شدگی متوسط و کادمیوم دارای غنای شدید می‌باشد. بالاترین مقادیر غنی‌شدگی مربوط به فلزات کادمیوم و نیکل در ایستگاه شماره هشت می‌باشد.



شکل ۶. نمودار شاخص شدت آلودگی فلزات مختلف در ایستگاه‌های مورد مطالعه

شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه (PERI)

PERI و مقدار نهایی RI در جدول ۷ نشان داده شده است. در همه ایستگاه‌ها سهم ریسک اکولوژیکی منفرد عنصر کادمیوم نسبت به سایر عناصر بیشتر است. در بین ایستگاه‌های مورد مطالعه نیز ایستگاه‌های شماره یک، چهار و هشت بیشترین ریسک را داشتند.

جدول ۷. شاخص غنای زیستی و شاخص ریسک اکولوژیکی بالقوه

ایستگاه	EF				PERI				RI
	Cu	Pb	Cd	Ni	Cu	Pb	Cd	Ni	
۱	۱/۷۷	۸/۵۳	۱۹/۹۲	۹/۴۵	۱/۷۵	۸/۴۲	۱۱۸/۰۱	۹/۳۳	۱۳۷/۵۲
۲	۰/۸۹	۲/۶۲	۵/۱۲	۶/۳۷	۲/۰۹	۶/۱۳	۷۱/۸۰	۱۴/۶۶	۹۴/۷۰
۳	۱/۰۰	۳/۸۵	۶/۸۹	۶/۹۱	۱/۷۵	۶/۷۱	۷۲/۱۲	۱۲/۰۵	۹۲/۶۵
۴	۱/۱۴	۵/۰۵	۱۶/۴۲	۶/۸۸	۱/۳۷	۶/۰۵	۱۱۸/۰۱	۸/۲۴	۱۳۳/۶۸
۵	۱/۰۹	۱/۸۵	۴/۸۲	۴/۶۸	۲/۲۸	۳/۸۷	۶۰/۵۶	۹/۷۹	۷۶/۵۲
۶	۰/۷۷	۱/۷۱	۵/۰۹	۵/۶۷	۱/۳۹	۳/۰۸	۵۴/۹۰	۱۰/۱۸	۶۹/۵۶
۷	۱/۳۷	۵/۹۲	۱۷/۵۷	۹/۲۶	۱/۱۸	۵/۴۹	۹۷/۹۰	۸/۶۰	۱۱۳/۱۹
۸	۱/۳۱	۷/۳۱	۲۱/۵۵	۱۰/۲۵	۱/۱۶	۶/۹۰	۱۲۳/۷۵	۹/۸۰	۱۴۱/۶۲
میانگین ± انحراف معیار	۱/۱۴۰ ± ۰/۲۸	۴/۵۹ ± ۲/۳۶	۱۲/۱۷ ± ۶/۸۵	۷/۴۲ ± ۱/۸۶	۱/۶۲ ± ۰/۳۹	۵/۸۳ ± ۱/۵۹	۸۹/۶۲ ± ۲۶/۲۶	۱۰/۳۳ ± ۱/۹۵	۱۰۷/۴۳ ± ۲۶/۳۸
کمینه	۰/۷۷	۱/۷۱	۴/۸۲	۴/۶۸	۱/۱۸	۳/۰۸	۵۴/۹۰	۸/۲۴	۶۹/۵۶
بیشینه	۱/۷۷	۸/۵۳	۲۱/۵۵	۱۰/۲۵	۲/۰۹	۸/۴۲	۱۲۳/۷۵	۱۴/۶۶	۱۴۱/۶۲

کد ارزیابی ریسک (RAC)

نتایج حاصل از محاسبه شاخص کد ارزیابی ریسک (RAC) نشان داد که عناصر مس و کادمیوم در تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه (به جز ایستگاه ۵) دارای ریسک متوسط می‌باشند، اما ایستگاه شماره پنج از این حیث در دسته با ریسک بالا ارزیابی شد. در ارتباط با فلز سرب نیز تمامی ایستگاه‌ها دارای ریسک متوسط تشخیص داده شدند. همچنین محاسبه شاخص مذکور نشان داد که فلز نیکل در ایستگاه‌های شماره چهار و هفت از ریسک متوسط و در سایر ایستگاه‌ها از ریسک کم برخوردار است. در مورد فلز آهن، تمامی ایستگاه‌ها بدون ریسک ارزیابی شدند.

جدول ۸. ارزیابی ریسک فلزات سنگین در ایستگاه‌های مورد مطالعه

		ایستگاه‌های نمونه برداری							
فلز سنگین		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
Pb	Bio	۲۰/۲۱	۲۲/۵۰	۲۱/۹۰	۲۱/۱۹	۱۷/۲۳	۱۸/۶۳	۱۸/۲۱	۲۲/۶۳
	Nbio	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط
Cu	Bio	۱۱/۷۹	۱۴/۷۶	۱۴/۴۲	۱۴/۹۴	۴۵/۹۰	۳۳/۸۹	۱۷/۷۸	۱۷/۷۲
	Nbio	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	زیاد	متوسط	متوسط	متوسط
Ni	Bio	۷/۲۸	۹/۴۱	۹/۷۳	۱۰/۹۹	۷/۹۱	۹/۷۱	۱۲/۸۱	۸/۹۹
	Nbio	کم	کم	کم	متوسط	کم	کم	متوسط	کم
Cd	Bio	۲۷/۳۴	۱۲/۹۳	۳۳/۳۳	۳۱/۳۰	۴۴/۲۰	۱۰/۳۴	۱۱/۵۰	۳۶/۹۱
	Nbio	متوسط	متوسط	متوسط	متوسط	زیاد	متوسط	متوسط	متوسط
Fe	Bio	۰/۴۴	۰/۱۳	۰/۳۰	۰/۴۷	۰/۱۸	۰/۱۳	۰/۳۱	۰/۲۸
	Nbio	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک	بدون ریسک

