

ارزیابی آلودگی فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی در رسوبات سطحی جنوب شرقی دریای خزر با استفاده از شاخص‌های موجود

چکیده

دریای خزر به عنوان بزرگ‌ترین دریاچه دنیا به دلیل دارا بودن خط ساحلی بسیار طولی و وجود مناطق جمعیتی، شهری، صنعتی و کشاورزی بسیار در مجاورت خود، همواره از منظر زیست‌محیطی تحت فشارها و تهدیدات شدیدی قرار داشته است. با توجه به وجود منابع آلودگی متعدد و آثار نامطلوب آلاینده‌ها بر کیفیت زندگی و حیات گونه‌های آبی ساکن دریا و سلامتی حاشیه‌نشینان و بهره‌برداران این دریا، بررسی وضعیت آلودگی رسوبات به عنوان دریافت‌کننده نهایی آلاینده‌ها در محیط‌های آبی همواره مورد توجه بوده است. در این تحقیق منطقه‌ای وسیع در محدوده مرزهای آبی استان گلستان و مازندران از منظر آلودگی عمومی رسوبات به آلاینده‌های نفتی و فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی ریزدانه مورد بررسی در این منطقه گویای غلظت به نسبت بالا، اما غیرآلوده نیکل ($35-67 \text{ mg/kg}$)، مس ($15-50 \text{ mg/kg}$)، روی ($90-140 \text{ mg/kg}$) و کرم ($60-92 \text{ mg/kg}$) در سطح منطقه و آلودگی کم تا متوسط مناطق غربی و مرکزی استان مازندران به دو فلز قلع ($3-4 \text{ mg/kg}$) و سرب ($22-25 \text{ mg/kg}$) است. بررسی نتایج نمونه‌برداری‌های انجام شده همچنین نشان دهنده تغییرات میزان غلظت PAHs در رسوبات نمونه‌برداری شده از ۱۵۰ تا ۱۶۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است. غلظت بیشتر PAHs در این ناحیه مربوط به سواحل ساری تا چالوس است به شکلی که می‌توان رسوبات این منطقه را در حد کم تا متوسط آلوده دانست. نمونه‌برداری‌های انجام شده در مطالعه حاضر همچنین نشان‌دهنده آلودگی نسبی سواحل مجاور محمودآباد تا تنکابن به مجموعه هیدروکربن‌های نفتی (TPH) است، در حالی که سایر مناطق با غلظت‌های کمتر کاملاً غیرآلوده تشخیص داده شده‌اند.

کلید واژه

آلودگی نفتی، فلزات سنگین، ضریب غنی‌سازی، شاخص انباشت ژئوشیمیایی، دریاچه خزر، رسوبات

سرآغاز

دقیقه تا ۵۴ درجه و ۵۰ دقیقه واقع شده است. طول خطوط ساحلی سراسری این دریا ۶۳۷۹ کیلومتر است که در حدود ۹۹۱ کیلومتر آن مربوط به خطوط ساحلی ایران است. رودخانه‌های سواحل جنوبی آن، واقع در استان‌های شمالی ایران، فقط ۲-۳ درصد آب ورودی به این دریا را تأمین می‌کنند، در حالی که رودخانه‌های شمالی آن بخش اعظم آب ورودی به دریا را به خود اختصاص داده‌اند. بهره‌برداری‌های صیادی و شیلاتی از منابع آبی این دریاچه به وسیله کشورهای حاشیه از جمله

دریای خزر بزرگترین پیکره آبی محصور دنیا و یکی از مهم‌ترین دریاچه‌های دنیا تلقی می‌شود. این دریا به عنوان مرز آبی آسیا با اروپا، میان کشورهای قزاقستان، آذربایجان، ایران، روسیه و ترکمنستان تقسیم شده است. دریای خزر با وسعتی در حدود ۴۳۶۰۰۰ کیلومترمربع به درازای ۱۲۰۰ کیلومتر و پهنا ۲۲۰ تا ۵۵۰ کیلومتر در عرض شمالی ۳۶ درجه و ۳۳ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۵ دقیقه و طولی شرقی ۴۶ درجه و ۴۳

(TPH) آب را در محدوده ۰/۰۲۴ تا ۲/۸۱ میلی گرم بر لیتر گزارش کرده است. نصرالله‌زاده (۱۳۸۰) نیز در مطالعات خود در سواحل جنوبی خزر از تنکابن تا بندر ترکمن تغییرات غلظت میزان کل مواد نفتی (TPH) در آبهای منطقه مورد مطالعه خود را در محدوده ۰/۰۱ تا ۲/۹ گزارش کرده است. در مطالعات Tolosa و همکارانش (۲۰۰۴) گزارش شده است که میزان غلظت کل هیدروکربن، یا مجموع هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک در رسوبات نواحی مختلف مورد مطالعه در دریای خزر در محدوده ۲۹-۱۸۲۰ میکروگرم در گرم تغییر کرده است. غلظت‌های بالاتر از این مشخصه در قسمت‌های جنوبی غربی در مجاورت و پایین‌دست سواحل آذربایجان و غلظت‌های کمتر آن در نواحی شمالی و شرقی آن مشاهده شده است.

در مطالعات مجزای انجام گرفته بر روی فلزات سنگین در داخل کشور نیز وضعیت غلظت فلزات سنگین در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر (Parizanganeh, et al., 2006)، سواحل مرکزی استان مازندران (Saeedi and Karbassi, 2006)، مناطق حاشیه خلیج گرگان (Karbassi and Amirnezhad, 2004) و قسمت‌های مرکزی خلیج گرگان در جنوب شرقی خزر (Karbassi, et al., 2008) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. Parizanganeh و همکاران (۲۰۰۶) وضعیت متوسط غلظت آلومینیم در رسوبات محدوده مطالعه را در بازه ۱۲۰ تا ۷۰ میکروگرم در گرم و غلظت مس را در محدوده ۵ تا ۴۰ میکروگرم در گرم و غلظت نیکل را در محدوده ۱/۷ تا ۸ میکروگرم در گرم و متوسط غلظت سرب را در محدوده ۰/۵ تا ۷ میکروگرم در گرم و متوسط غلظت روی را در بازه ۴ تا ۱۲ گزارش کرده است. Saeedi و Karbassi (2006) ضمن بررسی غلظت فلزات نیکل، مس، کبالت و روی غلظت منگنز، کادمیم و سرب در رسوبات منطقه مرکزی و جنوبی دریاچه خزر را در حد آلوده گزارش کرده‌اند. Amirnezhad و Karbassi (2004) نیز با نمونه‌برداری عمیق از رسوبات خلیج گرگان، متوسط غلظت آلومینیم، آهن، منگنز، کبالت نیکل و روی را به ترتیب ۷۳۰۰، ۱۰۰۰۰، ۴۸۲، ۱۲/۸، ۳۲، ۸۵/۲ میکروگرم در گرم گزارش کرده‌اند. Karbassi و همکاران (2008) نیز با بررسی غلظت روی، نیکل، منگنز، کبالت، آلومینیم و آهن در رسوبات سطحی و عمقی خلیج گرگان واقع در منتهی الیه جنوب شرقی خزر وضعیت آلودگی رسوبات سطحی این منطقه را مبنای شاخص‌های توسعه داده شده، غیرآلوده گزارش کرده‌اند. محققان مختلفی نیز در سایر

عمده‌ترین بهره‌برداری مستقیم انسان از آن محسوب می‌شود، به طوری که به طور متوسط سالانه ۶۰۰ هزار تن از انواع ماهیان این دریا صید شده و به مصرف می‌رسد (مستقیم، ۱۳۸۴). استخراج نفت از این دریا نیز از سالهای دور معمول بوده است اما در سالیان اخیر و به خصوص بعد از فروپاشی اتحاد جماهیر شوروی توسعه فعالیت‌های استخراج و بهره‌برداری از نفت در این منطقه رشد چشمگیری پیدا کرده است، به طوری که در سال ۲۰۰۲ تولید نفت در منطقه دریای خزر به حدود ۱/۶ میلیون بشکه رسیده است و پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۱۰ به میزان ۳ تا ۴/۹ میلیون بشکه نیز برسد (Tolosa, et al., 2004). توسعه فعالیت‌های ساحلی و برون‌ساحلی استخراج، پالایش و بهره‌برداری از نفت، نشت از چاهها، انتقال و پالایش نفت، انفجار خطوط لوله و چاههای نفت، تصادفات محتمل، آب موتورخانه و آب تعادل کشتی‌ها، پسماندهای تأسیسات ساحلی و فراساحلی استخراج نفت در کنار تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی ورودی به دریا، یا رودخانه‌های منتهی به آن را می‌توان عمده‌ترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریای خزر دانست (Karpinsky, 1992; Effimoff, 2000). علاوه بر هیدروکربن‌های نفتی، فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های متداول ورودی به این منطقه محسوب می‌شوند. بخشی از این آلاینده دارای منشاء طبیعی ناشی از غلظت زمینه‌ای آنها در خاک و سنگ‌های منطقه است، اما احتمال می‌رود بخش زیادی از منابع ورودی فلزات سنگین در منطقه ناشی از فعالیت‌های نفتی و فاضلاب‌های صنعتی و شهری سواحل مجاور، بویژه سواحل شمالی دریا باشد (Tolosa, et al., 2004; Mora, et al., 2004a).

تاکنون در مطالعات متعدد انجام گرفته بر روی دریاچه خزر وضعیت عمومی آلودگی آب و رسوبات دریای خزر به مواد نفتی به طور وسیع مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است. قاسم‌اف (۱۹۹۴) در مطالعات گسترده خود در سواحل جنوبی خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران، متوسط غلظت کل هیدروکربنهای نفتی^۱ (TPH) موجود در آب را در محدوده ۰/۰۱ تا ۲/۹ گزارش کرده است، در حالی که این مقدار در منطقه باکو در محدوده ۲/۲ تا ۵۶۲ میلی‌گرم بر لیتر است. هر دوی مقادیر یاد شده نسبت به متوسط این غلظت در دریای مدیترانه، یعنی ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۵ بسیار بالاترند (WHO/UNDP, 1995). بذرافشان (۱۳۷۴) با مطالعه منطقه ساری تا بندر ترکمن میزان کل مواد نفتی

آلودگی رسوبات به فلزات سنگین برآورد شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

موارد و روش بررسی روش تحقیق

در این تحقیق سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های مازندران و گلستان از طریق انجام نمونه‌برداری‌های متعدد در طول نوار ساحلی در عمق‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر که در انتهای سال ۸۵ صورت پذیرفته است با انجام نمونه‌برداری از ۲۰ نقطه مختلف در ۷ ناحیه مجزا در عمق‌های متفاوت نسبت به تعیین میزان غلظت هیدروکربن‌های نفتی و تعدادی از فلزات سنگین در رسوبات ساحلی منطقه مورد نظر اقدام شده است.

