



بررسی غلظت جیوه در رسوبات خور موسی (خوریات پتروشیمی و جعفری، بندر امام)

صدیقه آقابی آلوقره^۱، صدیقه بطالبلوئی^{۲*}، حکیمه امانی پور^۲، کامران گرایش^۳

^۱ گروه زمین‌شناسی زیست محیطی، دانشگاه علوم و فنون دریایی

^۲ گروه زمین‌شناسی دریا، دانشکده منابع طبیعی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

^۳ کارشناس ارشد شیمی، پتروشیمی بندر امام

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۹۷/۰۲/۱۹

اصلاح: ۹۷/۰۷/۱۴

پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۵

کلمات کلیدی:

استخراج ترتیبی

تجمع جیوه

خلیج فارس

خور موسی

در این پژوهش، آلودگی جیوه در رسوبات محدوده پتروشیمی و جعفری از انشعابات مهم خور موسی، مطالعه گردید. ۲۷ نمونه رسوب در بهار ۱۳۹۵ نمونه‌برداری شد. علاوه بر اندازه‌گیری غلظت کل جیوه، به منظور بررسی و اندازه‌گیری تحرک و زیست دسترس‌پذیری و ارزیابی ریسک فلز جیوه از روش سه مرحله‌ای استخراج ترتیبی BCR استفاده شد. نتایج تجزیه شیمیایی رسوبات نشان داد که غلظت فلز جیوه بالا بوده و از ۲/۱۹ - ۴۵/۷۱ $\mu\text{g g}^{-1}$ تغییر می‌کند. جیوه در نمونه ۱-۵۹ بالاترین مقدار را دارد و این در حالی است که تمامی نمونه‌ها، دارای غلظت بالاتر از استاندارد ۱ میکروگرم بر گرم می‌باشند. بر اساس نتایج حاصل از روش BCR مشخص گردید که از مجموع کل غلظت (۱۰۰ درصد)، ۱۰/۵ درصد فلز جیوه با فاز اول یا تبادل پذیر همراه بود و بخش عمده غلظت با فاز پایانی یا بازماندی همراه می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که فلز جیوه تحت شرایط قلیایی از رسوبات جدا نشده و در دسترس زیستی قرار نمی‌گیرد. در صورتیکه جیوه موجود در فاز تبادل پذیر به راحتی جذب یا واجذب می‌شود. محاسبه ضریب تحرک فلز جیوه نیز نشان داد که در ایستگاه‌های نزدیک به خروجی پساب واحد کلروآلکالی، میزان تحرک افزایش می‌یابد.

مقدمه

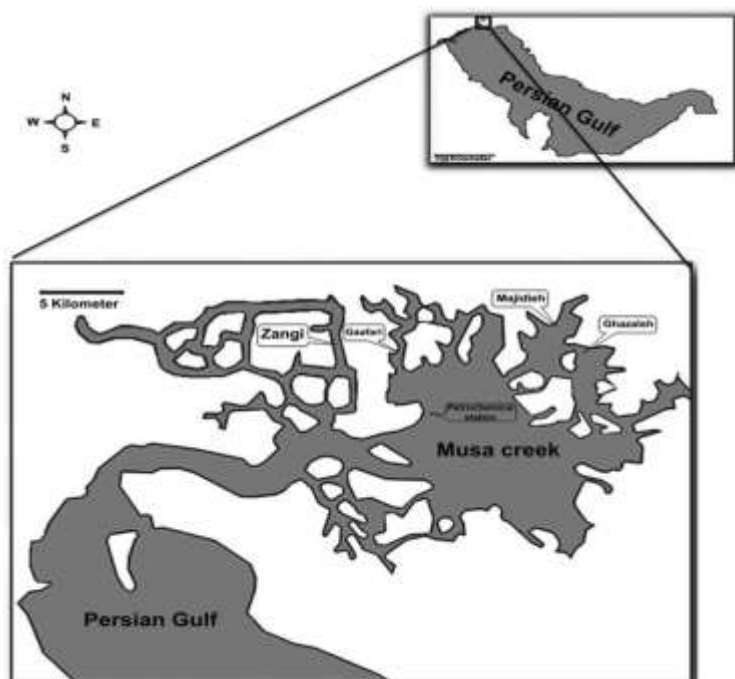
در سراسر جهان آلودگی فلزات سنگین در رسوبات در نزدیکی بندرهای صنعتی و شهری گزارش شده است، به طوری که همواره در مناطقی با فعالیت‌های صنعتی و شهری بالا، غلظت‌های بسیار زیاد این آلاینده‌ها در رسوبات این مناطق مشاهده می‌شود (Dias et al., 2009). جیوه از عمده‌ترین آلاینده‌هایی می‌باشد که به شدت سمی است، بنابراین تأثیرات سوء آن بر اکوسیستم‌های آبی توسط پژوهشگران زیادی در سراسر دنیا مطالعه شده است. این فلز قادر به تجمع در بدن آبزبان بوده و در طول زنجیره غذایی بزرگنمایی زیستی^۱ ایجاد می‌کند (Al-Reasi et al., 2007; Coelho et al., 2010).

مطالعات مختلف نشان داده است، با آن که اندازه‌گیری غلظت کل عناصر در رسوبات می‌تواند نشانه مناسبی از شدت آلودگی در آن باشد، ولی نمی‌تواند اطلاعاتی در مورد شکل‌ها یا گونه‌های مختلف عناصر در محیط ارائه دهد (Han et al., 2001). به