بحث

فرکشن (بخش) قابل دسترس، نشان‌دهنده قسمتی از فلز است که در زمان مناسب بودن شرایط احیاء و pH، آزاد شده و در دسترس موجودات زنده قرار می‌گیرد و ایجاد مسمومیت می‌کند (Sundaray et al., 2011). قسمت تبدالی مستقیماً توسط ارگانسیم‌های آبی جذب می‌شود، درحالی‌که بخش‌های کربناتی، کاهشی و اکسایشی با توجه به تغییر شرایط محیطی از قبیل (تغییر pH، دما، شرایط اکسید و احیا و شوری) از رسوبات آزاد شده و در دسترس موجودات زنده قرار می‌گیرند (Huang et al., 2015; Ma et al., 2016; Wang et al., 2017).

مقدار قابل توجهی از ترکیبات فلزی می‌توانند در رسوبات کربناتی وجود داشته باشند که این قسمت از فلز با تغییر pH مستعد آزاد شدن می‌باشد (Singh et al., 2005). در این میان بخش‌های تبدالی (F_1) و کربناتی (F_2) دسترسی زیستی بالایی داشته و تعیین‌کننده تجمع زیستی و بزرگنمایی زیستی در زنجیره غذایی می‌باشند (Neyestani et al., 2016). به‌طور کلی، میانگین درصد فلزات قابل دسترس در رسوبات مطالعه حاضر به ترتیب کادمیوم (۲۵/۹۸٪)، مس (۲۱/۴۰٪)، سرب (۲۰/۳۷٪)، نیکل (۹/۶۱٪) و آهن (۰/۲۸) می‌باشد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کادمیوم، مس و سرب نسبت به فلزات دیگر دسترسی زیستی بالاتری دارند که این مسئله بیانگر این است که این فلزات در منطقه مورد مطالعه خطرناک‌تر می‌باشند. به‌طور کلی، فلزاتی که در بخش‌های قابل استخراج یا غیرباقیمانده باشند، می‌توانند به‌طور کم و بیش در اختیار موجودات زنده دریایی قرار گیرند و حتی بین غلظت آن‌ها در رسوبات و مقدار فلزات در بافت میکروارگانسیم‌ها همبستگی وجود دارد (Roosa et al., 2016). لذا می‌توان گفت، به‌طور نسبی ترکیبات کادمیوم، مس و سرب نسبت به فلزات دیگر پتانسیل تحرک، آزاد شدن و ایجاد سمیت بیشتری در مقایسه با فلزات دیگر دارند.

در مطالعه حاضر الگوی توزیع شکل شیمیایی فلزات به صورت: باقیمانده < اکسیدهای فلزی احیا شونده < مواد آلی < کربنات-ها < قابل تبادل، به دست آمد که با نتایج Naji و همکاران (۲۰۱۰) نیز مطابقت دارد. سطوح بالای فلزات سنگین در فاز باقیمانده (پایدار) نسبت به بخش‌های دیگر رسوب، نشان‌دهنده این است که عمده‌ی فلزات موجود در رسوبات منشأ طبیعی دارند. در این مطالعه فاز باقیمانده ۴۲ تا ۶۵ درصد از غلظت کل را در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه به خود اختصاص داده است. Bagheri و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه خود بر روی تعیین غلظت و منشأیابی فلزات سرب و کادمیوم در رسوبات سطحی سواحل بندرعباس که با روش استخراج متوالی نیز انجام شده بود، نسبت بخش باقیمانده (پایدار) را به غلظت کل برای فلزات سرب و کادمیوم بین ۶۲/۵۱ تا ۷۹/۱۰ درصد گزارش کردند. در این مطالعه نیز بیش از نیمی از کل سرب و کادمیوم در رسوبات سواحل بندرعباس منشأ طبیعی داشته و در بخش پایدار قرار دارند. Nowrouzi و همکاران (۲۰۱۴) با کمک استخراج

متوالی، غلظت ترکیبات مختلف نیکل، سرب و کادمیوم را در رسوبات سطحی جنگل‌های حرا جزیره قشم و بندر خمیر اندازه‌گیری نمودند. نتایج تحقیق‌شان نشان داد که بیش از ۵۱ درصد ترکیبات فلزی در بخش باقیمانده قرار دارند. همچنین همبستگی مثبت و معناداری بین فلزات متصل به مواد آلی و میزان کربن کل رسوبات وجود داشت. فاز باقیمانده به دلیل اتصال با سیلیکات‌ها در مقابل تغییرات شرایط محیطی پایدار بوده و در دسترس اکوسیستم آبی قرار نمی‌گیرند (Moore et al., 2014). همچنین با توجه به نتایج مطالعه حاضر، نیکل و آهن بیشتر از ۶۵٪ در بخش باقیمانده می‌باشند. دلیل این امر احتمالاً ویژگی‌های زمین‌شناسی و غالب بودن آن‌ها در پوسته زمین (Turekian and Wedepohl, 1961) و همچنین به دلیل وزن مولکولی بالاتر نیکل و آهن نسبت به بقیه فلزات می‌باشد که سبب می‌شود همراه با امواج به ساحل کشانده شوند. در نتیجه با وجود غلظت بالا تهدیدی برای دسترسی موجودات زنده و انتقال در زنجیره غذایی ایجاد نمی‌کنند (Tüzen, 2003).

