

# ارزیابی زیست دسترس پذیری، تحرک و فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین در رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی

پروین برنجکار<sup>۱\*</sup>، محسن سعیدی<sup>۲</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی عمران- مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه علم و صنعت ایران

msaedi@iust.ac.ir

۲. استاد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۴/۵/۱۹

تاریخ وصول مقاله: ۹۳/۱۰/۱۰

## چکیده

آلاینده‌های بسیاری از جمله فلزات سنگین از راه‌های مختلف به محیط‌های آبی وارد و از طریق رسوبات جذب می‌شوند. لایروبی رسوبات و انباشت آن‌ها در خشکی، سبب می‌شود تا فلزات با قرارگرفتن در معرض هوا، آزاد و در فرم‌های قابل دسترس ظاهر شوند. فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین در رسوبات لایروبی شده تالاب انزلی از طریق تفکیک شیمیایی تعیین شد. برای ارزیابی دسترسی زیستی فلزات، آزمایش‌های دسترسی گیاهی  $\text{CaCl}_2$  و EDTA و آزمون شبیه‌سازی شرایط شکمی انسان (SBET) صورت گرفت. به علت وجود احتمال نشت فلزات به آب‌های زیرزمینی یا ورود مجدد آن‌ها به تالاب، آزمون‌های تعیین ویژگی سمیت (TCLP) و شبیه‌ساز باران (SPLP) انجام گرفتند. برای تفسیر نتایج تفکیک شیمیایی و آزمون‌های دسترسی زیستی از شاخص‌های mRAC و BRAI استفاده شد. سرب و کادمیوم بیش از فلزات دیگر در فازهای قابل دسترس بودند. شاخص‌ها نشان دادند که سطح خطر آثار متوسط و خطر قابلیت دسترسی فلزات برای گیاهان و انسان به ترتیب در حد متوسط و بسیار زیاد است. غلظت فلزات در شیرابه آزمون TCLP کمتر از حدود سمیت بود، یعنی رسوبات قابلیت استفاده مجدد را دارند. انباشت رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی، بدون اتخاذ روش مدیریتی مناسب می‌تواند آثار نامطلوبی در محیط‌زیست و موجودات بر جای گذارد.

## کلیدواژه

تالاب انزلی، رسوبات لایروبی شده، زیست دسترس‌پذیری، فلزات سنگین، قابلیت حرکت.

## ۱. سرآغاز

سنگین، با ذرات معلق و رسوبات همراهند (Calmano, et al., 1993). فلزات سنگین موجود در رسوبات بستر محیط‌های آبی به صورت‌های محلول، ترکیبات کربناتی، همراه اکسیدهای آهن و منگنز، سولفیدها و فرم‌های نامحلول مواد آلی و در ساختار کانی‌های اولیه حضور دارند. مقدار مواد آلی و کانی‌های رسی، pH و پتانسیل اکسیداسیون- احیا از عوامل مهم تأثیرگذار در آزادشدن فلزات به شمار می‌روند (Reddy and Delaune, 2004). هنگامی که رسوبات بستر محیط‌های آبی در شرایط

در بسیاری از نقاط دنیا سالانه حجم زیادی رسوب به منظور حفظ عمق مناسب در مسیرهای آبی، بنادر و تالاب‌ها لایروبی می‌شود و در اکثر موارد رسوبات لایروبی شده در محل‌هایی روی خشکی انباشته می‌شوند. با توجه به اینکه اغلب این پیکره‌های آبی در مناطق کشاورزی، صنعتی و شهری واقع شده‌اند، رسوبات بستر آن‌ها حاوی آلاینده‌هایی ناشی از این منابع‌اند. در محیط‌های آبی معمولاً بیش از ۹۰ درصد بار فلزات

تعیین می‌شود (Beckett, 1989, Luo, et al., 2012, Zhu, et al., 2012). یکی از روش‌های متداول تعیین دسترسی فلزات برای انسان<sup>۴</sup>، استفاده از آزمون ساده دسترسی بیولوژیکی (SBET)<sup>۵</sup> است که شرایط شکمی را برای هضم شبیه‌سازی می‌کند (Drexler and Brattin, 2007). قابلیت حرکت<sup>۶</sup> و امکان نشت فلزات سنگین به آب‌های زیرزمینی نیز از طریق آزمون تعیین ویژگی سمیت (TCLP)<sup>۷</sup> و آزمون شبیه‌ساز باران (SPLP)<sup>۸</sup> ارزیابی می‌شود (USEPA, 1997).

### ۱.۱. مروری بر تحقیقات پیشین

پس از اینکه رسوبات لایروبی شده از دو ترمینال دریایی بندر پرتلند در خشکی دفع شدند، برای ارزیابی نفوذ شیرابه حاصل به لایه‌های زیرین خاک و سفره آب‌های زیرزمینی از آزمون SPLP استفاده شد (Thornburg, et al., 2002).

آزمون‌های  $\text{CaCl}_2$  و EDTA روی رسوبات لایروبی شده از حوضه آبریز رودخانه‌ای واقع در بلژیک که به مدت ۶۰ سال انباشته شده بود، انجام شد تا قابلیت حرکت واقعی و بالقوه فلزات سنگین بررسی شود (Cappuyns, et al., 2006).

قابلیت نشت، زیست دسترس پذیری و فازهای پیوندی فلز مس موجود در رسوبات برداشت شده از سه استخر پرورش گربه‌ماهی به ترتیب از طریق آزمون TCLP، آزمون مبتنی بر فیزیولوژی (PBET)<sup>۹</sup> و آزمون BCR مطالعه شدند. در مقایسه با آزمون TCLP فازهای پیوندی بیشتری از طریق آزمون PBET آزاد شدند (Liu and Zhao, 2007).

برای تعیین قابلیت دسترسی زیستی فلزات سنگین موجود در خاک ریزدانه شهری در دو شهر مختلف ایتالیا، آزمون‌های EDTA و SBET استفاده شدند. بخش رسی خاک هر دو شهر، بیش از سایر بخش‌های خاک حاوی فلزات سنگین بود (Madrid, et al., 2008).

قابلیت حرکت فلزات سنگین و دسترسی آن‌ها برای

اکسایش قرار می‌گیرند، تمامی سولفیدها اکسید و به سولفات تبدیل می‌شوند. به دلیل کاهش pH رسوبات در جریان اکسید شدن سولفیدها، فلزات سنگین آزاد می‌شوند. همچنین، در pHهای اسیدی، کربنات‌های فلزی و فلزات همراه مواد آلی می‌توانند به شکل‌هایی که به سهولت قابل دسترس‌اند، تبدیل شوند (Reddy and Delaune, 2004). بنابراین، یکی از آثار و خطرهای زیست‌محیطی لایروبی رسوبات و انباشت آن‌ها در خشکی، آزاد شدن فلزات سنگین است که می‌تواند به دسترسی آن‌ها برای موجودات زنده یا نشت به سایر محیط‌ها منجر شود. به این ترتیب که پس از انباشت رسوبات لایروبی شده، گیاهان شروع به رشد و نمو در محل می‌کنند خصوصاً اگر رسوبات حاوی نیتروژن و فسفر باشند. در نتیجه آلاینده‌های موجود در این رسوبات می‌توانند جذب گیاهان و وارد زنجیره غذایی شوند (Park and Allaby, 2013). همچنین، در صورت احتمال تماس انسان با این رسوبات، امکان دسترسی مستقیم فلزات برای انسان به وجود می‌آید. از طرفی حرکت درازمدت آلاینده‌ها از رسوبات انباشته شده می‌تواند سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی شود (Maskell and Thornton, 1998).

مطالعات مختلف نشان داده است که فلزات به‌منزله منابع آلودگی، با اندازه‌گیری غلظت کلی، نمی‌توانند به خوبی ارزیابی شوند و متحرک بودن، قابلیت دسترسی پذیری<sup>۱</sup> و سمیت فلزات در ارتباط با فرم‌های شیمیایی مختلف آن‌هاست (Klavinš, et al., 2000, Devesa-Rey, et al., 2010, Luo, et al., 2012). با استفاده از آزمون‌های تفکیک شیمیایی، می‌توان فازهای پیوندی مختلف فلزات را تعیین کرد (Tessier, et al., 1979).