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: sbloioe@gmail.com

^۱ Biomagnification

عبارت دیگر، فلزات به منزله‌ی منابع آلودگی، تصویری واقعی از آلودگی یک محیط را ارائه نمی‌دهد. بنابراین برای رفع این مشکل از روش‌های استخراج ترتیبی استفاده می‌شود. زیرا شناخت نوع ترکیب فلزات و یا چگونگی حضور آن‌ها در خاک و رسوبات کمک به سزایی در ارزیابی تأثیرپذیری محیط زیست و موجودات زنده در خاک یا رسوب دارد. در حقیقت میزان جیوه کل، جهت تعیین چرخه زیست زمین‌شیمیایی جیوه و ارزیابی ریسک آن کافی نیست. به عبارت دیگر، اندازه‌گیری غلظت کلی، نمی‌تواند به خوبی بیانگر خطرناک بودن جیوه در محیط باشد و متحرک بودن، قابلیت دسترس‌پذیری و سمیت فلزات در ارتباط با فرم‌های شیمیایی مختلف جیوه است (Luo *et al.*, 2012; Devesa-Rey *et al.*, 2010). از جمله مناطق آلوده می‌توان به خور موسی اشاره کرد. به علت حضور تعداد زیادی از صنایع پتروشیمی در محدوده خور موسی و مجاورت با پرتددترین بندر تجاری ایران (بندر ماهشهر و بندر امام خمینی) و وجود اسکله‌های نفتی و مجتمع‌های پتروشیمی، روزانه مقادیر زیادی از آلاینده‌های متفاوت آلی و معدنی به‌خصوص فلز سنگین جیوه را دریافت می‌کند. این آلاینده‌ها به‌شدت اکوسیستم و موجودات آبی موجود در منطقه را تهدید می‌نمایند (Salamat *et al.*, 2013). با توجه به تحرک و سمیت بالای جیوه و توانایی تجمع آن در زنجیره غذایی، آگاهی از سطوح جیوه در بخش‌های مختلف محیط زیست ضروری است. در این پژوهش برای بررسی زیست دسترس‌پذیری^۲ فلز جیوه از روش استخراج ترتیبی^۳ BCR استفاده شده است تا منابع آلودگی، تحرک و زیست دسترس‌پذیری جیوه برای ارزیابی ریسک و تحرک آن در محیط، مکان‌های پیوند فلز جیوه برای ارزیابی مکانیسم تجمع فلز، آلودگی و حمل و نقل و همچنین شکل‌های متفاوت اتصال فلز به رسوب شناسایی و بررسی گردد.



شکل ۱. موقعیت و گسترش خورهای در منطقه مورد مطالعه (Salamat *et al.*, 2013)

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

خور موسی یکی از بزرگ‌ترین مصب‌های خلیج فارس است که در شمال غربی آن واقع شده (شکل ۱) و با ۲۶ انشعاب، یک اکوسیستم پیچیده و بسیار مهم را ایجاد کرده است (Salamat *et al.*, 2013). آب‌وهوای آن نیمه گرمسیری و مشخصاً دارای دو فصل زمستان و تابستان است. این خور به شکل خلیج کوچک در جنوب خوزستان واقع شده است. وجود تأسیسات صنایع

² Bioavailability

³ Sequential extraction method recommended Community Bureau of Reference

پتروشیمی، انجام صید و امور شیلاتی، صنعت کلرآلکالی که یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده جیوه در جهان می‌باشد، منجر به آلودگی بالای این منطقه نسبت به جیوه شده است.

نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌ها

پس از بررسی نقشه منطقه و بازدید از محدوده خورها، در طول ۱۱ ایستگاه (هفت شعاع)، مطابق شکل ۲، قسمت‌های مختلف خورها انتخاب و نمونه‌برداری رسوبات در آن‌ها صورت گرفت. نمونه‌برداری در فصل بهار ۱۳۹۵ و از رسوبات سطحی (صفر تا ۲۰ cm) و با استفاده از نمونه‌بردار گرب ون وین با سطح مقطع ۰/۱ متر مربع انجام شد (EPA, 1994; 2001). در طی نمونه‌برداری، سعی بر این بود که نمونه‌برداری به صورت آرایش شعاعی و برای دقت بیشتر به صورت مرکب با روند افزایش فاصله از خط ساحلی برداشت شود. اما به دلیل شرایط حاکم بر منطقه، در بعضی ایستگاه‌ها امکان نمونه‌برداری در طول شعاع در نظر گرفته شده مقدور نبود و تنها یک یا دو نمونه از آن ایستگاه برداشت شده به طوری که در طول یازده ایستگاه در مجموع تعداد ۲۷ نمونه رسوب برداشت شد (شکل ۲). نمونه‌های رسوب برداشته شده در کیسه‌های پلاستیکی که از قبل برچسب اطلاعات (نام ایستگاه و تاریخ) بر روی آن نصب شده بود، قرار داده شد و در یخدان حاوی یخ به آزمایشگاه منتقل گردید. پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، جهت آماده‌سازی، در ابتدا نمونه‌های جمع‌آوری شده در محیط بسته و دمای اتاق (تقریباً ۲۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس رسوبات به هم چسبیده جداسازی و با هاون عقیق پودر، همگن و از الک ۲۳۰ مش (۶۳ میکرون) عبور داده شدند تا به صورت یک نمونه هموژن برای انجام آزمایش‌ها به کار روند (Malehase *et al.*, 2016). در محلول‌های حاصل از هضم تریبی نمونه‌ها، مقدار و غلظت جیوه با استفاده از دستگاه تجزیه‌گر جیوه مدل LECO AMA254 با دقت ppb آنالیز گردید. در این دستگاه از استاندارد CRM 024-050 استفاده شد.



شکل ۲. موقعیت ایستگاه‌ها و نقاط نمونه‌برداری

تعیین مشخصات فیزیکوشیمیایی و جیوه کل رسوبات

به منظور سنجش و ارزیابی زیست دسترس‌پذیری فلز سنگین جیوه در رسوب خوریات پتروشیمی و جعفری، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی رسوبات، شامل pH، EC و مواد آلی، در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد. تعیین pH و EC رسوبات مطابق روش D ۹۰۴۵ آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA 1997; Test Method 9045 D) صورت گرفت. در این روش رسوب و آب مقطر با نسبت ۱ به ۲/۵ مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه با کمک آهن‌ریا در ظرف بشر هم زده شدند. سپس با خارج کردن مگنت، محلول به مدت ۱۵ دقیقه کنار گذاشته شد تا فاز مایع و جامد به طور کامل از هم جدا شوند. با استفاده از دستگاه مولتی متر، pH اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری EC ابتدا فاز مایع فیلتر و سپس قرائت هدایت الکتریکی انجام شد. مقدار ماده‌ی آلی رسوبات نیز با استفاده از روش کوره (Holme and Micintyre, 1984) تعیین گردید. در این روش جهت تعیین درصد میزان مواد آلی با استفاده از روش فیزیکی سوختن به مدت ۸ ساعت در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره الکتریکی استفاده شد. به منظور هضم رسوبات برای تعیین غلظت فلز جیوه، از روش هضم اسیدی (Moopam, 1999) استفاده شد این روش شامل مخلوطی از ۱ گرم از هر نمونه خشک‌شده به همراه ۴ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ و ۲ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ بود. پس از پوشاندن درب لوله‌های هضم که حاوی این مخلوط بودند، نمونه‌های رسوب یک ساعت در دمای اتاق و ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هات پلیت قرار داده شدند. پس از سرد شدن نمونه‌های هضم شده، ۰/۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰ درصد پتاسیم دی کرومات به آن‌ها افزوده شد. نمونه‌ها پس از عبور از کاغذ صافی به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شدند. محلول صاف‌شده در ظروف پلی‌اتیلنی مخصوص تا هنگام خوانش مقدار غلظت جیوه، در یخچال نگهداری شدند.

