

بررسی روند تغییرات فصلی آلودگی فلزات سنگین در رودخانه بادآور لرستان

سمیه رحیمی^۱، ثمر مرتضوی^{۲*}

۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، ایران
۲ استاد یار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه ملایر، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۱۴؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۱۰/۰۸)

چکیده

مطالعه حاضر به منظور بررسی وضعیت آلودگی رودخانه بادآور در شهرستان نورآباد لرستان با اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین روی، سرب و مس در دو فصل بهار و پاییز صورت گرفته است. نمونه‌های رسوب توسط ترکیبی از اسید نیتریک، اسید پرکلریک و اسید کلریدریک به نسبت ۶:۲:۲ در دستگاه هضم‌کننده آماده شد. سپس غلظت فلزات توسط دستگاه جذب اتمی مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که میزان سرب، روی و مس در نمونه‌های رسوب پاییز به ترتیب ۱۵/۶۵۵، ۵۱/۰۷۲ و ۱۷/۷۶۲، در نمونه‌های بهار به ترتیب ۲۰/۸۱۱، ۴۹/۶۳۸ و ۶۱/۶۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌باشد. با اندازه‌گیری شاخص‌های کیفیت رسوب (بار آلودگی، غنی‌شدگی، زمین انباشت مولر، ریسک اکولوژیک و درجه آلودگی اصلاح شده) در دو فصل، میزان آلودگی رسوبات منطقه به فلزات سنگین (سرب، روی و مس) در سطح پایینی قرار داشت. همچنین در این مطالعه میزان pH، TOC و EC نمونه‌های رسوب اندازه‌گیری شد. مطابق نتایج به دست آمده در رسوبات فصل پاییز، بین غلظت فلزات سنگین و کل کربن آلی ارتباط مثبت و معنی‌داری وجود داشت. در نهایت لزوم پایش و کنترل آلودگی این رودخانه مورد تاکید قرار می‌گیرد.

کلید واژه‌ها: فلزات سنگین، روندیابی، ریسک اکولوژیک، رودخانه بادآور

سرآغاز

فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا، ماندگاری، تجمع زیستی و عدم تجزیه زیستی به یک بحران جدی در جهان تبدیل شده‌اند (Liu et al., 2016). اگرچه برخی از فلزات سنگین نقشی حیاتی در عملکرد موجودات زنده دارند اما میزان بیش از حد هر یک از این فلزات مشکلات جدی برای سلامت انسان و سایر موجودات ایجاد می‌نماید (Anning & Akoto, 2016). این دسته از آلاینده‌ها از طریق فعالیت‌های انسانی و یا فرایندهای طبیعی وارد بوم سازگان‌های آبی می‌شوند. فعالیت‌های انسانی مانند استخراج معادن، پساب‌های شهری و صنعتی و همچنین رواناب‌های کشاورزی مقادیر بالایی از فلزات سنگین را وارد محیط‌زیست می‌کنند. از جمله منابع طبیعی نیز می‌توان به فرسایش، هوازدگی خاک و سنگ، آتش‌سوزی جنگل‌ها و فوران آتشفشان‌ها اشاره کرد (Gurumoorthi & Venkatachalapathy, 2016). اهمیت منابع آبی به خصوص رواناب‌های سطحی در تامین نیازهای آبی انسان، حیوانات و صنایع، لزوم حفاظت آن‌ها را در برابر آلودگی‌ها بیش از پیش مطرح می‌کند، با ورود پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به منابع آب بسیاری از آلاینده‌های میکروبی و شیمیایی از جمله فلزات سنگین وارد آن‌ها می‌شود (Kan et al., 2012). در این میان رسوبات، محل نهایی تجمع فلزات سنگین در محیط آبی هستند، اما تحت شرایطی می‌توانند خود به عنوان منبع آلودگی در آب عمل نمایند. فلزات سنگین در چرخه ژئوشیمیایی خود در نهایت درون رسوبات انباشته شده و در مقادیر بالای حد مجاز، آثار مخرب محیط‌زیستی را بر جای می‌گذارند (Gholam Dokht Bandari & Rezaie 2015). این‌رو مطالعه‌های بسیاری در رابطه با تعیین غلظت فلزات سنگین در بوم‌سازگان‌های آبی انجام شده است. (Mehrsad et al., 2015) در مطالعه‌ای آلودگی فلزات سنگین (نیکل، روی، سرب و آهن) در رسوبات سطحی مصب رودخانه شور، شرق بندرعباس با استفاده از شاخص‌های بار آلودگی و ریسک اکولوژیکی را مورد ارزیابی قرار دادند. مقادیر به دست آمده از محاسبه شاخص بار آلودگی نشان‌دهنده نزدیک بودن غلظت فلزات به غلظت زمینه بوده و شاخص ریسک اکولوژیک نیز در تمامی ایستگاه‌ها مقادیر کمی داشت. (Gholam Dokht Bandari & Rezaie, 2015) به منظور شناسایی آلودگی‌های محیط‌زیستی ناشی از فلزات سنگین (سرب، روی، مس، نیکل،

آرسنیک، وانادیوم و کروم) با محاسبه شاخص‌های مولر، ضریب غنی‌شدگی، درجه آلودگی اصلاح شده و فاکتور آلودگی رسوبات ساحلی جزیره هرمز را بررسی نمودند. نتایج نشان داد نوار ساحلی جزیره هرمز نسبت به عناصر نیکل، روی و مس بدون آلودگی و نسبت به عناصر سرب، آرسنیک و کروم آلوده می‌باشد. (Kadhum et al., 2015) در مطالعه‌ای به بررسی غلظت فلزات سنگین کادمیوم و قلع در رسوبات سطحی رودخانه لانگات پرداختند. با استفاده از ضریب غنی‌شدگی نشان داده شد که غنی‌شدگی شدید نسبت به قلع و غنی‌شدگی متوسط نسبت به کادمیوم در رسوبات منطقه وجود دارد. (Gurumoorthi & Venkatachalapathy, 2016) به ارزیابی غلظت فلزات آهن، کادمیوم، مس، سرب و روی در رسوبات سطحی در طول ساحل کانیا کوماری در هند پرداختند. برای بررسی ریسک محیط‌زیستی این فلزات در طول ساحل فاکتور غنی‌شدگی، شاخص مولر و شاخص بار آلودگی محاسبه شد. نتایج نشان داد که رسوبات این منطقه به آهن، مس، سرب و روی آلوده نبوده در حالی که برای فلز کادمیوم آلودگی کم تا متوسطی گزارش شد. با توجه به اهمیت رودخانه بادآور در تامین آب مورد استفاده بخش کشاورزی از یک سو، ورود پساب‌های شهری و رواناب‌های کشاورزی حاوی فلزات سنگین به آن از سوی دیگر، پژوهش حاضر با هدف سنجش غلظت فلزات سنگین و بررسی روند تغییرات آنها در رسوبات این رودخانه صورت گرفت.

