



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

Study of resistant and non-resistant fractions of copper, cadmium, lead and mercury based on the sequential extraction method in the surface sediments of the southern Caspian Sea

Maryam Rezaei¹, Hassan Nasrollahzadeh Saravi^{2*}, Hourieh Younesipour³, Sharareh Firouzbandian⁴, Marzieh Rashidi Golrooye⁵

1. PhD, Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC), Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Sari, Iran

2. Associate Prof., Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC), Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Sari, Iran

3, 4, 5. M.Sc., Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC), Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Sari, Iran

Article info

Article history

Received: 10 July 2024

Accepted: 10 September 2024

Keywords:

Metal pollutants, Surface sediments, Sequential extraction technique, Caspian Sea, Iran.



Abstract

Heavy metals are among the pollutants that cause many problems for aquatic organisms and, ultimately, for humans in aquatic ecosystems. Sediments serve as a reservoir for metal pollutants from both natural and anthropogenic sources. Therefore, the purpose of this study is to investigate the concentrations of both resistant and non-resistant forms of the metals Cu, Cd, Pb, and Hg in surface sediments at depths of 10 and 30 meters along eight transects in the southern Caspian Sea from the fall and winter of 2018 to the spring and summer of 2019. The results showed that the mean concentration (\pm SE) of Cu, Pb, Cd (mg/kg dw), and Hg (μ g/kg dw) in the resistant fraction were (17.08 ± 1.37) , (867.80 ± 8.96) , (4.82 ± 0.64) , and (5.42 ± 0.05) , while in the non-resistant fractions they were (3.09 ± 0.66) , (22.80 ± 1.23) , (9.70 ± 0.16) , and (8.13 ± 0.05) , respectively. When comparing the concentrations of non-resistant forms accessible to living organisms with international standards, it was found that the concentrations of Cu and Hg were lower than the standards, while the concentrations of Pb and Cd slightly exceeded the international standards, suggesting a man-made origin for Pb and Cd. The results of measuring heavy metals in sediments indicated that the contribution of anthropogenic sources to the origin of these metals is greater than that of natural and geochemical sources.

Introduction

In recent years, many environmental problems have been reported due to the entry of various pollutants caused by human activities into the marine ecosystem. Consequently, numerous research studies have been conducted on the issues caused by various pollutants in the marine environment (Gao et al., 2010; Hashemi et al., 2015; Vodopivec et al., 2015). Among the most significant pollutants of the sea, heavy metals have always garnered interest. Due to their indestructibility, they exhibit high resistance within the marine ecosystem (Huang et al., 2013). Sediments act as carriers and storage sources for pollution. Metal

pollutants in the sediments of an aquatic system originate from two sources: natural and anthropogenic (Duyusen and Gorkem, 2008). One of the most important anthropogenic sources is urban, industrial, and agricultural activities (Singh et al., 2005). Unlike organic compounds, heavy metals are resistant pollutants and are not biodegraded in nature. One of the significant consequences of the stability of heavy metals is their accumulation in the food chain. As a result, their concentration in the food chain can exceed several times higher than their amount in water or sediment (Khodabandeh, 2000). Since measuring the total concentration of elements in sediments cannot provide a

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.107261>

*Corresponding author: Hassan Nasrollahzadeh Saravi; E-mail: hnsaravi@gmail.com

How to cite this article: Rezaei, M., Nasrollahzadeh Saravi, H., Younesipour, H., Firouzbandian, S., Rashidi Golrooye, M., 2024. Study of resistant and non-resistant fractions of copper, cadmium, lead and mercury based on the sequential extraction method in the surface sediments of the southern Caspian Sea. Kharazmi Journal of Earth Sciences 10(1), 265- 277. <http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.107261>



true representation of pollution in an aquatic environments, chemical separation studies are necessary to determine the origin and type of these compounds (Bagheri et al., 2011). The non-resistant components (exchanges, iron and manganese oxides, and organic materials) result from the entry of metals due to human activities, while the resistant components part are derived from their natural presence in the earth's crust (Soares et al., 1999; Zakir and Shikazono, 2008).

Materials and Methods

Sampling of the surface sediments of the southern Caspian Sea during autumn and winter (2018) and spring and summer (2019) was conducted from eight transects: Astara, Anzali, Sefid Roud, Tonekabon, Nowshahr, Babolsar, Amirabad, and Torkaman, at depths of 10 and 30 meters. This sampling aimed to measure the heavy metals Cu, Cd, Pb, and Hg. In autumn 2018, sampling was not conducted at the depth of 30 meters. Surface sediment samples were collected using a grab sampler. For preparation, sediment samples were first dried using a freeze dryer. The measurement of Cu, Cd, Pb, and Hg was performed using the sequential extraction method (Tessier, 1979).

Results and Discussion

The results of the resistance and non-resistance parts of heavy metals in sediments at a depth of 10 meters in different seasons are as follows: In the autumn of 2018 and spring of 2019, the mean amount of metals processed in the resistance part (natural resources) was greater than the non-resistance part (human resources). In the winter of 2018, the mean levels of Cd and Pb in the resistance part (natural resources) were significantly lower than the non-resistance part (human resources), while the mean levels of Cu and Hg in the resistance part (natural resources) were higher than the non-resistance part (human resources). In the summer of 2019, only the mean level of Hg in the resistance part (natural resources) was lower than the non-resistance part (human resources).

Conclusions

Comparison of the non-resistance part with international standards showed that the concentrations of Cu and Hg were lower than the standards, while the concentrations of Pb and Cd were higher than the international standards, indicating a man-made origin for Pb and Cd. The results demonstrated that the determination of the total concentration of heavy metals cannot provide an accurate assessment of heavy metal pollution in the water ecosystem. Therefore, to evaluate pollution and the bioavailability of metals for living organisms, it is insufficient to rely solely on the total concentration of heavy metals.

References

- Bagheri, H., Charmed, T., Khairabadi, V., Darvish Bastami, K., Bagheri Z., 2011. Measurement and evaluation of heavy metal pollution in the sediments of Gorganrood River. *Oceanography* 2(5), 35-39. (In Persian).
- Duyusen, G., Gorkem, A., 2008. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences* 35(4), 413-418.
- Gao, X.L., Chen, C.A., Wang, G., Xue, Q.Z., 2010. Environmental status of Daya bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 86, 369-378.
- Hashemi, E., Safahieh, A., Salari Ali Abadi, M.A., Ghanemi, K., 2015. Accumulation of mercury (*Larus cachinnans*) in Bandar Mahshar and Shadegan. *Journal of Environmental Studies* 41(1), 11-13.
- Khodabandeh, p., 2000. Accumulation of heavy metals in sediments and aquatic organisms of the Caspian Sea. *Water and Wastewater* 29, 19-42. (In Persian).
- Huang, L.L., Pu, X.M., Pan, J.F., Wang, B., 2013. Heavy metal pollution status in surface sediments of swan lake lagoon and Rongcheng bay in the northern yellow sea. *Chemosphere* 93, 1957-1964.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology* 312 (1-4), 14-27.
- 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.






Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51(7).

Vodopivec, C., Curtosi, A., Villaamil, E., Smichowski, P., Pelletier, E., Mac Cormack, W.P., 2015. Heavy metals in sediments and soft tissues of the Antarctic clam *Laternula*

elliptica: More evidence as a possible biomonitor of coastal marine pollution at high latitudes. *Science of the Total Environment* 502, 375-384.

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.

CRediT authorship contribution statement

 Maryam Rezaei	Conceptualization Writing - Original Draft Data Curation
 Hassan Nasrollahzadeh Saravi	Supervision Formal analysis Writing - Review & Editing
 Hourieh Younesipour	Project administration Investigation
 Sharareh Firouzkandian	Methodology Resources
 Marzieh Rashidi Golrooye	Software



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

مطالعه غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه بر اساس روش استخراج متوالی در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر

مریم رضائی^۱، حسن نصراله زاده ساروی^{۲*}، حوریه یونسی پور^۳، شراره فیروزکندیان^۴، مرضیه رشیدی گل رویه^۵

۱. دکتری، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج جهاد کشاورزی، مازندران، ساری
 ۲. دانشیار، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج جهاد کشاورزی، مازندران، ساری
 ۳. ۴. ۵. کارشناس ارشد، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج جهاد کشاورزی، مازندران، ساری

چکیده

اطلاعات مقاله

فلزات سنگین جزء آلاینده‌هایی هستند که در بوم سازگان‌های آبی مشکلات بسیاری را برای آبزیان و در نهایت برای انسان ایجاد می‌کنند. رسوبات به عنوان منبع ذخیره برای آلاینده‌های فلزی هستند که از دو منشأ طبیعی و انسان ساخت ناشی می‌شوند. بنابراین هدف از این مطالعه تعیین غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه رسوبات سطحی بر اساس روش استخراج متوالی در اعماق ۱۰ و ۳۰ متری آب دریا در هشت نیم خط (Transect) طی سال‌های ۱۳۹۷ (پاییز و زمستان) الی ۱۳۹۸ (بهار و تابستان) در حوزه جنوبی دریای خزر سواحل ایران بود. نتایج نشان داد که میانگین غلظت $(SE \pm)$ مس، سرب، کادمیم (برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) و جیوه (بر حسب میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) به ترتیب در بخش پایدار برابر $(17/08 \pm 1/37)$ ، $(867/80 \pm 8/96)$ ، $(4/82 \pm 0/64)$ ، $(5/42 \pm 0/05)$ و در بخش ناپایدار برابر $(22/80 \pm 1/23)$ ، $(9/70 \pm 1/16)$ ، $(8/13 \pm 1/05)$ است. مقایسه غلظت بخش ناپایدار که قابل دسترس موجودات زنده است با استانداردهای جهانی نشان داد که غلظت عناصر مس و جیوه کمتر از استانداردها اما غلظت سرب و کادمیم بالاتر از استانداردهای جهانی است و نشان‌دهنده منشأ انسان ساخت این دو فلز می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری فلزات سنگین در رسوبات نشان داد که منشأ این فلزات بیشتر از منابع طبیعی و ژئوشیمیایی است و منابع انسان ساخت سهم کمتری داشته است. از نتایج تحقیق حاضر می‌توان نتیجه گرفت که تعیین غلظت کل فلزات سنگین نمی‌تواند نتایج دقیقی از آلودگی منطقه را نشان دهد لذا برای تعیین و ارزیابی آلودگی و تعیین دسترس زستی فلزات برای موجودات زنده شایسته است از بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین بهره برد.

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۲۰

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۰

واژه‌های کلیدی

آلاینده‌های فلزی،

رسوبات سطحی، استخراج

پی‌درپی، دریای خزر،

ایران.



مقدمه

مورد توجه بوده است می‌توان به فلزات سنگین اشاره نمود که به دلیل تجزیه‌ناپذیر بودن، پایداری زیادی در بوم سامانه دریا دارند (Huang et al., 2013). رسوبات به عنوان حامل و منبع ذخیره برای آلودگی‌ها در بوم سامانه‌های آبی محسوب می‌شوند. آلاینده‌های فلزی موجود در رسوبات یک بوم سامانه آبی از دو منشأ طبیعی و انسانی ناشی می‌شوند (Duyusen and Gorkem, 2008). منشأ طبیعی فلزات در بوم سامانه‌های آبی ناشی از هوازدگی سنگ‌ها و فرسایش خاک‌ها است و از مهم‌ترین منشأهای انسانی، می‌توان به فعالیت‌های

در سال‌های اخیر به دلیل ورود آلاینده‌های مختلف ناشی از فعالیت‌های انسان به بوم سامانه دریا، مشکلات زیست محیطی فراوانی گزارش شده است. به همین منظور تحقیقات فراوانی در زمینه مشکلات ناشی از آلاینده‌های مختلف در محیط زیست دریا انجام گرفته است (Gao et al., 2010; Hashemi et al., 2015; Vodopivec et al., 2015) از مهم‌ترین آلاینده‌های دریا که همواره

*نویسنده مسئول: حسن نصراله زاده ساروی hnsaravi@gmail.com

استناد به این مقاله: رضائی، م، نصراله زاده ساروی، ح، یونسی پور، ح، فیروزکندیان، ش، رشیدی گل رویه، م. (۱۴۰۳). مطالعه غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه بر اساس روش استخراج متوالی در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر. مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۱۰، شماره ۱، صفحه ۲۶۵ تا ۲۷۷.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.107261>