تعیین زیست دسترس‌پذیری فلز سنگین جیوه

برای تعیین فازهای پیوندی فلز جیوه از آزمون استخراج ترتیبی BCR استفاده شد (Tokalioglu et al., 2003). این روش، یک روش آزمایشگاهی و تجزیه‌ای است که در آن با استفاده از حلال‌های شیمیایی، فازهای مختلف ژئوشیمیایی فلزات در نمونه‌های رسوب و در طی ۳ مرحله عملیاتی جدا می‌شوند. این روش از طریق واسطه‌هایی مانند اسید استیک (۰/۱۱ مول بر لیتر)، کلرید آلومینیوم هیدروکسید (۰/۱ مول بر لیتر) پروکسید هیدروژن (۸/۸ مول بر لیتر) و استات آمونیوم (۱ مول بر لیتر) فلزات سنگین را از فاز جامد وارد محلول می‌کنند که به ترتیب شامل فلزات موجود در فاز قابل تبادل، کاهش‌پذیر و اکسیدان می‌باشد.

تعیین ارزیابی ریسک و ضریب تحرک

ضریب ارزیابی ریسک (RAC) خطر احتمالی درصد فلزات موجود در بخش تبادل پذیر و کربنات را نشان می‌دهد (Perin et al., 1985). فلزات موجود در این بخش‌ها، دارای پیوستگی ضعیف هستند که ممکن است با فاز آبی (سیال) متعادل شوند و بنابراین با سرعت زیاد در دسترس زیستی قرار گیرند (Hseu, 2006; Pardo, 1990). بر مبنای ضریب ارزیابی ریسک اگر مجموع درصد فلز در فازهای کربنات و تبادل پذیر کمتر از ۱ درصد باشد، فاقد ریسک، مقادیر بین ۱۰-۱ درصد ریسک پایین، مقادیر بین ۳۰-۱۱ درصد ریسک متوسط، مقادیر بین ۵۰-۳۱ درصد ریسک بالا، و مقادیر بالاتر از ۵۰ درصد نمایانگر ریسک بسیار بالا هستند (Jain, 2004).

ضریب تحرک عناصر را می‌توان بر اساس نسبت سهم فازهای متحرک (فازهای اول و دوم) به مجموع کل همه فازها محاسبه نمود (Narwal and Singh, 1998; Salbu et al., 1988).

$$MF = (F1 + F2) \times 100 / (F1 + F2 + F3 + F4)$$

که در این رابطه F1 تا F4 به ترتیب فازهای استخراج شده توسط روش BCR است.

آنالیزهای آماری

برای بررسی اختلافات موجود بین ایستگاه‌های مورد مطالعه از نظر غلظت جیوه، از آنالیز خوشه‌ای استفاده گردید. آنالیزهای آماری با استفاده از نرم افزار SPSS ver 16 انجام گرفت.

نتایج

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی رسوبات

نتایج حاصل از آمار توصیفی pH، مواد آلی و EC رسوبات در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به این نتایج، اسیدیته رسوبات در ایستگاه‌های مورد مطالعه در محدوده ۷/۹۳ تا ۸/۸۳ و دارای میانگین ۸/۴۴ است که بیانگر عدم اختلافات چندانی از لحاظ این فاکتور در بین ایستگاه‌های مطالعاتی است (ANOVA, $p > 0.05$, $f.1.18$). اسیدیته منطقه مورد مطالعه بر اساس مقدار میانگین و دامنه تغییرات مشاهده شده، در بازه‌ی قلیائی قرار می‌گیرد. حداکثر و حداقل میزان مواد آلی اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه به ترتیب ۱۸/۲۱ و ۷/۷۲، با میانگین ۱۳/۵۷ می‌باشد. مقدار میانگین EC در منطقه مورد مطالعه نیز، ۳۰/۰۵ میکروزیمنس بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد.

غلظت کل جیوه در رسوبات

غلظت جیوه در محدوده ۲/۱۹ تا ۴۵/۷۱ $\mu\text{g g}^{-1}$ متغیر بود (شکل ۳). همچنین بین مقادیر فلز جیوه اندازه‌گیری شده در ایستگاه‌های مختلف، اختلافات قابل توجهی وجود داشت (ANOVA, $p < 0.05$).