مشخصات و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول شماره (۱) نشان داده شده است. نمونه‌برداری از رسوبات سطحی به‌وسیله نمونه‌برداری چنگکی^۲ انجام شده و نمونه‌ها پس از خشک کردن با روش انجام‌دای در شرایط استاندارد (USEPA-SW-846) تا رسیدن به آزمایشگاه و قرائت میزان هیدروکربن‌های موجود حفظ شده‌اند. در این مطالعه با توجه به تجمع بیشتر آلاینده‌ها در ذرات رسوبی ریزتر در مقابل ذرات درشت دانه، به دلیل خاصیت جذب بالاتر این ذرات (Law and Andrulowicz, 1983; Parizanganeh, et al., 2006) اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌های مورد بررسی بر روی رسوبات ریزدانه انجام پذیرفته است. از این‌رو رسوبات جمع‌آوری شده در آزمایشگاه پس از عبور دادن از الک ۶۳ میکرون آماده قرائت شده‌اند. درصد ذرات ریزدانه ($63 \mu m <$ در هر یک از ایستگاه‌های فوق در جدول شماره (۱) آورده شده است. اندازه‌گیری هیدروکربن‌های نفتی بر اساس روش SW-846 #8015B سازمان حفاظت محیط زیست امریکا و توسط دستگاه کروماتوگرافی گاز انجام گرفته است. برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در رسوبات ریزدانه نیز پس از خشک کردن رسوبات، فرایند هضم^۳ با استفاده از اسید فلئوئوریدریک، اسید نیتریک و اسید پرکلریک بر روی نمونه‌های برداشت شده انجام پذیرفته است.

روش آماده‌سازی نمونه‌ها و آنالیز آنها مطابق دستورالعمل MOOPAM منتشر شده توسط ROPME در سال ۱۹۹۹ صورت گرفته است. در نهایت غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی، مدل Buck scientific, 210 VGP قرائت شده است.

کشورها با هدف تعیین غلظت آلاینده‌های سمی در بدن ماهی‌های دریای خزر (Kijawara, et al., 2002; Anan, et al., 2002;)، تجمع فلزات سنگین (Mora, et al., 2004a)، مواد آلی کربنه (Mora, et al., 2004b) و هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک (Tolosa, et al., 2004) در رسوبات دریای خزر، نسبت به انجام مطالعات محلی و منطقه‌ای در سطح رسوبات ساحلی این دریا اقدام کرده‌اند. مجموع مطالعات داخلی و بین‌المللی انجام گرفته در دریای خزر مبین وضعیت به‌نسبت آلوده برخی از مناطق آن، به ویژه در قسمت‌های شمالی و مرکزی به هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین است (Mora, et al., 2004a; Parizanganeh, et al., 2006).

در مطالعه حاضر با توجه به محدود بودن مطالعات علمی متمرکز برای تعیین وضعیت آلودگی رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر، نسبت به بررسی وضعیت عمومی آلودگی رسوبات به دو گروه از آلاینده‌های نفتی و فلزات سنگین وابسته به‌صورت تجمعی از منظر الگوی پخش، سطح آلودگی و تشابهات آماری این آلاینده‌ها در منطقه مورد نظر، اقدام شده است.

به منظور دستیابی به این هدف، رسوبات سطحی عمق آب در منطقه وسیعی از سواحل جنوبی خزر در محدوده استان‌های مازندران و گلستان از منظر آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی (TPH) و هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای (PAHs) و برخی از فلزات سنگین زمینه‌ای (آلومینیم، آهن، باریم) و غیرزمینه‌ای وابسته (کرم، سرب، نیکل، مس، وانادیم، روی و قلع) (Gawad, et al., 2008) بررسی شده‌اند. منطقه مورد مطالعه جدا از اهمیت شیلاتی- به‌علت نزدیکی به عمیق‌ترین بخش‌های این دریا- به دلیل اهمیت خاص اکولوژیکی و توریستی این سواحل از منطقه میانکاله در استان گلستان تا سواحل رامسر در منتهی‌الیه شرق استان مازندران انتخاب شده و مورد بررسی و نمونه‌برداری قرار گرفته‌اند.

نتایج حاصل از قرائت نمونه‌های برداشت شده از رسوبات به منظور ایجاد درک مناسب از الگوی پراکندگی و پخش رسوبات در منطقه با استفاده از تکنیک GIS به‌صورت نقشه‌های هم‌غلظت توسعه داده شده و ارائه شده‌اند. همچنین به منظور مقایسه غلظت‌های مشاهده‌ای و تعیین وضعیت آلودگی رسوبات مجموعه شاخص‌های موجود در ارتباط با

است مبین تغییرات غلظت هیدروکربن‌های نفتی در محدوده ۱۰ تا ۶۴ میکروگرم در گرم در سواحل استان گلستان و مازندران با تمرکز بیشتر این آلاینده ($40-64 \mu\text{g/g}$) در قسمت‌های مرکزی استان مازندران است. میزان غلظت هیدروکربن‌های نفتی برای مناطقی از دنیا که به‌طور نسبی و مزمز آلوده تشخیص داده شده‌اند در محدوده ۶۰-۶۴۶ میکروگرم در گرم در هنگ‌کنگ (Hong, et al., 1995)، ۳۵-۲۹۰۰ میکروگرم در گرم در خلیج نیویورک (Farrington, and Tripp, 1977)، ۱۱-۶۹۰۰ میکروگرم در گرم در خلیج فارس (Readman, et al., 1996) و ۰/۰۵۲-۳۴/۰۹ میکروگرم در گرم در شمال دریای خزر (Moore, et al., 2003) گزارش شده است. در مطالعات گسترده Tolosa و همکارانش (۲۰۰۴) در دریای خزر نیز میزان غلظت کل هیدروکربن در نواحی مختلف این دریا در محدوده ۲۹-۱۸۲۰ میکروگرم در گرم گزارش شده است. به اعتقاد Volkman و همکارانش (۱۹۹۲) میزان غلظت کل هیدروکربن^۴ بیشتر از ۵۰۰ میکروگرم در گرم در رسوبات دریایی نشان‌دهنده آلودگی شاخص نفتی در منطقه است، در حالی که غلظت کمتر از ۱۰ میکروگرم در گرم مبین رسوبات غیرآلوده و تمیز است. بر این اساس و با توجه به نقشه شماره (۱)، نمونه‌گیری‌های انجام شده در مطالعه حاضر نشان‌دهنده آلودگی پایین سواحل مجاور محمودآباد تا تنکابن به هیدروکربن کل ($TPHs < 64$) است، در حالی که سایر مناطق با غلظت‌هایی در حدود ($TPH \approx 10$) تقریباً غیرآلوده تشخیص داده شده‌اند.

جدول شماره (۱): مشخصات ایستگاههای نمونه برداری از رسوبات

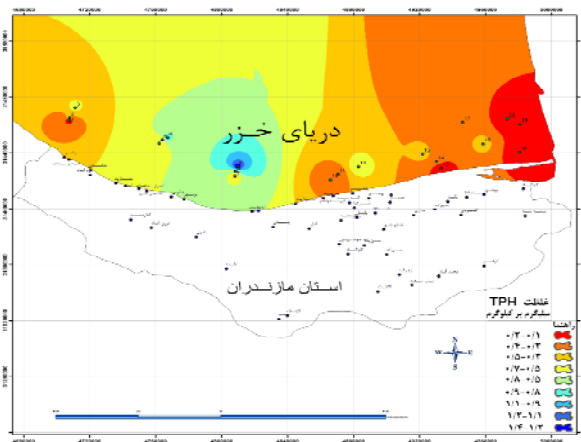
بستر دریای خزر

ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	عمق (متر)	درصد ذرات ریزدانه ($< 63 \mu\text{m}$)
۱	۵۰° ۳۶' ۸۸۱"	۳۷° ۱۴' ۱۳۳"	۱۰	۷۹/۹
۲	۵۰° ۳۶' ۸۹۲"	۳۷° ۱۵' ۱۱۱"	۲۷	۶۴/۶
۳	۵۰° ۳۸' ۹۹۱"	۳۷° ۱۹' ۱۲۶"	۴۶	۶۱/۵
۴	۵۰° ۸۰' ۰۰۶"	۳۷° ۰۴' ۱۷۸"	۱۱	۴۷/۷
۵	۵۰° ۸۱' ۱۲۴"	۳۷° ۰۵' ۶۷۲"	۲۷	۴۵/۵
۶	۵۰° ۸۳' ۲۳۳"	۳۷° ۰۷' ۶۶۵"	۴۸	۴۳/۴
۷	۵۱° ۵۱' ۱۴۹"	۳۶° ۴۸' ۱۵۱"	۲۸	۴۶/۶
۸	۵۱° ۵۱' ۲۶۶"	۳۶° ۴۹' ۷۸۸"	۶۷	۳۷/۲
۹	۵۱° ۵۲' ۱۲۲"	۳۶° ۵۱' ۵۵۶"	۷۶	۳۴/۱
۱۰	۵۲° ۳۰' ۰۰۴"	۳۶° ۳۵' ۲۳۴"	۱۲	۶۰/۳
۱۱	۵۲° ۳۳' ۱۱۱"	۳۶° ۳۷' ۲۲۸"	۳۰	۵۸/۱
۱۲	۵۲° ۴۱' ۳۷۷"	۳۶° ۴۰' ۳۱۱"	۴۵	۴۲/۸
۱۳	۵۳° ۱۵' ۱۲۲"	۳۶° ۵۱' ۱۹۸"	۱۰	۲۴/۸
۱۴	۵۳° ۱۳' ۱۳۳"	۳۶° ۵۴' ۵۹۲"	۱۹	۶۰/۳
۱۵	۵۳° ۰۷' ۴۴۱"	۳۹° ۴۹' ۱۰۵"	۲۸	۶۳/۹
۱۶	۵۳° ۳۳' ۰۶۳"	۳۷° ۰۱' ۳۷۷"	۱۵	۵۰/۷
۱۷	۵۳° ۲۳' ۶۶۱"	۳۷° ۰۹' ۶۹۱"	۲۰	۳۴/۱
۱۸	۵۳° ۴۶' ۸۷۴"	۳۶° ۵۸' ۲۸۳"	۱۰	۷۶/۸
۱۹	۵۳° ۴۷' ۰۲۳"	۳۷° ۰۹' ۰۵۲"	۱۲	۶۹/۷
۲۰	۵۳° ۴۱' ۹۱۲"	۳۷° ۱۱' ۰۵۳"	۱۶	۷۴/۲