گردید، ترتیب فلزات بر اساس روش استخراج متوالی در بخش غلظت کل به ترتیب آهن < منگنز < نیکل < کروم، در بخش ناپایدار به صورت منگنز < آهن < نیکل < کروم و در بخش پایدار به صورت آهن < منگنز < نیکل < کروم تعیین گردید. نتایج این تحقیق همچنین نشان داد که درصد بخش ناپایدار فلز کادمیم برابر ۵۸/۵۸ درصد بوده که نشان‌دهنده‌ی بیشتر بودن سهم انسانی در توزیع این فلز می‌باشد. نتایج آنالیز رسوبات به روش استخراج متوالی توسط زرشاناس و همکاران (Zarshanas et al., 2016) در سواحل دریای خزر در دو ایستگاه تنکابن و امیرآباد و اعماق ۵، ۱۰ و ۲۰ متر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که درصد بخش ناپایدار فلزات آهن، منگنز، کروم، نیکل در ایستگاه تنکابن به ترتیب ۳/۵، ۴۵/۰، ۶/۱، ۲۲/۰ و در ایستگاه امیرآباد به ترتیب ۲۳/۰، ۲/۶، ۴/۱، ۰/۸ و در بخش پایدار در ایستگاه تنکابن به ترتیب ۹۶/۵، ۵۵/۰، ۹۳/۹، ۷۸/۰ و در ایستگاه امیرآباد ۷۷/۰، ۹۷/۴، ۹۸/۲ و ۹۶/۰ می‌باشد. به طور کلی، ترتیب بخش‌های مختلف استخراج به صورت بخش پایدار < بخش وابسته به مواد آلی < بخش وابسته به عناصر احیا < بخش قابل تبادل بوده است. در تحقیق آن‌ها به جز فلز منگنز (در فصل تابستان) مقادیر بخش پایدار چندین برابر بخش ناپایدار بوده است. بنابراین مطالعه حاضر با هدف تعیین غلظت بخش‌های کل، ناپایدار و پایدار فلزات مس (فلز ضروری)، کادمیم، سرب و جیوه (فلزات غیر ضروری) با روش استخراج متوالی در رسوبات سطحی سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر طی سال‌های ۱۳۹۷-۱۳۹۸ در چهار فصل و اعماق ۱۰ و ۳۰ متر در هشت نیم خط (از آستارا تا بندر ترکمن) انجام گردید.

مواد و روش‌ها

ایستگاه‌های نمونه‌برداری

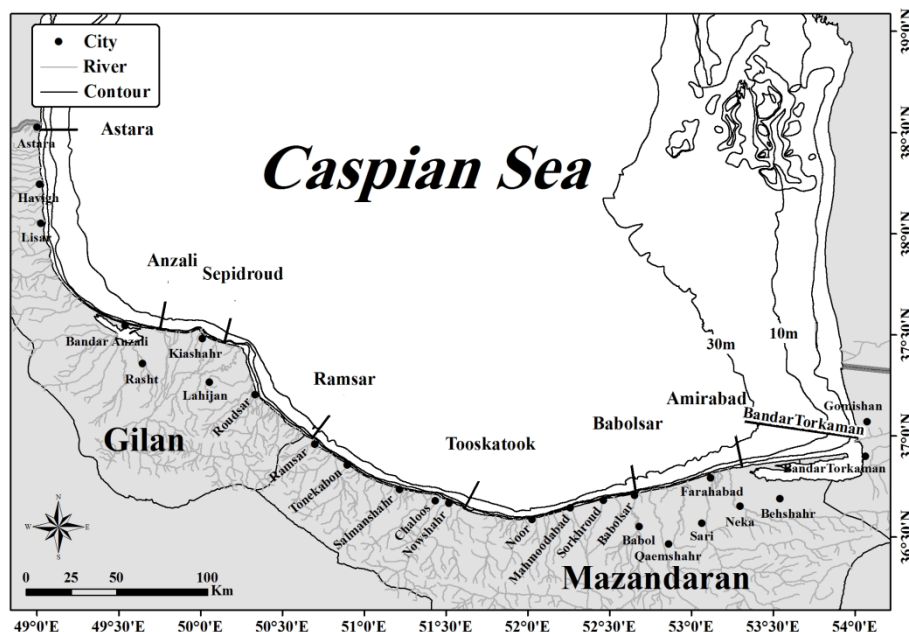
نمونه‌برداری از رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر طی فصول پاییز و زمستان (۱۳۹۷) و بهار و تابستان (۱۳۹۸) از هشت نیم خط (Transects) آستارا، بندر انزلی، سفید رود، رامسر، نوشهر (توسکاتوک)، بابلسر، بندر امیرآباد و بندر ترکمن در اعماق ۱۰ و ۳۰

شهری و صنعتی و کشاورزی اشاره نمود (Singh et al., 2005). فلزات سنگین آلاینده‌های پایداری (Resistant pollution) هستند که برخلاف ترکیبات آلی از طریق فرایندهای شیمیایی یا زیستی در طبیعت تجزیه نمی‌شوند. از نتایج مهم پایداری فلزات سنگین گسترش زیاد در زنجیره غذایی می‌باشد، به طوری که در نتیجه این فرایند، غلظت آن‌ها در زنجیره غذایی می‌تواند تا چندین برابر مقدار آن‌ها در آب یا در هوا افزایش یابد (Khodabandeh, 2000). از آنجایی که اندازه‌گیری غلظت کل عناصر در رسوبات نمی‌تواند تصویر واقعی از آلودگی یک محیط آبی را ارائه دهد، این مسئله لزوم انجام مطالعات تفکیک شیمیایی را به منظور دستیابی به منشأ و نوع پیوندها ضروری می‌سازد (Bagheri et al., 2011). اجزای بخش‌های ناپایدار (تبادلی، اکسیدهای آهن و منگنز و مواد آلی) حاصل ورود فلزات در نتیجه فعالیت‌های انسانی است و بخش پایدار در نتیجه حضور طبیعی آن‌ها در پوسته زمین هستند (Soares et al., 1999; Zakir and Shikazono, 2008). در سواحل ایرانی دریای خزر مطالعات زیادی برای اندازه‌گیری عناصر فلزی در رسوبات سطحی انجام شده است که به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. روش استخراج متوالی (Sequential Extraction Technique) بر اساس نظریه Tessier و همکاران (Tessier et al., 1979) بسط داده شده است که بطور گسترده‌ای برای انواع نمونه‌های جامد شامل رسوبات آب شیرین، رسوبات آب شور، خاک و لجن فاضلاب به کار گرفته می‌شود (Singh et al., 2005).

