مستخرج از پایان نامه

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره هفت، مهرماه ۱۴۰۰(۱۶۲-۱۴۷)

بررسی پتانسیل آلودگی رسوبات تالاب انزلی به فلزات سنگین بر اساس فرایند استخراج متوالی چهارمرحله‌ای

سمیرا بهروش[۱*]

S.behravesh87@gmail.com

علیرضا پورخباز[۲]

محمد ابراهیم‌پور کاسمانی[۳]

تاریخ دریافت: ۹۵/۶/۲۰ **تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۱۸**

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی محیط‌زیست به‌ویژه در قرن حاضر به سبب رشد جمعیت، توسعه تکنولوژی و کشاورزی رو به افزایش است. یکی از آلاینده‌های مهم زیست‌محیطی فلزات سنگین هستند که به اکوسیستم‌های آبی راه یافته و سبب آن‌ها آلودگی می‌گردند. این عناصر بسیار پایدار بوده و به دلیل قابلیت تجمع زیستی و سمیت دارای اهمیت هستند. میزان فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی با اندازه‌گیری غلظت آن‌ها در آب، رسوبات و بافت‌های بدن موجودات زنده مشخص می‌گردد. رسوبات بستر، منبع بالقوه آلودگی در محیط‌های آبی بوده و به‌عنوان شاخصی برای آلودگی محیط‌های آبی مطرح می‌باشند که با مطالعه آن می‌توان به سادگی کمیت و کیفیت آلودگی را در محیط تعیین نمود. با توجه به این‌که اشکال گوناگون فلزات دارای تحرک، دسترسی زیستی و سمیت متفاوت هستند، اندازه‌گیری غلظت کل به‌تنهایی نمی‌تواند اطلاعات کاربردی در مورد آلودگی فراهم سازد؛ از این‌رو فرایند استخراج متوالی به‌منظور تعیین آلودگی فلزات سنگین توسعه‌یافته است.

روش بررسی: در این پژوهش غلظت عناصر کادمیوم، مس، سرب، روی و کروم در رسوبات سطحی تالاب انزلی با روش تفکیک شیمیایی چهار مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین میزان آلودگی رسوبات سطحی نمونه‌ها از ۶ ایستگاه در بخش جنوب غربی تالاب انزلی و توسط دستگاه نمونه‌بردار گرب ون وین برداشت گردید. پس از هضم اسیدی رسوبات و ورود عناصر هر بخش به فاز محلول، به‌منظور تعیین غلظت عناصر موردمطالعه از دستگاه جذب اتمی استفاده شد.

یافته‌ها: غلظت متوسط فلزات سنگین در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی نشان می‌دهد که میزان عناصر در فازهای مختلف رسوب متفاوت بوده است. بیش‌ترین و کم‌ترین غلظت به ترتیب در بخش مقاوم و قابل‌تبادل مشاهده گردید: مقاوم > اکسیداسیون آلی >

۱- دانش آموخته دکتری، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران.*(مسوول مکاتبات)

۲- دانشیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند، ایران.

۳- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، ایران.

سولفیدی > سست. میانگین غلظت فلزات سنگین نیز در رسوبات منطقه محاسبه شد که بـه ترتیـب شـامل Zn > Cu > Pb > Cr > Cd به‌دست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری: بر اساس داده‌های حاصل، شاخص شدت آلودگی برای عناصر موردبررسی محاسبه گردید. نتایج حاکی از ایـن اسـت که فلز کادمیوم در رسوبات منطقه دارای شدت آلودگی متوسط بوده و آلودگی سایر عناصر مشاهده نگردید. محاسبه فاکتور آلاینده فـردی (ICF) برای فلزات نیز نشان می‌دهد که سرب و کروم دسترسی زیستی بالایی داشته و می توانند برای موجودات زنـده خطرسـاز باشـند، درحالی‌که عناصر کادمیوم، مس و روی دارای دسترسی زیستی کمی هستند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، استخراج متوالی، تالاب انزلی، رسوبات سطحی، فلزات سنگین.

J. Env. Sci. Tech., Vol 23, No. 7, October, 2021

Study of the Potential Pollution of Heavy Metals in Sediments of Anzali Wetland Based on Sequential Extraction Technique

Samira Behravesh[1]*
S.behravesh87@gmail.com
Alireza Pourkhabbaz[2]
Mohammad Ebrahimpour[3]

Admission Date: August 9, 2017 Date Received:September 10, 2016

Abstract

Background and Objective: In present century, population growth, technology development and agriculture development are causing environmental pollutions. Many pollutants are entering into the environment by humans; one of the major environmental pollutants is heavy metals which enter to the aquatic ecosystems. These elements are very stable and because of their toxic effects and accumulation have a particular importance. Level of heavy metals in aquatic ecosystems like wetland by measuring their concentration in water, sediments and organisms is considered. Sediments are the potential source of contamination in aquatic environments and act as sink for pollutants. As forms of heavy metals are varying to make different mobility, bioavailability and toxicity, the measurement of total elements cannot provide the complete information of the characteristics of heavy metals. Therefore, sequential extraction processes of elements of sediments have been developed.

Material and Methodology: In this study, concentration of cadmium, copper, lead, zinc and chromium in surface of sediments at the southwest regions of Anzali wetland were studied by sequential extraction process in four stages. Sediments were sampled from six sites by Grab sampler. Concentration of elements in these samples was determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

Findings: Average concentrations of elements in the sequential extraction method showed that metals rates in the different fractions was: Residual > Organic Oxidation > Acid Reduction > Exchangeable. In total, metals concentration in sediment samples of the southwest of Anzali wetland was: Zn>Cu>Pb>Cr>Cd.

Discussion and Conclusion: Geochemical Accumulation Index (I_{geo}) was calculated for these elements. According to this factor, cadmium pollution in this area was moderate (I_{geo}=1.65). Other elements had shown no pollution. Individual Contamination Factor (ICF) for heavy metals calculated,

1- Ph. D of Environmental Pollution, Department of Environment, Faculity of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfehan, Iran *(Corresponding Author)**.**
2- Associate Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, Birjand Univercity, Birjand, Iran
3- Assistant Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Environment, Birjand Univercity, Birjand, Iran

also. These results showed that lead and chromium had the highest bioavailability so they can be dangerous for organisms.

Keywords: Anzali Wetland, Heavy Metals, Pollution, Sequential Extraction Technique, Surface Sediment.

مقدمه

تالاب‌ها به‌عنوان اکوسیستم‌های منحصر به‌فرد، غنی و حاصلخیز دارای فواید و ارزش‌های بی‌شماری هستند که از آن جمله می‌توان تأمین آب، نگهداری مواد غذایی حاصل از دشت‌های غرقابی، تولید چوب، نگهداری رسوبات رودخانه‌ها، ذخیره‌سازی آب و کنترل سیلاب را نام برد(۱). اکثر تالاب‌ها از نظر اکولوژی، گیاه شناسی، جانور شناسی، لیمنولوژی و هیدروبیولوژی دارای اهمیت بین‌المللی هستند، به‌ویژه می‌توان به نقش مهم اکولوژیک و لیمنولوژیک آن‌ها برای گردش انرژی در محیط‌زیست اشاره نمود. تالاب انزلی یکی از مهم‌ترین تالاب‌های بین‌المللی کشور است که علاوه بر ارزش‌های اکولوژیک و زیست‌محیطی، نقش ویژه‌ای در جغرافیا و اقتصاد منطقه دارد، به‌طوری‌که علاوه بر افزایش تولیدات گیاهی و تکثیر ماهیان اقتصادی دریای خزر، از جوانب مختلف اقتصادی، زیبایی‌شناسی، اجتماعی، تفرج‌گاهی و علمی نیز حایز اهمیت است؛ ولی متأسفانه در سال‌های اخیر به دلیل حضور صنایع گوناگون و زمین‌های وسیع کشاورزی پیرامون تالاب، اکوسیستم منطقه دست‌خوش تغییرات زیادی شده است(۲).