نتایج و بحث

غلظت TPH در رسوبات منطقه

هیدروکربن‌های نفتی موجود در دریا، به‌طور کلی ناشی از دو منشأ نفت بیولوژیکی (سنتز پلانکتونی، گیاهی و جانوری)، نفت خام یا فسیلی‌اند. مواد واکنشی با منشأ خشکی، تجزیه و سوختن مواد بیولوژیکی و سنتز هیدروکربن‌های ناشی از فعالیت‌های گیاهان خشکی، فیتوپلانکتون‌ها، حیوانات، باکتری‌ها و جلبک‌های بزرگ مقیاس و میکروسکوپی اصلی‌ترین منابع بیولوژیکی ورود هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک به دریاها تلقی می‌شوند، در حالی که نفت‌های ترواش یافته از حوزه‌های نفتی، فعالیت‌های استخراج و بهره‌برداری و هیدروکربن‌های حاصل از سوختن ناقص نفت، بیشترین منابع ورود نفت‌های فسیلی در طبیعت محسوب می‌شوند. در این مطالعه بررسی میزان غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) که شاخص کلی از میزان آلودگی رسوبات به آلاینده‌های نفتی



نقشه شماره (۱): غلظت و پراکندگی میزان TPH

در محدوده مورد مطالعه

مطالعه خود در خلیج Arcochon در کشور فرانسه، میزان غلظت PAHs را در محدوده ۹۰۰-۴۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده است. وی بیان کرده است که غلظت فوق از ترکیبات PAHs نشان‌دهنده وضعیت آلودگی متوسط تا زیاد این ترکیبات در منطقه است. برای بندر Fermantle در غرب استرالیا مقدار PAHs بیش از ۳۲۰۰ میکروگرم در کیلوگرم توسط Ebell و Burt (1995) و برای مصب Gironde فرانسه مقدار ۴۹۰۰ میکروگرم در کیلوگرم توسط Budzinski و همکاران (1997) گزارش کرده‌اند که مقدار فوق گویای آلودگی بالا تا بسیار شدید این مناطق به هیدروکربن‌های نفتی حلقوی است. Benlahcen و همکاران (1997) گزارش کرده است که در مناطق صنعتی مجاور دریای مدیترانه مانند خلیج لازارت سطح مجموع PAHs از ۱۶۰۰ تا ۴۸۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم در تغییر بوده است. مقدار این مشخصه در سواحل دریای آدریاتیک در حدود ۲۴-۵۰۱ میکروگرم در کیلوگرم (Magi, et al., 2002) و در رسوبات ماسه‌ای خور Gironde در حدود ۱۹ تا ۲۵۲ میکروگرم در کیلوگرم (Budzinski, et al., 1997) گزارش شده است در حالی که مقدار $\sum PAHs$ در مناطق دست نخورده‌ای چون قطب جنوب ۸ تا ۲۸۰ میکروگرم در کیلوگرم (Cripps, 1994)، در جزیره Balearic در حدود ۳۰ میکروگرم در کیلوگرم (Baumard, et al., 1998a) و در جزیره Shetland نیز کمتر از ۴۰ میکروگرم در کیلوگرم (Webster, et al., 2001) گزارش شده است. در منطقه دریای خزر غلظت PAHs در سواحل ماسه‌ای قزاقستان و روسیه بیشتر در حدود ۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم گزارش شده است که فقط در نقاط محدودی بیش از ۳۴۵ میکروگرم در کیلوگرم بیان شده است (Tolosa, et al., 2004). Winkels و همکارانش (1998) با بررسی رسوبات دلتای ولگا در قسمت شمالی دریای خزر این مقدار را در حدود ۴۰ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده‌اند.

در مطالعه Brekhovskikh و Nemirovskaya (2008) نیز مقدار توزیع PAH در مناطق شمالی دریای خزر در محدوده وسیع ۴ تا ۴۸۰۰ با میانگین ۹۴۸/۶ میکروگرم در کیلوگرم گزارش شده است.

وضعیت آلودگی رسوبات منطقه مورد مطالعه به فلزات سنگین

در این بخش وضعیت غلظت دو گروه از فلزات سنگین زمینه‌ای و فلزات سنگین وابسته به آلاینده‌های نفتی در نمونه رسوبات برداشته شده از

غلظت PAHs در رسوبات منطقه

PAHs در واقع به مجموعه هیدروکربن‌های حلقوی موجود در نفت خام گفته می‌شود که شامل ترکیباتی بسیار پیچیده از صدها هیدروکربن آروماتیک است (Tolosa, et al., 2004). در میان هیدروکربن‌ها، ترکیبات گروه PAHs آلاینده‌های عمده محیط‌زیست تلقی می‌شوند. این ترکیبات که از احتراق^۵ و اکسیداسیون ناقص مواد آلی، بویژه سوخت‌های فسیلی حاصل از بلوغ حرارتی حاصل می‌شوند، عواقب زیست‌محیطی شدیدی چون سمی کردن محیط زندگی جانداران، سرطان‌زایی و جهش ژنتیکی را به دنبال خواهند داشت (Law and Klungsoyr, 2000).

بررسی نتایج نمونه‌برداری‌های انجام شده در سطح منطقه مورد مطالعه در تحقیق حاضر (سواحل استان‌های مازندران و گلستان) مبین آن است که میزان غلظت PAHs در رسوبات نمونه‌برداری شده از ۱۵۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم در کیلوگرم در حال تغییر است. پراکندگی بیشتر PAHs در این ناحیه مربوط به سواحل ساری تا چالوس با تغییر در محدوده ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم در کیلوگرم است، در حالی که غلظت‌های کمتر از آن در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ میکروگرم در کیلوگرم در منطقه خلیج گرگان مشاهده شده است. بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA، غلظت مجموع مقادیر ترکیبات حلقوی ($\sum PAHs$) بیش از مقدار ۴۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم وزن خشک مبین آلودگی شدید رسوبات منطقه است، به طوری که در این حالت وضعیت محیط رسوب سمی بیان می‌شود (Long, et al., 1995).

با وجود این که مقادیر مشاهده شده از غلظت این آلاینده در کل منطقه پایین‌تر از رهنمود مورد اشاره در ارتباط با کیفیت رسوبات است، سطح آلودگی در برخی نقاط آن، بخصوص در قسمت‌های مرکزی سواحل جنوبی و در مجاورت شهرهای ساحلی عمده منطقه بالا برآورد شده است، به شکلی می‌توان رسوبات این منطقه را در حد کم تا متوسط آلوده دانست.

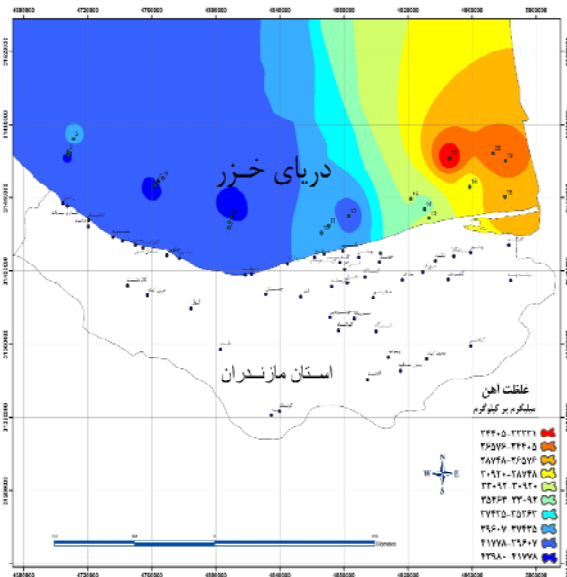
نقشه شماره (۲) وضعیت پراکندگی غلظت PAHs در رسوبات منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در ارتباط با سایر نقاط دنیا Long و همکاران (۱۹۹۵) در مطالعه خود وضعیت غلظت این آلاینده در منطقه مجاور سواحل آذربایجان را در حدود ۲۸۰ تا ۳۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده است که این مقادیر گویای آلودگی نسبی و شرایط نزدیک به آلودگی شدید در آن منطقه است. Buamard و همکاران (۱۹۹۸) در

در بیشتر این مناطق به ترتیب بیش از ۴۰ و ۶۰ و ۰/۴ گرم در کیلوگرم مشاهده شده است.

غلظت فلز آهن با تغییر در محدوده ۲۲.۲۰۰ تا حدود ۴۴.۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم با میانگین ۳۶۰۰۰ mg/kg دارای غلظتی در حدود ۲۲٪ و ۱۲٪ کمتر به ترتیب نسبت به میانگین آن در رسوبات (۴۶۰۰۰ ppm) و میانگین آن در پوسته زمین (۴۱۰۰۰ ppm) است.