در سواحل ایرانی دریای خزر مطالعاتی برای اندازه‌گیری عناصر فلزی در رسوبات سطحی با روش استخراج متوالی انجام شد که به برخی از آن‌ها اشاره خواهد شد. در خصوص منشأیایی فلزات می‌توان به تحقیق هاشمی و همکاران (Hashemi et al., 2012) در حوزه جنوبی دریای خزر در استان مازندران اشاره نمود که در بخش ناپایدار جزء وابسته مواد آلی بیشترین درصد را دارا می‌باشد. در مطالعه محتشم زاده و همکاران (Mohtshamzadeh et al., 2014) در دو ایستگاه تنکابن و بندر امیرآباد در اعماق ۵، ۱۰ و ۲۰ متری انجام

فصل پاییز سال ۱۳۹۷، نمونه‌برداری از عمق ۱۰ متر انجام شد اما در سایر فصول علاوه بر عمق ۱۰ متر نیز عمق ۳۰ متری نمونه‌برداری از رسوبات سطحی انجام گردید. نمونه‌برداری رسوبات سطحی با استفاده از گرب (VanVeen Grab) صورت گرفت. شکل ۱ مختصات نمونه‌برداری در هشت نیم خط را نشان می‌دهد.

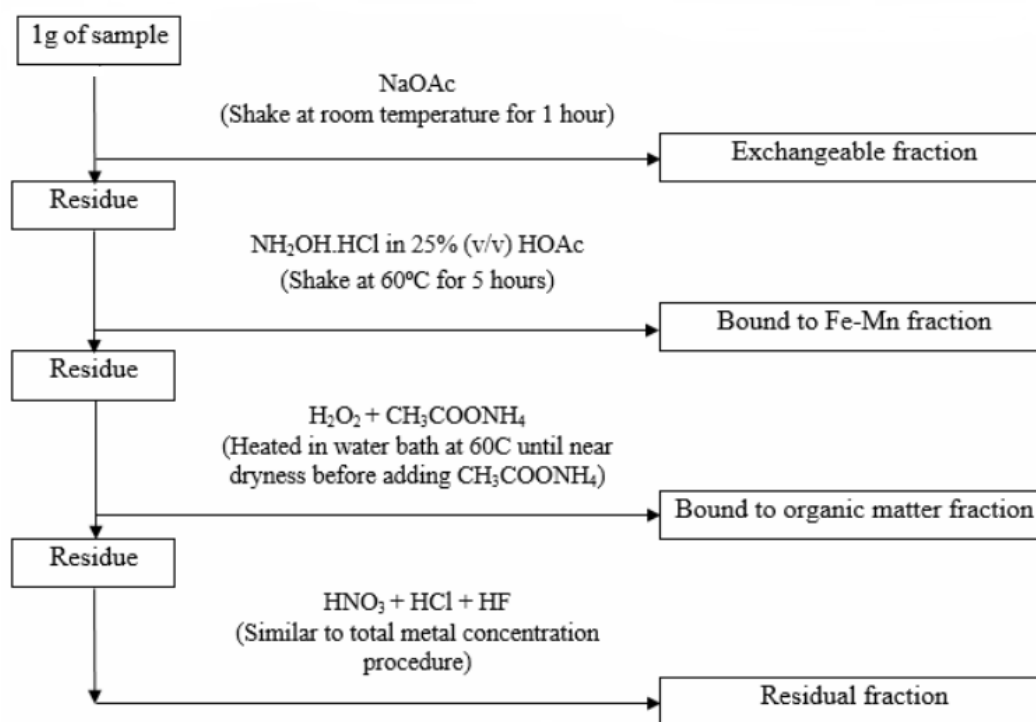
متر برای اندازه‌گیری فلزات سنگین مس، کادمیم، سرب و جیوه انجام گردید. در ضمن این هشت نیم خط در طرح‌های مختلف پژوهش‌شده اکولوژی دریای خزر بر اساس تغییرات فصلی و ناحیه‌ای سه استان شمالی طی سه دهه انتخاب گردید که در این تحقیق هم مورد استفاده قرار گرفت. شایان ذکر است که با توجه به شرایط دریا در



شکل ۱- محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری در حوزه جنوبی دریای خزر (۱۳۹۷-۹۸)
Fig.1. The location of sampling stations in the southern Caspian Sea (2018-2019)

فلز جیوه به وسیله بخارات سرد اتمی (Cold Vapour) در آزمایشگاه تجزیه دستگاهی پژوهش‌شده اکولوژی دریای خزر انجام شد (APHA, 2017). به همراه تمام نمونه‌ها، نمونه شاهد آماده‌سازی و نیز به دستگاه تزریق گردید. دقت و راندمان اندازه‌گیری میزان فلزات مورد نظر با استفاده از آنالیز ماده استاندارد مرجع SRM ۲۷۱۱ به ترتیب برای فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه $0.040 (1.0\%)$ ، 0.11 (1.1%)، $0.10 (92\%)$ و $0.389 (1.05\%)$ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک تعیین گردید.

برای آماده‌سازی، ابتدا نمونه‌های رسوبات به وسیله دستگاه فریز درایر در محیط سرما خشک شدند. اندازه‌گیری فلزات سنگین مس، کادمیم، سرب و جیوه به روش استخراج متوالی (Tessier et al., 1979) انجام گردید (شکل ۲). بر اساس شکل ۲، مراحل ۱ الی ۳ بخش‌های ناپایدار و مرحله ۴ بخش پایدار در فرایند استخراج متوالی می‌باشد. فلزات شامل مس، کادمیم و سرب با استفاده از جذب اتمی مجهز به دو سیستم شعله و گرافیتی (D2Thermo M5, Electron Corporation AA Serio Model) اندازه‌گیری شد.



شکل ۲- دیاگرام فرایند استخراج متوالی فلزات در رسوبات (Tessier et al., 1979)

Fig. 2. Flow diagram of sequential extraction procedure (Tessier et al., 1979)

نتایج آنالیز فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه (بخش‌های ناپایدار و پایدار و غلظت کل) در نمونه‌های رسوب دریا طی فصل‌های پاییز و زمستان سال ۱۳۹۷ و بهار و تابستان ۱۳۹۸ در جداول ۱ (عمق ۱۰ متر) و ۲ (عمق ۳۰ متر) آورده شده است. نتایج بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین در رسوبات در فصول مختلف برای عمق ۱۰ متر به شرح زیر می‌باشد: در فصل پاییز سال ۱۳۹۷ و بهار سال ۱۳۹۸، میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود. فصل زمستان سال ۱۳۹۷ میانگین فلزات کادمیم و سرب در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بسیار کمتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود اما میانگین فلزات مس و جیوه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود و در فصل تابستان سال ۱۳۹۸ فقط میانگین جیوه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) کمتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود.