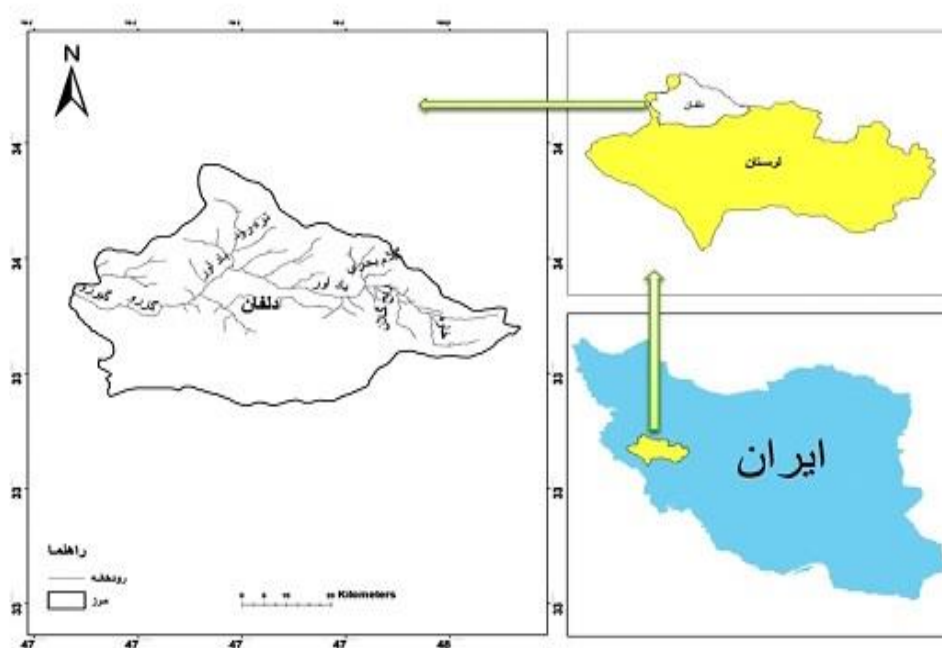
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

حوضه آبریز بادآور یکی از زیرحوضه‌های سیمره، با مختصات جغرافیایی ۳۰° ۴۷ تا ۱۵° ۴۸ طول شرقی و ۳۴ تا ۱۵° ۳۴ عرض شمالی واقع در شمال‌غرب استان لرستان قرار دارد. این رودخانه از سراب‌های نیاز و گلام بحری واقع در دامنه‌ی کوه گرین سرچشمه گرفته و با عبور از شهر نورآباد در نهایت به رودخانه سیمره می‌ریزد. (شکل ۱).

عملیات میدانی

برای بررسی وضعیت رودخانه بادآور در منطقه، ورودی و خروجی رودخانه به شهر نورآباد مشخص و تعداد شش ایستگاه نمونه‌برداری از رسوبات سطحی رودخانه قبل از ورود به شهر،



شکل (۱): موقعیت منطقه مطالعاتی

توسط ترکیبی از اسید نیتریک، اسید پرکلریک و اسید کلریدریک به نسبت ۲:۲:۶ در دستگاه هضم کننده ابتدا در دمای پایین (۴۰ درجه) به مدت یک ساعت و سپس در دمای ۱۴۰ درجه به مدت سه ساعت هضم و با کاغذ فیلتر واتمن شماره یک فیلتر شده و با آب مقطر دو بار تقطیر شده (DDW) به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد. در نهایت غلظت فلزات در نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی مدل analytic jena contra 700 اندازه‌گیری شد (Fang et al., 2016). برای تعیین اسیدیته و هدایت الکتریکی نمونه‌های رسوب، ابتدا پنج گرم از نمونه‌های رسوب الک نشده را با ۲۵ml آب مقطر مخلوط نموده، سپس به مدت دو ساعت با دور ۱۶۰ رت شیکر قرار داده و در نهایت با کالیبره کردن دستگاه‌های pH متر و EC متر میزان پارامترها اندازه‌گیری شد (Ismail & Najji, 1993; Ismail, 2012). به منظور اندازه‌گیری کل کربن آلی یک و نیم گرم از هر نمونه وزن شده و سپس در آن ۶۰ درجه خشک شد. برای از بین بردن کربن معدنی به هر نمونه یک میلی لیتر اسیدکلریدریک یک مولار اضافه شده و نمونه‌ها برای خشک شدن و از بین رفتن اسیدکلریدریک به مدت ۱۰ ساعت در آن در دمای ۱۰۵ درجه قرار گرفت. در مرحله بعد نمونه‌ها وزن شده و در دمای ۵۵۰ درجه به مدت پنج ساعت در کوره قرار گرفته و دوباره وزن شد در نهایت با تفاضل وزن قبل و بعد از

طول گذار از شهر و بازه خروجی انتخاب شد. دلیل انتخاب ایستگاه یک بررسی میزان آلودگی رودخانه به فلزات سنگین قبل از ورود به شهر، ایستگاه‌های دو، سه و چهار به منظور بررسی آلودگی ناشی از فعالیت‌های سطح شهر، فاضلاب‌های خانگی و پساب کشتارگاه و در نهایت ایستگاه‌های پنج و شش به علت قرار گرفتن در خارج از شهر و بررسی تاثیر فاصله گرفتن رودخانه از سطح شهر در میزان آلودگی و همچنین آلودگی ناشی از رواناب‌های کشاورزی می‌باشد. نمونه‌برداری در فصل پاییز اواسط آذر و در فصل بهار اواخر خرداد از حاشیه رودخانه انجام گرفت. برای جمع‌آوری نمونه‌های رسوب از هر پلات سه نمونه با تکرار یعنی در هر فصل ۱۸ نمونه از لایه سطحی (۰ - ۱۰ سانتی‌متر) با استفاده از یک جمع‌کننده فولادی ضد زنگ جمع‌آوری شد. سپس نمونه‌های رسوب در کیسه‌های پلاستیکی کدگذاری و به آزمایشگاه انتقال داده شد. همچنین در هر ایستگاه موقعیت جغرافیایی ثبت شد. مختصات جغرافیایی مربوط به ایستگاه‌های مورد مطالعه در (جدول ۱) آمده است.