روش‌های بسیاری برای تعیین بخش زیست دسترس پذیر<sup>۲</sup> فلزات سنگین ارائه شده که قادر است قابلیت دسترسی فلزات برای گیاهان و انسان را تخمین بزند. مقدار جذب و دسترسی فلزات سنگین از طریق گیاهان اغلب با استفاده از آزمون‌های  $\text{CaCl}_2$  و EDTA<sup>۳</sup>

تالاب حضور دارند ( Jamshidi-Zanjani and saeedi, 2013). فرسایش حوضه آبریز تالاب انزلی و افزایش رسوبات حمل شده از طریق رودخانه‌های منتهی به آن سبب کاهش عمق تالاب در برخی نقاط شده است. به منظور جلوگیری از پرشدن تالاب و حفظ موقعیت و کارایی اکوسیستم آن، در منطقه جنوب شرقی تالاب تله رسوب گیر روی ورودی رودخانه پسیخان به این ناحیه، احداث شده و فرایند لایروبی آن در حال اجراست. رسوبات پس از لایروبی در محل‌های مشخصی در مجاورت تله رسوب گیر انباشته می‌شوند. قرارگرفتن رسوبات لایروبی شده در معرض اکسیژن، امکان آزادسازی فلزات سنگین به فاز محلول و قابل جذب برای موجودات زنده را فراهم می‌کند ( Calmano, et al., 1993, Stephens, et al., 2001, Piou, et al., 2009). با این حال تاکنون مطالعه‌ای روی این رسوبات انباشته و گزینه‌های مدیریتی آن، منتشر نشده است. در این تحقیق سعی شده است ضمن تعیین مقدار کلی و فرم‌های شیمیایی فلزات سنگین، دسترسی آن‌ها برای گیاهان و انسان ارزیابی و با استفاده از شاخص‌هایی به تفسیر نتایج پرداخته شود. امکان نشت فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی نیز با استفاده از آزمون‌های تعیین‌کننده قابلیت حرکت فلزات برآورد شده است.

### ۳. مواد و روش بررسی

#### ۱.۳. نمونه برداری

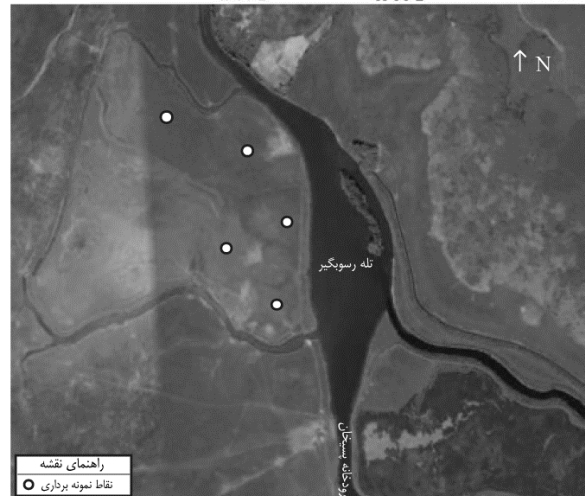
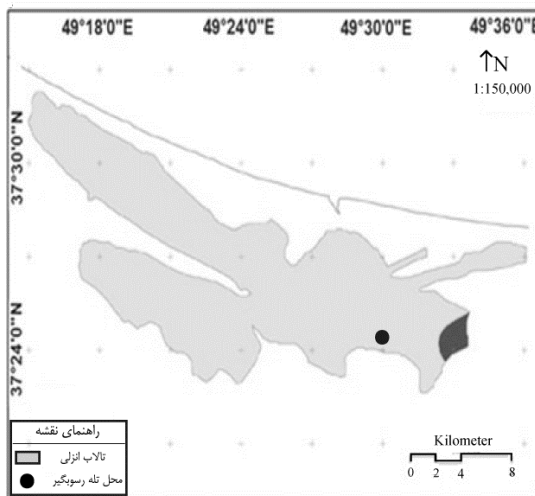
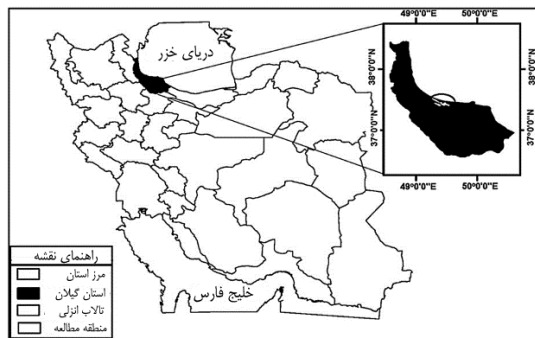
چهار ماه پس از انباشت رسوبات لایروبی شده، در خرداد ۱۳۹۱، نمونه برداری از پنج نقطه در محل انباشت رسوبات صورت گرفت (شکل ۱). سپس، نمونه‌ها در محیط آزمایشگاه خشک شدند و به حالت همگن درآمدند تا به صورت یک نمونه کامپوزیت برای انجام آزمایش‌ها به کار روند.

گیاهان و انسان، در خاک جمع‌آوری شده از دره‌ای در اسلونی، به ترتیب از طریق آزمون‌های  $DTPA$ ،  $TCLP$  و  $PBET$  تعیین شد. آزمون‌ها پس از استخراج خاک از طریق  $EDTA$  نیز انجام شدند. نتایج نشان داد که  $EDTA$  سبب حذف فلزات در برخی فازها می‌شود. همچنین، دسترسی زیستی و قابلیت حرکت فلزات پس از استفاده از آن کاهش می‌یابد (Udovic, et al., 2009).

آزمون تفکیک شیمیایی  $BCR$  و سه آزمون دسترسی زیستی  $HCl$ ،  $PBET$  و  $TCLP$  برای ارزیابی فلزات سنگین موجود در رسوبات بستر رودخانه آنلونز در اسپانیا به کار گرفته شد. نتایج آزمون‌ها تفاوت زیادی با نتایج جمع فازهای سه‌گانه  $BCR$  داشت (Devesa-Rey, et al., 2010). خاک موجود در چند منطقه شهری واقع در هنگ‌کنگ از طریق  $DTPA$ ،  $CaCl_2$ ،  $HOAc$  و آزمون  $PBET$  استخراج شد تا به ترتیب قابلیت حرکت فلزات سنگین، زیست دسترس‌پذیری واقعی و بالقوه آن‌ها و دسترسی فلزات برای انسان، ارزیابی شود (Luo, et al., 2012).

### ۲. منطقه مورد مطالعه

تالاب بین‌المللی انزلی با وسعتی بالغ بر ۱۹۳ کیلومتر مربع در کرانه جنوب غربی دریای خزر در استان گیلان واقع در شمال ایران قرار دارد. در سال ۱۹۷۵ کنوانسیون رامسر تصمیم گرفت تالاب انزلی را در فهرست مونتر و قرار دهد که نشان می‌دهد این تالاب به احیای فوری و ضروری نیاز دارد (JICA, 2005). انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی از جمله فلزات سنگین به طور مستقیم یا از طریق رودخانه‌ها وارد تالاب انزلی می‌شوند (Jamshidi-Zanjani and saeedi, 2013). بیشتر آلودگی ناشی از فلزات سنگین در بخش شرقی و جنوب شرقی تالاب گزارش شده است (Jamshidi-Zanjani and saeedi, 2013). این آلاینده‌ها عمدتاً ناشی از شهرنشینی، افزایش جمعیت، فعالیت‌های کشاورزی، توریسم و کارخانه‌ها و صنایعی است که در حوضه آبریز انزلی و اکثراً در قسمت شرق و جنوب شرقی



شکل ۱. منطقه مورد مطالعه و محل نمونه‌برداری

اتمی و از طریق دستگاه Bulck Scientiifc 210VG اندازه‌گیری شد.

### ۳.۳. تفکیک شیمیایی فلزات سنگین

برای تعیین فازهای پیوندی فلزات سنگین از آزمون تفکیک شیمیایی به روش تزیر و همکاران استفاده شد (Tessier, et al., 1979). خلاصه این روش در جدول ۱ نشان داده شده است.