مقادیر در برنامه SPSS نسخه ۱۱/۵ با استفاده از انتقال داده‌ها نرمال‌سازی شدند و سپس آزمون‌های آنالیز واریانس (ANOVA) برای مقایسه میانگین غلظت فلزات فصول مختلف و آزمون تی (T-test) برای مقایسه میانگین غلظت فلزات در دو عمق ۱۰ و ۳۰ متر استفاده گردید (Nasiri, 2009).

نتایج و بحث

شیرنشان و همکاران (Shirnesan et al., 2013) در تحقیقی در منطقه خلیج فارس عنوان کردند که زمانی درصد بخش پایدار بیش از ۵۰٪ برسد بیانگر این است که منبع این عناصر بیشتر ژئوشیمیایی است تا منبع انسان ساخت. به بیان دیگر در صورتی که بیش از ۵۰ درصد از غلظت فلزات در فاز تبادل (بخش ناپایدار) ثبت گردد و دسترس‌پذیری زیستی آن‌ها فراهم گردد، در نتیجه منشأ فلزات انسان ساخت (آنتروپوژنیک) در نظر گرفته خواهد شد.

جدول ۱- میانگین غلظت فلزات سنگین در رسوبات دریایی مطالعه شده در سال‌های ۱۳۹۷-۱۳۹۸ در عمق ۱۰ متر (عنصر جیوه بر حسب میکروگرم بر کیلوگرم و بقیه عناصر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک)

Table 1. The mean concentration of heavy metals in the studied marine sediments at a depth of 10 m (Hg in $\mu\text{g}/\text{kg.dw}$ and other elements in $\text{mg}/\text{kg.dw}$) in 2018-2019.

Season	Metals	Exchangeable fraction	Bound of Fe-Mn fraction	Bound of organic matter fraction	Resistance part	Total concentration
		(Non-Resistance part)				
Autumn 2018	Cu	0.47	0.13	0.62	16.88	18.24
	Cd	46.91	0.69	ND	35.12	85.17
	Pb	74.97	ND	0.52	6836.30	6988.0
	Hg	ND	ND	0.85	7.61	8.91
Winter 2018	Cu	0.24	0.24	0.99	17.52	18.78
	Cd	7.82	14.77	0.0001	0.0006	22.98
	Pb	33.38	0.11	40.25	0.01	74.12
	Hg	3.77	ND	ND	4.18	8.33
Spring 2019	Cu	0.74	0.07	1.75	15.02	17.07
	Cd	0.07	ND	ND	0.69	0.96
	Pb	0.77	0.18	1.30	9.75	13.22
	Hg	1.35	ND	1.21	4.59	7.66
Summer 2019	Cu	0.51	ND	4.01	22.40	26.51
	Cd	ND	0.25	1.02	0.82	2.16
	Pb	ND	3.40	8.44	38.24	51.74
	Hg	3.21	ND	8.22	2.81	14.48

ND=Not Detected

نتایج بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین در رسوبات در فصول مختلف برای عمق ۳۰ متر به شرح زیر می‌باشد: در فصل زمستان سال ۱۳۹۷ و بهار سال ۱۳۹۸ در عمق ۳۰ متر، میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود. در فصل تابستان سال ۱۳۹۸ فقط میانگین جیوه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) کمتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود.

نتایج بخش‌های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین در رسوبات در فصول مختلف برای عمق ۳۰ متر به شرح زیر می‌باشد: در فصل زمستان سال ۱۳۹۷ و بهار سال ۱۳۹۸ در عمق ۳۰ متر، میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسانی) بود.

جدول ۲- میانگین غلظت فلزات سنگین در رسوبات دریا در سال‌های ۱۳۹۷-۱۳۹۸ در عمق ۳۰ متر (عنصر جیوه بر حسب میکروگرم بر کیلوگرم و بقیه عناصر بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک)

Table 2. The mean concentration of heavy metals in Caspian Sea sediments at a depth of 30 m (Hg in $\mu\text{g}/\text{kg.dw}$ and other elements in $\text{mg}/\text{kg.dw}$) in 2018-2019.

Season	Metals	Exchangeable fraction	Bound of Fe-Mn fraction	Bound of organic matter fraction	Resistance part	Total concentration
		(Non-Resistance part)				
Autumn 2018	Cu	ND	ND	ND	ND	ND
	Cd	ND	ND	ND	ND	ND
	Pb	ND	ND	ND	ND	ND
	Hg	ND	ND	ND	ND	ND
Winter 2018	Cu	0.31	0.22	3.10	19.43	23.18
	Cd	ND	0.10	0.11	0.51	0.71
	Pb	0.17	0.08	0.82	8.72	10.17
	Hg	10.68	ND	3.06	11.91	25.59
Spring	Cu	0.33	0.16	2.63	23.02	27.21

2019	Cd	0.05	ND	ND	0.60	1.47
	Pb	0.67	0.26	0.47	11.16	13.22
	Hg	1.84	0.43	7.41	9.46	19.66
Summer 2019	Cu	0.51	ND	4.01	22.40	26.51
	Cd	ND	0.25	1.02	0.82	2.67
	Pb	ND	3.40	8.44	38.24	54.74
	Hg	3.21	ND	8.22	2.81	14.45

ND=Not Detected

غلظت‌ها را افزایش دهد (de Mora et al., 2004). در شرایط فعلی متوسط مقادیر فلز جیوه فراتر از کیفیت راهنمای استاندارد کانادا (ISQG, 1995) در سال ۱۳۸۷ بوده است. محتشم زاده (Mohtshamzadeh et al., 2014) گزارش کرد با استفاده از استخراج متوالی فلزات روی، مس، سرب و کادمیم بر روی رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۹۲، منشأ اصلی سه فلز روی، مس و سرب طبیعی و ژئوشیمیایی می‌باشد. نتایج آن‌ها با نتایج تحقیق حاضر که منشأ این فلزات را طبیعی و ژئوشیمیایی معرفی می‌کند، مطابقت دارد. گرچه مطالعه یادشده، منشأ فلز کادمیم را انسان ساخت تعیین کرد که با نتایج تحقیق حاضر مبنی بر منشأ طبیعی و ژئوشیمیایی فلز کادمیم مطابقت ندارد. مقایسه غلظت کل فلزات سنگین اندازه‌گیری شده در دریای خزر طی سال‌های گذشته در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر با مطالعه حاضر در جدول ۳ و مقایسه غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار رسوبات دریای خزر در تحقیق حاضر با تحقیقات دیگران در جدول ۴ آورده شده است.