زیست دسترس‌پذیری فلز جیوه

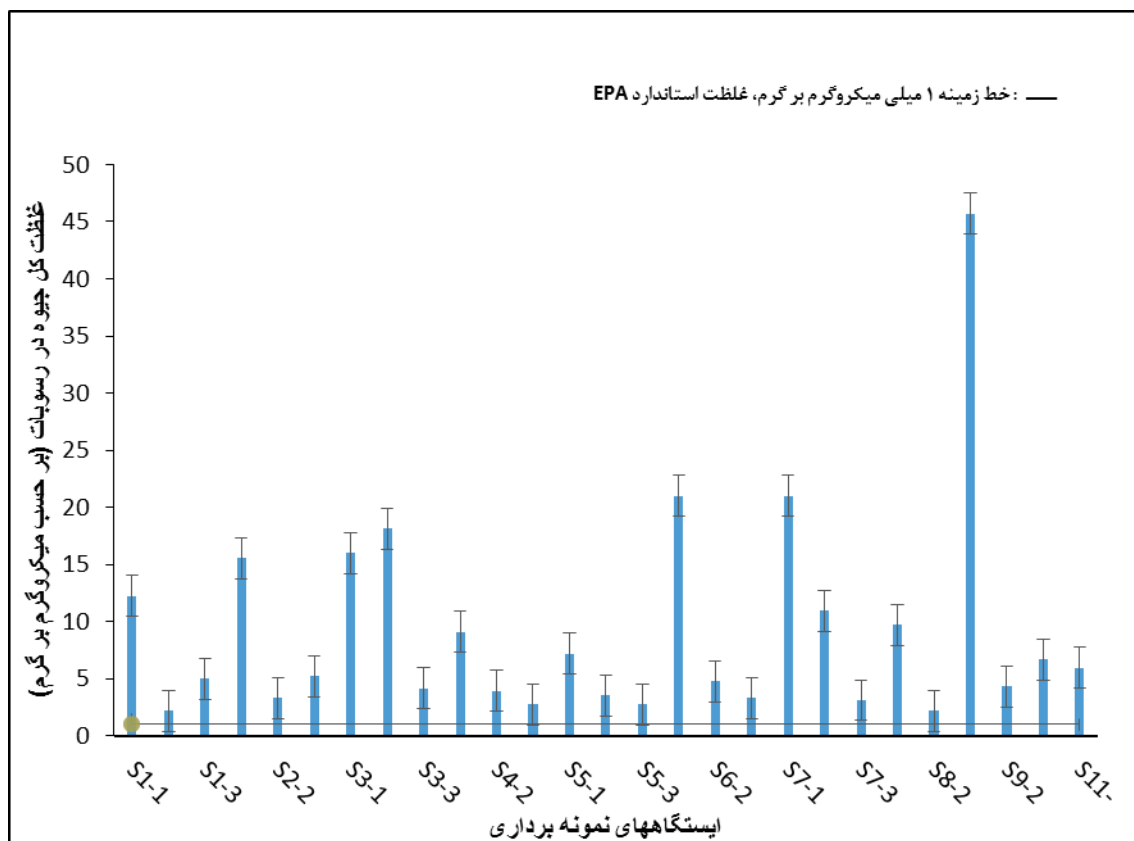
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، اندازه‌گیری غلظت کلی عناصر نمی‌تواند تصویر واقعی از آلودگی یک محیط آبی را به دست دهد، این مسئله لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشأ و نوع پیوندها ضروری می‌سازد (Bagheri *et al.*, 2011). در این مطالعه با به‌کارگیری روش استخراج ترتیبی BCR، سه فاز اصلی و فلزات به همراه درصد بازیابی آن استخراج شدند (جدول ۳). به منظور بررسی دقت و صحت نتایج تجزیه استخراج ترتیبی، مجموع غلظت فلز جیوه استخراج شده توسط واکنش‌گرهای شیمیایی مختلف در مراحل مختلف استخراج ترتیبی، با نتایج به دست آمده از تجزیه غلظت کل فلز جیوه مقایسه و درصد بازیابی (Recovery) محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مجموع فازهای اول تا پنجم سازگاری خوبی با نتایج هضم کلی داشت و بازیابی‌ها رضایت‌بخش است؛ بنابراین روش استفاده شده قابل اطمینان و تکرارپذیر می‌باشد. نتایج استخراج BCR به ترتیب عبارت‌اند از:

جزء تبادل‌پذیر: در رسوبات نمونه‌برداری شده از منطقه مورد مطالعه، به طور متوسط تقریباً ۵/۱۰ درصد از غلظت جیوه کل هر ایستگاه، در این فاز قرار گرفته است (شکل ۴). با توجه به pH بالا (قلیایی) مشاهده شده در نمونه‌های آب و رسوب، کم بودن غلظت جیوه در جزء تبادل‌پذیر قابل توجیه است.

جدول ۲. نتایج حاصل از توصیف آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی اندازه‌گیری شده در رسوبات منطقه مورد مطالعه

| پارامترها | حداقل | حداکثر | میانگین | میانگین | انحراف معیار | چولگی | کشیدگی |
|------------------|-------|--------|---------|---------|--------------|--------|--------|
| pH | ۷/۹۳ | ۸/۸۳ | ۸/۴۴ | ۸/۴۹ | ۰/۲۴۲ | -۰/۴۲۳ | -۰/۲۹۵ |
| TOM ⁴ | ۷/۷۲ | ۱۸/۲۱ | ۱۳/۵۷ | ۱۴/۶۱ | ۳/۳۴۴ | -۰/۴۵۶ | -۱/۱۴۰ |
| EC | ۱۰/۶۵ | ۵۱/۴۰ | ۳۰/۰۵ | ۳۰/۵۰ | ۷/۹۳۸ | -۰/۱۹۴ | ۱/۵۱۱ |

⁴ Total organic matter



شکل ۳. نتایج اندازه‌گیری غلظت جیوه کل در رسوبات

جزء کاهنده (اکسیدهای آهن و منگنز): متوسط سهم جیوه در این بخش، ۵/۵۷ درصد از غلظت جیوه کل در هر ایستگاه بود (شکل ۴). Ram و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که حداکثر ۱/۵ درصد از جیوه رسوب خوریات Ulhas واقع در کشور هند متصل به اکسیدهای آهن و منگنز می‌باشد. آن‌ها دلیل این موضوع را احیای اکسیدهای آهن و منگنز رسوبات سطحی به دلیل ورود مواد آلی پساب صنایع و کاهش اکسیژن آب در فصل خشک نسبت دادند که موجب رهاسازی جیوه متصل به آن‌ها می‌گردد. جیوه محلول در آب دوباره می‌تواند جذب مواد آلی و سولفیدهای آهن رسوب شود و به بخش باقیمانده جیوه ملحق گردد که پایداری بیشتری دارد و مدت زمان بیشتری در آن می‌ماند.

جزء اکسنده (مواد آلی و سولفیدها): جیوه در این بخش تقریباً ۱۵/۵۱ درصد از میزان جیوه کل رسوبات را تشکیل می‌داد (جدول ۳). با توجه به مقادیر بالای مواد آلی به دست آمده در رسوبات منطقه مورد مطالعه، درصد جیوه موجود در این بخش توجیه‌پذیر است. Raeisi و همکاران (۲۰۱۴)، طی مطالعه‌ای که بر روی رسوبات خورهای سواحل خوزستان انجام دادند، درصد جیوه وابسته به مواد آلی رسوبات را ۱۶/۶ گزارش کردند.

جزء باقیمانده: در رسوبات مورد مطالعه، ۴۵/۷۹ درصد از جیوه کل رسوبات را این بخش به خود اختصاص داده است (جدول ۳). جیوه متصل به ترکیبات این جزء آزاد نشده و به صورت غیرمتحرک باقی‌مانده و باعث افزایش مقدار غلظت جیوه در فاز باقیمانده می‌شود (Zaharescu et al., 2009).