### ۴.۳. ارزیابی زیست دسترس پذیری فلزات سنگین و

#### امکان نشت آن‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی

ارزیابی دسترسی فلزات سنگین برای گیاهان با استفاده از آزمون‌های  $CaCl_2$  و EDTA صورت گرفت. همچنین، آزمون SBET برای ارزیابی دسترسی فلزات در شرایط شکمی انسان به کار گرفته شد. به دلیل اینکه رسوبات

### ۲.۳. تعیین مشخصات فیزیکی و شیمیایی رسوبات

#### لایروبی شده

تعیین pH رسوبات مطابق روش 9045D آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا صورت گرفت (USEPA, 1997). چگالی جامد رسوبات ( $\rho_s$ ) و دانه‌بندی آن‌ها به روش‌های استاندارد ASTM D422-63 و ASTM D854-02 تعیین شد (ASTM, 2002, ASTM, 2007). آنالیز کانی‌شناسی به روش XRD و با استفاده از دستگاه PHILIPS PW1800 با لامپ دستگاه مسی انجام شد. آنالیز شیمیایی نیز به روش XRF از طریق دستگاه PHILIPS PW1480 صورت گرفت. همچنین، درصد رطوبت رسوبات و حدود اتربرگ طبق استانداردها (ASTM, 2010a, ASTM, 2010b) تعیین و برای تعیین مقدار کلی فلزات از هضم اسیدی به روش USEPA3050 استفاده شد (USEPA, 1997). غلظت فلزات سنگین در آزمایش‌ها به روش طیف‌سنجی جذب

شسته شدن و ورود فلزات سنگین به تالاب یا آب‌های زیرزمینی، قابلیت حرکت فلزات از طریق آزمون SPLP نیز بررسی شد. کلیه آزمون‌های به کاررفته در این تحقیق با روش‌های استاندارد مطابقت دارند که در جدول ۲ به صورت خلاصه بیان شده‌اند.

لایروبی شده در اطراف تله رسوبگیر انباشته شده بودند، احتمال نشت فلزات سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی مطالعه و برای این منظور آزمون TCLP که قابلیت حرکت فلزات را ارزیابی می‌کند (USEPA, 1997)، به کار گرفته شد. با توجه به بارندگی‌های زیاد در استان گیلان و احتمال

جدول ۱. روش آزمون تفکیک شیمیایی

| گام | فاز پیوندی           | ماده استخراج کننده  | شرایط آزمایش                           |
|-----|----------------------|---|--|
| ۱   | تعویض پذیر           | ۱۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار منیزیم کلراید  | دمای اتاق، ۱ ساعت اختلاط پیوسته        |
| ۲   | کربناته              | ۱۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار سدیم استات در pH=۵   | دمای اتاق، ۵ ساعت اختلاط پیوسته        |
| ۳   | اکسیدهای آهن و منگنز | ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴ مولار هیدروکسیل آمین هیدروکلریک، در ۲۵ درصد حجمی استیک اسید             | دمای ۹۶ درجه، ۶ ساعت اختلاط گاه به گاه |
| ۴   | مواد آلی             | ۳ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۰۲ مولار و ۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد در pH=۲ از طریق نیتریک اسید | دمای ۸۵ درجه، ۲ ساعت اختلاط گاه به گاه |
|     |                      | ۳ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰ درصد در pH=۲ از طریق استیک اسید                                       | دمای ۵ درجه، ۳ ساعت اختلاط گاه به گاه  |
|     |                      | ۵ میلی لیتر استات آمونیوم ۳/۲ مولار در ۲۰ درصد حجمی استیک اسید                                  | خنک، رقیق شده، ۳۰ دقیقه اختلاط پیوسته  |
| ۵   | سخت و باقی مانده     | هضم اسیدی   | روش USEPA3050                          |

(منبع: Tessier, et al., 1979)

جدول ۲. آزمون‌های نشت فلزات سنگین

| آزمون                          | ماده استخراج گر                                | pH                  | زمان اختلاط          |
|--------------------------------|--|---------------------|----------------------|
| CaCl <sub>2</sub> <sup>a</sup> | ۰/۰۱ مول بر لیتر CaCl <sub>2</sub><br>L/S=۱۰:۱ | pH=۵/۴              | ۳ ساعت، دمای اتاق    |
| EDTA <sup>b</sup>              | ۰/۰۵ مول بر لیتر EDTA<br>L/S=۱۰:۱              | pH=۷<br>HCl توسط    | ۱ ساعت، دمای اتاق    |
| SBET <sup>c</sup>              | ۰/۴ مول بر لیتر گلايسين<br>L/S=۱۰۰:۱           | pH=۱/۵<br>HCl توسط  | ۱ ساعت، دمای ۳۷ درجه |
| TCLP <sup>d</sup>              | استیک اسید<br>L/S=۲۰:۱                         | pH=۴/۹<br>NaOH توسط | ۱۸ ساعت، دمای اتاق   |
| SPLP <sup>d</sup>              | سولفوریک اسید و نیتریک اسید ۶۰:۴۰،<br>L/S=۲۰:۱ | pH=۴/۲              | ۱۸ ساعت، دمای اتاق   |

(منابع: USEPA, 1997<sup>d</sup>, Drexler and Brattin, 2007<sup>c</sup>, Quevauviller, et al., 1997<sup>b</sup>, Novozamsky, et al., 1993<sup>a</sup>)

### ۵.۳. دقت و صحت سنجی

MESS-3 استفاده شد. خطای اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه استاندارد نسبت به مقادیر گزارش شده در حد قابل قبول به دست آمد. نتایج آنالیز در جدول ۳ ارائه شده است.

برای اطمینان از صحت و دقت نتایج، تمامی آزمایش‌ها و اندازه‌گیری‌ها سه مرتبه انجام و مقادیر میانگین گزارش شدند. همچنین، از نمونه شاهد و نمونه رسوب استاندارد

جدول ۳. مقادیر فلزات سنگین در نمونه رسوب استاندارد MESS-3

|    | مقدار گزارش شده*<br>(mg/kg) | مقدار اندازه‌گیری شده<br>(mg/kg) |
|----|-----------------------------|----------------------------------|
| Cu | ۳۳/۹ (۱/۶)                  | ۳۴/۳                             |
| Cr | ۱۰۵ (۴)                     | ۱۰۴                              |
| Pb | ۲۱/۱ (۰/۷)                  | ۲۰/۸                             |
| Ni | ۴۶/۹ (۲/۲)                  | ۴۸/۲                             |
| Mn | ۳۲۴ (۱۲)                    | ۳۳۱                              |
| Fe | ۴۳۴۰۰ (۱۱۰)                 | ۴۳۴۸۰                            |
| Zn | ۱۵۹ (۸)                     | ۱۶۲                              |

\* انجمن تحقیقات ملی کانادا (NRC) مؤسسه استانداردهای ملی اندازه‌گیری (January, 2000)

در فرمول بالا  $RAC_i$  بیانگر درصد فلزات در فاز تعویض پذیر و فاز کربناته و  $n$ ، بیانگر تعداد فلزات است.  $w_i$  فاکتور سمی فلزات سنگین است که برای مس، کروم، سرب، روی و کادمیوم به ترتیب برابر با ۵، ۲، ۵، ۱، ۳۰ است (Hakanson, 1980) و مقدار آن برای نیکل مشابه کروم در نظر گرفته می‌شود (Jamshidi-Zanjani, 2013). سطح خطر آثار نامطلوب با توجه به مقادیر به دست آمده از این شاخص مطابق جدول ۴ ارائه می‌شود:

### ۶.۳. ارزیابی کمی پتانسیل خطر آزادسازی فلزات سنگین

برای تعیین خطر آزادسازی فلزات در منطقه مورد مطالعه از کد اصلاح شده ارزیابی خطر<sup>۱۱</sup> (mRAC) استفاده شد (Jamshidi-Zanjani, 2013). این شاخص بر پایه تقسیم بندی فلزات در فازهای شیمیایی مختلف است و معادله آن به صورت زیر است:

$$mRAC = \frac{\sum_{i=1}^n w_i RAC_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (1)$$