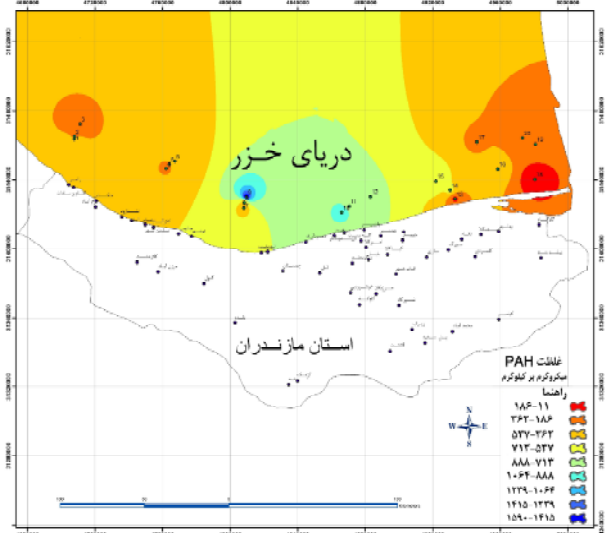
عنصر آلومینیم نیز با غلظتی کمتر از ۴۳۶۰۰ تا بیشتر از ۷۱۰۰۰ میلیگرم در کیلوگرم در محدوده مطالعاتی با متوسط ۵۹۵۰۰ mg/kg دارای غلظتی در حدود ۱۷٪ و ۲۷٪ کمتر به ترتیب نسبت به میانگین آن در رسوبات (۷۲۰۰۰ mg/kg) و پوسته زمین (۸۲۰۰۰ mg/kg) است. آهن و آلومینیم از منظر محیط زیستی در واقع جزء آلاینده‌های محیط زیست تلقی نمی‌شوند، مقادیر بالای غلظت این عناصر زمینه‌ای در رسوبات اساساً به دلیل درصد بالای وجود این عناصر در پوسته زمین (Abraham, and parker, 2008) و ساختارهای زمین‌ساختی منطقه مورد مطالعه است (Karbassi, et al., 2008).

مقدار غلظت متوسط آهن و آلومینیم و سایر فلزات در پوسته زمین در جدول شماره (۴) آورده شده است. الگوی پراکندگی آهن، آلومینیم و باریم در سطح رسوبات منطقه مورد مطالعه در نقشه‌های شماره (۳)، (۴) و (۵) ارائه شده است.



نقشه شماره (۳): میزان غلظت فلز آهن و الگوی تغییر آن در سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر

منطقه، مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه عناصر آهن، آلومینیم به عنوان فلزات زمینه‌ای موجود در رسوبات (Ravichandran, et al., 1995) که معمولاً با غلظت‌های بالای با منشاءهای غیرانسانی در رسوبات وجود دارند و عناصر کرم، وانادیم، نیکل، مس، روی، قلع و سرب به عنوان فلزات سنگینی که وجود آنها در مناطق آلوده به نفت بسیار گزارش شده است (Gawad, et al., 2008) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در ادامه، بر اساس اطلاعات به‌دست آمده از ایستگاههای نمونه‌برداری، نقشه‌های GIS توسعه داده شده از پراکندگی و میزان غلظت هریک از این فلزات در رسوبات ایستگاههای مختلف ناحیه مورد مطالعه ارائه شده است.



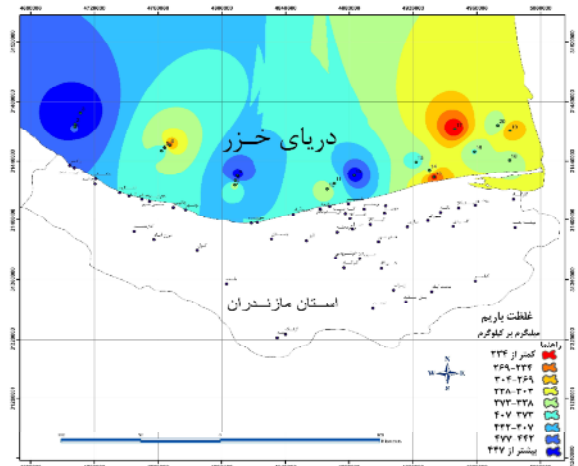
نقشه شماره (۲): وضعیت آلودگی رسوبات منطقه مورد مطالعه به PAHs

با توسعه شاخص‌های مرتبط، وضعیت آلودگی رسوبات منطقه با مقایسه آن با غلظت متوسط هریک در پوسته زمین نیز تعیین و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در نهایت نیز تشابهات آماری این فلزات با یکدیگر و با مشخصه‌های شاخص آلودگی نفتی در منطقه ارائه شده است.

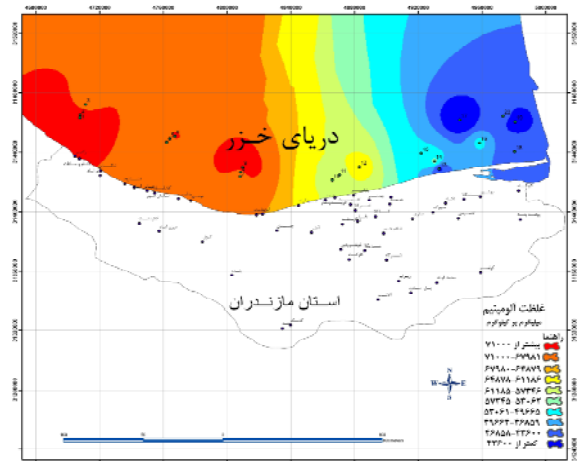
غلظت آهن، آلومینیم و باریم در رسوبات

آنالیز نمونه‌های رسوب برداشت شده از رسوبات سطحی دریای خزر در ایستگاههای نمونه‌برداری مورد بحث، مبین غلظت نسبی بالای آهن، آلومینیم و باریم در مناطق غربی محدوده مطالعه در مجاورت شهرهای چالوس، تنکابن و رامسر است، به نحوی که غلظت آهن، آلومینیم و باریم

آلاینده‌ها در رسوبات در ادامه با بیان میزان غلظت مشاهده‌ای نسبت به بررسی مقایسه‌ای آنها با مقادیر گزارش شده از مشاهده آنها در رسوبات، شیل و پوسته زمین اقدام شده است. در نتیجه نمونه‌برداری‌های انجام گرفته در مطالعه حاضر میزان تغییرات غلظت فلز روی در رسوبات سطحی کف دریاچه خزر در ناحیه مورد مطالعه در محدوده ۵۵-۱۰۴ میلی‌گرم در کیلوگرم با متوسط 85 mg/kg مشاهده شده است که در حدود ۷٪ کمتر از متوسط غلظت مشاهده‌ای آن در رسوبات دریایی (۹۵ppm) است غلظت این فلز اما در مقایسه با غلظت آن در پوسته زمین (۷۵ppm)، در حدود ۲۰٪ بیشتر است (Bowen, 1979). میزان غلظت کرم در این رسوبات در بازه ۵۹-۹۷ میلی‌گرم در کیلوگرم در تغییر است. متوسط غلظت مشاهده‌ای کرم، یعنی 81 mg/kg در نمونه رسوبات کف دریاچه خزر از مقادیر متوسط پوسته زمین (۱۰۰ ppm) و متوسط شیل (۹۰ppm) در حدود ۱۵-۱۰٪ کمتر است. غلظت فلز مس در رسوبات محدوده مورد مطالعه نیز در بازه ۱۲-۵۱ میلی‌گرم در کیلوگرم گزارش شده است. مقدار متوسط این غلظت (35 mg/kg) در این رسوبات در حدود ۷٪ بیشتر از متوسط غلظت آن در رسوبات دریایی (۳۳ ppm) است. اما غلظت این عناصر در رسوبات مورد مطالعه در حدود ۳۰٪ کمتر از متوسط غلظت مس در پوسته (۵۰ ppm) و ۲۲٪ کمتر از متوسط غلظت آن در شیل (۴۵ppm) است (Bowen, 1979). فلز نیکل نیز در محدوده ۳۴-۶۷ میلی‌گرم در کیلوگرم در منطقه مورد مطالعه در تغییر بوده است. متوسط غلظت نیکل (49 mg/kg) در نمونه رسوبات فوق در حدود ۵٪ کمتر از مقدار متوسط این فلز در رسوبات دریایی (۵۲ ppm) است، اما مقدار این فلز در رسوبات در مقایسه با میزان غلظت آن در پوسته زمین (۸۰ppm) و شیل (۶۸ppm) به ترتیب ۳۸٪ و ۲۸٪ کمتر است. میزان غلظت عنصر سرب در منطقه نیز کمتر از ۱۴ تا افزون بر ۲۳ میلی‌گرم در کیلوگرم مشاهده شده است. متوسط غلظت سرب در ناحیه مورد مطالعه (19 mg/kg) در نمونه رسوبات کف دریاچه خزر در حدود مقدار متوسط غلظت آن در رسوبات دریایی (۱۹ ppm) و نیز تاحدی کمتر از مقدار آن در شیل (۲۰ppm) است. همچنین غلظت این فلز در رسوبات تحت آزمایش به میزان ۳۵٪ بیشتر از مقدار مشاهده‌ای آن در پوسته زمین (۱۴ ppm) مشاهده شده است. در این مطالعه همچنین میزان غلظت قلع در محدوده کمتر از ۰/۴ تا بیشتر از ۳/۴ میلی‌گرم در کیلوگرم و وانادیم کمتر از ۸۵ تا بیشتر از ۱۳۵ میلی‌گرم در کیلوگرم در منطقه مورد مطالعه



نقشه شماره (۴): میزان غلظت فلز باریم و آلکوی تغییر آن در سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر

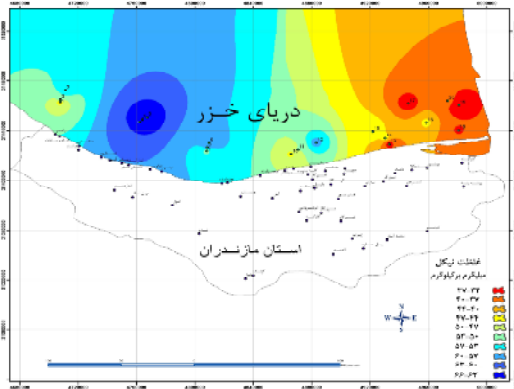


نقشه شماره (۵): میزان غلظت فلز آلومینیم و آلکوی تغییر آن در سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر

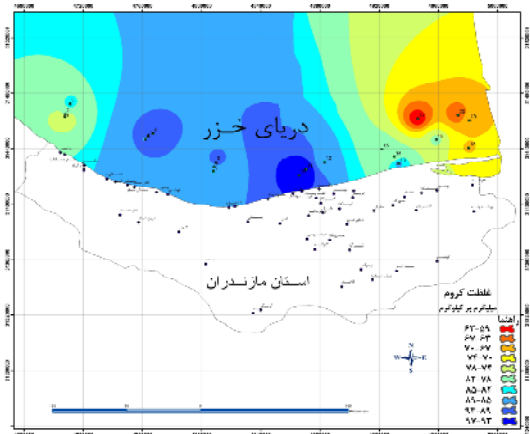
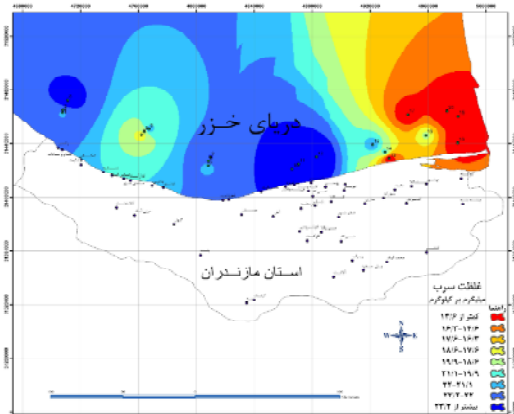
غلظت سایر فلزات سنگین

آنالیز نمونه‌های رسوبی برداشته شده از سطح در ۲۰ ایستگاه مورد مطالعه در این مطالعه مبین غلظت به نسبت بالای فلزات روی، قلع، وانادیم، کرم، نیکل، مس و سرب در قسمت‌های مرکزی و غرب استان مازندران است. غلظت پایین از این مقادیر در مناطق شرقی محدوده مورد مطالعه نشان‌دهنده پاکیزگی نسبی رسوبات نواحی مجاور خلیج گرگان و منطقه میانکاله به این گروه از فلزات سنگین است. در نقشه‌های شماره (۶ تا ۱۲) نحوه پخش و میزان پراکندگی فلزات فوق در سطح منطقه ارائه شده است. به منظور ارائه تصویر مناسب‌تری از وضعیت غلظت این

مشاهده شده است. این اطلاعات در کنار توسعه شاخص‌های موجود، میزان تجمع آلاینده‌ها در رسوبات و وضعیت آلودگی آن به فلزات سنگین را نشان خواهد داد. در میان مجموعه شاخص‌های موجود که برای تعیین وضعیت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین استفاده می‌شوند، شاخص‌های ضریب غنی‌سازی عناصر^۷ و شاخص انباشت ژئوشیمیایی^۸ فلزات در رسوبات و درجه آلودگی^۹ (Cd) رسوبات به عنوان متداول‌ترین شاخص‌ها برای هر یک از ایستگاههای نمونه‌برداری در منطقه مورد مطالعه برآورده شده و مورد بررسی، تحلیل و آنالیز قرار گرفته است.

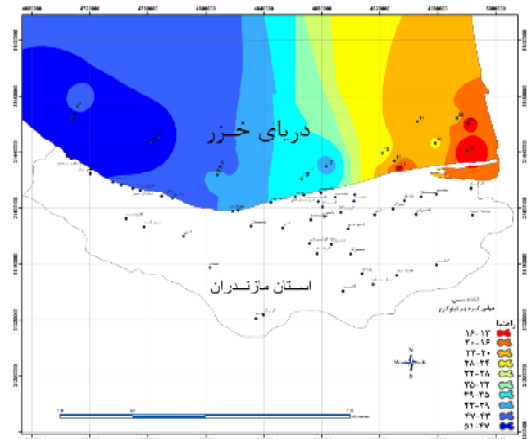
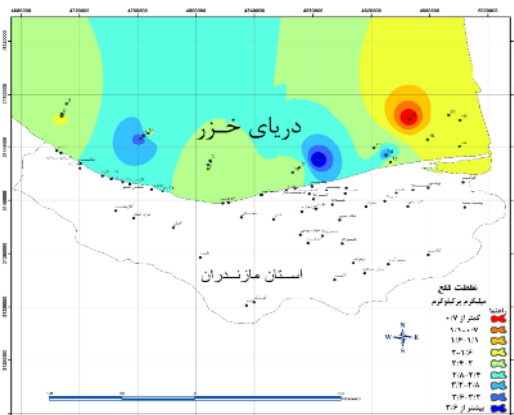


نقشه شماره (۸): میزان غلظت فلز نیکل و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه



نقشه شماره (۶): میزان غلظت فلز کروم و الکوی تغییر آن در سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر

نقشه شماره (۹): میزان غلظت فلز سرب و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه



نقشه شماره (۱۰): میزان غلظت فلز قلع و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه

نقشه شماره (۷): میزان غلظت فلز مس و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه

غنی‌شدن رسوبات از فلزات سنگین و نیز تعیین وضعیت حال حاضر آلودگی رسوبات به این نوع از آلاینده‌ها از روابط ضریب غنی‌سازی عناصر، شاخص انباشت ژئوشیمیایی فلزات در رسوبات و نیز شاخص آلودگی رسوبات، براساس غلظت متوسط این فلزات در پوسته زمین، استفاده شده است.

عامل غنی‌سازی به عنوان شاخصی متداول برای ارزیابی آثار فعالیت‌های انسانی در تجمع فلزات سنگین در رسوبات به میزانی بالاتر از سطح پیشین و غیرآلوده آنها در منطقه شناخته می‌شود (Salomons and Förstner, 1984; Dickinson, et al., 1996). این شاخص با نشان دادن کمیت نرمال مقادیر مشاهده شده از غلظت فلز سنگین نسبت به غلظت فلز مرجع (آلومینیم یا آهن) در نمونه رسوبات، ابزاری مناسب برای نشان دادن روند ژئوشیمیایی تغییر غلظت این فلزات در منطقه‌ای بزرگ و نیز میزان تجمع هریک در منطقه، در اختیار محققان قرار خواهد داد (Ravichandran, et al., 1995).

به این ترتیب ضریب غنی‌سازی که معرف وضعیت آلودگی رسوبات محیط‌های آبی به فلزات سنگین است از طریق رابطه زیر برآورد می‌شود.

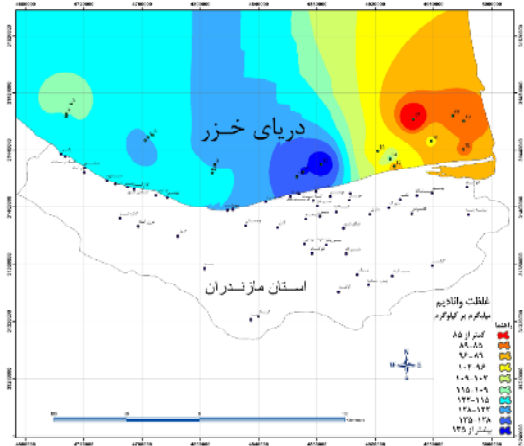
$$EF = \frac{(C_M/C_S)_x}{(C_M/C_S)_c}$$

که در آن C_M : غلظت فلز سنگین مورد نظر؛

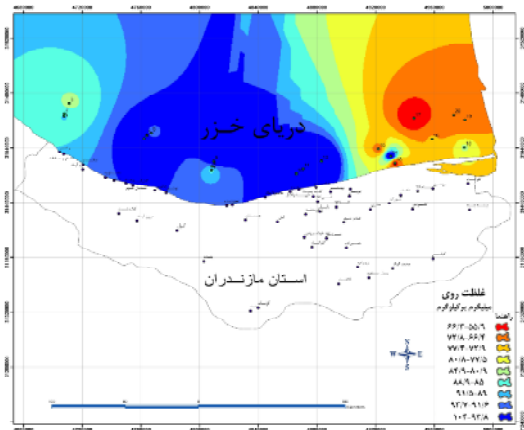
C_S : غلظت عنصر آهن، یا آلومینیم (به عنوان عناصر مرجع زمینی)؛

C_x نیز به ترتیب نشان دهنده غلظت‌های مورد اشاره در رسوب و در پوسته زمین هستند.

شاخص انباشت ژئوشیمیایی نیز روشی معمول برای محاسبه میزان انباشتگی فلزات سنگین در رسوبات بالاتر از مقادیر پایه و زمینه‌ای آن در منطقه است که توسط Müller (1969) ارائه شده است. این شاخص درجه آلودگی رسوبات به فلزات سنگین را در قالب ۷ کلاس از میزان انباشتگی فلزات بر اساس مقادیر کمی برآورد شده از این شاخص در رسوبات منطقه ارزیابی می‌کند. بر اساس رابطه ارائه شده برای این شاخص با در اختیار داشتن غلظت زمینه‌ای و غلظت زمان حال فلز سنگین در رسوبات، یا ذرات معلق می‌توان نسبت به محاسبه شاخص انباشت ژئوشیمیایی، یا به عبارتی شاخص شدت آلودگی در رسوبات به



نقشه شماره (۱۱) میزان غلظت فلز وانادیم و آلومینیم و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه



نقشه شماره (۱۲): میزان غلظت فلز روی و الکوی تغییر آن در ناحیه مورد مطالعه

تجزیه و تحلیل وضعیت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین از طریق توسعه شاخص‌های موجود

ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات به روش‌های مختلف اعم از مقایسه آن به غلظت‌های زمینه‌ای منطقه در رسوبات عمقی، یا مقایسه نسبی آن با میزان غلظت متوسط عناصر در بافت‌های خاکی و سنگی حوزه رسوبی منطقه، نسبت به شرایط جاری آن انجام می‌گیرد. در مطالعه حاضر با توجه به عدم اطلاعات جامع از سابقه غلظت عناصر فوق در رسوبات عمقی آب‌های جنوبی دریای خزر و همچنین عدم استانداردها و خطوط راهنمای غلظت عناصر در منطقه، برای بررسی میزان تجمع و

Hakanson (1980) براساس شاخص‌های تعریف شده برای هفت فلز سنگین فوق و PCB، هشت احتمال برای آلودگی ارائه کرده است. وی همچنین پیشنهاد کرده است که مجموع عددی هشت عامل آلودگی فوق بر طبق رابطه زیر می‌تواند بخوبی مبین درجه آلودگی کلی رسوبات منطقه باشد.