گونه‌زایی فلز از اهمیت حیاتی برای سمیت و تحرک فلزات آلاینده منتشر شده به محیط زیست رودخانه که حاصل فعالیت‌های انسانی یا فرآیندهای طبیعی هستند، برخوردار است. محاسبات انجام شده برای ضریب‌ضریب ارزیابی ریسک در این مطالعه بین ۰-۳۰/۱۲ متغیر و دارای میانگین ۱۰/۶۷ است. تعداد ۱۲ نمونه از ۲۷ نمونه برداشت شده در طول ایستگاه‌های نمونه‌برداری دارای ضریب ارزیابی ریسک کمتر از یک درصد و تعداد ۳ نمونه دارای ضریب ارزیابی ریسک ۱-۱۰ درصد و

همچنین تعداد ۱۲ نمونه دارای ضریب ارزیابی ریسک ۱۱-۳۰ درصد هستند. بنابراین منطقه مورد مطالعه از نظر ضریب ارزیابی ریسک در محدوده بی خطر تا متوسط قرار می‌گیرد.

ضریب تحرک جیوه در منطقه مورد مطالعه از (ایستگاه S1-2) ۰-۳۵/۸۴ (ایستگاه‌های S9-1 و S8-1) متغیر و دارای میانگین ۱۳/۹۷ درصد است. با توجه به جدول ۳، رسوبات گرفته شده از ایستگاه‌های مجاور خروجی پساب واحد کلروآلکالی بیشترین تحرک را دارند و ممکن است در طی زمان، خطرانی را در ارتباط با زیست انباشت جیوه در زنجیره غذایی به وجود آورند.

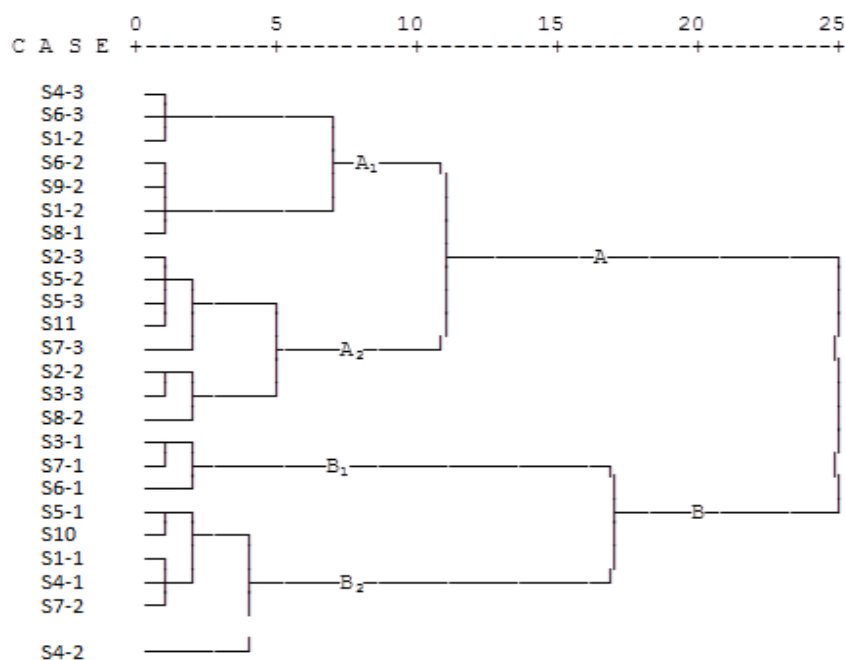
نتایج آنالیز خوشه‌ای نشان داد که ایستگاه‌های مورد نظر به طور کلی در دو گروه A و B دسته‌بندی می‌شوند (شکل ۵). گروه A شامل ایستگاه‌های S4-3، S6-3، S1-2، S6-2، S9-2، S1-3، S8-1، S2-3، S5-2، S5-3، S11-1، S7-3، S2-2، S3-3، S8-2 بود که خود به دو زیر گروه A2 و A1 تقسیم شده است. گروه B نیز ایستگاه‌های S3-1، S7-1، S6-1، S5-1، S10-1، S1-1، S4-1، S7-2، S4-2 را شامل می‌شود.

جدول ۳. نتایج غلظت جیوه $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ در استخراج تریبی رسوب به روش BCR و درصد بازیابی

| ایستگاه‌ها | بخش تبادل پذیر | بخش کاهنده | بخش اکسند | بخش باقیمانده | درصد بازیابی |
|-------------------|----------------|------------|-----------|---------------|--------------|
| S ₁₋₁ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۱۸ | ۳/۶۲۸ | ۵/۹۷۹ | ۷۸/۵۷۱ |
| S ₁₋₂ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۰۰ | ۰/۵۰۰ | ۰/۳۸۰ | ۴۰/۱۶۴ |
| S ₁₋₃ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۳۰ | ۰/۵۷۰ | ۲/۸۲۴ | ۶۸/۳۴۳ |
| S ₂₋₁ | ۰/۰۰۴ | ۰/۰۲۰ | ۰/۶۰۰ | ۲/۶۲۴ | ۲۰/۸۴۹ |
| S ₂₋₂ | ۰/۳۲۰ | ۰/۳۲۷ | ۰/۶۴۰ | ۱/۱۳۴ | ۷۴/۲۶۵ |
| S ₂₋₃ | ۰/۷۶۶ | ۰/۸۱۳ | ۱/۲۸۶ | ۱/۷۵۰ | ۸۸/۰۳۷ |
| S ₃₋₁ | ۱/۲۲۵ | ۱/۲۵۰ | ۱/۷۳۰ | ۱۰/۸۳۶ | ۹۴/۱۱۲ |
| S ₃₋₂ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۱۹ | ۰/۳۲۰ | ۱۱/۵۵۰ | ۶۵/۶۱۶ |
| S ₃₋₃ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۲۰ | ۰/۳۵۰ | ۲/۴۲۸ | ۶۷/۵۸۵ |
| S ₄₋₁ | ۱/۰۱۶ | ۱/۰۵۶ | ۱/۵۳۶ | ۳/۸۵۶ | ۸۵/۷۹۳ |
| S ₄₋₂ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۳۲ | ۰/۴۹۰ | ۰/۰۰۰ | - |
| S ₄₋₃ | ۰/۰۱۲ | ۰/۰۱۶ | ۰/۴۶۰ | ۱/۶۷۲ | ۷۸/۸۱۸ |
| S ₅₋₁ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۲۰ | ۰/۵۰۰ | ۵/۰۰۵ | ۷۶/۸۴۳ |
| S ₅₋₂ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۰۰ | ۰/۴۸۸ | ۲/۴۲۸ | ۸۲/۷۴۷ |
| S ₅₋₃ | ۰/۲۸۴ | ۰/۳۲۷ | ۰/۷۳۴ | ۰/۹۳۰ | ۸۲/۸۷۸ |
| S ₆₋₁ | ۰/۹۸۰ | ۰/۰۰۰ | ۰/۵۰۰ | ۱/۴۹۱ | ۱۴/۱۴۱ |
| S ₆₋₂ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۲۰ | ۰/۴۳۰ | ۳/۰۳۰ | ۷۲/۶۳۶ |
| S ₆₋₃ | ۰/۰۰۰ | ۰/۱۸۰ | ۰/۴۰۰ | ۲/۶۲۴ | ۹۶/۵۰۶ |
| S ₇₋₁ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۲۳ | ۲/۵۰۰ | ۱۵/۴۱۹ | ۸۵/۳۹۳ |
| S ₇₋₂ | ۱/۰۳۷ | ۱/۰۷۰ | ۱/۵۵۰ | ۶/۰۵۵ | ۸۸/۸۲۹ |
| S ₇₋₃ | ۰/۳۳۲ | ۰/۳۳۵ | ۰/۸۰۹ | ۱/۱۰۳ | ۸۲/۴۵۱ |
| S ₈₋₁ | ۱/۳۵۴ | ۱/۳۹۴ | ۱/۸۷۴ | ۳/۰۴۶ | ۷۹/۰۵۲ |
| S ₈₋₂ | ۰/۰۰۰ | ۰/۰۲۰ | ۰/۵۰۰ | ۰/۹۶۰ | ۶۷/۵۴۹ |
| S ₉₋₁ | ۶/۲۴۰ | ۶/۲۸۰ | ۶/۷۶۰ | ۱۶/۴۹۰ | ۷۸/۲۵۸ |
| S ₉₋₂ | ۰/۳۸۵ | ۰/۴۲۵ | ۰/۹۰۵ | ۱/۸۹۶ | ۸۳/۰۱۱ |
| S ₁₀₋₁ | ۰/۵۷۰ | ۰/۶۱۰ | ۱/۰۹۰ | ۳/۶۱۷ | ۸۸/۱۵۳ |
| S ₁₁₋₁ | ۰/۸۰۵ | ۰/۸۴۵ | ۱/۳۲۵ | ۲/۳۱۶ | ۸۹/۰۴۴ |