جدول ۴. معیار کد ارزیابی خطر اصلاح شده (mRAC)

| mRAC                  | < ۱       | ۱-۱۰ | ۱۱-۳۰ | ۳۱-۵۰ | > ۵۰       |
|-----------------------|-----------|------|-------|-------|------------|
| طبقه بندی آثار بالقوه | نبود آثار | کم   | متوسط | زیاد  | بسیار زیاد |

(منبع: Jamshidi-Zanjani, 2013)

(Jamshidi-Zanjani, et al., 2014) که مطابق فرمول زیر است:

شاخص BRAI<sup>۱۲</sup> نیز برای ارزیابی خطر زیست دسترس پذیری فلزات سنگین برای گیاهان و انسان، با استفاده از نتایج آزمون EDTA و SBET ایجاد شده

$$B_{di} = SE_i \times TE_i \quad (3)$$

$SE_i$  بیانگر پتانسیل نشت بخش زیست دسترس پذیر فلزات جذب شده است که به صورت درصدی از مقدار کلی فلزات سنگین بیان می‌شود و برای آن در بازه‌های ۱۰ درصدی از ۰ تا ۱۰۰ درصد، ارزش‌گذاری‌هایی به ترتیب از ۱ تا ۱۰ صورت می‌گیرد. جدول ۵ شدت خطر را برای بازه‌های مختلف شاخص BRAI توصیف می‌کند:

$$BRAI = \frac{\sum_{i=1}^n B_{di}}{\sum_{i=1}^n TE_i} \quad (2)$$

در این فرمول،  $n$  بیانگر تعداد فلزات است؛  $TE$  بیانگر اثر سمیت است که مقدار آن برای مس، کروم، سرب، روی و کادمیوم به ترتیب عبارت است از: ۱/۲، ۱/۱، ۱/۴، ۲/۸، ۱، ۶/۵، و  $B_{di}$  رتبه زیست دسترس پذیری هر یک از فلزات در محل نمونه برداری است که از رابطه زیر به دست می‌آید:

جدول ۵. شدت خطر برای بازه‌های مختلف شاخص BRAI

| BRAI      | $BRAI \leq 1$ | $1 < BRAI \leq 3$ | $3 < BRAI \leq 5$ | $BRAI > 5$     |
|-----------|---------------|-------------------|-------------------|----------------|
| طبقه بندی | خطر کم        | خطر متوسط         | خطر زیاد          | خطر بسیار زیاد |

(منبع: Jamshidi-Zanjani, et al., 2014)

مقدار کلی فلزات سنگین موجود در نمونه کامپوزیت مطابق جدول ۶ است.

#### ۴. نتایج

##### ۴.۱. مشخصات رسوبات لایروبی شده

مشخصات فیزیکی، آنالیز کانی شناسی، آنالیز شیمیایی و

جدول ۶. مشخصات نمونه رسوب کامپوزیت

| مشخصات فیزیکی                   | رس (%)           | لاي (%)                        | ماسه (%)                       | LL              | PL                | PI                 | W (%)           | $\rho_s$ (g/Cm <sup>3</sup> ) | pH   |                               |      |       |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|-------|
|                                 | ۱۶               | ۸۰                             | ۴                              | ۳۳/۳            | ۲۷/۸              | ۵/۵                | ۱۲۵             | ۲/۶۴                          | ۷/۱  |                               |      |       |
| آنالیز کانی شناسی (XRD)         | کوارتز (%)       | کلریت (%)                      | آلبیت (%)                      | پیریت (%)       | کلسیت (%)         | موسکویت-ابلیت (%)  |                 |                               |      |                               |      |       |
|                                 | ۵۱               | ۸                              | ۸                              | ۳               | ۳                 | ۲۵                 |                 |                               |      |                               |      |       |
| آنالیز شیمیایی (XRF) (%)        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO             | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O   | MgO             | TiO <sub>2</sub>              | MnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S    | L.O.I |
|                                 | ۵۴/۳۳            | ۱۵/۸                           | ۸/۷۷                           | ۲/۳             | ۰/۷۲              | ۲/۵۳               | ۲/۵             | ۰/۹۹                          | ۰/۲۲ | ۰/۱۳                          | ۱/۳۲ | ۱۰/۱۱ |
| فلزات سنگین (mg/kg)             | Cu               | Cr                             | Pb                             | Ni              | Mn                | Fe                 | Zn              | Cd                            |      |                               |      |       |
| نمونه رسوب                      | ۲۹/۶             | ۶۰                             | ۲۷/۷                           | ۸۱              | ۸۹۳               | ۳۲۹۶۱              | ۹۸/۷            | ۰/۲۸                          |      |                               |      |       |
| پوسته زمین <sup>a</sup>         | ۳۲               | ۷۱                             | ۱۶                             | ۴۹              | -                 | -                  | ۱۲۷             | ۰/۲                           |      |                               |      |       |
| متوسط رسوبات جهان               | <sup>b</sup> ۳۳  | <sup>b</sup> ۷۲                | <sup>b</sup> ۱۹                | <sup>c</sup> ۵۲ | <sup>c</sup> ۷۷۰  | <sup>c</sup> ۴۱۰۰۰ | <sup>b</sup> ۹۵ | <sup>a</sup> ۰/۱۷             |      |                               |      |       |
| رسوبات منطقه شیجان <sup>d</sup> | ۵۸/۸۳            | ۱۰۳/۳                          | ۲۵/۱۷                          | ۷۶/۶            | -                 | -                  | ۱۲۷/۷           | ۰/۲۶۷                         |      |                               |      |       |
| رسوبات حداقل                    | ۱۳/۲             | ۵۹/۶                           | ۱۱/۳                           | ۲۹/۴            | ۴۷۰               | ۲۲۲۰۰              | ۵۵/۹            | ۰/۱                           |      |                               |      |       |
| رسوبات حداکثر دریای             | ۵۰/۹             | ۱۲۸                            | ۲۴/۶                           | ۶۷/۸            | ۱۱۱۰              | ۴۴۰۰۰              | ۱۴۶             | ۰/۲۴                          |      |                               |      |       |
| میانگین خزر <sup>e</sup>        | ۳۴/۷             | ۸۵/۲                           | ۱۸                             | ۵۱/۶            | ۸۱۵               | ۳۵۵۰۰              | ۸۵/۳            | ۰/۱۶                          |      |                               |      |       |

(منابع: de Mora, et al., 2004، غرضبان و زارع، ۱۳۸۸،<sup>d</sup> Karbassi, et al., 2005،<sup>c</sup> Salomons and Förstner, 1984،<sup>b</sup> Turekian and Wedepohl, 1961،<sup>a</sup>)

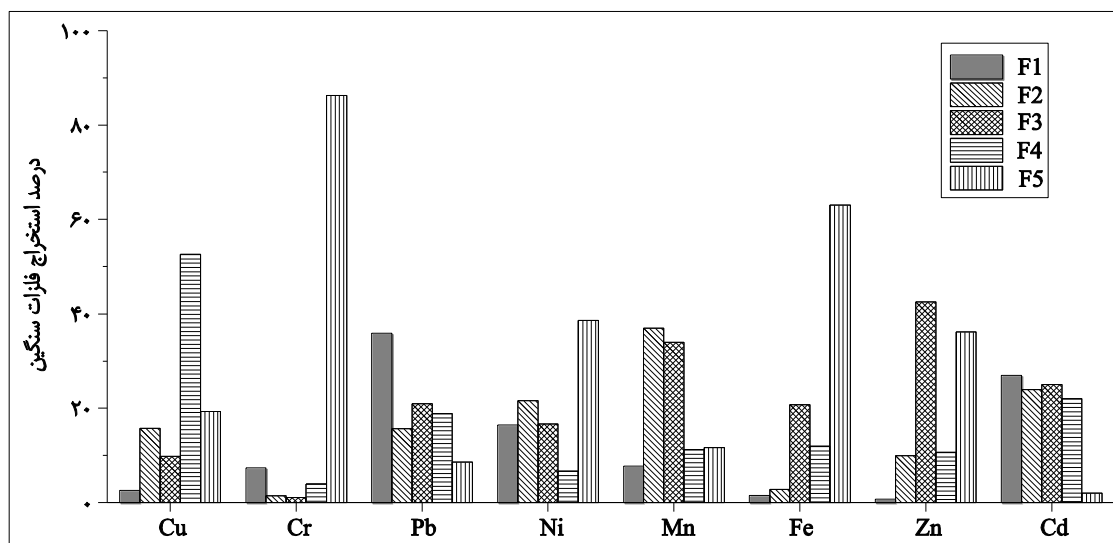
کروم و آهن از میانگین جهانی بیشترند. مقادیر به دست آمده برای مس، کروم و روی در رسوبات منطقه شیجان بیش از مقدار نمونه حاضر و برای فلزات سرب، نیکل و کادمیوم کمتر است. غلظت تمامی فلزات به جز مس، کروم و آهن از مقدار میانگین رسوبات دریای خزر بیشتر است؛ در حالی که غلظت این فلزات از مقدار حداقل بیشتر است و سرب، نیکل و کادمیوم غلظتی بیش از مقادیر حداکثر دارند. بنابراین، رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی حاوی غلظت قابل توجهی از فلزات سنگین اند که می‌تواند برای اکوسیستم منطقه حساس تالاب، خطرناک باشد.