پس از بخش باقیمانده (F_3)، بخش سوم (F_3) یعنی پیوند با اکسیدهای فلزی احیاء شونده بیشترین سهم را به خود اختصاص داده است که با نتایج Zhang و همکاران (۲۰۱۷) نیز مطابقت دارد (شکل ۲). اکسیدهای فلزی احیاء شونده در میان ذرات سنگ‌ها، کلوخه‌ها و همچنین در پیوند بین ذرات یا پوشش سطوح خارج ذرات وجود دارند. این اکسیدها، جاذب خوبی برای ترکیبات فلزی می‌باشند و در شرایط کاهش اکسیژن، از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می‌شوند. در هنگام آزمایش در این مرحله هیدروکسیل آمونیوم به محلول اضافه گردید (مطابق پروتکل ارائه شده در جدول ۲) و مشاهده شد که بر روی رسوبات حباب‌هایی به حالت قلیان کردن ایجاد می‌شود که این حباب‌ها احتمالاً به دلیل وجود کربنات کلسیم بالا در رسوبات مورد مطالعه است (مشاهدات نویسنده). به همین دلیل قبل از حرارت‌دادن، نمونه‌ها به مدت یک ساعت بر روی دستگاه شیکر قرار داده شدند تا واکنش اولیه به آهستگی انجام پذیرد. نتایج نشان می‌دهد که میانگین تمامی فلزات برای ایستگاه شماره دو (اسکله ذاکری) کمترین دسترسی زیستی (۱۱/۹۴٪) و ایستگاه شماره پنج (اسکله لافت) بیشترین دسترسی (۲۳/۱۸٪) را دارند (جدول ۵). نتایج حاصل از استخراج متوالی حاکی از آن بود که عناصر نیکل و آهن، غالباً در بخش‌های باقیمانده و اکسیدهای فلزی قرار دارند. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که با وجود اینکه اسکله ذاکری بالاترین مقادیر این فلزات را در بین ایستگاه‌های مورد مطالعه دارد، اما دسترسی زیستی کمتری دارند.

مقایسه غلظت فلزات سنگین در این مطالعه با مطالعات دیگر (Agah et al., 2012; Neyestani et al., 2016; Pejman et al., 2016; Nourozifard et al., 2019; Rezaei et al., 2017; Nowrouzi et al., 2014) نشان می‌دهد که در اغلب موارد نتایج این مطالعه بیشتر از مطالعات دیگر است که می‌تواند حاکی از حضور و تأثیر بیشتر منابع آلوده‌کننده در منطقه مورد مطالعه باشد (جدول ۹).

بر اساس نتایج فاکتور آلودگی (CF) کادمیوم، نیکل و سرب در درجه آلودگی متوسط قرار دارند که با توجه به بالاتر بودن مقادیر این فلزات نسبت به استاندارد جهانی شیل که در جدول ۲ آورده شده است، بیانگر آلوده بودن رسوبات منطقه مورد مطالعه نسبت به این فلزات می‌باشد. بر اساس نتایج شاخص بار آلودگی (PLI)، بیشترین میزان بار آلودگی رسوبات از نظر فلزات سنگین مورد بررسی مربوط به ایستگاه دو (اسله ذاکری) با مقدار ۱/۱۱ و کم‌ترین میزان مربوط به ایستگاه شش (طبل) بود. بر اساس طبقه‌بندی مقادیر شاخص PLI، به جز ایستگاه دو اسکله شهید ذاکری که در طبقه آلوده ($PLI \geq 1$) قرار دارد، سایر ایستگاه‌ها در طبقه غیرآلوده ($PLI < 1$) قرار داشتند. آلاینده‌های ورودی، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی محیط رسوبات، از عوامل مهمی هستند که بر آلودگی فلزات سنگین در رسوبات یک منطقه تأثیر می‌گذارند (Sun et al., 2020). آلودگی سواحل شمال جزیره قشم با توجه به موقعیت مکانی و فاصله آن‌ها از مراکز آلاینده فلزات سنگین، متفاوت است. تردد شناورهای مسافربری، تفریحی و صیادی، وجود صنایع مختلف در منطقه از جمله صنایع آلومینیوم و غیره، اسکله‌های باهنر و رجایی، کشتی‌سازی، فاضلاب شستشوی کشتی‌ها و نفت‌کش‌ها سبب ورود میزان قابل ملاحظه‌ای از انواع آلاینده‌های خطرناک از جمله فلزات سنگین به این منطقه شده است (Nourozifard et al., 2018). در میان ایستگاه‌ها، اسکله ذاکری به دلیل پر تردد بودن انواع شناورها، تعمیرات، شستشو و خروج آب توازن آن‌ها و همچنین تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده شهری و صنعتی به دلیل هم‌جواری با مرکز شهر و تأسیسات دریایی، ایستگاه آلوده نشان داده شده است ($PLI \geq 1$).