بر اساس جدول ۴، بررسی غلظت فلزات سنگین در رسوبات توسط لالویی و همکاران (Laloui et al., 1999) نشان داد که غلظت فلزات سنگین سرب، کادمیم، مس و جیوه کمتر از استانداردهای جهانی بود. با توجه به نتیجه یک مطالعه دیگر توسط واردی و همکاران (Varedi et al., 2009) غلظت فلزات کادمیم، سرب و جیوه در مقایسه با غلظت‌های بحرانی آن‌ها در اروپا، آمریکا و ژاپن زیر حد غلظت بحرانی بوده است. اما در برخی ایستگاه‌ها و در زمان‌های مختلف به صورت موردی بالاتر از استاندارد سازمان بهداشت جهانی مشاهده گردید. بررسی غلظت فلزات سنگین توسط نجف پور و همکاران (Najafpour et al., 2008) نشان داد که غلظت عناصر

به طور کلی در فصل پاییز سال ۱۳۹۷ میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است که بیانگر این است که منشأ فلزات مس، کادمیم، سرب و جیوه طبیعی و ژئوشیمیایی است و منشأ انسان ساخت تأثیر کمی دارد. در زمستان سال ۱۳۹۷ در عمق ۱۰ متر، میانگین فلزات کادمیم و سرب در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بسیار کمتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است و نشان‌دهنده این است که منشأ فلزات سنگین کادمیم و سرب از منشأ انسان ساخت است اما میانگین فلزات مس و جیوه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) بود. همچنین در فصل زمستان سال ۱۳۹۷ در عمق ۳۰ متر، میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است. در فصل بهار سال ۱۳۹۸ (اعمق ۱۰ و ۳۰ متر) میانگین فلزات مورد مطالعه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بسیار بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است که بیانگر این است که منشأ فلزات سنگین مس، کادمیم، سرب و جیوه طبیعی و ژئوشیمیایی است و منابع انسان‌ساخت تأثیر کمی دارد. در فصل تابستان سال ۱۳۹۸ در اعماق ۱۰ و ۳۰ متر، فقط میانگین فلز جیوه در بخش پایدار (منشأ طبیعی) کمتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است، اما میانگین بقیه فلزات در بخش پایدار (منشأ طبیعی) بیشتر از بخش ناپایدار (منشأ انسان ساخت) است. مطالعات فلزات سنگین در رسوبات سال ۱۳۸۷ نشان داد، فلزات آرسنیک، کروم و نیکل در دریای خزر غلظت‌هایی فراتر از کیفیت راهنمای استاندارد رسوبات کانادا (ISQG, 1995) داشته‌اند. چنین فلزاتی تا درجه زیادی مانند تحقیق حاضر زمینه طبیعی داشته اما فعالیت‌های انسانی از جمله معدن کاوی ممکن است

غلظت‌هایی کمتر از کیفیت راهنمای استاندارد رسوبات کانادا (CCME, 1999) بود. همچنین بررسی فلزات سنگین در رسوبات توسط نصراله زاده و همکاران (Nasrollahzadeh Saravi et al., 2014) نشان داد که میانگین غلظت فلزات سرب، کادمیم، مس و جیوه در رسوبات از حد مجاز استانداردها کمتر بوده است.

سرب و کادمیم کمتر از استانداردهای جهانی بود اما غلظت فلز جیوه بالاتر از استاندارد مشاهده گردید در تحقیقی دیگر توسط نصراله زاده و همکاران (Nasrollahzadeh Saravi et al., 2012) متوسط مقادیر فلز جیوه فراتر از کیفیت راهنمای استاندارد کانادا (ISQG, 1995) بوده است اما عناصر فلزی سرب، کادمیم و مس دارای

جدول ۳- مقایسه غلظت کل فلزات سنگین (mg/kg.dw) در رسوبات دریای خزر طی سال‌های گذشته با تحقیق حاضر (۱۳۹۷-۱۳۹۸)

Table 3. Comparison of total concentration of heavy metals (mg/kg.dw) in the sediments of the Caspian Sea at present study (2018-2019) with those from the literature.

Year Metal	1999	2008	2009	2012	2014	Present study (2018-2019)	America		Canada		Australia	
							ERM	ERL	PEL	ISQG	ISQG-High	ISQG-Low
Cu	18	32	ND	29.50	25	22.50	270	34	108	18.70	270	65
Pb	19	13	14	9.80	14	900.65	218	46.7	112	30.2	220	50
Cd	5.0	ND	2.80	-	0.16	16.58	9.60	1.20	4.20	0.70	10	1.50
Hg	0.0	0.15	0.14	0.18	0.02	0.01	0.71	0.15	0.70	0.13	1	0.15

Effects Range Low (ERL); Effects Range Medium (ERM); Interim Sediment Quality Guidelines (ISQG); Permissible Exposure Limit (PEL).

ND=Not Detected

در دو بندر امیرآباد و ترکمن و برای فلز سرب انجام شد، غلظت‌های بخش‌های پایدار و ناپایدار کمتر از تحقیق حاضر بوده است. در تحقیق حاضر درصد قابل توجه بخش ناپایدار را می‌توان به فعالیت‌های انسانی از قبیل کشتیرانی، صنایع ساحلی، فعالیت‌های نفتی و غیره در دریای خزر مرتبط دانست (Idriss and Ahmad, 2013).

در جدول ۴ مقایسه غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار رسوبات دریای خزر در سال‌های مختلف آورده شده است. در تحقیقی که در دریای خزر توسط نصراله زاده و همکاران (Nasrollahzadeh Saravi et al., 2017) در دو بندر امیرآباد و ترکمن انجام شد، غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار کمتر از تحقیق حاضر بوده است. در تحقیق دیگری که توسط محتشم زاده و همکاران

جدول ۴- مقایسه غلظت بخش‌های پایدار و ناپایدار رسوبات دریای خزر در تحقیق حاضر (mg/kg.dw) با تحقیقات دیگران.

Table 4. Comparison of the concentration of the resistant and non-resistant parts of the Caspian Sea sediments at present study (mg/kg.dw) with other researches.