در دهه‌های اخیر با رشد جمعیت و به دنبال آن گسترش صنایع و کشاورزی، آلاینده‌های زیادی به محیط‌زیست وارد شده اند. یکی از این آلاینده‌ها که دارای اهمیت به‌سزایی هستند، فلزات سنگین است که به اکوسیستم‌های آبی وارد شده و سبب آلودگی آن‌ها می‌شوند (۲، ۳). فلزات سنگین به‌طور طبیعی در قشر سطحی زمین وجود دارند ولی با دخالت‌های انسانی از جمله فاضلاب‌های شهری، صنعتی، کشاورزی، استخراج معادن، مصرف سوخت‌های فسیلی و غیره رو به افزایش هستند(۴). عناصر سنگین بسیار پایدار بوده و به دلیل سمیت و قابلیت تجمع زیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و قادرند در طول زنجیره‌های غذایی در بدن موجودات زنده از جمله آبزیان تجمع یابند(۵ ، ۶، ۷). این عناصر به دلیل خصوصیات ویژه مانند تحرک کم و جذب بالا توسط ذرات رسوب (با مکانیسم تبادل یونی)، می‌توانند مدت زمان طولانی در رسوبات باقی‌مانده و با گذشت زمان بر غلظت آن‌ها افزوده می‌شود و درنهایت به تهدید جدی برای محیط‌زیست تبدیل می‌گردند(۸، ۹).

میزان فلزات سنگین در اکوسیستم‌های آبی با اندازه‌گیری غلظت آن‌ها در آب، رسوبات بستر و موجودات زنده مشخص می‌گردد. رسوبات، منبع بالقوه آلودگی در محیط‌های آبی به شمار می‌روند و به‌عنوان معرف و شناساگر مهمی برای آلودگی‌های موجود در محیط‌های آبی مطرح می‌باشند که با تجزیه و بررسی آن‌ها می‌توان به سهولت مقدار و نوع آلودگی را تشخیص داد و تصمیمات لازم را برای کنترل و رفع آن اتخاذ نمود. یکی از دلایلی که سبب اهمیت بررسی مواد متشکله رسوبات می‌شود این است که بسیاری از گونه‌های زیستی بخش اعظم دوره حیات خود را داخل یا روی سطح رسوبات می‌گذرانند. ازاین‌رو مواد موجود در رسوبات از طریق چرخه زیستی وارد بدن موجودات زنده و در نهایت انسان می‌شوند(۱۰، ۶). با توجه به خطرات فلزات سنگین، اندازه‌گیری این عناصر در رسوبات باید به‌طور دایم انجام گیرد تا غلظت آن‌ها از حد مجاز تجاوز نکند(۱۱).

فلزات سنگین می‌توانند از طرق مختلف با بخش‌های گوناگون رسوبات پیوند یابند؛ در مواد دارای ساختمان نامشخص مسدود گردند، توسط لایه‌های رس یا آهن-منگنز جذب شوند؛ با مواد آلی مخلوط شده و یا شبکه‌ای با مواد معدنی مانند سیلیکات‌ها تشکیل دهند. ازآنجاکه اشکال گوناگون فلزات سنگین تحرک، دسترسی زیستی و سمیت متفاوتی دارند، اندازه‌گیری غلظت کل آن‌ها به‌تنهایی نمی‌تواند اطلاعات جامع و کاربردی در مورد خصوصیات آلودگی منطقه فراهم سازد؛ بنابراین برای رفع این کاستی، فرایند استخراج متوالی عناصر در سال‌های اخیر توسعه یافته و مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته است(۹، ۱۲، ۱۳). این

شیوه مطمئن‌ترین روش برای برآورد آلودگی و پی بردن به منشأ عناصر و نوع پیوند آن‌ها با بخش‌های مختلف رسوب است. با کمک تفکیک شیمیایی متوالی می‌توان منشأ عناصر را از نظر زمینی یا انسانی تعیین نمود. همچنین با کمک این روش تخمین پتانسیل آلودگی در رسوبات امکان‌پذیر می‌گردد(۱۴).

مطالعات مختلفی تاکنون با استفاده از این روش برای بررسی فلزات سنگین انجام پذیرفته است. خصوصیات برخی فلزات سنگین موجود در رسوبات رودخانه نیل در مصر با استفاده از روش استخراج شیمیایی چندمرحله‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و اطلاعات به دست آمده نشان داد بیش‌ترین مقادیر این فلزات در بخش مواد آلی، سولفیدی و مقاوم رسوب حضور دارند(۱۵). ناجی و همکاران نیز آلودگی رسوبات سطحی رودخانه کلانگ-مالزی را برای دو فلز کادمیوم و روی با روش تفکیک شیمیایی متوالی چهار مرحله‌ای، مورد مطالعه قرار دادند. در این بررسی، غلظت روی و کادمیوم در بخش‌های مختلف به این ترتیب به دست آمد: باقی‌مانده> احیای اسیدی> اکسیداسیون آلی> سست یا قابل‌تبادل(۱۶). غلظت فلزات Pb، Ni، Cu، Cr، Cd و Zn در رسوبات مصب رودخانه پوکسیم[1] در شمال شرق برزیل نیز با روش استخراج چهار مرحله‌ای مورد بررسی قرار دادند. فراوانی فلزات سنگین در بخش‌های مختلف رسوبات، همچنین در ایستگاه‌های مختلف موردمطالعه، متفاوت گزارش شده است(۱۷).

دیندار اسفروشانی فلزات سنگین را با فرایند تفکیک شیمیایی متوالی چهار مرحله‌ای در رسوبات آبی منطقه بوشهر مورد بررسی قرار داد. بر اساس نتایج حاصل، فعالیت‌های انسانی در افزایش غلظت تمامی عناصر مورد نظر نقش داشته است. آلودگی رسوبات این منطقه به سرب، منگنز و کبالت بیش‌تر از سایر فلزات بوده و بیش از نیمی از این آلودگی بر اثر فعالیت-های انسانی ایجاد شده است(۱۸). کرباسی و بیاتی نیز توزیع عناصر سنگین را در رسوبات دریاچه زریوار و سهم منابع طبیعی و انسانی را در ایجاد آلودگی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج تفکیک شیمیایی نشان داد که بخش چشمگیری از عناصر در فاز انسان‌ساخت قرار می‌گیرند(۱۹). کرباسی و همکاران میزان عناصر و نیز شدت آلودگی رسوبات رودخانه سیاه‌رود را با استفاده از روش تفکیک شیمیایی در سه بخش پیوندهای سست، سولفیدی و آلی ارزیابی نمودند که نتایج آن‌ها حاکی از شدت آلودگی زیاد فلزات روی و سرب در رسوبات بستر رودخانه است(۱۴).

در مطالعه حاضر از روش استخراج متوالی[2] چهار مرحله‌ای برای تعیین غلظت فلزات سنگین (سرب، مس، روی، کادمیوم و کروم) در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات بخش جنوب غربی تالاب انزلی و بررسی پتانسیل آلودگی رسوبات این منطقه به این عناصر استفاده شد. بر این اساس شدت آلودگی و خطرات زیستی این فلزات در محیط آبی بررسی شد و مقایسه میان فاز انسان‌ساخت و طبیعی عناصر و منشاءیابی آن‌ها انجام گرفت.