جدول ۴. ضریب تحرک و ضریب ارزیابی ریسک برای ایستگاهها

| ایستگاهها | ضریب تحرک | ضریب ارزیابی ریسک | ایستگاهها | ضریب تحرک | ضریب ارزیابی ریسک |
|------------------|-----------|-------------------|-------------------|-----------|-------------------|
| S ₁₋₁ | ۰/۱۸۷ | ۰/۱۴۶ | S ₅₋₂ | ۰ | ۰ |
| S ₁₋₂ | ۰ | ۰ | S ₅₋₃ | ۲۶/۱۸۶۵ | ۲۲/۲۶۶ |
| S ₁₋₃ | ۰/۸۷۶ | ۰/۵۹۸ | S ₆₋₁ | ۳۲/۹۸۵ | ۴/۶۶۴ |
| S ₂₋₁ | ۰/۷۳۲ | ۰/۱۵۲ | S ₆₋₂ | ۰/۵۷۴ | ۰/۴۱۷ |
| S ₂₋₂ | ۲۸/۰۴ | ۲۰/۸۳۱ | S ₆₋₃ | ۵/۶۱۷ | ۵/۴۲۱ |
| S ₂₋₃ | ۳۴/۲۰ | ۳۰/۱۱۷ | S ₇₋₁ | ۰/۱۲۸ | ۰/۱۰۹ |
| S ₃₋₁ | ۱۶/۴۵ | ۱۵/۴۸۴ | S ₇₋₂ | ۲۱/۶۹ | ۱۹/۲۷۳ |
| S ₃₋₂ | ۰/۱۵۹ | ۰/۱۰۴ | S ₇₋₃ | ۲۵/۸۶ | ۲۱/۳۲۵ |
| S ₃₋₃ | ۰/۷۱۴ | ۰/۴۸۳ | S ₈₋₁ | ۳۵/۸۳۷ | ۲۸/۳۲۹ |
| S ₄₋₁ | ۲۷/۷۵ | ۲۳/۸۱۶ | S ₈₋₂ | ۱/۳۵۱ | ۰/۹۱۲ |
| S ₄₋₂ | ۷/۰۰۶ | ۰/۹۳۹ | S ₉₋₁ | ۳۵/۰۰۲ | ۲۷/۳۹۱ |
| S ₄₋₃ | ۱/۲۷۸ | ۱/۰۰۷ | S ₉₋₂ | ۲۲/۴۳ | ۱۸/۶۲۰ |
| S ₅₋₁ | ۰/۳۶۱ | ۰/۲۷۸ | S ₁₀₋₁ | ۲۰/۰۵۲ | ۱۷/۶۷۶ |
| | | | S ₁₁₋₁ | ۳۱/۱۷۸ | ۲۷/۷۶۲ |



شکل ۵. نتایج آنالیز خوشه‌ای ایستگاهها

بحث

نتایج غلظت کل جیوه در رسوبات می‌تواند حاکی از این باشد که منابع آلودگی در منطقه مورد مطالعه، به صورت نقطه‌ای است. وجود این اختلافات بر اثر مجاورت با صنایع مختلف واقع در محدوده مورد مطالعه به خصوص صنایع پتروشیمی، فراوانی حمل و نقل کشتی‌ها در اسکله‌های مختلف و نیز تخلیه و بارگیری انواع مواد سوختی، کالاهای نفتی، مواد معدنی و همچنین ریزش مواد آلاینده در اسکله‌های مختلف است. Zhang و همکاران (۲۰۰۱) نیز در مطالعه خود میزان جیوه در رسوبات

رودخانه جیوان واقع در شهر تیانجین (شرق چین) که یک کارخانه کلرآلکالی در حواشی آن فعالیت داشت و پساب آن بدون تصفیه وارد آب می‌شد را بین $0.3 - 845 \mu\text{g g}^{-1}$ گزارش کردند.