#### ۲.۴. آزمون تفکیک شیمیایی

درصد حضور فلزات در فازهای پیوندی مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

رسوبات هرچه ریزدانه‌تر باشند، آلاینده‌ها به ویژه فلزات سنگین بیشتری را جذب می‌کنند (Rath, et al., 2009). نتایج دانه‌بندی و حدود اتربرگ نیز نشان داد که خاک از نوع ML یعنی لای غیرآلی با خمیری کم است. با توجه به اینکه متداول‌ترین کانی تشکیل‌دهنده لای و ماسه کوارتز است، پس می‌توان گفت که نتایج آنالیز کانی‌شناسی مبنی بر غالب بودن کوارتز، با نتایج دانه‌بندی و وجود فرسایش در منطقه هم‌خوانی دارد. کوارتز همچنین یکی از پلی‌مورف‌های سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) است که مقادیر به دست آمده برای این دو، ارتباط منطقی بین آنالیز کانی‌شناسی و آنالیز شیمیایی را نشان می‌دهد.

با توجه به مقادیر ارائه شده برای فلزات سنگین در جدول ۶، غلظت سرب، نیکل و کادمیوم از مقادیر موجود در پوسته زمین بیشتر است و تمامی فلزات به جز مس،



شکل ۲. توزیع فازهای پیوندی فلزات سنگین در رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی

(غضبان و زارع، ۱۳۸۸) که با نتایج ارائه شده مطابقت می‌کند. کروم اغلب در فازهایی که قابلیت تحرک پایینی دارند از جمله فاز باقی‌مانده حضور دارد (Pacifico, et al., 2007, Morillo, et al., 2008, Devesa-Rey, et al., 2010). حدود ۹۰ درصد مقدار سرب و تقریباً تمامی مقدار کادمیوم، در فازهای غیر از فاز باقی‌مانده بودند؛ به طوری

تفکیک شیمیایی مس نشان داد که این فلز عمدتاً در پیوند با مواد آلی بود. در مطالعات سایر محققان نیز مس بیشتر در فاز آلی و سولفیدی حضور داشت (Pardo, et al., 1990, Calmano, et al., 1993, Ferraz and Lourenco, 2000). کروم و آهن عمدتاً در فاز باقی‌مانده بودند. کروم موجود در رسوبات منطقه شیجان، دارای منشأ طبیعی است



### ۳.۴. ارزیابی زیست دسترس پذیری فلزات سنگین

درصد آزادسازی فلزات در آزمون‌های EDTA،  $\text{CaCl}_2$  و SBET در شکل ۳ نمایش داده شده است.

$\text{CaCl}_2$ : معمولاً برای استخراج بخش زیست دسترس پذیر و متحرک فلزات سنگین استفاده (Gupta, et al., 2012, Luo, et al., 1996) و سبب آزادسازی فلزاتی که بیشتر در فاز تعویض پذیر حضور دارند، می‌شود (Sahuquillo, et al., 2003, Luo, et al., 2012). یعنی کاتیون‌های فلزی با کلسیم رقابت می‌کنند و جابه‌جا می‌شوند. با توجه به آزمون تفکیک شیمیایی، فلز سرب و کادمیوم بیشتر در فاز تعویض پذیر حضور داشتند و به همین دلیل بیش از سایر فلزات از طریق  $\text{CaCl}_2$  استخراج شدند. درصد آزادسازی فلزات سنگین در این آزمون بسیار کم بود که می‌تواند نشان‌دهنده پایین بودن قابلیت دسترسی واقعی فلزات سنگین برای گیاهان باشد.

EDTA: برای استخراج فلزاتی که بالقوه زیست دسترس پذیرند و می‌توانند تحت شرایطی به حرکت درآورده شوند، استفاده (Gupta, et al., 1996, Cappuyns, et al., 2006) و سبب آزادسازی فاز حساس به فرایند ترکیب - فاز کربناته و فاز آلی - در فلزات می‌شود (Sahuquillo, et al., 2003, Cappuyns, et al., 2006). در آزمون تفکیک شیمیایی بیشترین درصد حضور فلزات در فاز کربناته و پیوندهای آلی، به ترتیب مربوط به فلزات منگنز و مس بود. بیشترین آزادسازی از طریق EDTA نیز مربوط به فلزات مس، منگنز، سرب و کادمیوم بود. می‌توان گفت این فلزات بیش از سایرین دارای پتانسیل دسترسی برای گیاهان‌اند. شاخص خطر زیست دسترس پذیری BRAI بر اساس نتایج آزمون EDTA برابر با ۲/۴ به دست آمد که با توجه به جدول ۵ بیانگر متوسط بودن خطر قابلیت دسترسی فلزات برای گیاهان است.

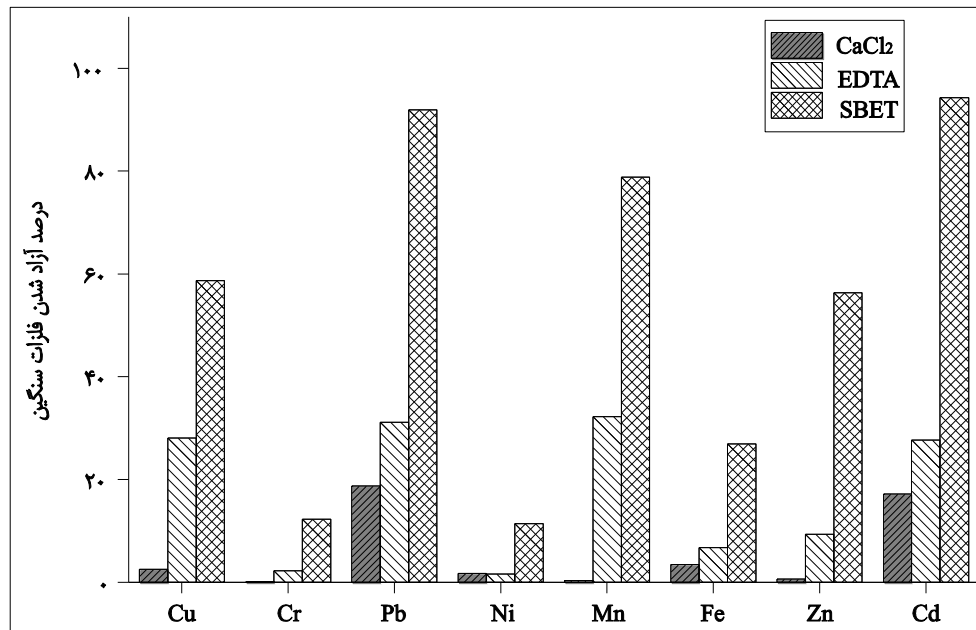
SBET: درصد آزادشدن فلزات سنگین در این آزمون نسبتاً بالا بود. بیشترین آزادسازی برای سرب و کادمیوم گزارش شد به طوری که صرف‌نظر از مقدار مربوط به