روش بررسی

معرفی منطقه مطالعاتی

تالاب انزلی یکی از ۱۸ تالاب مهم بین‌المللی ایران است که تحت کنوانسیون رامسر قرار دارد. این تالاب در استان گیلان، جنوب غربی دریای خزر و جنوب شهر انزلی قرار گرفته و با مساحت تقریبی ۱۸۰ تا ۲۰۰ کیلومترمربع، در محدوده جغرافیایی ´۲۰ °۳۷ تا ´۳۰ °۳۷ طول شرقی و ´۱۵ °۴۹ تا ´۴۰ °۴۹ عرض شمالی واقع شده است(۲۰ و ۲۱). حوزه آبریز تالاب از غرب به رودخانه شفا رود، از شرق به رودخانه سفیدرود و از جنوب به کوه‌های البرز محدود می‌گردد. تالاب انزلی از شمال به دریای خزر، از جنوب به صومعه‌سرا و بخشی از رشت، از شرق به پیربازار و از غرب به کپورچال و آبکنار محدود می‌شود(۲۲ و ۶).

نمونه‌برداری رسوبات

نمونه‌برداری از رسوبات در ۶ ایستگاه در منطقه جنوب غربی تالاب، توسط نمونه‌بردار گرب[3] مدل ون وین و در فصل تابستان

1- Poxim

2- Sequential Extraction

3- Grab

انجام گرفت. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های موردبررسی توسط دستگاه GPS ثبت گردید(شکل ۱). نمونه‌برداری در هر ایستگاه شامل چهار برداشت بوده است که رسوبات برداشت‌شده از هر ایستگاه با یکدیگر مخلوط شد و نمونه حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. رسوبات در ظروف پلاستیکی، در هوای آزاد و در دمای اتاق خشک گردید و سپس توسط هاون سنگی کاملاً نرم و از الک ۲۳۰mesh عبور داده شد.

تعیین غلظت عناصر با روش تفکیک شیمیایی متوالی

برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین روی، مس، سرب، کادمیوم و کروم در این مطالعه از تفکیک شیمیایی متوالی (چهار مرحله‌ای) استفاده گردید که یک روش مطمئن برای برآورد آلودگی و پی بردن به منشأ عناصر و نوع پیوند آن‌ها با بخش‌های مختلف رسوبات است(۱۴). مراحل چهارگانه‌ی استخراج متوالی به ترتیب ذیل انجام گردید:

۱) قابل‌تبادل[1]

برای اندازه‌گیری فلزات موجود در این بخش، ۱۰g از هر نمونه رسوب با ۵۰mL استات آمونیوم (NH_4CH_3COO) یک مولار ترکیب و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۵۰ rpm کاملاً مخلوط گردید تا در حضور استات آمونیوم فلزات موجود در بخش سست یا قابل‌تبادل رسوب به‌طور کامل آزاد گردد. برای جداسازی رسوبات از محلول، نمونه‌ها با سرعت ۱۵۰۰ rpm و به مدت ۳۰min سانتریفیوژ شد. سپس محلول فوقانی از فیلتر نیتروسلولزی ۰/۴۵ µm عبور یافت. فلزاتی که در پایان این بخش از رسوبات جدا می‌گردد، فلزات تبادلی یا یونی هستند که اتصال آن‌ها با رسوبات بسیار سست بوده و می‌توانند به‌راحتی در دسترس موجودات زنده قرار گیرند، در نتیجه عناصر موجود در این بخش از نظر زیستی پرخطر محسوب می‌گردند. در پایان این مرحله، رسوبات با آب مقطر شسته و به مرحله بعد وارد شد.

۲) سولفیدی[2]

به هر یک از نمونه‌ها، ۵۰mL هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (NH_2OHCL) ۰/۲۵ مولار با pH ۲ (با افزودن اسید نیتریک) اضافه و کاملاً مخلوط گردید. سپس محلول توسط سانتریفیوژ از رسوب جداسازی و فیلتر گردید. در این بخش نیز همانند مرحله قبل نمونه‌ها پیش از ورود به مرحله بعد شسته می‌شوند. در این مرحله عناصری که با سولفیدهای آهن و منگنز پیوند دارند، آزاد و وارد فاز محلول شده و قابل اندازه-گیری هستند.

۳) اکسیداسیون مواد آلی[3]

در پایان مرحله سوم، فلزاتی استخراج و به فاز محلول وارد می-گردند که با مواد آلی موجود در رسوبات پیوند دارند. به این منظور ۱۵ mL پراکسیدهیدروژن (H_2O_2) ۳۵٪ به هر نمونه افزوده شد و سپس نمونه‌ها تا خشک شدن کامل در حرارت ۸۰ºC قرار گرفت. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول استات آمونیوم ۱ مولار با pH ۳/۵ (با افزودن اسیدکلریدریک) به هر نمونه افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت شیک شد و سپس ۳۰ دقیقه سانتریوفوژ و محلول فوقانی فیلتر گردید. در پایان رسوبات برای ورود به مرحله بعد توسط آب مقطر شسته شد.

۴) مقاوم یا باقی‌مانده[4]

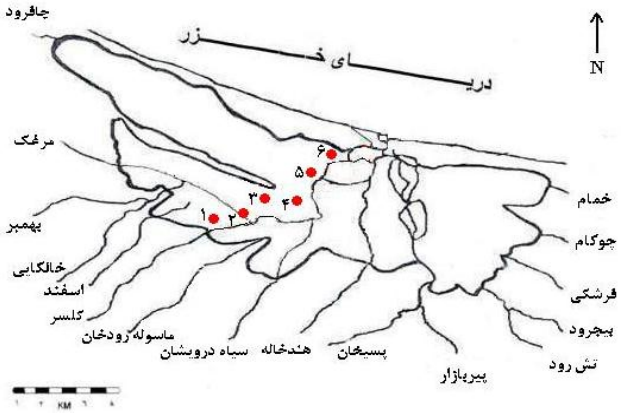
در این مرحله از مخلوط اسیدپرکلریک(۷۲-۷۰٪) و اسید-نیتریک(۶۵٪) با نسبت ۲ به ۵ و دمای ۱۰۰ºC برای آزادسازی فلزات باقی‌مانده به‌کار رفت. پس از این‌که ترکیب شیری رنگ و خمیری شکل به وجود آمد، حجم نمونه ها با افزودن آب مقطر ۵۰mL می‌رسد. در ادامه مانند مراحل پیشین پس از شیک و سانتریوفوژ، محلول فوقانی جداسازی و فیلتر گردید. فلزاتی که در این مرحله وارد محلول شده و قابل اندازه‌گیری می‌باشند، عناصری هستند که با بلوره‌های SiO_2 در رسوبات، پیوند دارند. این فلزات بسیار کم‌تحرک بوده و در نتیجه کم‌ترین خطرات زیستی را برای محیط‌زیست و موجودات زنده به همراه دارند(۱۲ ، ۲۳، ۱۶).

غلظت کل فلزات سنگین

در پایان به منظور امکان بررسی وضعیت آلودگی رسوبات منطقه و مطالعات بیش‌تر، غلظت کل عناصر مورد بررسی در رسوبات بخش جنوب غربی تالاب انزلی با افزودن ۱۶ میلی‌لیتر اسید(۴ cc اسید نیتریک ۶۵٪ و ۱۲ cc اسید کلریدریک

1- Exchangable Fraction
2- Acid Reduction Fraction
3- Organic Oxidation fraction
4- Resistance fraction

۳۷٪) به یک گرم رسوب در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تعیین گردید(۲۴).