$$C_d = \sum_{i=1}^8 C_f^i$$

به این ترتیب بر طبق مطالعات Hakanson (1980) شاخص C_d به عنوان مجموع عوامل آلودگی برای ۸ آلاینده فوق در منطقه، به نحو مناسب الگوی عمومی آلودگی منطقه به آلاینده‌های فوق را نشان خواهد داد. این شاخص منحصراً برای ۸ آلاینده‌های فوق توسعه داده شده است، بنابراین آنالیز مقدار همه این آلاینده‌ها در توسعه دقیق شاخص فوق ضروری تلقی می‌شود. محدودیت تعداد آلاینده‌های درگیر در این شاخص و الزام بررسی همه آنها در توسعه شاخص فوق اصلی‌ترین محدودیت این روش محسوب می‌شود. با توجه به محدودیت‌های فوق Abraham (1980) در سال ۲۰۰۵ روشی جامع‌تر از روابط Hakanson (1980) به عنوان روش اصلاح شده درجه آلودگی برای محاسبه میزان کلی آلودگی رسوبات در سطح وسیع ارائه کرده است. روش اصلاح شده درجه آلودگی (mCd) علاوه بر آن که محدودیت اصلی روش فوق را در تعداد مشخص از آلاینده‌های مورد بررسی ندارد بلکه، فقط به حداقل ۳ داده از آلاینده چه در رسوبات سطحی، و یا عمقی برای مقایسه با غلظت پایه آن در رسوبات، نیازمند است. Abraham (2005) رابطه اصلاح شده درجه آلودگی را به صورت زیر تعریف شده است:

$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

که در آن C_f عامل آلودگی و n تعداد مشخصه‌های مورد بررسی هستند. رابطه فوق به این ترتیب می‌تواند تعداد متنوعی از فلزات سنگین را بدون محدودیت مورد بررسی و مطالعه قرار داد. برطبق رابطه عمومی این شاخص، به دلیل فرایند میانگین‌گیری فوق تأثیرات منفرد مقادیر انباشتی آلاینده‌ها در نتیجه نهایی از الگوی عمومی آلودگی در منطقه، مستهملک و مخفی شده و از بین خواهد رفت. Abraham (2005) دسته‌بندی سطح آلودگی رسوبات براساس مقادیر کمی، شاخص اصلاح شده درجه آلودگی (mCd) را به صورت جدول شماره (۳) ارائه کرده است.

شکل زیر اقدام کرد:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$$

که در آن I_{geo} : شاخص انباشت ژئوشیمیایی فلز، یا شاخص شدت آلودگی؛

C_n : غلظت فلز سنگین در رسوب؛

B_n : غلظت فلز سنگین در شیل است.

با توجه به افزایش مقدار کمی شاخص فوق، Müller (1969) هفت رده به شرح زیر برای آلودگی رسوبات از رده فاقد آلودگی تا آلودگی بسیار شدید پیشنهاد کرده است که در جدول شماره (۲) ارائه شده است.

جدول شماره (۲): راهنمای برآورد شدت آلودگی رسوبات و

مواد معلق از شاخص I_{geo} (Forstner, et al., 1990)

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

درجه آلودگی (Cd) معیاری جامع برای اندازه‌گیری آلودگی است که براساس انتگرال‌گیری از سری داده‌های ۷ فلز ویژه ($As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn$) و آلاینده آلی PCB محاسبه می‌شود. این روش که توسط Hakanson (1980) ارائه شده است بر محاسبه عامل آلودگی (C_f) برای هر آلاینده استوار است. محاسبه شاخص آلودگی (CF) نیازمند به میانگین‌گیری از حداقل ۵ داده از رسوبات سطحی در سطح منطقه برای برآورد میانگین غلظت آلاینده در هر ناحیه است. این غلظت میانگین از آلاینده بر طبق رابطه زیر با سطح مرجع و پایه رسوبات دست نخورده، یا بکر مقایسه خواهد شد.

$$C_f = M_x / M_b$$

که در آن M_x و M_b به ترتیب غلظت میانگین آلاینده در رسوبات آلوده و رسوبات پایه، یا رسوبات مربوط به قبل از صنعتی شدن است.

با توجه به تعریف‌های پایه موجود از شاخص‌های فوق و بر اساس نتایج اندازه‌گیری‌های به‌دست آمده از ایستگاه‌های مختلف ناحیه مورد مطالعه، در این مطالعه مقادیر ضریب غنی‌سازی، شاخص انباشت ژئوشیمیایی و درجه آلودگی فلزات فوق در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر با استفاده از غلظت‌های هریک در شیل و پوسته زمین به عنوان غلظت‌های زمینه‌ای، مورد محاسبه قرار گرفته است. اعداد مربوط به غلظت هر یک از عناصر مورد مطالعه در شیل و پوسته زمین در جدول شماره (۴) ارائه شده است. نتایج محاسبات مشروح برای ضریب غنی‌سازی، شاخص انباشت ژئوشیمیایی و درجه آلودگی در جداول شماره (۵ الی ۷) ارائه شده است.

جدول شماره (۳): درجه بندی سطح آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص mC_d

ردیف	محدوده شاخص mC_d	وضعیت آلودگی رسوب
۱	$mC_d < 1/5$	درجه بسیار پایین از آلودگی
۲	$1/5 < mC_d < 2$	درجه پایین از آلودگی
۳	$2 < mC_d < 4$	درجه متوسط از آلودگی
۴	$4 < mC_d < 8$	درجه بالا از آلودگی
۵	$8 < mC_d < 16$	درجه بسیار بالا از آلودگی
۶	$16 < mC_d < 32$	به شدت بسیار بالا از آلودگی
۷	$mC_d \geq 32$	آلودگی با درجه مافوق

جدول شماره (۴): میانگین غلظت فلزات سنگین در پوسته زمین و انواع عمده سنگ‌ها (Alloway, 1995)

عنصر	پوسته زمین (ppm)	رسوبات (ppm)	سنگ‌های آذرین (ppm)			سنگ‌های رسوبی (ppm)		
			اولترامافیک	مافیک	گرانیت	سنگ آهک	ماسه سنگ	شیل / رس
V	۱۶۰	-	۴۰	۲۵۰	۷۲	۴۵	۲۰	۱۳۰
Cr	۱۰۰	-	۲۹۸۰	۲۰۰۰	۴	۱۱	۳۵	۳۹
Cu	۵۰	۳۳	۴۲	۹۰	۱۳	۵/۵	۳۰	۳۹
Ni	۸۰	۵۲	۲۰۰۰	۱۵۰	۰/۵	۷	۹	۶۸
Pb	۱۴	۱۹	۱۴	۳	۲۴	۵/۷	۱۰	۲۳
Sn	۲/۲	-	۰/۵	۱/۵	۳/۵	۰/۰۵	۰/۵	۶
Zn	۷۵	۹۵	۵۸	۱۰۰	۵۲	۲۰	۳۰	۱۲۰
Fe	۴۱۰۰۰	۴۶۰۰۰	-	-	-	-	-	-
Al	۸۲۰۰۰	۷۲۰۰۰	-	-	-	-	-	-

جدول شماره (۵): ضرایب غنی سازی فلزات سنگین در نمونه‌های رسوبات ایستگاههای مناطق جنوبی دریای خزر

ایستگاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰
V	-/۸۶	-/۸۷	-/۸۳	-/۸۸	-/۸۲	-/۷۶	-/۸۲	-/۷۳	-/۸۸	-/۸۹	-/۸۵	-/۷۳	-/۷۸	-/۷۴	-/۷۴	-/۷۵	-/۷۶	-/۷۳	-/۷۳	-/۶۹
Cr	۱/۰۳	۱/۱۳	۱/۰۴	۱/۰۹	۱/۰۷	-/۹۹	-/۹۲	۱/۱	-/۸۴	۱	۱/۰۳	-/۸۶	-/۸۷	-/۸۵	-/۹۱	-/۸۷	-/۸۷	-/۸۸	-/۸۳	-/۶۹
Ni	-/۷۹	-/۶۹	۰/۷	-/۸۲	-/۷۵	-/۷۳	-/۶۷	-/۵۸	-/۷۲	-/۶۶	-/۶۲	-/۷	-/۷۵	-/۶۵	-/۸۳	-/۷۹	-/۷۷	-/۷۵	-/۷	-/۵۲
Cu	-/۷۱	۰/۵	-/۳۹۶	-/۸۱	-/۶۸	-/۷۱	-/۵۲	۰/۴	-/۸۳	-/۸	-/۷۸	-/۸۵	-/۹۱	-/۸۴	-/۹۴	-/۹۵	-/۹۵	-/۹۷	-/۹۹	-/۹۷
Zn	۱/۴۳	۱/۴	۱/۶	۱/۳۷	۱/۳۲	۱/۱۶	۱/۶۱	۱/۰۹	۱/۳۸	۱/۳۹	۱/۳۵	۱/۲۵	۱/۲۵	۱/۱۷	۱/۲۱	۱/۲۶	۱/۲۹	۱/۱۷	۱/۱۸	۱/۱۴
Sn	۱/۳۸	۱/۳۸	۱/۳	۰/۳	۱/۱۳	۱/۲۴	۱/۸۳	۱/۱	۱/۸۵	۱/۰۹	۱/۰۱	-/۸۵	۱/۲۱	-/۸۷	-/۹۵	۱/۴۷	۱/۵۹	۱/۱۶	۱/۰۳	-/۷۷
Pb	۱/۴	۱/۵	۱/۴	۱/۶۷	۱/۸۴	۱/۹۶	۱/۷۴	۱/۱۷	۱/۸۳	۱/۸۹	۱/۸۸	۱/۵۶	۱/۶۸	۱/۵۱	۱/۵۶	۱/۳۲	۱/۲۲	۱/۸۸	۱/۷۴	۱/۴۳

جدول شماره (۶): شاخص انباشت ژئوشیمیایی (Igeo) فلزات سنگین در نمونه‌های رسوبات مناطق جنوبی دریای خزر

ایستگاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰	
V	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Cr	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Ni	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Cu	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Zn	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Sn	<۰	<۰	<۰	<۰/۱۳	۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	۰/۳۱	<۰	۰/۰۴	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰
Pb	۰/۰۰۷	۰/۱۷	۰/۲۵	<۰	<۰	۰/۰۷	۰/۰۱	۰/۱۳	۰/۱۶	۰/۲۵	۰/۲۷	۰/۲۹	<۰	<۰	۰/۰۷	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰	<۰