آنالیز آزمایشگاهی

نمونه‌های رسوب در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت در آن خشک شد و در هاون چینی کوبیده و به صورت پودر درآورده شد. در این مرحله حدود یک گرم از نمونه خشک شده

جدول (۱): مختصات نقاط نمونه برداری

شماره ایستگاه	مختصات جغرافیایی	ارتفاع از سطح دریا (بر حسب متر)	توضیحات
۱	۳۴°۰۵'۰۳/۹" N ۴۷°۵۹'۲۳/۴" E	۱۷۸۷	روستای عزیزآباد
۲	۳۴°۰۴'۴۵/۳" N ۴۷°۵۸'۳۴/۲" E	۱۷۸۷	شهرداری
۳	۳۴°۰۴'۴۶/۴" N ۴۷°۵۸'۱۲/۳" E	۱۷۸۶	پارک لاله
۴	۳۴°۰۴'۴۸/۰" N ۴۷°۵۷'۴۲/۳" E	۱۷۸۱	کشتارگاه
۵	۳۴°۰۵'۱۰/۳" N ۴۷°۵۷'۲۷/۲" E	۱۷۸۴	آرامگاه کمال جمال
۶	۳۴°۰۵'۱۴/۳" N ۴۷°۵۷'۰۴/۴" E	۱۷۸۳	اراضی زراعی

جدول (۲): درجه آلودگی بر اساس شاخص ضریب غنی‌شدگی (Sutherland, 2000)

میزان غنی‌شدگی	EF
غنی‌شدگی در کمترین مقدار	EF < ۲
غنی‌شدگی متوسط	۲ < EF ≤ ۵
غنی‌شدگی زیاد	۵ < EF ≤ ۲۰
غنی‌شدگی زیاد	۲۰ < EF ≤ ۴۰
غنی‌شدگی بسیار شدید	EF > ۴۰

محاسبه شاخص زمین انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت آلودگی مولر^(۲)

یک روش متداول برای تخمین آلودگی رسوبات به فلزات سنگین، به دست آوردن غلظت فلزات سنگین در رسوب به غلظت زمینه فلز، با استفاده از این شاخص است که اولین بار توسط مولر (Muller, 1969) ارائه شده است (جدول ۳).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5B_n} \right)$$

I_{geo} : شاخص انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت آلودگی

C_n : غلظت فلز سنگین در رسوب

B_n : غلظت زمینه (غلظت عنصر در شیل)

ضریب ۱/۵ به منظور کمینه کردن اثر تغییر احتمالی در غلظت‌های زمینه که به طور معمول به تغییرات سنگ شناسی رسوبات و تاثیر عوامل زمینی نسبت داده می‌شود، منظور شده است.

کوره کل کربن آلی به دست آمد (Sommers & Nelson, 1996).

بررسی و تحلیل آماری نتایج با کمک نرم‌افزار SPSS مدل ۲۱ صورت گرفت و با بهره‌گیری از نرم‌افزار Excel نمودارهای حاصل از نتایج رسم شد. بررسی میزان روند تغییرات غلظت عناصر مورد بررسی با استفاده از آزمون من کندال در اکسل انجام گرفت. در ابتدا داده‌های غیرنرمال با استفاده از روش تابع لگاریتمی نرمال و از آزمون پارامتریک آنالیز واریانس یک طرفه (One Way Anova) برای مقایسه داده‌های نرمال در ایستگاه‌های مختلف استفاده شد. همچنین برای بررسی روابط همبستگی بین غلظت فلزات در رسوبات از آزمون همبستگی پیرسون استفاده شده و در نهایت میانگین غلظت فلزات در رسوبات منطقه با راهنماهای کیفیت رسوب ISQGs و NOAA مقایسه شد.

محاسبه شاخص غنی‌شدگی^(۱)

شاخص غنی‌شدگی (جدول ۲) به منظور برآورد شیمی رسوبات در رابطه با منابع آلودگی انسانی و طبیعی که مطابق رابطه زیر محاسبه می‌شود (Suthur et al., 2009).

$$EF (\%) = (C - C_{Min}) / (C_{Max} - C_{Min}) \times 100$$

C : میانگین غلظت فلز در رسوبات (میلی گرم بر کیلو گرم)
 C_{Min} و C_{Max} : غلظت حداقل و حداکثر برآورد شده در این مطالعه

جدول (۴): طبقه‌بندی درجه آلودگی بر اساس شاخص درجه آلودگی اصلاح شده (Abraham, 2005)

محدوده شاخص mCd	وضعیت آلودگی رسوبات
$mCd \leq 1/5$	درجه بسیار پایین از آلودگی
$1/5 \leq mCd \leq 2$	درجه پایین از آلودگی
$2 \leq mCd \leq 4$	درجه متوسط از آلودگی
$4 \leq mCd \leq 8$	درجه بالا از آلودگی
$8 \leq mCd \leq 16$	درجه بسیار بالا از آلودگی
$16 \leq mCd \leq 32$	درجه با آلودگی شدید
$mCd \geq 32$	درجه با آلودگی خیلی شدید

محاسبه شاخص ارزیابی ریسک اکولوژیک (۵)

(Hakanson, 1980) برای ارزیابی ریسک اکولوژیک رسوبات در محیط‌های آبی شاخص زیر را بیان نمود.

$$RI = \sum_{i=1}^m Er$$

$$Er = Tr \times CF$$

که در آن Er پتانسیل ریسک اکولوژیک هر یک از عناصر و RI پتانسیل ریسک اکولوژیک کل فلزات است (جدول ۵). بر اساس نظر (Hakanson, 1980)، میزان Tr که به صورت ضریب سمیت در این رابطه تعریف شده است، برای فلزات سرب، روی و مس به ترتیب ۵، ۱ و ۵ بیان شده است.

جدول (۵): درجه آلودگی بر اساس شاخص ریسک اکولوژیک (Hakanson, 1980)

RI	وضعیت ریسک اکولوژیک
$RI < 150$	ریسک اکولوژیکی کم
$150 \leq RI \leq 300$	ریسک اکولوژیکی متوسط
$300 \leq RI \leq 600$	ریسک اکولوژیکی در خور ملاحظه
$RI > 600$	ریسک اکولوژیکی بسیار زیاد

مقادیر زمینه عناصر

مقدار غلظت فلزات سنگین سرب، روی و مس در شیل مطابق (جدول ۶) می‌باشد.

جدول (۶): مقدار غلظت فلزات در شیل (Li & Schoonmaker, 2014)

فلزات	سرب	روی	مس
مقدار متوسط جهانی	۹۵	۲۰	۴۵

جدول (۳): طبقه بندی درجه آلودگی بر اساس شاخص شدت آلودگی مولر (Muller, 1969)

مقادیر Igeo	وضعیت آلودگی رسوبات
$Igeo \leq 0$	غیر آلوده
$0 < Igeo \leq 1$	غیر آلوده تا آلودگی متوسط
$1 < Igeo \leq 2$	آلودگی متوسط
$2 < Igeo \leq 3$	آلودگی متوسط تا زیاد
$3 < Igeo \leq 4$	آلودگی زیاد
$4 < Igeo \leq 5$	آلودگی زیاد تا به شدت آلوده
$Igeo \geq 5$	به شدت آلوده

محاسبه شاخص بار آلودگی (۳)

برای بررسی ریسک آلودگی و آگاهی از پتانسیل آلودگی فلزات سنگین در منطقه از شاخص آلودگی تاملینسون استفاده شد (Hakanson, 1980; Muller 1969). شاخص بار آلودگی تاملینسون (PLI) به صورت ریشه nام حاصل ضرب غلظت‌های فلزات سنگین مختلف مورد بررسی مطابق رابطه زیر تعریف می‌شود (Angulo, 1996).

$$PLI = \sqrt[n]{CF1 \times CF2 \times \dots \times CFn}$$

CF: فاکتور آلودگی هر فلز

n: تعداد فلزات سنگین

محاسبه شاخص درجه آلودگی اصلاح شده (۴)

میزان آلودگی در رسوبات سطحی در ایستگاه‌های نمونه‌برداری با استفاده از معادله اصلاح شده (Hakanson, 1980) که توسط (Abraham, 2005) ارائه شده است (جدول ۴)، محاسبه می‌شود.