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Figure1. Geographical position of sampling stations

اندازه‌گیری غلظت عناصر به‌وسیله دستگاه جذب اتمی مدل S series AA spectrometer (AAS) (کمپانی ترمو[1] انگلستان) انجام پذیرفت. قبل از انجام هر عملیات آماری، ابتدا نرمال بودن داده‌ها با نرم‌افزار Sigmoplot بررسی و در صورت نیاز نرمال‌سازی داده‌ها انجام گرفت. تجزیه و تحلیل داده‌ها نیز با استفاده از نرم‌افزارهای SPSS، Minitab و Macro انجام شد و نمودارها در محیط Excel ترسیم گردید.

طبقه‌بندی وضعیت آلودگی رسوبات منطقه با شاخص‌های آماری

فاکتور آلاینده فردی(ICF)[2]

فاکتور آلاینده فردی از تقسیم مجموع غلظت فلزات در مراحل زیست فراهم یعنی مراحل سست، سولفیدی و اکسیداسیون آلی (که دسترسی زیستی بالایی دارند) بر غلظت فلزات موجود در مرحله مقاوم محاسبه می‌گردد. بر مبنای این فاکتور می‌توان میزان دسترسی زیستی فلزات را تعیین نمود. اگر مقدار ICF از عدد ۱ بیش‌تر باشد، بیان‌گر این نکته است که میزان فلزات مقاوم کم‌تر از فلزات موجود در مجموع سه مرحله اول بوده و در نتیجه دسترسی زیستی فلز در اکوسیستم زیاد و خطرات آن نیز برای موجودات زنده بیش‌تر است. اگر عدد این فاکتور برای یک عنصر کم‌تر از یک باشد، فراوانی فلز در بخش مقاوم رسوب بیش‌تر بوده و درنتیجه دسترسی زیستی و آسیب‌های ناشی از آن در محیط نگران‌کننده نخواهد بود(۱۲).

شاخص انباشت ژئوشیمیایی(I_{geo})[3]

شاخص انباشت ژئوشیمیایی به‌عنوان یکی از روش‌های متداول برای ارزیابی میزان انباشت فلزات سنگین در رسوبات بیش‌تر از مقادیر پایه یا زمینه‌ای آن‌ها در محیط است. این شاخص در سال ۱۹۷۹ توسط مولر[4] ارایه شده و درجه آلودگی رسوبات به فلزات سنگین را در غالب هفت طبقه و بر اساس مقادیر کمی برآورد شده در رسوبات منطقه، ارزیابی می‌نماید(جدول ۴). بر اساس رابطه ارائه‌شده، با در اختیار داشتن غلظت زمینه‌ای و غلظت کنونی فلز سنگین در رسوبات یک منطقه می‌توان شاخص انباشت ژئوشیمیایی را که بیان‌گر شدت آلودگی است، با استفاده از رابطه ۱ برای هر عنصر محاسبه نمود:

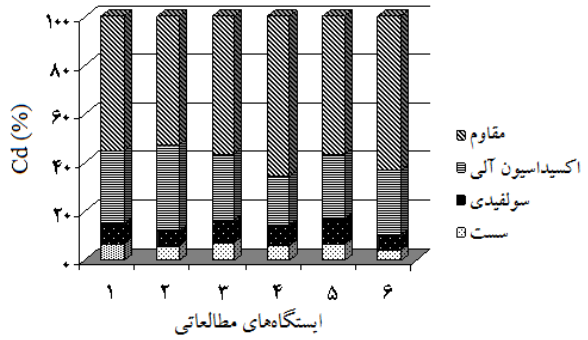
$$I_{geo} = Log_2(C_n/1.5B_n) \qquad (1)$$

در این رابطه، B_n[5] غلظت زمینه‌ای فلز سنگین (بدون آلودگی) و C_n غلظت فلز سنگین در رسوبات ریزدانه (<۶۳μm) است. عامل ۱/۵ به‌علت گوناگنی اطلاعات پیشین به دلیل متغیرهای سنگ‌شناسی، تعیین می‌گردد(۱۴).

1- Thermo
2- Individual Contamination Factor
3- Geochemical Accumulation Index
4- Muller
5- Background element

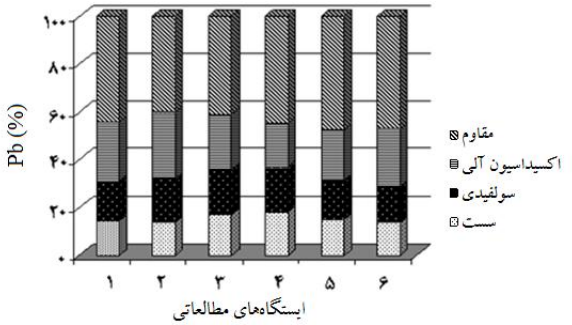
یافته‌ها

در این تحقیق غلظت کادمیوم، سرب، مس، روی و کروم در بخش‌های مختلف رسوبات تالاب انزلی (قابل‌تبادل، سولفیدی، آلی و مقاوم) با روش تفکیک شیمیایی متوالی در چهار مرحله تعیین گردید. شکل‌های ۲ تا ۶ ، درصد هر یک از این عناصر را در رسوبات تالاب در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی نشان می‌دهد.



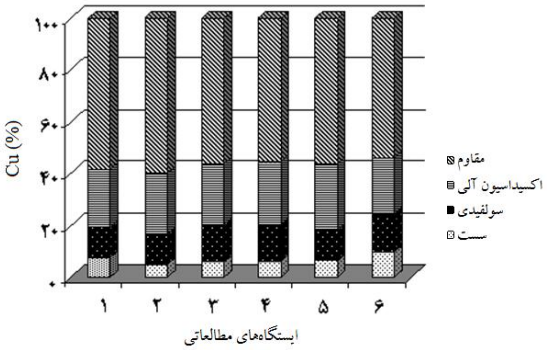
شکل ۲- درصد کادمیوم در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات

Figure2. Cadmium percent in different fractions of sequential extraction



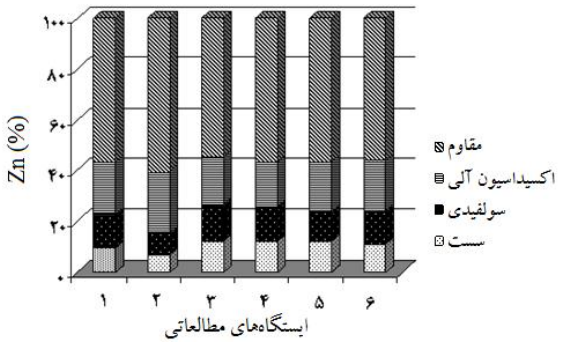
شکل ۳- درصد سرب در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات

Figure3. Lead percent in different fractions of sequential extraction



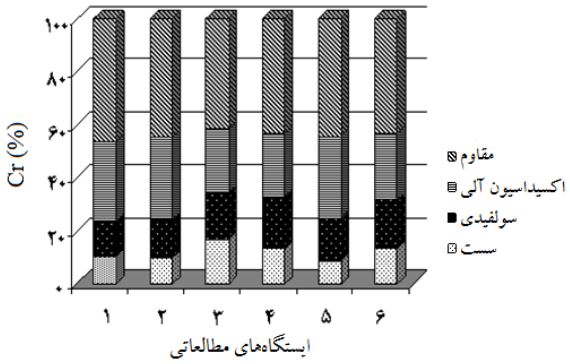
شکل ۴-درصد مس در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات

Figure4. Cupper percent in different fractions of sequential extraction



شکل ۵- درصد روی در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات

Figure5. Zinc percent in different fractions of sequential extraction



شکل ۶- درصد کروم در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات

Figure6. Chromium percent in different fractions of sequential extraction

با توجه به اطلاعات به‌دست‌آمده از ایستگاه‌های مطالعاتی، مشاهده می‌شود که فراوانی فلزات در بخش مقاوم رسوب بیش‌ترین و در بخش سست یا قابل‌تبادل کم‌ترین بوده است. در مجموع غلظت عناصر موجود در بخش‌های مختلف تفکیک شده، در رسوبات تالاب انزلی به‌این‌ترتیب بیان می‌شود: مقاوم > اکسیداسیون آلی > سولفیدی > قابل‌تبادل .