که مقدار شایان توجهی از این فلزات را فاز تعویض پذیر تشکیل می‌داد که می‌تواند نشان‌دهنده وقوع آلودگی در زمان‌های نزدیک باشد (Pardo, et al., 1990, Ramos, et al., 1999). در مطالعاتی که روی رسوبات تالاب انزلی صورت گرفته است، سرب و کادمیوم دارای منشأ انسان‌زاد بوده‌اند (غضبان و زارع، ۱۳۸۸). کادمیوم در فازهای پیوندی غیر از فاز باقی‌مانده تقریباً دارای درصدهای یکسان با توزیع یکنواخت بود. همچنین، نتیجه مشابهی در خصوص فازهای پیوندی نیکل - به جز فاز پیوندی با مواد آلی که درصد کمی را تشکیل می‌دهد - به دست آمد که در تحقیقات محققان دیگر نیز وجود داشته است (Devesa, et al., 2010). بیشترین درصد حضور منگنز در فازهای کربناته و پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز بود. بیشترین درصد حضور روی در فاز پیوندی با اکسیدهای آهن و منگنز بود. علت این امر ممکن است به دلیل استحکام بالای پیوند روی با اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز باشد (Ramos, et al., 1999). همچنین، با توجه به شکل ۲ بیشترین درصد حضور فلزات در فاز تعویض پذیر، مربوط به سرب و کادمیوم بود. منگنز بیش از سایر فلزات در فاز کربناته حضور داشت. بیشترین درصد پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز، مواد آلی و فاز باقی‌مانده به ترتیب برای روی، مس و کروم گزارش شد.

بر اساس نتایج آزمون تفکیک شیمیایی، قابلیت دسترسی بیولوژیکی فلزات سنگین به ترتیب به صورت  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cr}$  بود، که از تجمیع فازهای پیوندی غیر از فاز باقی‌مانده به دست آمد. برای تعیین کد ارزیابی خطر اصلاح‌شده، مجموع درصدهای حضور فلزات در فاز تعویض پذیر و فاز کربناته محاسبه شد. بنابراین، مقدار mRAC برابر با ۴۴/۰۹ به دست آمد که با توجه به جدول ۴ نشان‌دهنده زیادبودن خطر آثار بالقوه است.

دسترس بودند. شاخص خطر زیست دسترس‌پذیری BRAI بر اساس نتایج آزمون SBET برابر با ۷/۱۴ به دست آمد که با توجه به جدول ۵ بیانگر خطر بسیار زیاد قابلیت دسترسی فلزات برای انسان است.

بخش باقی مانده، تقریباً تمامی فازهای دیگر آن‌ها آزاد شدند که نشان‌دهنده قابلیت بالای این فلزات برای دسترس‌پذیری از سوی انسان بود. بر اساس تفکیک شیمیایی نیز، این دو فلز اغلب در پیوند با فازهای قابل



شکل ۳. درصد آزادسازی فلزات سنگین در آزمون‌های EDTA، CaCl<sub>2</sub> و SBET

رودخانه‌ای در آرژانتین و ویرجینیا بود (Wade, et al., 2002, Magdaleno, et al., 2008). در آزمون SPLP بیشترین غلظت آزاد شده مربوط به سرب و کادمیوم بود که درصد بالایی را به خود اختصاص دادند (شکل ۴). غلظت سایر فلزات در مقایسه با این دو فلز در حد ناچیز به دست آمد. بنابراین، نفوذ این دو فلز به لایه‌های زیرین خاک، یا ورود آن‌ها به تالاب در اثر بارش باران، امکان آلودگی آب‌های زیرزمینی و تالاب را فراهم می‌کند. با توجه به اینکه استاندارد مشخصی برای آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی وجود ندارد، غلظت فلزات آزاد شده در آزمون SPLP با مقادیر استاندارد آب آشامیدنی و تخلیه به آب‌های سطحی مقایسه شد (جدول ۸).

#### ۴.۴. ارزیابی قابلیت حرکت فلزات سنگین و امکان نشت آن‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی

نتایج آزمون‌های TCLP و SPLP مطابق جدول ۷ است. بیشترین آزادسازی در آزمون TCLP مربوط به سرب، کادمیوم و منگنز بود (شکل ۴). بنابراین، این فلزات بیش از سایرین قابلیت حرکت داشتند. غلظت کروم، سرب و کادمیوم در شیرابه حاصل از آزمون TCLP با مقادیر حداکثر غلظت آلاینده‌ها برای ویژگی سمیت که از سوی آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا تهیه شده است، مقایسه شد. غلظت این فلزات کمتر از مقادیر مجاز بود که بیانگر غیرسمی بودن رسوبات و امکان استفاده مجدد از آن‌هاست. البته غلظت فلزات موجود در رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی بیش از مقادیر به دست آمده برای رسوبات

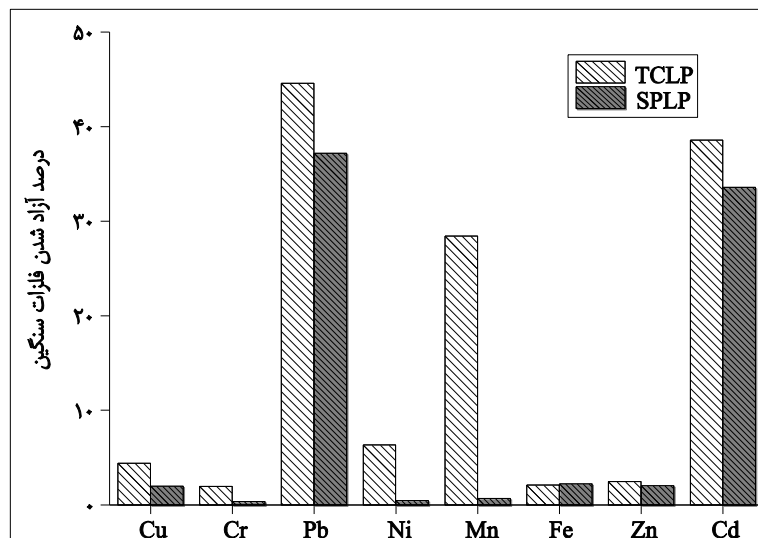
جدول ۷. غلظت فلزات آزادشده از طریق آزمون‌های TCLP و SPLP ( $\mu\text{g/L}$ )

| فلزات | Cu    | Cr    | Pb     | Ni     | Mn       | Fe     | Zn     | Cd  |
|-------|-------|-------|--------|--------|----------|--------|--------|-----|
| TCLP  | ۶۵/۴۴ | ۵۸/۶۳ | ۶۱۶/۶۳ | ۲۵۶/۸۵ | ۱۲۶۹۴/۳۳ | ۳۴۴/۶۸ | ۱۲۱/۶۵ | ۵/۴ |
| SPLP  | ۲۹/۱۸ | ۱۱/۳  | ۵۱۴/۵۸ | ۱۸     | ۳۰۰/۸۶   | ۳۶۵/۹۶ | ۱۰۰    | ۴/۷ |

جدول ۸. مقادیر مجاز آب آشامیدنی و استاندارد تخلیه در ایران ( $\text{mg/l}$ )

| فلزات                              | Cu  | Cr   | Pb    | Ni  | Mn   | Fe  | Zn | Cd    |
|------------------------------------|-----|------|-------|-----|------|-----|----|-------|
| استاندارد آب آشامیدنی <sup>a</sup> | ۱/۳ | ۰/۱  | ۰/۰۱۵ | ۰/۱ | ۰/۰۵ | ۰/۳ | ۵  | ۰/۰۰۵ |
| استاندارد آب آشامیدنی <sup>b</sup> | ۱   | ۰/۰۵ | ۰/۰۵  | -   | ۰/۵  | ۰/۳ | ۳  | ۰/۰۵  |
| تخلیه به آب‌های سطحی <sup>c</sup>  | ۱   | ۰/۵  | ۱     | ۲   | ۱    | ۳   | -  | ۰/۱   |

(منابع: سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران، ۱۳۷۳<sup>a</sup>؛ مؤسسه استاندارد و تحقیقات ایران، ۱۳۷۶<sup>b</sup>؛ USEPA, 2006<sup>c</sup>)



شکل ۴. درصد آزادسازی فلزات در آزمون‌های TCLP و SPLP

آمد. البته این رابطه اندکی متفاوت از نتیجه به دست آمده از آزمون تفکیک شیمیایی برای دسترس بیولوژیکی فلزات سنگین بود، زیرا آزمون تفکیک شیمیایی فازهای پیوندی فلزات سنگین را به خوبی نشان می‌دهد، اما فلزاتی که در فازهای پیوندی مشابهی حضور دارند، ممکن است قابلیت حرکت کوتاه مدت یا میان مدت متفاوتی داشته باشند (Tack and Verloo, 1996). قابلیت زیست دسترس پذیری فلزات مختلف، متأثر از منطقه مورد مطالعه و مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک است (Luo, et al., 2012).