Metals	2014		2017		Present study (2018-2019)	
	Non-resistant	Resistant	Non-resistant	Resistant	Non-resistant	Resistant
Cu	ND	ND	2.41	9.57	3.09	17.08
Pb	5.8	13.28	5.57	10.33	22.80	867.80
Cd	ND	ND	0.46	0.32	9.70	4.82
Hg	ND	ND	ND	ND	0.008	0.005

($p < 0.05$) و آزمون دانکن فصول را برای فلزات مس و جیوه به دو گروه تابستان و سایر فصول و برای فلز سرب و کادمیم به سه گروه

اختلاف میانگین تمام عناصر فلزی در بخش ناپایدار در فصول مختلف بر اساس آزمون واریانس (ANOVA) معنی‌دار بود

فلزات سنگین (برحسب میکروگرم بر گرم وزن خشک) در رسوبات دریایی در کشورهای مختلف دنیا و تحقیق حاضر در جدول ۵ آورده شده است. میانگین غلظت کل عناصر مس، سرب، کادمیم و جیوه در مطالعه کنونی از حد مجاز کشورهای مختلف آمریکا، کانادا، استرالیا و هلند بیشتر بوده است، که با مطالعات اخیر در دریای خزر مطابقت داشته است. همچنین مقایسه غلظت بخش ناپایدار که قابل دسترس موجودات زنده است با استانداردهای جهانی نشان داد که غلظت عناصر مس و جیوه کمتر از استانداردها بود اما غلظت سرب و کادمیم بالاتر از استانداردهای جهانی است و نشان‌دهنده منشأ انسان ساخت سرب و کادمیم می‌باشد. از نتایج تحقیق حاضر می‌توان نتیجه گرفت که تعیین غلظت کل فلزات سنگین نمی‌تواند نتایج دقیقی از آلودگی منطقه به فلزات سنگین را نشان دهد لذا برای تعیین و ارزیابی آلودگی و تعیین دسترس زیستی فلزات برای موجودات زنده نمی‌توان تنها به تعیین غلظت کل فلزات سنگین اکتفا کرد.

بهار، تابستان و سایر فصول تفکیک کرد. تغییرات ترکیبات تمام عناصر در نواحی مختلف مشابه بوده است و میانگین غلظت آن‌ها در نواحی مختلف بر اساس آزمون واریانس (ANOVA) دارای اختلاف معنی‌دار نبودند ($p > 0.05$). همچنین میانگین تمام عناصر بر اساس آزمون تی بین دو عمق ۱۰ و ۳۰ متر اختلاف معنی‌داری را نشان داد ($p > 0.05$). اختلاف میانگین تمام عناصر فلزی در بخش پایدار (به غیر از مس و جیوه) در فصول مختلف بر اساس آزمون واریانس (ANOVA) معنی‌دار بودند ($p < 0.05$) و آزمون دانکن فصول را برای فلزات سرب و کادمیم به دو گروه پاییز و سایر فصول و برای فلز جیوه به دو گروه زمستان و سایر فصول تفکیک کرده است. تغییرات ترکیبات عنصر مس در نواحی مختلف مشابه نبود و میانگین غلظت آن در نواحی مختلف بر اساس آزمون واریانس (ANOVA) دارای اختلاف معنی‌دار بود ($p < 0.05$). همچنین میانگین تمام عناصر (به غیر از سرب) بر اساس آزمون تی بین دو عمق ۱۰ و ۳۰ متر اختلاف معنی‌داری را نشان داد ($p < 0.05$). مقادیر استاندارد و حد مجاز برخی

جدول ۵- استاندارد و حد مجاز برخی فلزات سنگین (میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک) در رسوبات دریایی در کشورهای مختلف دنیا و میانگین آن‌ها (غلظت کل، بخش ناپایدار و پایدار) در تحقیق حاضر

Table 5. Standard threshold of heavy metals (mg/kg.dw) in marine sediments in different countries of the world and the average (total concentration, non-resistant and resistant part) at present study.

Metals	America		Canada		Australia		Netherlands		Total concentration	Non-resistance part	Resistance part
	ERL	ERM	ISQG	PEL	ISQG-Low	ISQG-High	NEC	MPC			
Cu	34.0	270	18.70	108	65	270	36	73	22.50	3.09	17.08
Pb	46.7	218	30.20	112	50	220	85	530	900.65	22.80	867.80
Cd	1.20	9.60	0.70	4.2	1.5	10	0.8	12	16.58	9.70	4.82
Hg	0.15	0.71	0.13	0.7	0.15	1	0.3	10	0.01	0.008	0.005

Effects Range Low (ERL); EffectsRange Medium (ERM); Interim Sediment Quality Guidelines (ISQG); Permissible Exposure Limit (PEL); Netherland Enironmental Concentration (NEC) ; Permissible Concentration (MPC)

نتیجه سمیت می‌شود، مفیدتر باشد. در نتیجه تعیین غلظت کل فلزات سنگین نمی‌تواند نتایج دقیقی از آلودگی منطقه به فلزات سنگین را نشان دهد. در این تحقیق در برخی فصول مس و جیوه بیشترین غلظت را در فاز تبادل دارا بودند. این عناصر دسترس‌پذیری بالایی داشته و در ارتباط با فعالیت‌های انسانی از قبیل کشتیرانی، صنایع ساحلی، فعالیت‌های نفتی و غیره با منشأ انسان ساخت

نتیجه‌گیری

میزان غلظت کل فلز در رسوبات اغلب برای ارزیابی اثرات زیست محیطی آلاینده‌های فلزی، کافی نیست. ارزیابی توزیع فلز در فازهای مختلف آلی و معدنی در رسوبات ممکن است، برای پیش‌بینی رفتار فلز که شامل حلالیت، تحرک‌پذیری، دسترس‌پذیری زیستی و در

خود لازم می‌دانیم که از پرسنل بخش اکولوژی در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر برای نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها سپاسگزاری نماییم.