پژوهشگران اجزای بخش‌های ناپایدار (تبادلی، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی) را حاصل ورود فلزات در نتیجه فعالیت‌های انسانی و بخش پایدار را در نتیجه حضور طبیعی آن‌ها در پوسته زمین می‌دانند (Zakir and Shikazono, 2008; Soares *et al.*, 1999). در این مطالعه با توجه به مقادیر بالای اندازه‌گیری شده مواد آلی در منطقه مورد مطالعه، انتظار می‌رفت که بیشترین مقدار جیوه در بخش متصل به مواد آلی مشاهده گردد؛ اما نتایج بیشترین مقدار جیوه را در بخش متصل به باقیمانده‌ها نشان داد. غلظت بالای جیوه در بخش باقی‌مانده در مقایسه با دیگر بخش‌های رسوب (به‌ویژه بخش متصل به مواد آلی)، ممکن است به تشکیل سولفیدهای معدنی جیوه که در بالا ذکر شد، مرتبط باشد. Ram و همکاران (۲۰۰۹)، چنین روندی را برای جیوه باقی‌مانده در رسوبات سواحل اقیانوس هند گزارش کردند.

Assadina و همکاران (2014) در مطالعه خود بر روی ترکیبات جیوه در رسوبات خور موسی گزارش کردند که، محتوای اکسید آهن رسوب اثر قابل توجهی در افزایش غلظت جیوه متصل به این بخش نشان داده است. نتایج این مطالعه نشان داد که حدود ۷۵٪ جیوه موجود در رسوب در دسترس زیستی قرار ندارد. همچنین Turner و همکاران (۲۰۰۴) با روش استخراج متوالی به ارزیابی توزیع جیوه، بین آب و رسوب خور موسی پرداختند. آن‌ها نشان دادند که احیای شیمیایی رسوبات، میزان جذب جیوه را افزایش می‌دهد؛ در حالی که اکسایش رسوبات جذب جیوه را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد. این مشاهدات نشان داد که مواد آلی رسوبات نقش مهم‌تری نسبت به اکسیدهای Fe-Mn در جذب جیوه دارند.

بر اساس نتایج مطالعه حاضر، روند کاهش زیست دسترس‌پذیری عناصر به صورت زیر است:

جیوه متصل به بخش باقی‌مانده < جیوه متصل به بخش مواد آلی < جیوه متصل اکسیدهای آهن - منگنز و جیوه تبادلی پذیر. بر اساس آنچه گفته شد بخش اعظم فلز جیوه با بخش غیرتبادلی پذیر همراه است و نمی‌تواند تحت شرایط فیزیکوشیمیایی حاکم (pH قلیایی) بین آب و رسوب مبادله شود.

روند زیست دسترس‌پذیری عناصر عبارت است از: تبادل پذیر < متصل به اکسیدها < متصل به ماده آلی < متصل به فاز باقی‌مانده (سیلیکاتی) که با افزایش قدرت اتصال فلزات انطباق دارد (Tessier *et al.*, 1979). فازهای تبادل پذیر و متصل به کربنات، ضعیف‌ترین پیوندها و بالاترین تحرک را دارا هستند. بنابراین تحرک فلزات را می‌توان بر اساس درصد مطلق و نسبی فازهایی که دارای اتصال ضعیف با اجزا تشکیل دهنده خاک یا رسوب هستند ارزیابی کرد (Owor *et al.*, 2006). بر اساس نتایج به دست آمده از روش استخراج ترتیبی، بخش اعظم فلز جیوه با بخش غیر تبادل پذیر همراه است و نمی‌تواند تحت شرایط فیزیکوشیمیایی حاکم (pH قلیایی) بین آب و رسوب مبادله شوند. علیرغم وجود جیوه در فاز تبادل پذیر که عمدتاً ناشی از آلایندگی‌های انسانی (فعالیت‌های گسترده صنعتی و رفت و آمد کشتی‌ها و ریزش‌های نفتی) است، منشأ جیوه موجود در رسوبات منطقه مورد مطالعه، به دلیل مشاهده غلظت بالای جیوه در فاز باقیمانده و همچنین همراه بودن آن با فازهای سیلیکاتی، حاکی از منشأ زمین‌شناسی جیوه در این منطقه است.

نتایج آنالیز خوشه‌ای نشان می‌دهد که به‌طور کلی نقاط دوم و سوم نمونه‌برداری شده در طول هر خط نمونه‌برداری، در گروه A قرار گرفته است. به عبارتی اولین نقطه نمونه‌برداری شده از هر خط در گروه B قرار می‌گیرد. قرارگیری نقاط دور از خط ساحلی در گروه A و نقاط نزدیک به ساحل در گروه B بیانگر تأثیر فاصله بر ویژگی‌های مورد بررسی در این ایستگاه‌ها می‌باشد.

بر اساس نتایج تجزیه ترتیبی رسوبات خورهای پتروشیمی و جعفری، فلز جیوه عمدتاً در بخش باقی‌مانده حاضر و درصد بیشتر جیوه موجود در رسوبات به این بخش متصل است و نمی‌تواند در دسترس زیستی قرار گیرد. بخش کوچک و در عین حال مهم جیوه در فاز دسترس‌پذیر مشاهده شد که به راحتی در دسترس محیط قرار می‌گیرد. ضریب تحرک جیوه برای رسوبات

ایستگاه‌هایی که در مجاورت با خروجی‌های پساب واحد کلروآلکالی قرار داشتند، دارای ضریب تحرک بالایی بود. با توجه به این مطلب و همچنین با توجه به این‌که ضریب ارزیابی محاسبه شده برای رسوبات خورهای پتروشیمی و جعفری بین محدوده بی‌خطر تا متوسط متغیر است، اگر ورود این فلز به محیط‌های آبی و رسوبات کنترل نشود، با گذشت زمان با خطرات مرتبط با زیست دسترس‌پذیری و تجمع زیستی فلز جیوه در زنجیره غذایی مواجه خواهیم شد. با مقایسه غلظت جیوه در ایستگاه‌های مختلف با استاندارد ۱ میکروگرم بر گرم، تمامی ایستگاه‌ها غلظت بالایی را نشان می‌دهند. نتایج آنالیز خوشه‌ای نشان داد که ایستگاه‌های مورد مطالعه از نظر غلظت جیوه به دو گروه تقسیم‌بندی می‌شوند که می‌تواند متأثر از فاصله از خروجی پساب واحد کلروآلکالی و اسکله‌ها باشد.