غلظت سرب و آهن از استانداردهای آب آشامیدنی و منگنز از استاندارد آب آشامیدنی امریکا تجاوز کرد. غلظت کادمیوم نیز نزدیک به استاندارد آب آشامیدنی امریکا به دست آمد. غلظت تمامی فلزات از استاندارد تخلیه به آب‌های سطحی کمتر بود.

## ۵. بحث

به طور خلاصه، زیست دسترس پذیری فلزات سنگین به ترتیب  $\text{Cd} \sim \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cr}$  به دست

قابلیت حرکت فلزات سنگین در آزمون TCLP و دسترسی آن‌ها برای انسان به نتایج مشابهی دست یافته‌اند (Liu and Zhao, 2007, Devesa-Rey, et al., 2010).

علاوه بر این، روش انجام آزمون‌های TCLP و SPLP بسیار شبیه به هم است، اما مقدار فلزات سنگین آزاد شده از طریق آزمون TCLP بیش از آزمون SPLP بوده است، زیرا آزمون TCLP نشت فلزات سنگین در شرایط لندفیل را شبیه‌سازی می‌کند. چنین شرایطی به مراتب سخت‌تر از شرایط آزمون SPLP است که نشت فلزات را در اثر بارش باران نشان می‌دهد.

می‌توان گفت اختلاف در میزان آزاد شدن فلزات سنگین از طریق آزمون‌های نشت مختلف به دلیل تفاوت در نوع ماده استخراج‌کننده، نسبت مایع به جامد، مدت زمان اختلاط، دما و pH است.

### ۶. نتیجه‌گیری

مشخصات فیزیکی و شیمیایی رسوبات لایروبی‌شده از تالاب انزلی نشان داد که این رسوبات ریزدانه، می‌توانند محلی برای تجمع و جذب فلزات سنگین باشند. بالابودن مقدار کلی فلزات سنگین موجود در رسوبات نیز مؤید همین مطلب بود. تفکیک شیمیایی فلزات سنگین نشان داد که قابلیت دسترسی بیولوژیکی آن‌ها به ترتیب به صورت  $Cr > Fe > Zn > Ni > Cu > Mn > Pb > Cd$  است. مقدار شاخص mRAC نیز بیانگر زیادبودن خطر آثار بالقوه بود، بنابراین قابلیت دسترسی و حرکت فلزات سنگین با استفاده از آزمون‌های مختلف بررسی شد.

درصد آزاد شدن فلزات در آزمون  $CaCl_2$  کم بود که بیانگر کمبود زیست دسترسی پذیری واقعی آن‌ها بود. با توجه به مقادیر به دست آمده برای شاخص BRAI بر اساس نتایج آزمون‌های SBET و EDTA، خطر دسترسی بیولوژیکی فلزات سنگین بسیار زیاد و خطر دسترسی گیاهی آن‌ها در حد متوسط گزارش شد. غلظت فلزات سنگین آزاد شده در آزمون TCLP کمتر از مقادیر مجاز

نتایج آزمون تفکیک شیمیایی نشان داد که کروم عمدتاً در فاز باقی‌مانده و سرب و کادمیوم غالباً در فاز تعویض پذیر حضور دارند. بنابراین، زیادبودن درصد آزاد شدن سرب و کادمیوم و کمبود درصد آزاد شدن کروم در تمامی آزمون‌های به کاررفته در این تحقیق، منطقی به نظر می‌رسد. سرب و کادمیوم دو فلز سمی و خطرناک‌اند که می‌توانند در بافت موجودات زنده تجمع کنند و وارد زنجیره غذایی شوند. قرارگرفتن این دو فلز در فازهای قابل دسترس و بالابودن درصد آزادسازی آن‌ها از طریق آزمون‌های مختلف می‌تواند آثار نامطلوبی را به دنبال داشته باشد.

آزمون‌های استخراج واحد از نظر میزان آزادسازی فلزات سنگین با هم مقایسه شدند. به طور خلاصه از مقایسه این آزمون‌ها، رابطه  $SBET > TCLP > EDTA > CaCl_2 > SPLP$  برای فلزات سرب، نیکل، کادمیوم، و رابطه  $SBET > EDTA > TCLP > SPLP > CaCl_2$  برای سایر فلزات به دست آمد. این روابط نشان می‌دهند که فلزات سنگین موجود در رسوبات مورد مطالعه، بیشترین زیست دسترسی پذیری را برای انسان دارند و قابلیت حرکت بالقوه آن‌ها (از طریق EDTA) بیشتر از قابلیت حرکت واقعی شان (از طریق  $CaCl_2$ ) است. چنین مشاهداتی در خصوص آزمون‌های زیست دسترسی پذیری، در مطالعات سایر محققان نیز وجود داشته است (Poggio, et al., 2009, Luo, et al., 2012, Jamshidi-Zanjani, et al., 2014). بر این اساس می‌توان گفت استخراج‌کننده‌هایی بر پایه هیدروکسیل آمین که از عوامل ترکیب‌شونده قوی‌اند، بیش از محلول‌های نمکی فلزات سنگین را آزاد می‌کنند.

با توجه به روابط ارائه شده مشاهده می‌شود که آن بخش از فلزات سنگین که قابل دسترسی برای انسان‌اند، مقداری بیش از غلظت مربوط به ویژگی سمیت آن‌ها دارند. به نظر می‌رسد که اسیدی‌تر بودن pH و بالابودن دما در آزمون SBET نسبت به آزمون TCLP در این نتیجه تأثیرگذار بوده است. سایر محققان نیز در خصوص مقایسه

می‌تواند خطراتی برای جانداران و محیط‌زیست ایجاد کند. بنابراین، برای دفع مناسب این رسوبات باید مطالعاتی صورت گیرد. از طرفی این رسوبات سمی نیستند؛ از این رو قابلیت استفاده مجدد را دارند و می‌توانند برای برخی مصارف استفاده شوند.

### یادداشت

1. Availability
2. Bioavailable
3. Ethylenediaminetetraacetic acid
4. Human accessibility
5. Simple bioaccessibility extraction test
6. Mobility
7. Toxicity characteristic leaching procedure
8. Synthetic precipitation leaching procedure
9. Physiologically based extraction test
10. Diethylenetriaminepentaacetic acid
11. Modified Risk Assessment Code
12. Bioavailability/bioaccessibility index

سمیت بود. در آزمون SPLP، سرب، آهن، منگنز و کادمیوم غلظت‌هایی بیشتر یا نزدیک به مقادیر استاندارد داشتند. در تمامی آزمون‌ها سرب و کادمیوم بیش از سایر فلزات آزاد شدند و کروم کمترین مقدار آزادسازی را داشت که با نتایج تفکیک شیمیایی مطابقت می‌کرد. همچنین، مشاهده شد در آزمون‌هایی که شرایط اسیدی داشتند یا استخراج‌کننده‌های قوی‌تری در آن‌ها به کار رفته بود، فلزات به مقدار بیشتری آزاد شدند؛ به طوری که بیشترین آزادسازی فلزات سنگین از طریق آزمون SBET با کمترین pH صورت گرفت. بر این اساس، بخشی از فلزات سنگین که قابل دسترس برای انسان بودند، بیش از سایر بخش‌های آن‌ها استخراج شدند. این مطلب تأییدی ضمنی به پاسخ شاخص BRAI نیز محسوب می‌شد.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که انباشت رسوبات لایروبی شده از تالاب انزلی بدون اقدام مدیریتی مناسب،

### منابع

سازمان حفاظت محیط‌زیست ایران. ۱۳۷۳. استاندارد خروجی فاضلاب‌ها.