برآورد غلظت کل عناصر موردبررسی در ایستگاه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد که فراوانی عنصر روی در رسوبات بخش جنوب غربی تالاب انزلی بیش از سایر عناصر و غلظت عنصر کادمیوم نیز در این منطقه کم‌تر از سایرین بوده است. همچنین اختلاف اندکی میان حاصل‌جمع غلظت‌های اندازه‌گیری شده برای هر عنصر در مراحل مختلف تفکیک شیمیایی رسوبات با غلظت کل اندازه‌گیری شده برای هر فلز مشاهده می‌شود. این اختلاف می‌تواند به دلیل کامل نشدن هضم اسیدی، عدم آزادسازی کامل عناصر رسوب به فاز محلول طی مراحل مختلف تفکیک شیمیایی و یا هدر رفتن مقداری از عناصر طی شست و شوی رسوبات بین مراحل مختلف رخ داده باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

مطالعه غلظت فلزات سرب، روی، مس، کروم و کادمیوم در رسوبات جنوب غربی تالاب انزلی نشان داد که غلظت این عناصر در مراحل مختلف استخراج شیمیایی از بیش‌ترین به کم‌ترین به ترتیب شامل مقاوم، اکسیداسیون آلی، سولفیدی و قابل‌تبادل بوده است. نتایج به‌دست‌آمده از تحقیقاتی که توسط Ebrahimpour و Mushrifah (۱۲) و Naji (۱۶) در مالزی انجام گرفته نیز مؤید این مطلب است. نتایج ارائه شده توسط Chandra و همکاران در بررسی تجمع فلزات (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni, Co) در رسوبات دریاچه کولرو[1]- هندوستان با روش استخراج متوالی پنج مرحله‌ای نیز به همین

1- Kollero

ترتیب بوده است(۲۵). Kim و همکاران نیز توزیع برخی عناصر سنگین و منابع تولیدکننده آن‌ها را در رسوبات رودخانه کومهو[1]-کره مورد مطالعه قرار دادند. نتایجی که با استفاده از روش تفکیک شیمیایی متوالی به دست آوردند با نتایج این مطالعه مطابقت دارد(۲۶).

حلالیت فلزات در آب و دسترسی زیستی آن‌ها دارای رابطه مستقیم است. با توجه به این‌که دسترسی زیستی عناصر در بخش‌های مختلف رسوبات یکسان نیست و با اشاره به این نکته که حلالیت فلزات در بخش قابل‌تبادل بیش از سایر بخش‌های رسوب است، دسترسی زیستی عناصر در فازهای مختلف رسوب به این ترتیب خواهد بود: بخش قابل‌تبادل > بخش سولفیدی > بخش اکسیداسیون آلی > بخش مقاوم. بنابراین فلزات موجود در بخش قابل‌تبادل بیش از سایرین قابلیت دسترسی زیستی داشته و می‌تواند برای محیط‌زیست خطرآفرین باشد؛ درحالی‌که عناصر موجود در فاز مقاوم به دلیل پیوند قوی با رسوبات، کم-ترین خطر را برای موجودات زنده و محیط‌زیست به همراه دارند.

دلیل دسترسی زیستی زیاد عناصر بخش قابل‌تبادل را می‌توان به این صورت بیان نمود که با تغییر ساختار یونی آب، جذب سطحی این فلزات سریع تغییر نموده و در نتیجه می‌تواند بر میزان تحرک فلزات در محیط آبی اثر بگذارد(۱۲، ۱۶، ۲۷). از نظر زیست‌محیطی عناصری که در بخش قابل‌تبادل رسوبات قرار دارند، مهم‌ترین عناصر هستند زیرا دارای پیوند سست و ضعیفی بوده و با تغییرات جزئی در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب، احتمال آزاد شدن و ورود آن‌ها به لایه‌های فوقانی آب وجود دارد(۱۴).

درصد فلزات سنگین که در مرحله اول تفکیک شیمیایی آزاد می‌شوند به ترتیب ذیل بوده که نشان می‌دهد فلز سرب دارای سست‌ترین پیوند با رسوبات است(۱۵/۲۵٪) ولی درصد کادمیوم و مس موجود در فاز قابل‌تبادل در مقایسه با سایر فلزات کم‌تر و بنابراین خطرات آن‌ها نیز برای موجودات زنده کم‌تر خواهد بود(به ترتیب ۶٪ و ۶/۷٪): Pb > Cr > Zn > Cu > Cd .

عناصر موجود در بخش سولفیدی شامل فلزاتی است که با اکسیدها و هیدروکسیدهای منگنز و آهن پیوند دارند. ممکن است این عناصر با کربنات‌ها نیز باند شده باشند(۱۶). حضور سولفیدهای آهن و منگنز حتی به مقادیر بسیار کم می‌تواند زنگ خطری برای تبدیل محیط اکسایش به محیط احیاء تلقی گردد. تحت شرایط احیاء اکسیژن کافی برای تخریب مواد آلی وجود نداشته و انباشتگی مواد آلی صورت می‌پذیرد، از سوی دیگر فلزات بخش سست و قابل‌تبادل نیز بیش‌تر آزاد شده و سبب آلودگی محیط می‌گردد(۱۴، ۲۸). همان‌طور مشاهده می-شود، در این بخش درصد فلز سرب از سایر عناصر بیش‌تر بوده است(۱۷/۵٪). پس از سرب کروم دارای بالاترین درصد می‌باشد. فلزکادمیوم در این بخش همانند مرحله قبل کم‌ترین درصد (۸/۲٪) را به خود اختصاص داده است:

Pb > Cr > Cu > Zn > Cd

نظریات متفاوتی در مورد انواع عناصر سنگین و میل ترکیبی آن‌ها با مواد آلی وجود دارد. فلزات موجود در بخش اکسیداسیون آلی در واقع عناصری هستند که با مواد آلی پیوند داشته و فرایند تجزیه هوازی و بی‌هوازی می‌تواند با گذشت زمان سبب رها شدن این فلزات به آب یا سایر بخش‌های رسوب گردد(۱۴ و ۲۵). در تحقیق حاضر پیوند آلی- فلزی در رسوبات بخش جنوب غربی تالاب انزلی به شرح زیر بوده است. بر این اساس دو عنصر کادمیوم و کروم بیش‌تر از سایر فلزات با مواد آلی پیوند داشته(به ترتیب ۲۷/۵٪ و ۲۷/۴٪)، درحالی‌که درصد پیوند فلز روی با مواد آلی نسبت به سایر عناصر کم‌تر بوده است(۲۰٪):

Cd > Cr > Cu > Pb > Zn

فلزات بخش مقاوم رسوب، فلزاتی هستند که در یک شبکه کریستالی(میان بلوره‌های سیلیس) جای گرفته‌اند، تحرک بسیار کمی دارند، به‌ندرت و تنها در شرایط آشفته و غیرمعمول آزاد شده و در دسترس قرار می‌گیرند. منشأ فلزات بخش مقاوم می-تواند منابع طبیعی مانند فرسایش شیمیایی سنگ‌های آذرین و دگرگونی باشد(۱۶). فراوانی فلزات مورد مطالعه در این بخش از تفکیک شیمیایی بدین‌صورت بوده است: Cd > Zn > Cu > Pb > Cr .