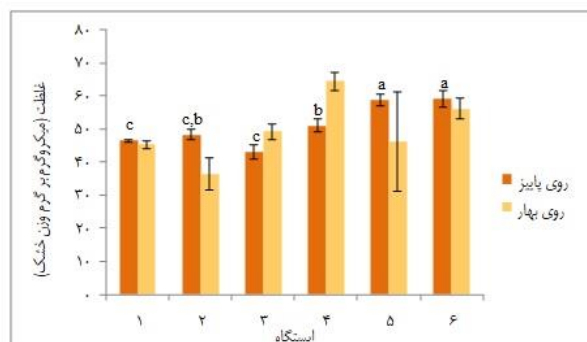
$$mCd = \frac{\sum_{i=1}^n CF}{n}$$

$$Cf = \frac{Mx}{Mb}$$

در این رابطه Mx غلظت عنصر در نمونه و Mb غلظت همان فلز در ماده مرجع (شیل میانگین) و n تعداد مشخصه‌های مورد بررسی می‌باشند و i نشان‌دهنده i امین عنصر یا آلاینده است.

نتایج

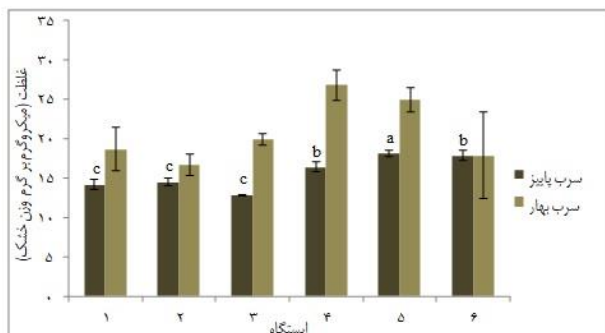
مطابق (شکل ۲) میانگین غلظت فلز روی در ایستگاه‌های مورد مطالعه در رسوبات آورده شده است:



شکل (۲): نمودار مقایسه میزان غلظت فلز روی در رسوبات در دو فصل بهار و پاییز

در رابطه با غلظت فلزات سنگین در رسوبات فصل پاییز ابتدا نرمال بودن نتایج با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید شد. سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیتی استفاده شد ($P > 0.05$). برای بررسی غلظت عنصر روی در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد ($P < 0.05$). نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر روی در ایستگاه‌های مختلف وجود دارد. در مرحله‌ی بعد برای این که مشخص شود اختلاف بین کدام ایستگاه‌ها وجود دارد از آزمون دانکن استفاده شد که در نهایت نتایج نشان داد بین ایستگاه‌های یک و چهار، یک و پنج، یک و شش، دو و پنج، سه و چهار، سه و پنج، سه و شش، چهار و پنج، پنج و شش اختلاف معنی‌داری در غلظت فلز سرب در رسوبات وجود دارد. همچنین در رسوبات فصل بهار ابتدا نرمال بودن نتایج با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید شد. سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیتی استفاده شد ($P < 0.05$). در ادامه جهت بررسی غلظت عنصر سرب در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر روی در ایستگاه‌های مختلف وجود ندارد ($P > 0.05$).

مطابق (شکل ۳) میانگین غلظت فلز سرب در ایستگاه‌های مورد مطالعه در رسوبات آورده شده است:



شکل (۳): نمودار مقایسه میزان غلظت فلز سرب در رسوبات در دو فصل بهار و پاییز

برای بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات فصل پاییز ابتدا نرمال بودن نتایج با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید شده سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیتی استفاده شد ($P > 0.05$). جهت بررسی غلظت عنصر سرب در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد ($P < 0.05$). نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر سرب در ایستگاه‌های مختلف وجود دارد.

در مرحله‌ی بعد برای این که مشخص شود اختلاف بین کدام ایستگاه‌ها وجود دارد از آزمون دانکن استفاده شد که در نهایت نتایج نشان داد بین ایستگاه‌های یک و چهار، یک و پنج، یک و شش، دو و پنج، دو و شش، سه و چهار، سه و پنج، سه و شش، چهار و پنج، پنج و شش اختلاف معنی‌داری در غلظت فلز سرب در رسوبات وجود دارد. همچنین در رسوبات فصل بهار ابتدا نرمال بودن نتایج با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید شده سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیتی استفاده شد ($P < 0.05$). در ادامه برای بررسی غلظت عنصر سرب در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر سرب در ایستگاه‌های مختلف وجود ندارد ($P > 0.05$).

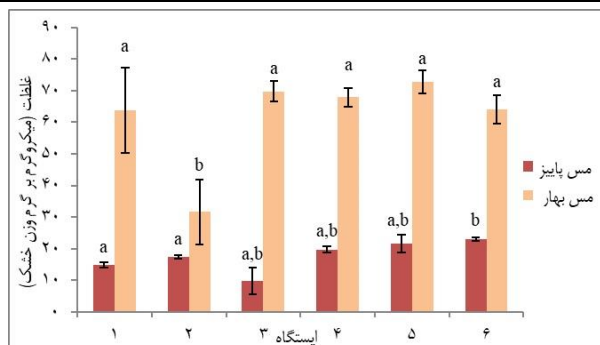
مطابق (شکل ۴) میانگین غلظت فلز مس در ایستگاه‌های مورد مطالعه در رسوبات آورده شده است:

در رابطه با غلظت فلزات سنگین در رسوبات فصل پاییز ابتدا نرمال بودن نتایج با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید

یک و دو، دو و سه، دو و چهار، دو و پنج، دو و شش اختلاف معنی‌داری در غلظت عنصر روی در نمونه‌های رسوب وجود دارد. آزمون من کندال از متداول‌ترین و پرکاربردترین روش‌های ناپارامتریک به شمار می‌روند که می‌تواند در جهت تحلیل روند سری‌های زمانی و... مورد استفاده قرار گیرد، این آزمون ابتدا توسط (Mann, 1945) ارائه و سپس توسط (Kendall, 1975) توسعه یافت و کاربرد آن توسط سازمان جهانی هواشناسی توصیه شده است و نیز جهت برآورد نمودن شیب واقعی یک روند در یک سری زمانی، استفاده از روش ناپارامتریک سنس می‌تواند یکی از روش مناسب در این زمینه باشد. این روش نیز همانند بسیاری دیگر از روش‌های ناپارامتریک همچون من-کندال بر تحلیل تفاوت بین مشاهدات سری زمانی استوار است. برای برآورد آزمون روند من-کندال و شیب سن از فایل ماکرو اکسل استفاده می‌شود.