(آنتروپوژنیک) نتیجه‌گیری می‌شوند که بیشترین تأثیر را در آلودگی زیست محیطی در منطقه جنوبی دریای خزر داشته‌اند

قدردانی

- این تحقیق با حمایت مالی موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور و سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی (تات) اجرا گردید. بر
- Sea coast. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences 22(1), 36-50.
- Huang, L.L., Pu, X.M., Pan, J.F., Wang, B., 2013. Heavy metal pollution status in surface sediments of swan lake lagoon and Rongcheng bay in the northern yellow sea. Chemosphere 93, 1957-1964.
- Idriss, A. A., Ahmad, A. K., 2013. Heavy Metals Nickel and Chromium in Sediments in the Juru River, Penang, Malaysia. Journal of Environmental Protection 4, 1245-1250.
- ISQG. 1995. Interim sediment quality guidelines. Environment Canada, Ottawa, 9pp.
- Khodabandeh, p., 2000. Accumulation of heavy metals in sediments and aquatic organisms of the Caspian Sea. Water and Wastewater 29, 19-42. (In Persian)
- Laloui, F., Vardi, I., Nasralzadeh, H., Najafpur, Sh., Gholamipour, S., Rostamian, M., Rouhi, A., 1999. Hydrology and hydrobiology and environmental pollution of depths less than 10 meters in the southern basin of the Caspian Sea, Iran Fisheries Research Institute. (In Persian)
- Mohtshamzadeh, M., 2014. Studying and investigating the concentration of heavy metals zinc, copper, lead and cadmium in the surface sediments of the southern shores of the Caspian Sea (Mazandaran province) using the sequential extraction method. Master's thesis, Sari University of Agricultural Sciences 67 p. (In Persian)
- Najafpour, S., NasrollahZadeh Saravi, H., Vardi, A., Younispour, H., Vahedi, F., Gholamipour, S., Rezaei, M., Olomi, Y., Tasraleh Tabar, A., Ahmadnejad, A., 2008. project review. Environmental pollutants (organochlorine toxins, heavy metals, petroleum hydrocarbons and surfactants) on the coasts of the southern region of the Caspian Sea. Caspian Sea Ecology Research Institute. (In Persian)
- Nasiri, R., 2009. SPSS17 step by step tutorial. Tehran: Nashr Gostar Cultural Center. 344 p. (In Persian)

References

- APHA, 2017. Standard Methods for Examination of Water. 20th edition, Method, Washington D.C. 1113 p.
- Bagheri, H., Charmed, T., Khairabadi, V., Darvish Bastami, K., Bagheri Z., 2011. Measurement and evaluation of heavy metal pollution in the sediments of Gorganrood River. Oceanography 2(5), 35-39. (In Persian)
- Calmano, W., Forstner, U. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. Science of the total Environment 28(1-3), 77-88.
- CCME. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers for the Environment, Winnipeg. Clark, R.B. Marine Pollution, 3rd edition; pp. 25- 45.
- De Mora, S., Villeneuve, J.P., Sheikholeslami, M.R., Cattini, C., Tolosa, I. 2004. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. Marine Pollution Bulletin 48, 30-43.
- De Mora, S., M.R. Sheikholeslami. 2002. Final report interpretation of Caspian Sea sediment data. Contaminant Screening Programme of Caspian Environment Programme, UNCED, Baku, Azerbaijan.
- Duyusen, G., Gorkem, A., 2008. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. Journal of environmental Sciences 35(4), 413-418.
- Gao, X.L., Chen, C.A., Wang, G., Xue, Q.Z., 2010. Environmental status of Daya bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique. Estuarine, Coastal and Shelf Science 86, 369-378.
- Hashemi, E., Safahieh, A., Salari Ali Abadi, M.A., Ghanemi, K., 2015. Accumulation of mercury (Larus cachinnans) in Bandar Mahshar and Shadegan. Journal of Environmental Studies 41(1), 11-13.
- Hashemi, S.J., Riahi Bakhtiari, A.R., Lak, R., 2012. Origin and distribution of lead, copper, zinc, nickel, chromium and nickel metals in the surface sediments of the Caspian

- Nasrollahzadeh Saravi, H., 2012. Hydrology, hydrobiology and environmental pollutants in the southern region of the Caspian Sea. Publications of the country's fisheries science research institute 224 p. (In Persian)
- Nasrollahzadeh Saravi, H., Afraei Bandpi, M.A., Farabi, M.V., Gholamipour, S., Firouzkandian, S., Rezaei, M., Soleimaniroodi, A., Ahmadnejad, A., Ebrahimzadeh, M., Arab Ahmadi, A.A., Tahmasabi, M., 2014. Determining the amount of metal and oil pollutants in the area of establishing fish breeding cages (before fishing) located in the southern basin of the Caspian Sea. Publications of the country's fisheries science research institute. (In Persian)
- Nasrollahzadeh Saravi, H., Mohtshemzadeh, M. Khalsi, M., Niazi, I., 2017. Determining the share of natural source and man-made metal elements of copper, zinc, lead and cadmium in the surface sediments of the Caspian coast of Iran using sequential extraction. Promotional Quarterly of Water Resources Ecology 2 (1), 1-10. (In Persian)
- Shirneshan, G., Riyahi Bakhtiari, A., Seyfabadi, S.J., Mortazavi, S., 2013. Environmental geochemistry of Cu, Zn and Pb in sediment from Qeshm Island-Persian Gulf, Iran: a comparison between the northern and southern coast and ecological risk, *Geochemistry International* 51, 670-676.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments a tributary of the Ganges, India. *Jornal of Hydrology* 312 (1-4), 14-27.
- 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.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51(7).
- Varedi, A., Nasrollahzadeh Saravi, H., Najafpour, S., Vahedi, F., Gholamipour, S., Younispour, H., Olomi, Y., Talishian, H., Ahmadnejad, A., 2009. Environmental pollutant survey project (heavy metals, petroleum hydrocarbons, surfactants and agricultural toxins) in the southern shores of the Caspian Sea. Sari: Caspian Sea Ecology Research Institute. (In Persian)
- Vodopivec, C., Curtosi, A., Villaamil, E., Smichowski, P., Pelletier, E., Mac Cormack, W.P., 2015. Heavy metals in sediments and soft tissues of the Antarctic clam *Laternula elliptica*: More evidence as a possible biomonitor of coastal marine pollution at high latitudes?. *Science of the Total Environment* 502, 375-384.
- Zakir, H.M., Shikazono, N., 2008. Metal fractionation in sediment: a comparative assessment of four sequential extraction schemes. *Journal of environmental Science*.
- Zarshanas, R., Nasrollahzadeh Saravi, H., Farshchi, P., Najafpour, sh., 2016. Evaluation of Resistance and Non-Resistance fractions of some heavy metals (Fe, Mn, Cr, Ni) in the surface sediments of the southern basin of the Caspian Sea (Tenkabon and Amirabad stations). *Scientific Journal of Iranian Fisheries* 25 (1), 201-206. (In Persian)