1- Kumho

درصد فلز کادمیوم در بخش مقاوم بیش‌تر از سایر عناصر بوده است(۵۸/۲۴٪)، این امر نشان می‌دهد پیوند این فلز با بلوره‌های سیلیس بیش‌تر از سایر فلزات است و در نتیجه کم‌ترین تحرک و دسترسی را داشته و خطرات کم‌تری نیز برای موجودات زنده به دنبال خواهد داشت.

مجموع عناصر موجود در سه فاز قابل‌تبادل، سولفیدی و اکسیداسیون آلی به‌عنوان فاز انسان‌ساخت شناخته می‌شود و اختلاف مجموع این سه بخش با غلظت کل هر عنصر، تحت عنوان فاز زمینی یا طبیعی مطرح می‌باشد(۱۹). با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت درصد سرب و کروم که بر اثر فعالیت‌های انسانی به رسوبات بخش جنوب غربی تالاب انزلی راه یافته بیش‌تر از سهم طبیعی آن‌هاست درحالی‌که عناصر روی، مس و کادمیوم دارای سهم طبیعی بیش‌تری نسبت به انسانی هستند(جدول ۱).

جدول ۱- سهم منابع طبیعی و انسانی در توزیع عناصر سنگین در رسوبات تالاب انزلی

Table1. The portion of natural and human resources in heavy metals of Anzali sediments

فلزات	انسان‌ساخت(٪)	طبیعی(٪)
Cd	۴۱/۷۶	۵۸/۲۴
Pb	۵۵/۸۱	۴۴/۱۹
Cu	۴۳/۳۹	۵۶/۶۱
Zn	۴۳/۱۲	۵۶/۸۸
Cr	۵۶/۰۳	۴۳/۹۷

طبقه‌بندی وضعیت آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص‌های آماری

فاکتور آلاینده فردی

فاکتور آلاینده فردی برای عناصر مورد بررسی محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است. فاکتورهای به‌دست‌آمده برای فلزات موردمطالعه در این تحقیق، حاکی از آن است که سرب و کروم دسترسی زیستی بالایی داشته (ICF>1) و می‌توانند برای حیات موجودات زنده تهدید کننده باشند. با توجه به این- که عدد ICF برای کادمیوم، مس و روی پایین‌تر از یک بوده و دسترسی زیستی آن‌ها پایین است، در نتیجه در حال حاضر خطرات قابل ملاحظه‌ای برای محیط‌زیست و موجودات زنده نداشته و آلودگی آن‌ها بسیار کم است. دلیل بالا بودن حضور سرب و کروم می‌تواند به سبب پساب‌های کشاورزی و صنعتی باشد که از زمین‌های پیرامون به تالاب می‌ریزند و یا توسط رودخانه‌های ورودی زهکش شده و به تالاب وارد می‌شوند. از طرفی بالا بودن دسترسی زیستی این عناصر به تحرک بالای آن‌ها و سستی پیوند میان آن‌ها با رسوبات نیز مرتبط است. همان‌طور که پیش از این نیز بیان گردید درصد بالایی از عناصر کروم و سرب در بخش سست و سولفیدی رسوبات قرار دارد که این امر نشان‌گر دسترسی بالای این دو فلز در محیط‌زیست می‌باشد. بزرگ‌تر بودن فاکتور آلاینده فردی برای این عناصر از عدد یک در واقع مؤید این مطلب است.

جدول ۲- فاکتور آلاینده فردی(ICF) فلزات سنگین

Table2. Individual Contamination Factor for heavy metals

Cd	Pb	Cu	Zn	Cr
۰/۷۳	۱/۲۷	۰/۷۷	۰/۷۶	۱/۲۸

شاخص انباشت ژئوشیمیایی

شاخص انباشت ژئوشیمیایی روشی برای ارزیابی میزان انباشت فلزات سنگین در رسوبات است که بر اساس یافته‌های به‌دست‌آمده برای عناصر محاسبه و در جدول ۳ ارایه شده است. با مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده با جدول راهنمای شدت آلودگی رسوبات (جدول ۴) مشاهده می‌شود که روند تغییرات شاخص انباشت ژئوشیمیایی در منطقه نشان‌گر عدم وجود انباشت فلزات سرب، مس، روی و کروم در رسوبات این بخش تالاب بر اثر فعالیت‌های انسانی، بیشتر از مقادیر زمینه‌ای است.

درجه آلودگی رسوبات به فلزات سنگین نشان می‌دهد که در تمام ایستگاه‌های موردمطالعه آلودگی به فلزات کروم، روی، مس و سرب در رده غیر آلوده با درجه آلودگی صفر بوده است. فاکتور شدت آلودگی(I_{geo}) برای فلز کادمیوم در منطقه بیش‌تر از صفر بوده که با توجه به جدول راهنمای شدت آلودگی، گویای وضعیت آلودگی متوسط در منطقه می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بر اساس فاکتور شدت آلودگی(I_{geo})، رسوبات منطقه موردمطالعه آلودگی به فلز کادمیوم هستند. همچنین نتایج حاصل از مقایسه با پوسته زمین نیز مؤید این مطلب و نشان‌گر غلظت بالای کادمیوم در رسوبات تالاب انزلی است.

آلودگی به کادمیوم در رسوبات بستر دور از ذهن نیست زیرا بیش‌تر کودهای شیمیایی به‌ویژه کودهای ازته و سموم فسفره که در زمین‌های کشاورزی و شالیزارهای اطراف تالاب به کار می‌رود و نیز لجن فاضلاب‌های خانگی از منابع اولیه فلز سمی کادمیوم هستند(۱). در نتیجه علت این امر را می‌توان با کادمیوم موجود در رواناب‌های ورودی به تالاب مرتبط دانست که توسط پساب‌های کشاورزی از طریق رودخانه‌ها به تالاب وارد می‌گردند(۲۹). کودهای معدنی از جمله کودهای فسفره و سموم شیمیایی که در زمین‌های کشاورزی و شالیزارهای اطراف تالاب مورد استفاده قرار گرفته و سبب آلودگی رواناب‌های کشاورزی می‌گردند و همچنین فاضلاب‌های خانگی که از شهرهای اطراف به تالاب می‌ریزد، می‌توانند از منابع عمده فلز کادمیوم باشند. فاضلاب صنایع و سوخت قایق‌های موتوری از منابع ثانویه آلودگی این فلز به شمار می‌روند، از طریق رودخانه-های عبوری از شهرک صنعتی، شهرهای حاشیه تالاب و شالیزارها به تالاب انتقال یافته و سبب تمرکز کادمیوم در رسوبات سطحی می‌شوند(۳۰، ۳۱).