جدول شماره (۷): شاخص اصلاح شده درجه آلودگی در ۷ ناحیه موجود در محدوده مطالعه

ناحیه عناصر	۱ ایستگاههای (۳و۲و۱)	۲ ایستگاههای (۶و۵و۴)	۳ ایستگاههای (۹و۸و۷)	۴ ایستگاههای (۱۲و۱۱و۱۰)	۵ ایستگاههای (۱۵و۱۴و۱۳)	۶ ایستگاههای (۱۸و۱۷و۱۶)	۷ ایستگاههای (۲۰و۱۹و۱۸)
C _f (V)	۰/۷۱۳	۰/۷۶	۰/۷۶	۰/۸۵	۰/۶۳	۰/۵۴۵	۰/۵۴۲
C _f (Cr)	۰/۷۸۷	۰/۹	۰/۸۷	۰/۹۳	۰/۸۱	۰/۶۹۵	۰/۶۷۷
C _f (Ni)	۰/۶۴۷	۰/۸۱	۰/۷۱	۰/۶۵	۰/۵۴	۰/۴۹	۰/۴۶۱
C _f (Cu)	۰/۹۶۶	۰/۹۷	۰/۸۸	۰/۷۸	۰/۴۴	۰/۴۰۳	۰/۳۳۹
C _f (Zn)	۱/۱۵۱	۱/۲۸	۱/۲۴	۱/۳۳	۱/۰۵	۰/۹۳۵	۰/۹۵۳
C _f (Sn)	۰/۹۷	۱/۳۶	۰/۹۸	۱/۲۹	۱/۱۴	۰/۶۳۹	۰/۸۷۳
C _f (Pb)	۱/۵۶۷	۱/۴	۱/۶۱	۱/۸۱	۱/۳۲	۱/۰۶۹	۰/۹۱۲
mC _d	۰/۹۸۴	۱/۰۷	۱/۰۱	۱/۰۹	۰/۸۵	۰/۶۸۲	۰/۶۷۹

آلودگی رسوبات به فلزات سنگین است در بیشتر ایستگاههای منطقه برای فلزات وانادیم، کرم، مس و نیکل کمیتی کمتر از صفر داشته که این موضوع نشان‌دهنده محیطی پاک و غیرآلوده در منطقه است. تنها در تعداد محدودی از ایستگاههای مرکزی و غربی ناحیه مورد مطالعه مقادیر کمی شاخص‌های محاسبه شده برای دو فلز قلع و سرب بالاتر از یک است که این موضوع با توجه به جدول برآورد شدت آلودگی رسوبات بر مبنای شاخص Igeo (Forstner, et al., 1990) گویای وضعیت غیرآلوده تا میزان آلودگی متوسط این مناطق به دو فلز فوق است. با وجود وضعیت غیرآلوده حال حاضر رسوبات به آلاینده‌های فوق، روند پیشرونده تجمع و غنی‌شدن رسوبات بالاتر از سطح پیشین در منطقه بر

ضرایب غنی‌سازی محاسبه شده برای فلزات مورد مطالعه نشان‌دهنده تجمع پایین عمده این عناصر در رسوبات سطحی ناحیه مورد مطالعه است. در میان فلزات سنگین مورد بررسی سرب و قلع و روی روند سریع‌تری نسبت به سایر فلزات برای غنی‌شدن در رسوبات طی می‌کنند. روند ژئوشیمیایی تغییر غلظت این فلزات در رسوبات منطقه نشان‌دهنده اثر فعالیت‌های انسانی در تجمع فلزات سنگین در رسوبات به میزانی بالاتر از سطح پیشین و غیرآلوده آنها در منطقه است. میزان شاخص انباشت ژئوشیمیایی برآورد شده در منطقه برای این عناصر مبین عدم انباشتگی جدی عمده این فلزات سنگین در رسوبات بالاتر از مقادیر پایه و زمینه‌ای آن در منطقه است. این شاخص که نشان‌دهنده درجه

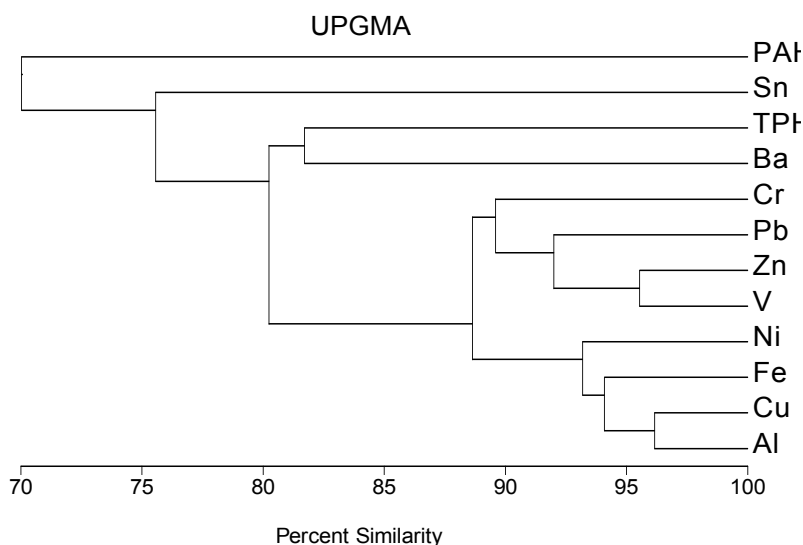
این آلاینده‌ها به رسوبات ناحیه مورد مطالعه محسوب می‌شود. وابستگی‌های آماری فلزات سنگین با یکدیگر و با آلاینده‌های نفتی مورد بررسی از اهم مواردی است که در این مطالعات مورد بررسی قرار می‌گیرد. این موضوع با بررسی تشابهات آماری میان هریک از آلاینده‌ها به صورت دو به دو، منابع احتمالی ورود این آلاینده‌ها به منطقه و الگوی عمومی تغییرات آن را مشخص خواهد کرد.

همبستگی‌ها و تشابهات آماری

به منظور درک مناسب از ارتباطات آماری غلظت آلاینده‌های مختلف مشاهده‌ای، در این بخش نتایج حاصل از قرائت آلاینده‌ها در رسوبات مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفته است. برای این منظور ابتدا نسبت به محاسبه ضرایب همبستگی دوتایی مشخصه‌های کیفی در رسوبات اقدام شده است. سپس مقادیر محاسبه شده از این ضرایب برای توسعه دیگرام‌های آنالیز خوشه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. آنالیز خوشه‌ای در بسیاری از روش‌های علمی و گستره بسیار وسیعی از تکنیک‌ها به منظور انطباق انواع متفاوت دیدگاهها و اهداف و حالت‌ها، توسعه داده شده است. مقادیر بالای ضرایب همبستگی آماری مبین تشابه و ارتباط آماری احتمالی دو عنصر در منطقه مورد بررسی خواهد بود. نتایج آنالیز خوشه‌ای ضرایب همبستگی در منطقه مورد مطالعه در شکل شماره (۱۳) ارائه شده است.

اثر فعالیت‌های انسانی توجه بیشتر مسئولان منطقه‌ای را به منابع ورودی این آلاینده‌ها برای پرهیز از آلودگی‌های جدی‌تر این رسوبات در آینده طلب می‌کند.

محاسبه شاخص اصلاح شده درجه آلودگی (mC_d) که معیاری جامع جهت اندازه‌گیری آلودگی در سطح منطقه از طریق میانگین‌گیری از تعدادی داده است بر اساس تجمیع عوامل آلودگی (C_f) هریک از آلاینده‌های موجود توسعه داده می‌شود. مقادیر محاسبه شده از این شاخص در ۷ ناحیه مجزا شده در این مطالعه که در جدول شماره (۷) نشان داده شده است مبین وضعیت عمومی بسیار پایین از سطح آلودگی رسوبات نواحی هفتگانه فوق به مجموع فلزات سنگین مورد بررسی است. بررسی‌های انجام شده در حوزه آبریز ناحیه مورد مطالعه نشان‌دهنده آن است که عمده منابع انسانی ورود این عناصر به رسوبات ساحلی، فرسایش خاک حوزه‌های جنوبی دریای خزر است که حاوی خاک‌های کربناته و غنی از فلزات است. افزایش غلظت این عناصر با افزایش عمق ایستگاه‌های نمونه‌برداری که معمولاً حاوی ذرات ریزدانه‌تر حمل شده از حوزه آبریز هستند، تصدیق‌کننده نقش رسوبات ریزدانه فرسایش یافته از حوزه آبریز در ورود این آلاینده‌ها به دریاست. مصرف بسیار بالای سم و کود در زمین‌های حوزه‌های آبریز این ناحیه و ورود آن از طریق روان‌آب‌ها و زه‌آب‌ها به رودخانه و سپس دریا از دیگر منابع انسانی ورود



شکل شماره (۱۳): نمودار آنالیز خوشه‌ای ضرایب تشابه آماری مشخصه‌های کیفی مورد مطالعه در حوزه جنوبی دریای خزر

ساری تا چالوس با تغییر در محدوده ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم در کیلوگرم است. با وجود مقادیر به نسبت پایین این آلاینده در بیشتر نقاط، سطح آلودگی در برخی از نواحی مورد مطالعه، بویژه در مجاورت شهرهای ساحلی بزرگ بالا برآورد شده است، به شکلی می‌توان رسوبات این منطقه را در حد کم تا متوسط آلوده به آلاینده PAHs دانست.

توسعه شاخص‌های موجود در ارتباط با عامل غنی‌سازی و انباشت ژئوشیمیایی فلزات سنگین در رسوبات دریایی در کنار برآورد شاخص اصلاح شده درجه آلودگی (mC_d) در نواحی مختلف مورد مطالعه نیز وضعیت جاری سیستم را برای اکثر فلزات در بیشتر مناطق تمیز و غیرآلوده نشان داده است.

صرفاً برای دو فلز سرب و قلع آن هم در تعداد محدودی از ایستگاههای قسمت‌های مرکزی و غربی، وضعیت آلودگی کم تا متوسط مشاهده شده است. بررسی موشکافانه عوامل غنی‌سازی به‌دست آمده در کنار درجه آلودگی محاسبه شده در این منطقه، بویژه در قسمت‌های مرکزی و غربی آن گویای روند افزایشی غنی شدن رسوبات از برخی فلزات و وقوع آلودگی‌های محتمل در آینده در منطقه است.