غضبان، ف.، زارع، م.، ۱۳۹۰. بررسی منشأ آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی (شمال ایران)، محیط‌شناسی، سال سی و هفتم، شماره ۵۷، صص ۴۵-۵۶.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات ایران. ۱۳۷۶. استاندارد ۱۰۵۳: ویژگی‌های آب آشامیدنی، چاپ چهارم، تجدیدنظر پنجم.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2002. Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer (ASTM D854-02). ASTM, West Conshohocken, PA.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2007. Standard test method for particle-size analysis of soils (ASTM D422-63). ASTM, West Conshohocken, PA.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2010a. Standard test methods for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass (ASTM D2216-10). ASTM, West Conshohocken, PA.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2010b. Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils (ASTM D4318-10). ASTM, West Conshohocken, PA.

Beckett, P. H. 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. In: Advances in soil science. Springer, pp. 143-176.

Calmano, W., Hong, J., Förstner, U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water science and technology, 28: pp. 223-223.

Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J. 2006. Assessment of heavy metal mobility in dredged sediments: porewater analysis, single and sequential extractions. Soil & sediment contamination, 15: pp. 169-186.

de Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Wyse, E., Azemard, S., Cassi, R. 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. Marine Pollution Bulletin, 48: pp. 61-77.

- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., Barral, M. T. 2010. Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of environmental management*, 91: pp. 2471-2477.
- Drexler, J. W., Brattin, W. J. 2007. An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation. *Human and Ecological Risk Assessment*, 13: pp. 383-401.
- Ferraz, M.C.M., Lourenco, J.C.N. 2000. The influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals. *Environmental Progress*, 19: pp. 53-58.
- Gupta, S. K., Vollmer, M. K., Krebs, R. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Science of the Total Environment*, 178: pp. 11-20.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14: pp. 975-1001.
- Jamshidi-Zanjani, A. 2013. Development of index of heavy metals pollution intensity in aquatic sediments (unpublished doctoral dissertation). Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
- Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M. 2013. Metal pollution assessment and multivariate analysis in sediment of Anzali international wetland. *Environmental Earth Sciences*. 70: pp. 1791-1808.
- Jamshidi-Zanjani, A., Saeedi, M., Li, L. Y. 2014. A risk assessment index for bioavailability of metals in sediments: Anzali International Wetland case study. *Environmental Earth Sciences* doi: 10.1007/s12665-014-3562-5
- JICA (Japan International Cooperation Agency). 2005. The study on integrated management for ecosystem conservation of the Anzali wetland in the Islamic Republic of Iran. Final report submitted to department of environment.
- Karbassi, A. R., Nabi-Bidhendi, G.R., Bayati, I. (2005). Environmental geochemistry of heavy metals in a sediment core off Bushehr, Persian Gulf. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2: pp. 255-260.
- Klavinš, M., Briede, A., Rodinov, V., Kokorite, I., Parele, E., Klavina, I. 2000. Heavy metals in rivers of Latvia. *Science of the Total Environment*, 262: pp. 175-183.
- Liu, R., Zhao, D. 2007. The leachability, bioaccessibility, and speciation of Cu in the sediment of channel catfish ponds. *Environmental Pollution*, 147: pp. 593-603.
- Luo, X. S., Yu, S., Li, X. D. 2012. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 27: pp. 995-1004.
- Madrid, F., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F. 2008. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55: pp. 21-32.
- Magdaleno, A., Mendelson, A., de Iorio, A. F., Rendina, A., Moretton, J. 2008. Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river sediments destined for disposal in landfill. *Waste management*, 28: pp. 2134-2139.
- Maskell, J.E., Thornton, I. 1998. Chemical partitioning of heavy metals in soil rock at historical lead smelter site. *Water, air and soil pollution*, 108: pp.391-409.
- Morillo, J., Usero, J., Rojas, R. 2008. Fractionation of metals and As in sediments from a biosphere reserve (Odiel salt marshes) affected by acidic mine drainage. *Environmental monitoring and assessment*, 139: pp. 329-337.
- Novozamsky, I., Lexmond, T. M., Houba, V. J. G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: pp. 47-58.
- Pacifico, R., Adamo, P., Cremisini, C., Spaziani, F., Ferrara, L. 2007. A geochemical analytical approach for the evaluation of heavy metal distribution in lagoon sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 7: pp. 313-325.
- Pardo, R., Barrado, E., Lourdes, P., Vega, M. 1990. Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Research*, 24: pp. 373-379.
- Park, C., Allaby, M. (Eds.). 2013. A dictionary of environment and conservation. Oxford University Press.
- Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Férard, J. F., Masfarau, J. F. 2009. Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental research*, 109: pp. 712-720.
- Poggio, L., Vrščaj, B., Schulin, R., Hepperle, E., Ajmone Marsan, F. 2009. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution*, 157: pp. 680-689.

- Quevauviller, P., Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J. F., Ure, A., Bacon, J., Muntau, H. 1997. Certified reference materials for the quality control of EDTA-and acetic acid-extractable contents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484). *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357: pp. 611-618.
- Ramos, L., Gonza lez, M.J., Herna ndez, L.M. 1999. Sequential extraction of copper, lead, cadmium and zinc in sediments from Ebro River (spain): relationship with levels detected in earthworms. *Bull. Environ. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 62: pp. 301-308.
- Rath, P., Panda, U. C., Bhatta, D., Sahu, K. C. 2009. Use of sequential leaching, mineralogy, morphology and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments—a case study: Brahmani and Nandira Rivers, India. *Journal of Hazardous Materials*, 163: pp. 632-644.
- Reddy, K. R., DeLaune, R. D. 2004. *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. New York: Crc Press.
- Tessier, A., Campbell, P. G., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51: pp. 844-851.
- Saeedi, M. and Jamshidi-Zanjani, A. 2015. Development of a new aggregative index to assess potential effect of metals pollution in aquatic sediments. *Ecological Indicators*, 58: pp. 235-243
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22: pp. 152-159.
- Salomons, W., Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin.
- Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., Hodson, M. E. 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114: pp. 407-413.
- Tack, F. M., Verloo, M. G. 1996. Impact of single reagent extraction using  $\text{NH}_4\text{OAc}$ -EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment. *Science of the total environment*, 178: pp. 29-36.
- Thornburg, T., Cumberland, H., Hermans, M., Childs, M. 2002, May. Sediment and Water Quality Evaluation Framework for Disposal of Dredged Material in an Upland Rehandling Facility, Portland, Oregon. (Presented Conference Paper style). In: *Dredging '02*, Orlando, Florida. ASCE, pp. 1-15
- Turekian, K. K., Wedepohl, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72: pp. 175-192.
- Udovic, M., Drobne, D., Lestan, D. 2009. Bioaccumulation in Porcellio scaber (Crustacea, Isopoda) as a measure of the EDTA remediation efficiency of metal-polluted soil. *Environmental pollution*, 157: pp. 2822-2829.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1997. *Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846)*.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2006. *Drinking Water Standards and Health Advisories*. [http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/2009\\_04\\_27\\_criteria\\_drinking\\_dwstandards.pdf](http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/2009_04_27_criteria_drinking_dwstandards.pdf)
- Wade ,R., Price, R.A., Simmers, J.W., Price, C., Palermo, M.R., Gibson, A.B. 2002. *Evaluation of Dredged Material Disposal and Management for Appomattox River Federal Navigation Channel, Petersburg, Virginia: phase I and II: Environmental and engineering studies*. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Zhu, Q. H., Huang, D. Y., Liu, S. L., Luo, Z. C., Zhu, H. H., Zhou, B., Lei, M., Rao, Z. X., Cao, X. L. 2012. Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil. *Plant Soil Environ*, 58: pp. 98-103.