همان‌طور که در نمودارهای فوق آمده است در فصل‌های مورد بررسی میزان غلظت فلز مس رودخانه بادآور دارای روند افزایشی با شیب سن ۱/۶۶۶ و فلز سرب دارای روند افزایشی با شیب سن ۰/۳۴۹ است در این میان غلظت فلز روی در رودخانه دارای تغییرات معنادار با شیب سن ۰/۱۳۲ اما بدون روند (افزایشی یا کاهش) است (شکل ۵ و جدول ۷).

مقادیر همبستگی فلزات سنگین بین نمونه‌های رسوب در فصل پاییز مطابق (جدول ۸) به دست آمده است. بر اساس نتایج حاصل شده بین غلظت فلزات سرب، روی و مس در رسوبات همبستگی مثبت و معنی‌داری در سطح ۹۹٪ ($P < 0.01$) وجود دارد.



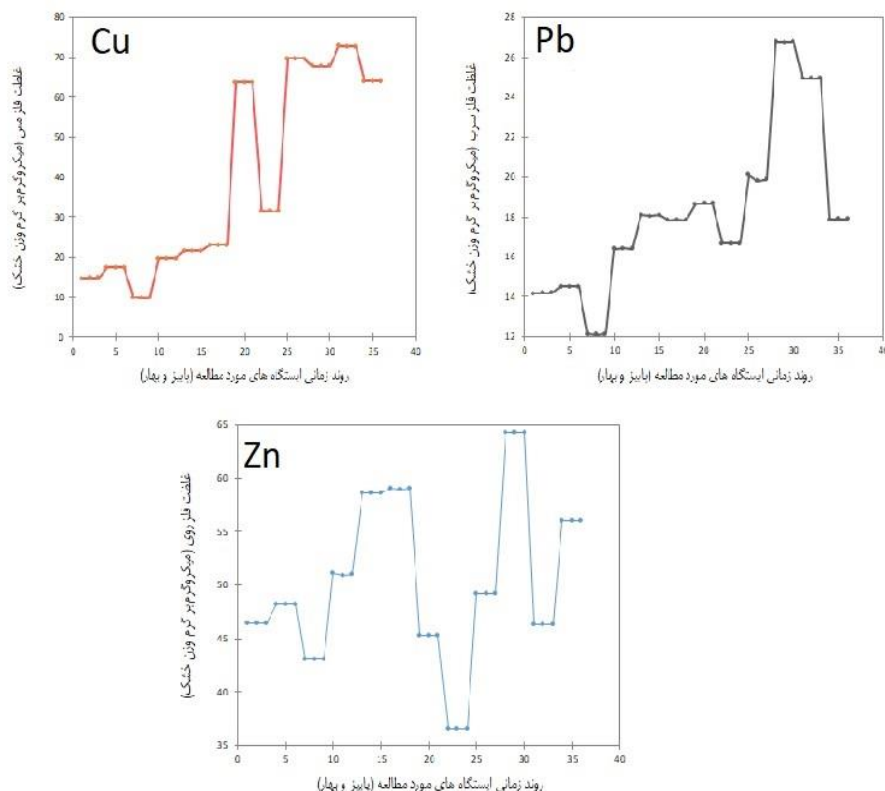
شکل (۴): نمودار مقایسه میزان غلظت فلز مس در رسوبات در دو فصل بهار و پاییز

و سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیته استفاده شد ($P < 0.05$). در ادامه برای بررسی غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد ($P < 0.05$). نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های مختلف وجود دارد. در مرحله‌ی بعد برای این که مشخص شود اختلاف بین کدام ایستگاه‌ها وجود دارد از آزمون Dunett T3 استفاده شد که در نهایت نتایج نشان داد بین ایستگاه‌های یک و شش، دو و شش اختلاف معنی‌داری در غلظت فلز مس در رسوبات وجود دارد.

نرمال بودن غلظت فلزات در رسوبات بهار با کمک آزمون شاپیرو ویلک ($P > 0.05$) تایید شد سپس به منظور بررسی همگن بودن داده‌ها از آزمون هموژنیته استفاده شد ($P = 0.05$). برای بررسی غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های مختلف از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین غلظت عنصر مس در ایستگاه‌های مختلف وجود دارد ($P < 0.05$). در مرحله‌ی بعد برای این که مشخص شود اختلاف بین کدام ایستگاه‌ها وجود دارد از آزمون دانکن استفاده شد که در نهایت نتایج نشان داد بین ایستگاه‌های

جدول (۷): نتایج آزمون من کندال در روندیابی غلظت فلزات سنگین در رسوبات دو فصل پاییز و بهار

ضرایب	مس	سرب	روی
ضریب همبستگی رتبه‌ای کندال	۰/۷۴۲	۰/۶۱۶	۰/۱۵۹
S آماره	۴۷۶/۰۰۰	۳۸۸/۰۰۰	۱۰۰/۰۰۰
دو طرفه p	۰/۰۰۰۱ <	۰/۰۰۰۱ <	۰/۱۷۹
آلفا (سطح معناداری آزمون)	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵



شکل (۵): نمودار روند تغییرات غلظت فلزات سنگین (مس، سرب و روی) در دو فصل پاییز و بهار

جدول (۹): مقادیر همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین در رسوبات بهار

مس	روی	سرب	
		۱	سرب
	۱	۰/۲۸۵	روی
۱	۰/۳۴۴	۰/۴۱۲	مس

جدول (۸): مقادیر همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین در رسوبات پاییز

مس	روی	سرب	
		۱	سرب
	۱	۰/۸۹۵**	روی
۱	۰/۶۶۰**	۰/۷۱۶**	مس

** معنی‌داری در سطح ۰/۰۱

مقادیر همبستگی بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب بهار در (جدول ۱۰) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین عناصر سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی وجود ندارد.

نتایج ضریب همبستگی بین نمونه‌های رسوب در (جدول ۹) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین فلزات در نمونه‌های رسوب وجود ندارد.

جدول (۱۰): مقادیر همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در رسوب فصل بهار

TOC	EC (ds/m)	pH	
-۰/۰۸۸	۰/۲۰۹	۰/۶۰۰	Pb
۰/۰۲۹	۰/۲۰۰	۰/۲۹۴	Zn
-۰/۰۸۶	۰/۲۰۰	۰/۱۴۷	Cu

مقادیر همبستگی بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب پاییز در (جدول ۱۱) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میان فلزات سنگین و کل کربن آلی رابطه مثبت و معنی‌داری در سطح ۹۹٪ وجود دارد.