با توجه به شدت آلودگی کادمیوم در ایستگاه‌های مختلف، پایین‌ترین آلودگی در ایستگاه ۴ مشاهده می‌شود که در رده غیر آلوده تا آلودگی متوسط با درجه آلودگی ۱ قرار گرفته است. سایر ایستگاه‌ها نیز با درجه آلودگی ۲ در رده آلودگی متوسط به کادمیوم قرار دارند. درجه آلودگی در ایستگاه ۲ بیش از سایر ایستگاه‌ها بوده و در رده آلودگی متوسط تا شدید با درجه آلودگی ۳ قرار گرفته است. این امر می‌تواند به دلیل قرارگیری این ایستگاه در محل ورود رودخانه‌های مرغک و خالکایی باشد که حامل فاضلاب شهر ماسوله و پساب کشاورزی حوزه تالاب هستند. رودخانه اسپند نیز که به نوعی حاوی پساب زمین‌های کشاورزی اطراف تالاب است، به این نقطه ریخته و سبب افزایش آلودگی فلز کادمیوم می‌گردد(۱). آلودگی سایر ایستگاه‌ها نیز ممکن است تحت تأثیر آلودگی بخش شرقی تالاب بر اثر پساب‌های آلوده خانگی، صنعتی و کشاورزی باشد.

در مجموع شدت آلودگی فلزات مورد مطالعه در رسوبات تالاب انزلی، به این ترتیب بوده است: $Cd > Cu > Zn > Pb > Cr$.

مقایسه غلظت فلزات سنگین موردمطالعه با استاندارد رسوبات جهانی و پوسته زمین

مقایسه میانگین غلظت فلزات مورد بررسی با استاندارد رسوبات جهانی و پوسته زمین نشان می‌دهد که غلظت فلزات کروم، روی و سرب در رسوبات تالاب انزلی از استاندارد رسوبات جهانی و پوسته زمین به‌طور معنی‌داری کم‌تر بوده و در نتیجه وضعیت این عناصر خطرناک و نگران‌کننده نیست(جدول ۵).

جدول ۳- شاخص انباشت ژئوشیمیایی(I_{geo}) فلزات سنگین

Table3. Geochemical Accumulation Index (I_{geo}) for heavy metals

ایستگاه/ عناصر	کروم	روی	مس	سرب	کادمیوم
۱	-۵/۹۳	-۰/۹۹	-۰/۶۹	-۲/۲۳	۱/۶۸
۲	-۶/۰۲	-۱/۱۳	-۰/۷۲	-۲/۰۱	۲/۰۵
۳	-۵/۶۲	-۱/۱۱	-۰/۸۶	-۲/۴۲	۱/۷۴
۴	-۵/۸۵	-۱/۲۱	-۱/۳۳	-۲/۵۳	۰/۹۸
۵	-۵/۹۳	-۱/۱۴	-۱/۱	-۲/۳	۱/۵۳
۶	-۵/۵۵	-۰/۸۸	-۰/۷۲	-۲/۰۲	۱/۹۱
میانگین	-۵/۸۲	-۱/۰۸	-۰/۹	-۲/۲۵	۱/۶۵

جدول ۴- راهنمای طبقه‌بندی شاخص‌های I_{geo} *

Table4. Classification of Geochemical Accumulation Index (I_{geo})

وضعیت آلودگی رسوب یا ذرات معلق	رده I_{geo}	عدد بدست آمده
آلودگی بسیار شدید	۶	۵>
آلودگی شدید تا بسیار شدید	۵	۵-۴>
آلودگی شدید	۴	۴-۳>
آلودگی متوسط تا شدید	۳	۳-۲>
آلودگی متوسط	۲	۲-۱>
غیر آلوده تا آلودگی متوسط	۱	۱-۰>
کاملاً غیر آلوده	۰	۰<

* (۳، ۳۲)

جدول ۵ -غلظت متوسط فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی، استاندارد رسوبات جهانی و پوسته زمین(ppm)*

Table5. The average concentration of heavy metals in the wetland sediments, sediments global standard and the Earth's crust (ppm)

عناصر	روی	کروم	مس	سرب	کادمیوم
مطالعه حاضر	۵۳/۴۱	۲/۶۸	۴۰/۶۲	۴/۴۵	۰/۹۷
رسوبات جهانی	۹۵	۷۰	۳۳	۱۹	-
پوسته زمین	۷۵	۱۰۰	۵۰	۱۴	۰/۲

* (۸، ۱۱، ۱۹، ۳۲)

غلظت فلز مس از مقدار آن در پوسته زمین کم‌تر ولی از استاندارد رسوبات جهانی بیش‌تر بوده است. این امر می‌تواند به دلیل زمین منشأ بودن این فلز باشد که سبب افزایش غلظت طبیعی آن می‌گردد. همچنین ممکن است فلز مس بر اثر فرسایش سنگ‌های حاوی این عنصر به محیط وارد شده باشد(۸، ۲۱). بنابراین بالا بودن غلظت مس دلیل بر آلودگی

رسوبات به این عنصر نیست؛ چنان‌که پیش از این نیز مشاهده شد که این فلز از نظر شدت آلودگی در رده غیر آلوده قرار می-گیرد(I_{geo}= -۰/۹).

فراوانی کادمیوم در رسوبات منطقه تقریباً ۵ برابر پوسته زمین است، که می‌تواند بیانگر ورود این فلز به تالاب بر اثر فعالیت-های انسانی باشد. شاخص انباشت ژئوشیمیایی نیز نشان داد که منطقه دارای آلودگی متوسط به فلز کادمیوم است(I_{geo}=۱/۶۵). نتایج تحقیقات بابائی و همکاران در تالاب انزلی نیز نشان داد که غلظت کادمیوم ۵ برابر بیش‌تر از پوسته زمین بوده است که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد(۵). اردبیلی و همکاران(۱۳۸۵) نیز بیان نموده‌اند که غلظت فلزات سرب و روی در رسوبات انزلی پایین‌تر از حد استاندارد است درحالی‌که فلزات کادمیوم و مس دارای غلظتی بیش از دو برابر حد استاندارد بودند. نتایج آن‌ها نیز یافته‌های حاصل از این تحقیق را تأیید می‌کند. همچنین آن‌ها منشأ آلودگی را در مورد فلز مس بیش‌تر زمین‌ساخت و طبیعی معرفی نموده ولی فلز سمی کادمیوم را بیش‌تر حاصل فعالیت‌های انسانی و استفاده بیش از حد کودها و سموم شیمیایی در مزارع و شالیزارهای اطراف تالاب و تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و خانگی و زباله به درون تالاب و رودخانه‌های ورودی می‌دانند(۳۰).

در مجموع با توجه به موقعیت جغرافیایی تالاب و وجود صنایع و اراضی کشاورزی اطراف آن بالا بودن برخی عناصر مانند کادمیوم دور از ذهن نیست. با این وجود به دلیل فراهمی زیستی پایین آن (ICF<1) خطرات زیست‌محیطی جدی برای موجودات زنده به دنبال نخواهد داشت. هرچند وضعیت تالاب از نظر تجمع فلزات سنگین در رسوبات خطرساز نیست اما هشدارهایی در داده های به دست آمده مشاهده می شود که توجه و رسیدگی بیش‌تر را می‌طلبد.

تشکر و قدردانی

در پایان از راهنمایی‌های بی‌شائبه زنده‌یاد دکتر محمد ابـراهیم پورکاسمانی، استاد گرانقدری کـه در تمـام مراحـل انجـام ایـن پژوهش همراه و پشتیبان ما بودند، کمال قدردانی را نمـوده و از ایزد منان برای ایشان طلب رحمت و مغفرت می‌کنیم.