جدول ۹. مقایسه غلظت فلزات سنگین مختلف در منطقه مورد مطالعه با مناطق دیگر

موقعیت	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)	مرجع
جزیره قشم	۱۳۸۰۱ (۱۹۸۱۷) (۸۶۷۰)	۲۳/۳۹ (۱۲/۳۳-۳۳/۷۰)	۱۴/۸۹ (۲۰/۶۱) (۱۰/۴۶)	۱۰۱/۳۶ (۱۴۶/۶۶) (۸۲/۰۸)	۱/۱۴ (۱/۵۷) (۰/۶۹)	مطالعه حاضر
شمال خلیج فارس	-	۸± ۱/۱۸ (۷/۲۷-۹/۲۳)	۲۲۱۳±۱/۸۵ (-۲۴/۲۶) (۱۹/۹۳)	۹۶/۸۲±۴/۰۴ (۹۱/۴۰±۱۰/۱۶۶)	۰/۸۲±۰/۱۴ (۰/۵۹-۹۸)	Neyestani et al., 2016
خلیج فارس	-	۳-۱۰	۵-۳۳	۲۰-۱۹۲	۰/۱-۰/۳ (-۲/۸۲)	Agah et al., 2012
خلیج فارس و دریای عمان	-	(۱۹/۲۰-۴۵/۵۹)	(۴/۸۲-۱۵/۹۷)	-	(۰/۶۳)	Sharifinia et al., 2018
استان خوزستان (ماهشهر)	-	۴۸/۳	۳۲/۱	۱۱۲/۱	۰/۸	Pejman et al. 2016
جزیره قشم	-	۶۷/۶۷	۲۹/۵۳	۵۹/۱۹	-	Nourozifard et al., 2019
استان هرمزگان	-	۴۵/۱۴	۲۶/۷۶	۶۳/۴۷	-	Nourozifard et al., 2018
استان هرمزگان	-	۶/۴	۱۶/۲	-	۰/۱۸	Rezaei et al., 2017
حرای جنوب ایران (خور خوران)	-	۴۲-۳۱/۶۶	-	۱۱۸/۹-۳۶/۸۱	۴-۳/۰۸	Nowrouzi et al., 2014

نتایج شاخص زمین‌انباشتگی مولر (I_{geo})، درجه آلودگی نیکل و کادمیوم در منطقه را غیرآلوده تا آلودگی متوسط ($I_{geo} \leq 1$) نشان داد. در این زمینه می‌توان اذعان داشت که نیکل و کادمیوم نسبت به سایر فلزات مورد بررسی، نگران‌کننده‌ترین فلزات سنگین در رسوبات منطقه هستند. کادمیوم از سمی‌ترین ترکیبات موجود در محیط می‌باشد و تأثیرات سوء آن بر بوم‌سازگان‌های آبی از دیرباز شناخته‌شده است. این عنصر در فعالیتهای متابولیسمی بدن موجود زنده شرکت نمی‌کند و حتی غلظت‌های کم آن هم باعث اختلال در فعالیتهای طبیعی موجود زنده می‌گردد (Sun et al., 2020). برخلاف کادمیوم، نیکل یک عنصر ضروری است اما قرار گرفتن در معرض بیش از حد آن نیز می‌تواند باعث ایجاد اختلالات ایمنی، عصبی، ژنتیکی، تنفسی، سرطان و سایر بیماری‌ها شود (Sun et al., 2020). بنابراین با توجه به غلظت قابل توجه این فلزات در منطقه مورد مطالعه و نیز اثرات ناشی از آن‌ها، شناسایی و مدیریت منابع انتشار آن‌ها در این منطقه بسیار ضروری است. غلظت بالای نیکل در رسوبات، اصولاً ناشی از منابع انسانی مثل تردد کشتی‌ها، قایق‌ها و نفت‌کش‌ها، نفت خام و فاضلاب شهری و صنعتی است (Vieira et al., 2016). غلظت بالای کادمیوم نیز عوامل انسانی (آنتروپوژنیک) از قبیل تعمیر و شستشوی انواع شناورهای فایبرگلاس، آلومینیومی و فولادی و نیز تردد قایق‌های تفریحی و صیادی، اسکله صیادی و تأثیرپذیری از فاضلاب تصفیه نشده در منطقه می‌باشد (Nourozifard et al., 2018).

از آنجایی که ضریب غنی‌شدگی (EF) با نرمال کردن آلودگی فلزات سنگین نسبت به یک عنصر با تغییرات ناچیز و غالب در پوسته زمین (در این مطالعه آهن)، به دست می‌آید، روشی مناسب جهت جداسازی عوامل انسان‌ساز و زمین‌ساخت آلودگی می‌باشد (Duodu et al., 2016). در این مطالعه حداقل غنی‌شدگی برای فلز مس، غنی‌شدگی متوسط برای فلزات نیکل و سرب و غنی‌شدگی شدید برای فلز کادمیوم به دست آمد. با توجه به بیان منابع احتمالی آلوده‌کننده در منطقه می‌توان گفت تأثیر فعالیتهای انسانی به شدت قابل مشاهده بوده و با مطالعه Neyestani و همکاران (۲۰۱۶) در شمال خلیج فارس که حداقل غنی‌شدگی را برای فلزات مس، سرب، کبالت، کروم، روی و نیکل حداقل غنی‌شدگی تا غنی‌شدگی مهم برای کادمیوم و آرسنیک گزارش نمودند، مطابقت دارد. ایستگاه شماره هشت (اسکله باسعیدو) بالاترین غنی‌شدگی را در بین ایستگاه‌ها به خود اختصاص داد. غنی‌شدگی بالا در این ایستگاه، احتمالاً به دلیل مجاورت با انواع شناورهای فایبرگلاس، آلومینیومی و فولادی و نیز تردد قایق‌های صیادی در این ایستگاه، ورود فاضلاب ناشی از شستشوی شناورها و نفت‌کش‌ها و نشت سوخت آن‌ها، همچنین مجاورت با روستاهای ساحلی و تأثیرپذیری از فاضلاب تصفیه نشده آن‌ها می‌باشد.