جدول (۱۱): مقادیر همبستگی پیرسون بین فلزات سنگین و پارامترهای فیزیکوشیمیایی در رسوب فصل پاییز

TOC	EC (ds/m)	pH	
۰/۹۵۱	۰/۵۲۲	-۰/۵۲۶	Pb
۰/۹۹۱**	-۰/۴۴۶	۰/۴۶۴	Zn
۰/۹۱۷**	-۰/۵۸۳	-۰/۳۶۶	Cu

** معنی‌داری در سطح ۰/۰۱

مقادیر محاسبه شده از شاخص غنی‌شدگی در (جدول ۱۲) آمده است:

جدول (۱۲): مقادیر محاسبه شده شاخص غنی‌شدگی در رسوب ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	پاییز		بهار		مس
	سرب	روی	سرب	روی	
۱	۲۲/۶۷۲	۳۰/۸۰۱	۵۰/۰۹۸	۵۰/۹۲۹	۶۵/۰۸۵
۲	۲۷/۸۰۰	۳۸/۸۱۵	۴۱/۵۶۹	۳۳/۹۷۴	۲۰/۳۴۸
۳	۲/۰۳۵	۱۵/۶۶۳	۵۵/۴۲۴	۵۸/۳۵۱	۷۳/۲۸۴
۴	۵۷/۷۷۸	۵۱/۲۹۸	۸۵/۰۸۲	۸۷/۶۱۶	۷۰/۶۶۶
۵	۸۴/۲۶۹	۸۵/۶۰۳	۷۷/۱۰۷	۵۲/۸۲۲	۷۷/۴۵۴
۶	۸۰/۴۶۷	۷۳/۳۴۶	۴۶/۷۸۶	۷۱/۶۲۴	۶۵/۴۳۴

مقادیر محاسبه شده از شاخص شدت آلودگی مولر در (جدول ۱۳) آمده است:

جدول (۱۳): مقادیر محاسبه شده شاخص شدت آلودگی مولر در رسوب ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	پاییز		بهار		مس
	سرب	روی	سرب	روی	
۱	-۱/۰۸۰	-۱/۶۱۷	-۰/۶۸۴	-۱/۶۵۲	-۰/۰۸۰
۲	-۱/۰۴۷	-۱/۵۶۲	-۰/۸۴۶	-۱/۹۶۳	-۰/۸۸۳
۳	-۱/۲۶۱	-۱/۷۲۶	-۰/۵۹۲	-۱/۵۳۴	-۰/۰۴۷
۴	-۰/۸۷۰	-۱/۴۸۲	-۰/۱۶۲	-۱/۱۴۶	-۰/۷۰۰
۵	-۰/۷۲۹	-۱/۲۸۰	-۰/۲۶۶	-۱/۶۲۱	-۰/۱۰۸
۶	-۰/۷۴۹	-۱/۲۷۱	۰/۷۴۵	-۱/۳۴۵	-۰/۰۷۴

مقادیر محاسبه شده از شاخص بار آلودگی در (جدول ۱۴) آمده است:

جدول (۱۴): مقادیر محاسبه شده شاخص بار آلودگی در رسوب ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	بهار	پاییز
۱	۰/۸۵۷	۰/۴۸۴
۲	۰/۶۰۷	۰/۵۲۸
۳	۰/۹۲۷	۰/۳۹۶
۴	۱/۱۰۹	۰/۵۷۷
۵	۱/۰۳۹	۰/۶۴۴
۶	۰/۹۰۹	۰/۶۵۷

جدول (۱۶): مقادیر محاسبه شده شاخص ریسک اکولوژیک در رسوب ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	بهار	پاییز
۱	۱۲/۲۳۲	۵/۶۷۹
۲	۸/۰۵۹	۶/۰۶۷
۳	۱۳/۲۳۷	۴/۶۷۸
۴	۱۴/۹۱۲	۶/۸۳۱
۵	۱۴/۸۰۷	۷/۵۳۲
۶	۱۲/۱۸۰	۷/۶۴۶

مقادیر محاسبه شده از شاخص درجه آلودگی اصلاح شده در (جدول ۱۵) آمده است:

جدول (۱۵): مقادیر محاسبه شده شاخص درجه آلودگی اصلاح شده در رسوب ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	بهار	پاییز
۱	۰/۹۴۳	۰/۵۰۹
۲	۰/۶۴۰	۰/۵۴۰
۳	۱/۰۲۰	۰/۴۳۳
۴	۱/۱۷۱	۰/۵۹۸
۵	۱/۱۱۷	۰/۶۶۷
۶	۰/۹۶۹	۰/۶۷۵

مقادیر محاسبه شده از شاخص ریسک اکولوژیک در (جدول ۱۶) آمده است:

بحث و نتیجه‌گیری

به منظور بررسی وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه بادآور از فلزات سنگین سرب، روی و مس میانگین غلظت فلزات در رسوبات منطقه با راهنماهای کیفیت رسوب ISQGs و NOAA در (جدول ۱۷) مورد مقایسه قرار گرفت.

نتایج ارایه شده در (جدول ۱۷) نشان داد که غلظت فلزات روی، سرب و مس در فصل پاییز و همچنین روی و سرب در فصل بهار در مقایسه با استانداردهای محیط‌زیست کانادا و آمریکا کمتر بوده؛ در حالی که فلز مس در فصل بهار از حد آستانه استاندارد (TEC) ISQGs و حد آستانه استاندارد (ERL) NOAA بیشتر می‌باشد. که این امر نشان‌دهنده عدم وضعیت بحرانی فلزات سنگین در رسوبات منطقه است.

جدول (۱۷): مقایسه میانگین غلظت فلزات سنگین بر حسب میکروگرم بر گرم وزن خشک در

رسوب با برخی استانداردهای جهان

مطالعه حاضر	NOAA (Long et al, 1995)		ISQGs (CMME,1999)		عناصر مورد مطالعه
	ERM ⁽⁶⁾	ERL ⁽⁷⁾	PEC ⁽⁸⁾	TEC ⁽⁹⁾	
بهار	پاییز				Pb
۲۰/۸۱۱	۱۵/۶۵	۲۱۸	۴۶/۷	۱۲۸	۳۵/۸
۴۹/۶۳۸	۵۱/۰۷۲	۴۱۰	۱۵۰	۴۵۹	۱۲۱
۶۱/۶۴۱	۱۷/۷۶۲	۲۷۰	۳۴	۱۴۹	۳۱/۶

شده توسط (Nethaji et al., 2017) بر روی رسوبات مصب ولار در هند و نیز (Chen et al., 2016) در رسوبات رودخانه لئان چین هم‌خوانی دارد.