منابع

- Ahmad, F., Sultan, S.A.R. 1991. Annual mean surface heat fluxes in the Persian Gulf and the net heat transport through the Strait of Hormuz. *Atmosphere- Ocean*. 29: 54-61.
- Al-Reasi, H.A., Fuad, A.A., Lean, D.R. 2007. Evaluating mercury biomagnification in fish from a tropical marine environment using stable isotopes ($\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 26(8): 1572-1581.
- Assadina, F. 2014. Use of sequential extraction for determination of mercury in Khor Musa sediments. Msc thesis. Chemistry department. Khorramshahr University of Marine Science and Technology. 100 p. (in Persian)
- Babadi, S., Safaeiye, A., Nabavi, M., Ghanemi, K., Ronagh, M.T. 2015. Assessment of mercury accumulation in surface sediments in Khor Musa (Khoozestan Province, Persian Gulf). *Oceanography*. 6(21). 52 p (in Persian)
- Bagheri, H., Sharmad, T., Kheirabadi, V., Bastami, K., Bagheri, Z. 2011. Measurement and assessment of heavy metals pollution in Gorganrood River. *Oceanography*. 2(5): 35-39. (in Persian)
- Coelho, J.P., Santos, H., Reis, A.T., Falcão, J., Rodrigues, E.T., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Pardal, M.A. 2010. Mercury bioaccumulation in the spotted dogfish (*Scyliorhinus canicula*) from the Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*. 60: 1372-1375.
- Devesa-Rey, R., Díaz-Fierros, F., Barral, M.T. 2010. Trace metals in riverbed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis. *Journal of Environmental Management*. 91: 2471-2477.
- Dias, J.F., Fernandez, W.S., Bouffleur, L.A., dos Santos, C.E.I., Amaral, L., Yoneama, M.L. 2009. Biomonitoring study of seasonal anthropogenic influence at the Itamambuca beach (SP, Brazil).
- Han, F.X., Banin, A., Triplett, G.B. 2001. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying soil moisture regime. *Soil Science*. 166: 18-28.
- Holme, N.A., McIntyre, A.D. 1984. *Methods for Study of Marine Benthos*, Second edition, Oxford Blackwell Scientific Publication. 387 p.
- Hsu, M.J., Selvaraj, K., Agoramorthy, G. 2006. Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biota. *Environmental Pollution*. 1(143): 327-334.
- Jain, C.K. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna. *India Water Research*. 38: 569-578.
- Johns, W.E.F., Yao, D.B., Olson, S.A., Josey, J.P., Grist, B., Smeed, D.A. 2003. Observations of seasonal exchange through the Straits of Hormuz and the inferred heat and freshwater budgets of the Persian Gulf. *Journal of Geophysical Research*. 108: 3391-3409.
- 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: 995-1004.
- Malehase, T., Daso, A.P., Okonkwo, J.O. 2016. Determination of mercury and its fractionation products in samples from legacy use of mercury amalgam in gold processing in Randfontein, South Africa. *Emerging Contaminants*. 2(3): 157-165.
- Moopam. 1999. *Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods*. Regional Organization for the Protection of the Marine Environment, Kuwait.

- Narwal, R.P., Singh, B.R. 1998. Effect of organic materials on portioning, exchangeability and plant uptake of metal in alum shale soil. *Water Air Soil Pollution*. 103: 405-421.
- Owor, M., Hartwig, T., Muwanga, A., Zachmann, D., Pohl, W. 2006. Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on Lake George, Uganda. *Environmental Geology*. 51: 1065-1075.
- Pardo, R., Barrado, E., Perez, L., Vega, M. 1990. Determining and association of heavy metals in sediments of the Pisucrga River. *Water Research*. 24: 373-379.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M.L., Oro, A. 1985. Heavy metals speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea; A new approach for environmental toxicity determination. pp. 454-456. In: *International Conference of Heavy Metals in the Environment*. Lekkas, T.D. (ed.). Volume 2.
- Raeisi-Sarasiab, A., Hosseini, M., Mirsalari, Z. 2014. Mercury distribution in contaminated surface sediments from four estuaries, Khuzestan shore, north part of Persian Gulf. *The Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 93: 522-525.
- Ram, A., Borole, D.V., Rokade, M.D. 2009. Diagenesis and bioavailability of mercury in the contaminated sediments of Ulhas Estuary, India. *Marine Pollution Bulletin*. 58: 1685-1693.
- Reynolds, R.M. 2002. *Oceanography in the Gulf Ecosystem: Health and Sustainability*. Backhuys Publishers Leiden. pp. 53-64.
- Salamat, N., Soleimani, Z., Safahieh, A., Savari, A., Ronagh, M.T. 2013. Using Histopathological changes as a biomarker to trace contamination loading of Musa Creeks (Persian Gulf). *Toxicologic Pathology*. 41: 913-920.
- Salbu, B., Krekling, T., Oughton, D.H. 1988. Characterization of radioactive particles in the environment. *Analyst*. 123: 843-849.
- Soares, H.M.V.M., Boaventura, R.A.R., Machado, A.A.S.C., Esteves dasilva, J.C.G. 1999. Sediments as monitors of heavy metals contamination in the Ave River Basin (Portugal). *Multivariate analysis of data. Environmental Pollution*. 105(3): 311-323.
- Swift, S.A., Bower, A.S. 2003. Formation and circulation of dense water in the Persian Gulf. *Journal Geophysical Research*. 108: 1-21.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*. 51(7): 844-851.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., Birol, G. 2003. Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils. *Turkish Journal of Chemistry*. 27: 333- 346.
- Turner, A., Millward, G.E., Le Roux, S.M. 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*. 88: 179-192.
- Zakir, H.M., Shikazono, N. 2008. Metal fractionation in sediment: a comparative assessment of four sequential extraction schemes. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society*. 2: 1-12.
- Zhang, H., Lindberg, S.E. 2001. Sunlight and iron (III) -induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in fresh water. *Environmental Science Technology*. 35: 928-935.
- Zaharescu, D.G., Hooda, P.S., Soler, P.A., Fernandez, J., Burghilea, C.I. 2009. Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Respomuso, Central Pyrenees. *Science of Total Environment*. 407: 3546-3553.
- EPA. Environmental Protection Agency Division of Surface Water, U.S., State of Ohio. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies*. 2nd edition.
- EPA. (Environmental Protection Agency) U.S. 1994. *Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates*. C.G. Ingersoll, G.T. Ankley, G.A. Burton.
- EPA. (Environmental Protection Agency) U.S. 1997. *Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods (SW-846)*. F.J. Dwyer, R.A., Hoke, T.J., Norberg-King, P.V., Winger, D.A., Benoit, I.E., Greer, E.L., Brunson. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Duluth, MN. EPA 600/R-94/-024, June 1994.