به منظور تعیین پتانسیل ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات ساحلی جزیره قشم، شاخص‌های ریسک اکولوژیکی بالقوه (PERI) و کد ارزیابی ریسک (RAC) استفاده شد. این شاخص‌ها نه تنها وضعیت آلودگی موجود در رسوبات را ارزیابی می‌کنند، بلکه اثرات زیست‌محیطی و محیطی را با سم‌شناسی ترکیب کرده و ارزیابی بهتری از ریسک بالقوه آلودگی فلزات سنگین را به صورت شاخص ارائه می‌دهند (Fernandes, 1997; Li et al., 2013). بر اساس نتایج حاصل از محاسبه‌ی شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه (E_f^i)، به استثنای فلز کادمیوم که شاخص خطر اکولوژیکی (E_f^i) ناشی از آن در ایستگاه‌های مختلف در طبقه خطر متوسط ($80 > E_f^i > 40$) و طبقه خطر قابل توجه ($160 > E_f^i > 80$) بود، بقیه فلزات در ایستگاه‌های مختلف در طبقه کم‌خطر ($E_f^i < 40$) قرار داشتند. مقادیر زیاد میانگین غلظت کادمیوم در رسوبات نسبت به سایر فلزات مورد بررسی، منجر به ریسک اکولوژیکی زیاد ناشی از این فلز در ایستگاه‌های مختلف شده است. ایستگاه هشت (اسکله باسعیدو) بالاترین مقدار این شاخص ۱۲۳/۷۵ را داشت، این منطقه از نظر میزان صید و صیادی منطقه مهمی محسوب می‌شود که افراد زیادی در این محدوده به صید و صیادی اشتغال دارند (وجود اغلب تعاونی‌های صیادی قشم در این منطقه)، بنابراین با توجه به امکان تجمع و بزرگنمایی زیستی کادمیوم در سطوح بالای هرم غذایی، امکان انتقال مقادیر زیاد آن از طریق انواع فرآورده‌های شیلاتی به مصرف‌کنندگان این محصولات وجود دارد (Zhang and Wang, 2020). در مطالعه Lahijanzadeh و همکاران (۲۰۱۹) درخور موسی در خلیج فارس مقادیر E_f^i برای Pb, Zn, Ni, As و Cr در تمام ایستگاه‌ها خطر اکولوژیکی کمی را نشان داد، درحالی‌که مقادیر E_f^i برای Cu و Cd در برخی ایستگاه‌ها ریسک اکولوژیکی متوسطی را نشان دادند. اگرچه مقایسه میانگین شاخص PERI بین ایستگاه‌های مختلف اختلاف معنی‌داری یافت نشد ($P > 0.05$)، ولی میزان این شاخص در ایستگاه‌های یک و هشت به مراتب از بقیه ایستگاه‌ها بالاتر بود. بر اساس یافته‌های حاصل از این شاخص که مقادیر به دست آمده در محدوده ۶۹/۵۶ - ۱۴۱/۶۲ مشاهده شد. ایستگاه‌های یک، چهار، هفت و هشت در طبقه ریسک محیط زیستی متوسط ($190 < PERI \leq 95$) و بقیه ایستگاه‌ها در طبقه ریسک محیط زیستی کم ($PERI < 95$) قرار دارند. شرایط شیمیایی محیط رسوبات، آلاینده‌های ورودی و ویژگی‌های فیزیکی عوامل مهمی هستند که بر آلودگی فلزات سنگین در رسوبات یک منطقه تأثیر می‌گذارند (Zhang and Wang, 2020). نتایج شاخص کد ارزیابی ریسک (RAC) نشان داد که ریسک اکولوژیکی کادمیوم در میان بقیه فلزات مطالعه شده از همه بالاتر بود که با نتایج مطالعات Neyestani و همکاران (۲۰۱۶) در شمال خلیج فارس نیز مطابقت دارد. نتایج این شاخص در ایستگاه‌های مختلف نشان داد که فلز کادمیوم در ایستگاه‌های سه، چهار، پنج و هشت وضعیت ریسک بالا قرار دارد. علاوه بر این، ریسک سرب و مس نسبت به نیکل بالاتر بود، اما نتایج شاخص‌های Igeo و EF نشان داد که نیکل آلودگی بیشتری از سرب و مس ایجاد می‌کند. این اختلاف بین نتایج شاخص‌های بررسی شده، احتمالاً می‌تواند به این دلیل باشد که با وجود بالاتر بودن مقادیر غلظت کل فلز نیکل، اما آنالیز جزئی فلزات (که در بررسی شاخص RAC مورد استفاده قرار می‌گیرد) نشان‌دهنده بالاتر بودن بخش قابل دسترس سرب و مس نسبت به نیکل می‌باشد (بر طبق جدول ۵). همچنین فلز آهن نیز با وجود غلظت کل بالایی که طبق نتایج این مطالعه به دست آمده است، طبق نتایج از نظر ارزیابی ریسک در طبقه بدون خطر قرار می‌گیرد که این مسئله می‌تواند به دلیل حداقل دسترسی زیستی این فلز و غالب بودن آن در پوسته زمین باشد. برای فلزات مس، سرب و کادمیوم ریسک اکولوژیکی در تمام ایستگاه‌ها به جز ایستگاه- شماره پنج در طبقه ریسک متوسط قرار داشتند. در ایستگاه شماره پنج مس و کادمیوم ریسک بالایی داشتند و در مجموع ریسک بالاتری را در این ایستگاه نسبت به بقیه ایستگاه‌ها ایجاد کردند. ترتیب نزولی ریسک اکولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات منطقه کادمیوم < مس < سرب < نیکل < آهن می‌باشد که با نتایج دسترسی زیستی فلزات سنگین در رسوبات مطابقت دارد. فعالیت زیستی، سمیت زیست‌محیطی و زیست‌فراهمی بخش‌های مختلف فلز در اکوسیستم‌های آبی با توجه به قدرت اتصال آن‌ها به ذرات رسوبات و آزاد شدن آن‌ها در مراحل مختلف استخراج تعیین می‌گردد (Benson et al., 2013; Saleem et al., 2015). در این مطالعه شاخص کد ریسک اکولوژیکی (RAC) نشان داد که اغلب فلزات مطالعه شده خصوصاً کادمیوم، مس و سرب، ریسک متوسطی دارند که مؤید نتایج سایر شاخص‌های مطالعه شده می‌باشد.