براساس نتایج حاصل از آزمون من کندال برای روندیابی میزان غلظت عناصر در فصل‌های پاییز و بهار در رودخانه بادآور، روند تغییرات عناصر سرب، مس و روی معنادار بود و در این میان

غلظت فلزات سنگین در فصل بهار روند کاهشی روی، مس و سرب را نشان داد. با مطالعه‌های صورت گرفته توسط (Nguyen et al., 2016) بر روی رسوبات رودخانه سرخ در ویتنام (Pejman et al., 2017) بر روی رسوبات خلیج فارس در ایران هم‌خوانی دارد. همچنین غلظت فلزات در فصل پاییز روند کاهشی مس، روی و سرب مشاهده شد که با مطالعه‌های انجام

ایستگاه‌های مورد مطالعه کمتر از یک بوده و نزدیک به غلظت زمینه می‌باشد. در مطالعه صورت گرفته توسط (Ballari et al., 2018) که جهت ارزیابی آلودگی فلزات سنگین در رسوب ساحل تاپیلیپالم واقع در شرق هند انجام گرفت نتایج نشان داد که میزان شاخص بار آلودگی بالاتر از یک می‌باشد که نشان‌دهنده تاثیر منابع خارجی از جمله رواناب‌های کشاورزی و فعالیت‌های صنعتی است.

مقادیر مربوط به شاخص شدت آلودگی مولر در همه ایستگاه‌های مورد مطالعه در فصول پاییز و بهار منفی می‌باشد. بنابراین با توجه به رده‌بندی مربوط به این شاخص که در جدول (۳) آمده است، منطقه از نظر آلودگی به فلزات مورد مطالعه در رده غیر آلوده قرار دارد. طی پژوهشی که توسط (He et al., 2019) برای بررسی فلزات سنگین در رسوبات سطحی رودخانه یانگ تسه چین انجام گرفته است محاسبه شاخص شدت آلودگی مولر نیز نشان‌دهنده سطح خیلی پایینی از آلودگی در منطقه بود.

با توجه به نتایج به دست آمده برای شاخص ریسک اکولوژیک فلزات مورد مطالعه در دو فصل بهار و پاییز در جدول (۱۶) وضعیت ریسک اکولوژیک در سطح خیلی پایینی قرار دارد. در پژوهش (Zhang et al., 2017) برای ارزیابی خطر فلزات سنگین در رسوب دریاچه تایهو در چین نیز نتایج حاصل شده نشان‌دهنده سطح متوسط تا پایین شاخص ریسک اکولوژیک برای فلزات سنگین سرب، مس، کادمیوم و روی بود.

نتایج به دست آمده از محاسبه شاخص درجه آلودگی اصلاح شده در هر دو فصل بهار و پاییز بر اساس رده‌بندی مربوط به این شاخص نشان‌دهنده درجه آلودگی بسیار پایین رسوبات منطقه نسبت به فلزات سرب، روی و مس می‌باشد.

به طور کلی نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که منابع عمده ایجاد آلودگی رواناب‌های کشاورزی، پساب‌های سطح شهر و فاضلاب خانگی می‌باشد. بررسی شاخص‌های ژئوآبناشت مولر، آلودگی و غنی‌شدگی در رسوبات خلیج ساندو چین توسط (Zhou et al., 2018) نیز نشان داد که عامل اصلی آلودگی رسوبات به فلزات سنگین منابع انسانی می‌باشد. محاسبه شاخص‌های کیفیت رسوب (بارآلودگی، ژئوآبناشت مولر، غنی‌شدگی، ریسک اکولوژیک و درجه آلودگی اصلاح شده) در رسوبات رودخانه در دو فصل بهار و پاییز نشان‌دهنده سطح آلودگی پایین در منطقه نسبت به فلزات سنگین سرب، روی و مس می‌باشد. غلظت فلزات مورد مطالعه در فصل بهار نسبت به پاییز افزایش

عناصر سرب و مس دارای تغییر روند افزایشی نیز بودند. این آزمون در مطالعه‌های آب و هواشناسی کاربرد فراوان داشته و نقش بسیاری در تحلیل نتایج مربوطه ایفا می‌نماید. در مطالعه حاضر تلاش شد تا با بررسی، تغییرات میزان آلودگی ناشی از عناصر مورد مطالعه در طول یک بازه زمانی به تحلیل درست‌تری از شرایط کیفیت محیط‌زیست منطقه دست یافت. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد هرچند میزان عناصر در مقایسه با استاندارد کمتر است اما روند افزایش آن بر احتمال بالارفتن آلودگی در منطقه دلالت دارد که در نهایت بر لزوم پایش شرایط محیطی و کنترل عوامل آلاینده در این رودخانه تاکید می‌شود.

برای ارزیابی میزان آلودگی رسوبات به فلزات سنگین شاخص‌های کیفیت رسوب (بارآلودگی، ژئوآبناشت مولر، ریسک اکولوژیک، درجه آلودگی اصلاح شده و غنی‌شدگی) محاسبه شد. به طور کلی زمانی که میزان ضریب غنی‌شدگی کمتر و یا مساوی یک باشد عناصر منشا طبیعی داشته و هنگامی که از یک بزرگتر باشد منشا عناصر انسانی می‌باشد. بر اساس نتایج به دست آمده در جدول (۱۲) بیشترین مقدار این شاخص در رابطه با فلزات مورد مطالعه مربوط به ایستگاه‌های پنجم و ششم می‌باشد که همان‌طور که قبلاً گفته شد به دلیل تردد وسایل نقلیه، ورود فاضلاب خانگی و رواناب‌های کشاورزی این ایستگاه‌ها به عنوان منابع اصلی آلودگی در طول رودخانه بادآور در فصل پاییز می‌باشند. همچنین در فصل بهار در رابطه با فلزات سرب و روی بیشترین میزان این شاخص مربوط به ایستگاه چهارم و برای فلز مس مربوط به ایستگاه پنجم است که این دو ایستگاه منابع اصلی آلودگی در رودخانه بادآور در فصل بهار هستند. با توجه به دامنه تغییرات شاخص غنی‌شدگی فلزات مورد مطالعه منشا این عناصر در دو فصل بهار و پاییز انسانی می‌باشد. در رابطه با شاخص بار آلودگی اگر مقدار شاخص نزدیک به عدد یک باشد، نشان‌دهنده این است که بار یا غلظت فلزات سنگین نزدیک به غلظت زمینه و اگر بیش از یک باشد نشان‌دهنده این است که رسوب آلوده است (Tomlinson et al., 1980). بر اساس نتایج به دست آمده از شاخص بار آلودگی در ایستگاه‌های مورد مطالعه در فصل بهار، میزان این شاخص در ایستگاه‌های چهارم و پنجم بیشتر از یک بوده که نشان‌دهنده آلوده بودن رسوب به فلزات سرب، روی و مس در این ایستگاه‌ها بوده و نزدیک به غلظت زمینه در سایر ایستگاه‌ها می‌باشد. در رابطه با محاسبه این شاخص در فصل پاییز نیز میزان این شاخص در همه

سمی در رودخانه بادآور باید راه‌کارهای مناسبی در نظر گرفته شود. از جمله‌ی این راه‌کارها می‌توان به کنترل میزان مصرف کود و سموم توسط کشاورزان کاربرد کودهای آلی به جای کودهای شیمیایی ایجاد سیستم جمع‌آوری مناسب فاضلاب‌های روستایی- شهری و جلوگیری از ورود آن‌ها به رودخانه باد آور اشاره کرد.