محاسبه همبستگی‌های آماری از غلظت‌های مشاهده شده در این منطقه گویایی تشابهات آماری آلومینیم، آهن، مس و نیکل و وانادیم، روی، کرم و سرب با یکدیگر است. عدم تبعیت از الگوی آماری مشابه در غلظت‌های مشاهده‌ای از فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی در این مطالعه همچنین مبین منشاءهای احتمالاً متفاوت این دو گروه آلاینده‌ها در منطقه است.

یادداشت‌ها

- 1-Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)
- 2-Veen Grab Sampler
- 3-Digest
- 4-Total Hydrocarbon
- 5-Combustion
- 6-Lazaret
- 7-Enrichment Factor (EF)
- 8-Geochemical Accumulation Index (Igeo)
- 9-Degree of Contamination (Cd)
- 10-Contamination Factor
- 11-Modified degree of Contamination (mCd)

آنالیزهای خوشه‌ای توسعه داده شده مبین همبستگی آماری معنی‌دار آلومینیم، آهن، مس و نیکل با یکدیگر است. تشابهات آماری بالای وانادیم، روی، کرم و سرب با یکدیگر و ارتباط آماری مشترک این عناصر با هیدروکربن‌های نفتی در آنالیز خوشه‌ای فوق آشکار است. آلاینده‌های نفتی نیز در این منطقه فقط با قلع و باریم آنها به میزان محدود تشابه رفتاری نشان داده‌اند. عدم همبستگی‌ها و تشابهات آماری بالا میان آلاینده‌های نفتی و فلزات سنگین مورد مطالعه با توجه به عدم آلودگی جدی رسوبات منطقه به این دو گروه از آلاینده‌های زیست‌محیطی، به‌طور محتمل نشان‌دهنده منابع غیرمشترک این آلاینده‌ها در منطقه است.

همان‌طور که پیشتر اشاره شده فلزات سنگین در این منطقه بیشتر از منشاء فرسایش خاک در حوزه آبریز هستند در حالی که آلاینده‌های نفتی احتمالاً دارای منشاء طبیعی، یا منشاء فعالیت‌های انسانی در مجاورت شهرهای بزرگ مرکزی استان هستند.

نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت آثار تخریبی فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی در تهدید حیات بیولوژیک موجودات ساکن و متأثر از پیکره‌های آبی، بررسی و پایش وضعیت کیفی رسوبات دریاها و اقیانوس‌ها همواره از اهم ملاحظات زیست‌محیطی مرتبط محسوب می‌شود. پایش و بررسی مقایسه‌ای میزان غلظت آلاینده‌های مشاهده‌ای در رسوبات منطقه به این ترتیب می‌تواند اطلاعات مفیدی در ارتباط با وضعیت کیفی رسوبات به عنوان مرکز تجمع آلاینده‌ها در محیط‌های آبی در اختیار مسئولان قرار خواهد داد.

در مطالعه حاضر از طریق انجام نمونه‌برداری‌های متعدد از رسوبات سطحی کف دریا، نسبت به بررسی وضعیت آلودگی سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران به فلزات سنگین و آلاینده‌های نفتی اقدام شده است. نمونه‌گیری‌های انجام شده در این مطالعه مبین آلودگی نسبی سواحل مجاور محمودآباد تا تنکابن به هیدروکربن کل ($TPH < 30$) است در حالی که سایر مناطق با غلظت‌های در حدود ۱۰ میکروگرم در گرم تقریباً غیرآلوده‌اند.

نتایج نمونه‌برداری‌های انجام شده همچنین نشان‌دهنده تغییر غلظت PAHs در رسوبات مورد مطالعه از ۱۵۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم در کیلوگرم است. پراکندگی بیشتر PAHs در این ناحیه مربوط به سواحل

منابع مورد استفاده

بذرافشان، ع.ا. ۱۳۷۴. بررسی مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی آلودگی‌های نفتی و فلزات سنگین در جنوب شرقی دریای خزر (قبل از حفاری چاه‌های نفت)، پایان نامه کارشناسی ارشد، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی.

قاسم اف، آ. گ. ۱۹۹۴. اکولوژی دریای خزر، انتشارات ناوکا، باکو، ترجمه ابوالقاسم شریعتی، مؤسسه تحقیقات شیلات ایران، صفحه ۱۲۶.

مستقیم، ب. ۱۳۸۴. حفظ محیط زیست دریای خزر، راهکارهای دیپلماتیک، انتشارات وزارت امور خارجه، چاپ اول

نصرالله‌زاده ساروی، ح. ۱۳۸۰. "بررسی میزان آلودگی نفتی در حوزه جنوبی دریای خزر-محدوده تنکابن تا بندر ترکمن"، نشریه علمی شیلات، سال دهم، شماره ۱

Abraham, G.M.S., R.J., Parker. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand, Environmental Monitoring Assessment, 136, 227-238

Abraham, G.M.S. 2005. Holocene sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and impact of recent human activity on an urban estuary in Auckland, New Zealand. Ph.D. thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand, 361p.

Agusa, T. and et al. 2004. Concentrations of trace elements in muscle of sturgeons in the Caspian Sea. Marine Pollution Bulletin. 49, 789-800

Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. Chapman & Hall, London.

Anan, Y. and et al. 2002. Elevated concentrations of trace elements in Caspian seals (*Phoca caspica*) found stranded during the mass mortality events in 2000. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 42, 354-362.

Baumard, P., H., Budzinski and P., Garrigues. 1998. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms Marine Pollution Bulletin, 36, 8, 577-586

Baumard, P. and et al. 1998a. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. Estuarine, Coastal and Shelf Science 47, 77-90.

Benlahcen, K.T. and et al. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. Marine Pollution Bulletin 34, 298-305

Bowen, H.J.M. 1979. Environmental Chemistry of the Elements, Academic press, London, pp: 333.

Budzinski, H. and et al. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry 58, 85-97

- Burt, J.S., G.F., Ebell. 1995. Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30, 723–732.
- Cripps, G.C. 1994. Hydrocarbons in the Antarctic marine environment: monitoring and background. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 55, 3–13
- Dickinson, W.W., G.B., Dunbar and H., McLeod. 1996. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. *Environmental Geology*, 27, 59–69
- Effimoff, I. 2000. The oil and gas resource base of the Caspian region. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 28, 157–159.
- Farrington, J.W., B.W. Tripp. 1977. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 41, 1627–1641
- Forstner, U. and et al. 1990. Sediment criteria development, in: *Sediments and Environmental Geochemistry*, Heling, D., Rothe, P., Forstner, U. and Stoffers, P., (eds), Springer Verlag
- Gawad E.A. and et al. 2008. Assessment of the Oil Pollution Extent in the Offshore Sediments, Abu Dhabi, UAE”, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(3): 617-631
- Hakanson, L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975–1001
- Hong, H. and et al. 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen harbor and Victoria harbor. *Marine Pollution Bulletin* 31, 229–236.
- Kajiwara, N. and et al. 2003. Contamination by organochlorine compounds in sturgeons from Caspian Sea during 2001 and 2002. *Marine Pollution Bulletin*. 46, 741-747.
- Kajiwara, N. and et al. 2002. Organochlorine and organotin compounds in Caspian seals (*Phoca caspica*) collected during an unusual mortality event in the Caspian Sea in 2000. *Environmental Pollution*. 117, 391-402.
- Karbassi, A.R., R., Amirnezhad .2004. Geochemistry of heavy metals and sedimentation rate in a bay adjacent to the Caspian Sea, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1. 3, 191-198.
- Karbassi, A.R., M., Saeedi and R., Amirnejad .2008. Historical changes of heavy metal content and sequential extraction in a sediment core from the Gorgan Bay, Southeastern Caspian Sea. *Indian Journal of Marine Sciences*, 37 (3), pp 267-272.
- Karpinsky, M.G. 1992. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 24, 384–389

- Law, R.J., J., Klungsoyr .2000. The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environment and Pollution* 13, 262–283
- Law, R., E., Andrulowicz .1983. Hydrocarbons in water, sediment and mussels from the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 14, 289–293
- Long, E.R. and et al. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19, 18–97
- Magi, E. and et al. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119, 91–98
- Mora De, S. and et al. 2004a. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 48, 61-77.
- Mora De, S. and et al. 2004b. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediment. *Mar. Pollut. Bull.*, 48, 30-43.
- Moore, M.J. and et al. 2003. Cytochrome P4501A expression, chemical contaminants and histopathology in roach, goby and sturgeon and chemical contaminants in sediments from the Caspian Sea, Lake Balkhash and the Ily River Delta, Kazakhstan. *Marine Pollution Bulletin* 46, 107– 119
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108–118.
- Nemirovskaya, I.A. and V.F., Brekhovskikh .2008. Origin of Hydrocarbons in the Particulate Matter and Bottom Sediments of the Northern Shelf of the Caspian Sea” *Oceanology*, 48, 1, 43–53
- Parizanganeh, A., V.C., Lakhan, and S.R., Ahmad. 2006. Pollution of the Caspian Sea Marine Environment Along the Iranian Coast, *Environmental Informatics Archives*, 4, 209-217
- Ravichandran, M. and et al. 1995. History of trace metal pollution in Sabine-Neches
- Readman, J.W. and et al. 1996. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war related oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 32, 493–498
- ROPME .1999. Manual of oceanographic observation and pollutant analyses methods (MOOPAM), 3rd ed. Regional organization for the protection of the marine environment, Kuwait
- Saeedi, M. and A.R., Karbassi. 2006. Heavy metals pollution and speciation in sediments of the southern part of the Caspian Sea, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 9(4): 735-740
- Salomons, W., U., Förstner .1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.

Tolosa,I. and et al. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments, Marine Pollution Bulletin 48 44–60

Volkman,J.K.and et al. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. The Science of Total Environment 112, 203–219.

Webster,L.and et al. 2001. The polycyclic aromatic hydrocarbon and geochemical biomarker composition of sediments from voes and coastal areas in the Shetland and Orkney Islands. Journal of Environmental Monitoring 3, 591–601

WHO/UNDP. 1995. Health risks from marine pollution in the Mediterranean. Part 1, 20 P

Winkels,H.J.and et al. 1998. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. Applied Geochemistry 13, 581–59