نتایج حاصل از آنالیز غلظت جز به جز نشان داد که فلزات اغلب در بخش‌های اکسیدهای فلزی قابل احیا (F_3) و باقی‌مانده (F_5) قرار دارند. افزایش غلظت فلزات در این بخش‌ها نشان‌دهنده ورودی‌های طبیعی و غیرانسانی بوده و از سمیت و دسترسی

زیستی کمتری برخوردار می‌باشند. بر اساس شاخص RAC، دسترسی زیستی عناصر کادمیوم، سرب و مس بالاتر است. نتایج حاصل از ارزیابی آلودگی فلزات سنگین با استفاده از شاخص‌های آلودگی از قبیل فاکتور آلودگی (CF)، شاخص‌های بار آلودگی (PLI)، غنا زیستی (EF) و زمین انباشت شیمیایی (I_{geo})، کد ارزیابی ریسک (RAC) و پتانسیل ریسک اکولوژیکی (PER)، نشان داد که عناصر آهن و نیکل، سمیت و خطر زیست محیطی کمتری دارند که به نظر می‌رسد غلظت زیاد این عناصر بیشتر متأثر از فرآیندهای طبیعی و زمین‌ساخت در منطقه باشد، در حالی که فلزات سرب، مس و کادمیوم طبق نتایج دارای قابلیت دسترسی بیشتری بوده و میانگین غلظت آن‌ها از میانگین زمینه در شیل جهانی و مطالعات دیگر در منطقه بالاتر می‌باشد و بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار گرفته‌اند. این فلزات خطرات زیست محیطی بیشتری نسبت به فلزات دیگر ایجاد می‌کنند. در مجموع با توجه به نتایج این مطالعه، سواحل شمالی جزیره قشم از نظر فلزات مس، سرب و نیکل در محدوده ریسک اکولوژیکی متوسط و از نظر فلز کادمیوم در محدوده ریسک قابل توجه قرار دارد.

تشکر و قدردانی

این فعالیت پژوهشی با حمایت مادی اداره محیط زیست استان هرمزگان از محل طرح دانشجویی سال ۱۳۹۸ صورت گرفته است. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی خود را از پرسنل گرامی آزمایشگاه محیط زیست هرمزگان، خصوصاً خانم دکتر سلیمی زاده، خانم مهندس دودی و آقای مهندس محوری اعلام می‌دارند.

منابع

- Agah, H., Hashtroudi, M., Baeyens, W. 2012. Trace metals and major elements in sediments of the northern Persian Gulf. *Journal of the Persian Gulf*. 3(7): 45-58.
- Bagheri, Z., Bakhtiari, A.R., Bagheri, H. 2013. Study of determination of concentration and origin of lead and cadmium metals in surface sediments of Bandar Abbas coasts or sequential extraction method. *Journal of Oceanography*. 4(1g4): 27-33. (in Persian)
- Bastami, K.D., Baheri, H., Kheirabadi, V., Zaferani, G.G., Teymori, M.B., Hamzehpoor, A., Soltani, F., Haghparast, S., Harami, S.R.M., Ghorghani, N.F. 2014. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. *Journal of Marine Pollution*. 81(1): 262-267.
- Benson, N.U., Anake, W.U., Olanrewaju, I.O. 2013. Analytical relevance of trace metal speciation in environmental and biophysicochemical systems. *Journal of Analytical Chemistry*. 4(11): 633-641.
- Blackmore, G. 1998. An overview of trace metal pollution in the coastal waters of Hong Kong. *The Science of the Total Environment*. 214: 24-48.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Di Leo, A., Maci, A. 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf, Ionian Sea, Southern Italy. *Journal of Marine Chemistry*. 99(1-4): 227-235.
- Dashti, S., Monavari, M., Hosseini, M., Riazi, B., Momeni, M. 2017. Providing appropriate criteria for tourism industry planning in coastal villages (Case Study: Qeshm Island). *Journal of Environmental Sciences and Technology*. 19(1): 295-307. (in Persian)
- Demirak, A., Yilmaz, F., Tuna, A.L., Ozdemir, N. 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Journal of Chemosphere*. 63(9): 1451-1458.
- Duodu, G.O., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A. 2016. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Journal of Environmental Pollution*. 219: 1077-1091.
- Fernandes, H.M. 1997. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Journal of Environmental Pollution*. 97(3): 317-325.

- Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., Yang, L. 2008. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*. 19(3): 230-241.
- Gu, Y.G. 2018. Heavy metal fractionation and ecological risk implications in the intertidal surface sediments of Zhelin Bay, South China. *Journal of Marine Pollution Bulletin*. 129(2): 905-912.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. *Journal of Water Research*. 14(8): 975-1001.
- Huang, J., Yuan, F., Zeng, G., Li, X., Gu, Y., Shi, L., Liu, W., Shi, Y. 2017. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Chemosphere*. 173: 199-206.
- Kang, X., Songa, J., Yuana, H., Duana, L., Li, X., Li, N., Lianga, X., Qu, B. 2017. Speciation of heavy metals in different grain sizes of Jiaozhou Bay sediments: Bioavailability, ecological risk assessment and source analysis on a centennial timescale. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*. 143: 296-306.
- Karbassi, A.R., Monavari, S.M., Nabi Bidhendi, G.R., Nouri, J., Nemat-pour, K. 2008. Metal pollution assessment of sediment and water in the Shur River. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*. 147: 107-116.
- Kusin, F.M., Azani, N.N.M., Hasan, S.N.M.S., Sulong, N.A. 2018. Distribution of heavy metals and metalloid in surface sediments of heavily-mined area for bauxite ore in Pengerang, Malaysia and associated risk assessment. *Journal of CATENA*. 165: 454-464.
- Lahijan-zadeh, A.R., Mohammadi Rouzbahani, M., Sabzalipour, S., Nabavi, S.M.B. 2019. Ecological risk of potentially toxic elements (PTEs) in sediments, seawater, wastewater, and benthic macroinvertebrates, Persian Gulf. *Journal of Marine Pollution Bulletin*. 145: 377-389.
- Li, F., Zeng, X.Y., Wu, C.H., Duan, Z.P., Wen, Y.M., Huang, G.R., Xu, J.Y. 2013. Ecological risks assessment and pollution source identification of trace elements in contaminated sediments from the Pearl River Delta, China. *Journal of Biological Trace Element Research*. 155(2): 301-313.
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M.J., Zhang, L.Y., Meng, J., Zhou, X.N., Min, N., Chang, X.Y., Liu, Y. 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Journal of Chemosphere*. 144: 264-272.
- Moore, F., Nematollahi, M.J., Keshavarzi, B. 2015. Heavy metals fractionation in surface sediments of Gowatr bay-Iran. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*. 187: 4117-4131.
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Journal of Geo Journal*. 2: 108-118.
- Naji, A., Ismail, A., Ismail, A.R. 2010. Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia. *Journal of Microchemical Journal*. 95: 285-292.
- Nemati, K., Bakar, N.K., Abas, M.R., Sobhanzadeh, E. 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials*. 192(1): 402-410.
- Neyestani, M.R., Bastami, K.D., Esmaeilzadeh, M., Shemirani, F., Kazaali, A., Molamohyeddin, N., Afkhami, M., Nourbakhsh, Sh., Dehghani, M., Aghaei, S., Firouzbakhth, M. 2016. Geochemical speciation and ecological risk assessment of selected metals in the surface sediments of the northern Persian Gulf. *Journal of Marine Pollution Bulletin*. 109(1): 603-611.
- Nourozifard, P., Mortazavi, S., Asad, S., Hassanzadeh, N. 2018. Evaluation of contamination of Qeshm island coastal sediments with Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Cr using sediment quality indices. *Journal of Health and Environment*. 11(3): 433-448. (in Persian)
- Nowrouzi, M., Pourkhabbaz, A.R., Rezaei, M.R. 2014. Sequential extraction analysis of metals in sediments from the Hara Biosphere Reserve of Southern Iran. *Journal of Chemical Speciation and Bioavailability*. 26(4): 273-277.
- Pejman, A.H., Nabi Bidhendi, G.R., Ardestani, M., Saedi, M., Baghvand, A. 2016. Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. *Journal of Marine Pollution Bulletin*. 114(2): 881-887.