یادداشت‌ها

1. Enrichment Factor
2. Geo accumulation Index
3. Pollution Load Index
4. Modified degree of contamination
5. Risk Index
6. Effect Range Median
7. Effect Rang Low
8. Probable Effect Concentration
9. Threshold Effect Concentration

چشمگیری به ویژه در رابطه با فلز مس نشان می‌دهد که با توجه به کاهش میزان بارندگی‌ها و نبود تاثیرات ترقیق (Liu et al, 2016) می‌توان افزایش غلظت نسبت به فصل پاییز را تا حدودی توجیه نمود. در این راستا مطالعه‌ای بر روی توزیع فلزات سنگین در رسوبات سطحی شرق چین توسط (Li et al., 2018) صورت گرفت که نشان‌دهنده تاثیر تغییر فصول بر میزان توزیع فلزات سنگین در رسوبات بود. مقایسه غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های رسوب با استانداردهای کیفیت رسوب کانادا و آمریکا نشان داد که منطقه مورد مطالعه از نظر آلودگی در وضعیت بحرانی قرار ندارد اما با توجه به تداوم تخلیه آلاینده‌های سمی به رودخانه بادآور، پتانسیل زیادی برای افزایش سریع و تجمعی غلظت فلزات سنگین سمی و رسیدن غلظت آن‌ها به حد بحرانی وجود دارد. در این بین روند تغییرات معنادار غلظت عناصر نیز حاکی افزایش میزان آنها در فصول مورد بررسی بود. بنابراین برای پیشگیری از آلودگی بیشتر ناشی از فلزات سنگین و

فهرست منابع

- Angulo, E. 1996. The Tomlinson's pollution load index applied to heavy metal "Mussel-Watch" data: a useful index to assess coastal pollution. *Sciences Total Environment*, 187(3): 19-56.
- Anning, A.K. & Akoto, R. 2018. Assisted phytoremediation of heavy metal contaminated soil from a mined site with *Typha latifolia* and *Chrysopogon zizanioides*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148: 97-104.
- Ballari, L.; Madiga, R.; Nirmala, K. & Tella, L.P. 2018. Assessment of heavy metal Pollution from the sediment of Tupilipalem Coast, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research*, 33(3): 294-302.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1999. Canadian environmental quality guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeng. quality guidines.
- Feng, N.X.; YU, J.; Zhao, H.M.; Cheng, Y.T.; Mo, C.H.; Cai, Q.Y.; Li, Y.W.; Li, H. & Wong, M.H. 2017. Efficient phytoremediation of organic contaminants in soils using plant-endophyte partnerships. *Science of the Total Environment* 583 :352-368.
- Gholam Dokht Bandari, M. & Rezaie, P. 2015. Study of Some Heavy Metal Pollutions in the Hormuz Islands Coastal Sediments and Their Origin. *Journal of Oceanography*. 6 (22) :97-106 (in persion)
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach. *Water Research*, 14(8): 975-1001.
- He, Zhongfa.; Li, F.; Dominech, S.; Wen, X. & Yang, Sh. 2019. Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estury: Distribution, speciation and environmental risks. *Journal of Geochemical Expolration*, 198: 18-28.
- Kadhun, S.A.; Ishak, M.Y.; Zulkifli, S.Z. & Hashim, R. 2016. Evaluation of the status and distributions of heavy metal pollution insurface sediments of the Langat River Basin in Selangor Malaysia. *Marpolbul*, 101(1): 391-396.

- Kane, S.; Lazo, P. & Vlora, A. 2012. Assessment of Heavy Metals in some Dumps of Copper Mining and Plants in Mirdita Area, Albania. Proceeding of the 5th International Scientific Conference on Water, Climate and Environment, EDS, Ohrid, Macedonia.
- Kendall, M. G. 1975. Rank Correlation Measures, Charles Griffin, London
- Mann, H. B. 1945. Nonparametric Tests against Trend. *Econometrica*, 13: 245-259.
- Li, Y.; Lin, Y. & Wang, L. 2018. Distribution of heavy metals in seafloor sediments on the East Ghina Sea shelf: Seasonal variations and typhoon impact, *Marine Pollution Bulletin*, 129(2): 534-544.
- Li, Y. & Schoonmaker, J. E. 2014. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments 9, 1-32.
- Mann, H.B. 1945. Nonparametric Tests against Trend. *Econometrica*, 13, 245-259.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L & Calder, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environment Management*, 19(3): 81-97.
- Mehrshad, B.; moradi, A.; Naji, A. & Dehghani M. 2015. Anthropogenic impacts on heavy metals (Pb, Ni, Zn and Fe) concentration in surface sediments of Shoor River Estuary, Bandar Abbas. *Journal of Aquatic Ecology*. 5 (2): 38-48 (in persion)
- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Marine Pollution Bulletin*, 2(3): 108-118.
- Nethaji, S.; Kalaivanan, R.; Viswam, A. & Jayaprakash, M. 2017. Geochemical assessment of heavy metals Pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, 115 (4): 469–479.
- Pejman, A.H.; Nabi Bidhendi, GH. R.; Ardestani, M.; Saeedi, M. & Baghvand, A. 2017. Fractionation of heavy metals in sediments and assessment of their availability risk: A case study in the northwestern of Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 114 (7): 881–887.
- Smai, A. & Naji, A. 2012. Sediment quality assessment of klang Fstuary, Malaysia. *Ecosystem Health and Management*, 15(3): 287- 293.
- Suthar, S.; Nema, A. K.; Chabukdhara, M. & Gupta, S. K. 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. *J. Hazardous Materials*, 171(3): 1088-1095.
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R. & Jeffrey, D. W. 1951. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol{ä}nder Meeresuntersuchungen*, 33(1): 554- 566.
- Zhang, Y.; Han, Y.; Yang, J.; Zhu, Lingyan. & Zhong, W. 2017. Toxicities and risk assessment of heavy metals in sediments of taihu Lake, China, based on sediment quality guidlines, *Journal of Environmental Sciences*, 62, 31-38.
- Zhou, Sh.; Kang, R.; Ji, Ch. & Kaufmann, H. 2018. Heavy metal distribution, contamination and analysis of sources – Intertidal zone of Sandu Bay, Ningde, China, *Marine Pollution Bulletin*, 135, 1138-1144.