Reference

1. Ganjidoust, H., Ayati, B., Khara, H., Khodaparast, S.H., Akbarzadeh, A., Ahmadzadeh Layeghi, T., Ali Nezami, S., Zolfi Nejhad, K. 2009. Investigation of Environmental Pollution in Shiah Keshim Wetland. Environmental Sciences, Vol. 6, No. 3, pp. 117-132.
2. Babaie, H. 2012. Evaluation of outflow wastewater of cold aquaculture farms and its impact on agricultural farms (Zanjan Province). National Inland Water Aquaculture Institute. Iranian Fisheries Science Research Institute.
3. Ghiassi, R., Mahjoub, A., Yousefi, S. 2008. Modeling of flow behavior in Anzali Wetland crater, introduction to environmental modeling. 4th National Congress on Civil Engineering, Tehran University. pp. 1-5.
4. Samaie, S.M. 2008. Evaluation of lead and cadmium content in water, suspended sediments and fish muscle tissue in Gharechai River. Master thesis, Trabiat Modares University. pp. 1-41.
5. Babaie, H., Khodaparast, S.H., Abedini, A. 2006. Measurement of heavy metals (Cd, Cu, Fe, Pb) in surface sediments of Anzali Wetland. 4th Iranian Conference of Engineering Geology and the Environment. Trabiat Modares University. pp. 946-954.
6. Sartaj, M., Fatollahi, F., Filizadeh, Y. 2005. An investigation of the evolution of distribution and accumulation of heavy metals (Cr, Ni, Cu, Cd, Zn and Pb) in Anzali Wetland's sediments. Iranian Journal of Natural Resources. Vol. 58, No. 3, pp. 623-634.

7. Ebadati, F., Esmaeili Sari, A., Riyahi Bakhtiari, A.R. 2005. The measure and change style of heavy metals in aquatic plant organs and sediments of Meskaleh Wetland. Vol. 31. No. 37, pp. 53-57.
8. Babaie, H., Khodaparast, S.H., Abedini, A. 2006. Contamination of sediments with heavy metals Cd, Cu, Fe, Pb in the east of Anzali Wetland. Iranian Scientific Fisheries Journal. Vol. 16, No. 1, pp. 9-15.
9. Ebrahimpour, E., and Mushrifah, I., 2008. Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia. Environmental Geology. Vol. 54, pp. 689–698.
10. Adams W.J., Kimerle R.A., and Barnett J.W., 1992. Sediment quality and aquatic life assessment. Environment. Vol. 26, pp. 1865-1875.
11. Rabbani, M., Jafarabadi Ashtiyani, A., Mehrdad Sharif, A.A. 2008. Measurement of heavy metals pollution (nickel, lead and mercury) in Persian Gulf sediments - Assaluyeh Operational Area. Journal of Exploration & Production. Vol. 51, pp. 53-57.
12. Ebrahimpour, M., and Mushrifah, I., 2008. Heavy metal concentrations in water and sediments in Tasik Chini a freshwater lake, Malaysia. Environmental Monitoring and Assessment. Vol. 141, pp. 297-307.
13. Jian-feng P., Yong-hui S., Peng Y., Xiao-yu C., and Guang-lei Q., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials. Vol. 161, pp. 633-640.
14. Karbasi, A., Nabi Bidhendi, G.R., Ghazban, F., Kokabi Habibzadeh, Sh. 2010. Chemical separation of elements and investigation of pollution intensity in the sediments of Siahrood River. Journal of Environmental Studies. No. 35, pp. 11-20.
15. Lasheen, M.R., and Ammar, N.S. 2009. Speciation of some heavy metals in River Nile sediments, Cairo, Egypt. Environmentalist. Vol. 29, pp. 8–16.
16. Naji, A., Ismail, A., and Ismail A.R., 2010.Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia. Microchemical Journal.Vol. 95, pp. 285-292.
17. Andrade Passos, E., Jeferson C. Alves, Izaias S. dos Santos, Jose do Patrocinio H. Alves, Carlos Alexandre B. Garcia, and Antonio C. Spinola Costa. 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. Microchemical Journal Vol. 96, pp. 50–57.
18. Dindar Esferoushani, A. 2007. Master thesis of construction-environment engineering. Tehran University.
19. Karbasi, A., Bayati, A. 2008. Share of natural and anthropogenic sources in distribution of heavy metals in a sediment core from Zarivar Lake. Journal of Environmental Studies. Vol. 34, pp. 31-36.
20. Nezami Balouchi, Sh., Khara, H., Jamalzadeh Fallah, H., Akbarzadeh, A. 2006. Survey factors of water physical and chemical in Anzali Wetland, its inlet and outlet rivers. Pajouhesh & Sazandegi No:73, pp: 76-83.

21. Paydar, M., Sharif Fazeli, M., Riyahi Bakhtiyari, A. 2003. Measurement of heavy metals concentration in freshwater King Shrimp of Anzali wetland. Iranian Scientific Fisheries Journal. Vol. 12, pp. 1-14.
22. Tizkar, M. 2000. Determination of minimum lethal amount of linear anion detergents on two species of Anzali wet fish, Baleen and Whitefish. Master thesis of Environmental sciences. Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran. pp. 25-30.
23. Ebrahimpour, M., and Mushrifah, I., 2009. Variation and correlations of selected heavy metals in sediment and aquatic plants in Tasik Chini, Malaysia Environmental Geology. Vol. 57, pp. 823-831.
24. Behravesh, S., Pourkhabbaz, A.R. 2013. Influence of particle size of sediment on heavy metals accumulation (Cd,Cr,Cu,Zn,Pb) in surface sediments of Anzali Wetland. Journal of Wetland Ecobiology. Vol. 5, No. 16, pp. 75-82.
25. Chandra Sekhar, K., Chary, N.S., Kamala, C.T., Suman Raj, D.S., and Sreenivasa Rao, A., 2003. Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru Lake by edible fish. Environmental International. Vol. 29, pp. 1001-1008.
26. Kim, Yeongkyoo, Byoung-Ki Kim, and Kangjoo Kim. 2010. Distribution and speciation of heavy metals and their sources in Kumho River sediment, Korea. Environmental Earth Sciences. Vol. 60, pp. 943-952.
27. Zerbe, J., Sobczyński, T., Elbanowska, H., and Siepak, J., 1999. Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 8, pp. 331-339.
28. Mazinani, Z. 2009. Concentration and origin of heavy elements in sediment of Bushehr Coast (Persian Gulf). Master thesis. Tehran University.
29. Malakouti, M.J., Homaie, M. 2004. Fertility of arid soils, problems and solutions. Publication of Tarbiat Modarres University.
30. Ardebili, L., Rafiei, B., Khodaparast Sharifi, S.H., Mohseni, H. 2006. Distribution of Pb, Cd, Cu and Zn in surface sediments of Anzali Wetland. 10th Symposium of Geological Society of Iran
31. Babaei, H., Khodaparast, S.H. 2009. Evaluation of surface water pollution with emphasis on wastewater of industrial centers (Gilan Province). 12th National Congress of Environmental Health. Shahid Beheshti University of Medical Sciences and Health Services. Pp. 1222-1233.
32. Saaedi, M., Abessi, O., Jamshidi, A. 2010. Assessment of heavy metal and oil pollution of sediments of south eastern Caspian Sea using indices. Journal of Environmental Studies. Vol. 36, No. 53, pp. 21-38.