- Pejman, A.H., Nabi Bidhendi, G.R., Ardestani, M., Saeedi, M., Baghvand, A. 2015. A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: a case study. *Journal of Ecological Indicators*. 58: 365-373.
- Perin, G., Craboleda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M.L., Orio, A.A. 1985. Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea: a new approach for environmental toxicity determination. In: Lekkas, T.D. (ed.). *Heavy metals in the environment*. Edinburgh CEP Consultants. 2: 454-456.
- Rahimpour Bonab, H. 2005. Carbonate lithology, the relationship between diagenesis and porosity evolution. 1nd edition. University of Tehran Press. 487 p. (in Persian)
- Rahman, M.A., Ishiga, H. 2012. Trace metal concentrations in tidal flat coastal sediments, Yamaguchi Prefecture, southwest Japan. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment*. 184: 5755-5771.
- Rahmani, M. 2020. Nickel, Copper and Iron concentrations in sediments and Shrimp *Macrobrachium nipponense*, in Alagol international wetland. *Journal of Animal Environment*. 12(4): 495-500.
- Rezaei, M., Mehdiinia, A., Saleh, A., Modbari, M. 2017. A Comparative study of the ecological risk index of heavy metals in the North of the Persian Gulf: Hormozgan and Bushehr Provinces. *Journal of Oceanography*. 8(30): 45-37. (in Persian)
- Roosa, S., Prygiel, E., Lesven, L., Wattiez, R., Gillan, D., Ferrari, B.J.D., Billon, G. 2016. On the bioavailability of trace metals in surface sediments: a combined geochemical and biological approach. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*. 23: 10679-10692.
- Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., Shah, M.H. 2018. Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan. *Journal of Geochemical Exploration*. 184(A): 199-208.
- Saleem, M., Iqbal, J., Shah, M.H. 2015. Geochemical speciation, anthropogenic contamination, risk assessment and source identification of selected metals in freshwater sediments-A case study from Mangla Lake, Pakistan. *Journal of Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 4: 27-36.
- Salem, D.M.S.A., Khaled, A., Nemr, A.E., El-Sikaily, A. 2014. Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast. *Journal of Egyptian Journal of Aquatic Research*. 40(4): 349-362.
- Sharifinia, M., Taherizadeh, M.R., Imanpour Namin, J., Kamrani, E. 2018. Ecological risk assessment of trace metals in the surface sediments of the Persian Gulf and Gulf of Oman: Evidence from subtropical estuaries of the Iranian coastal waters. *Journal of Chemosphere*. 191: 485-493.
- Simpson, S.L., Batley, G.E., Chariton, A.A., Stauber, J.L., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roach, A.C., Maher, W.A. 2005. *Handbook for Sediment Quality Assessment*. CSIRO Publishing, North South Wales. 117p.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*. 312(1-4): 14-27.
- Sun, M., Wang, T., Xu, X., Zhang, L., Li, J., Shi, Y. 2020. Ecological risk assessment of soil cadmium in China's coastal economic development zone: a meta-analysis. *Journal of Ecosystem Health and Sustainability*. 6(1): 1-12.
- Sundaray, S.K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D. 2011. Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*. 186(2-3): 1837-1846.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51(7): 844-851.
- Tomlinson, D., Wilson, J., Harris, C., Jeffrey, D. 1980. Problem in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index. *Journal of Helgolander Meeresunters*. 33: 566-575.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Journal of Geological Society of America*. GSA Bulletin. 72: 175-186.
- Tüzen, M. 2003. Determination of Heavy Metals in Soil, Mushroom and Plant Samples by Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Microchemical Journal*. 74(3): 289-297.

- Vieira, L.V., Rainha, K.P., de Castro, E.V.R., Filgueiras, P.R., Carneiro, M.T.W., Brandao, G.P. 2016. Exploratory data analysis using API gravity and V and Ni contents to determine the origins of crude oil samples from petroleum fields in the Espirito Santo Basin (Brazil). *Journal of Microchemical Journal*. 124: 26-30.
- Yang, J., Cao, L.L., Wang, J.H., Liu, C.L., Huang, C.G., Cai, W.X., Fang, H.D., Peng, X.J. 2014. Speciation of metals and assessment of contamination in surface sediments from Daya Bay, South China Sea. *Journal of Sustainability*. 6: 9096-9113.
- Yap, C.K., Ismail, A., Tan, S.G., Omar, H. 2002. Concentrations of Cu and Pb in the offshore and intertidal sediments of the west coast of Peninsular Malaysia. *Journal of Environment International*. 28(6): 467-479.
- Wang, Z., Wang, Y., Chen, L., Yan, C., Yan, Y., Chi, Q. 2015. Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*. 99: 43-53.
- Zakir, H.M., Shikazono, N., Otomo, K. 2008. Geochemical distribution of trace metals and assessment of anthropogenic pollution in sediments of Old Nakagawa River, Tokyo, Japan. *Journal of American Journal of Environmental Sciences*. 4(6): 654-665.
- Zhang, G., Bai, J., Xiao, R., Zhao, Q., Jia, J., Cui, B., Liu, X. 2017. Heavy metal fractions and ecological risk assessment in sediments from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Estuary, China. *Journal of Chemosphere*. 187: 278-288.
- Zhang, H., Shan, B. 2008. Historical records of heavy metals accumulation in sediment and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-Huaihe region, China. *Science of the Total Environment*. 399: 113-120.
- Zhang, Q., Wang, C. 2020. Natural and Human Factors Affect the Distribution of Soil Heavy Metal Pollution: a Review. *Journal of Water, Air & Soil Pollution*. 231: 350-363.
- Zhao, L., You, W., Hu, H., Hong, W., Liao, X., Xiao, S., Wang, R., Cai, J., Fan, X., Tan, Y., He, D. 2015. Spatial Distribution of heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in sediments of a coastal wetlands in Eastern Fujian, China. *Journal of Forestry Research*. 26: 703-710.
- Zhuang, W., Gao, X. 2014. Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: Comparison among typical marine sediment quality indices. *Journal of PLoS ONE*. 9(4): e94145.