

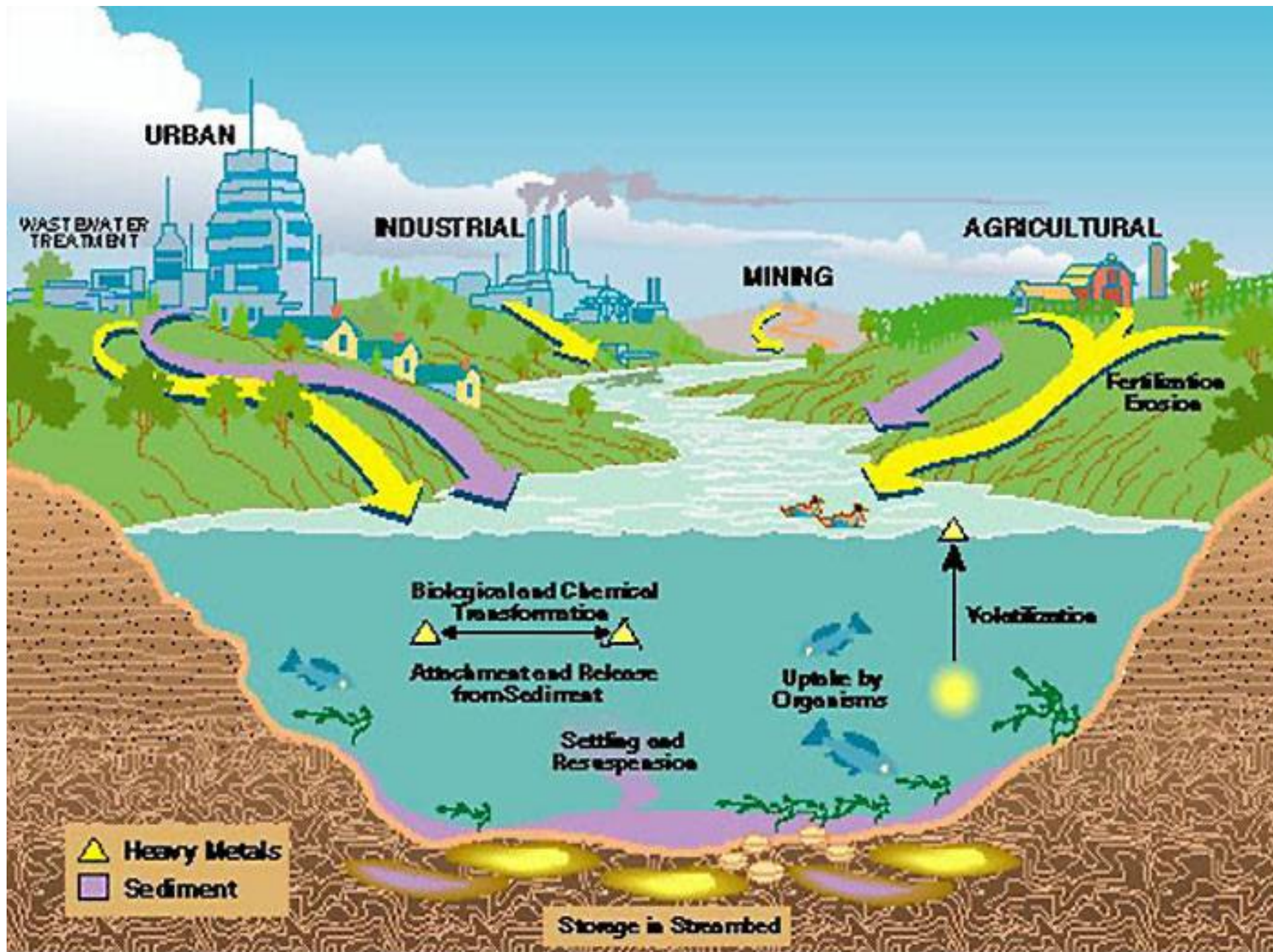


دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

دانشکده مهندسی عمران
گروه مهندسی محیط زیست

آلودگی دریاها و اقیانوسها به فلز سنگین

دکتر عزیز عابسی





فلزات سنگین

تقریباً تمام عناصر به میزان ناچیز در بخش خارجی پوسته زمین یا خاکی که در تماس ما انسانها است وجود دارد. برخی از این عناصر به میزان زیاد مورد استفاده گیاهان و جانوران (کربن، اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و فسفر) قرار گرفته، بعضی کمتر (مثل مس، منگنز و روی) و وجود برخی از آنها (مثل کادمیم، جیوه و ...) حتی در غلظتهای پایین نیز برای جانداران سمی تلقی می گردند. به این ترتیب بسیاری از این عناصر در صورت تجمع به میزان بیش از نیاز یا حد تحمل جانداران، محیط زیست را سمی کرده و باعث صدمات بوم شناختی عمده می گردند.

از میان عناصری که به طور طبیعی در محیط یافت می شوند فلزات سنگین سمی ترین نوع آنها می باشند که تماس با آنها می تواند خسارات زیان باری برای محیط زیست پیرامون و جانداران ساکن به دنبال داشته باشد. از جمله این فلزات: نقره (Ag)، کادمیم (Cd)، کروم (Cr)، کبالت (Cb)، مس (Cu)، آهن (Fe)، جیوه (Hg)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، سرب (Pb)، قلع (Sn)، روی (Zn)، عناصر کمتر سنگین آلومینیم (Al)، آرسنیک (As) و سلنیوم (Se) می باشند که بسیاری از آنها سمی و برخی در غلظتهای پایین برای حیات ضروری هستند. این عناصر با ورود به بدن موجودات زنده اساساً در بدن آنها باقی مانده و موجودات زنده توانایی پائینی برای تنظیم این مواد دارند لذا به طور مدام طی زندگی موجودات زنده به مقدار آنها اضافه می شود که به آن انباشت زیستی Biomagnification گفته می شود.

فلزات اساساً آلاینده هایی پایدار می گردند که در معرض حمله باکتریایی نبوده و برای محیط زیست یک افزودنی دائم تلقی می گردند.

تعاریف متعددی برای فلزات سنگین ارائه شده است

- فلزات سنگین عناصری هستند که وزن مخصوص آنها بیش از ۶ گرم بر سانتیمتر مکعب باشد
 - فلزات سنگین فلزاتی هستند که وزن اتمی آنها بیشتر از وزن اتمی سدیم ۲۲.۹ باشد
 - فلزات سنگین عناصری هستند که وزن مخصوص آنها بیشتر از وزن مخصوص آهن باشد
- ولی هیچکدام از این تعریفهای جامع نیست چراکه AS به طور مثال اساساً یک غیر فلز است و Cd سبکتر از آهن است.

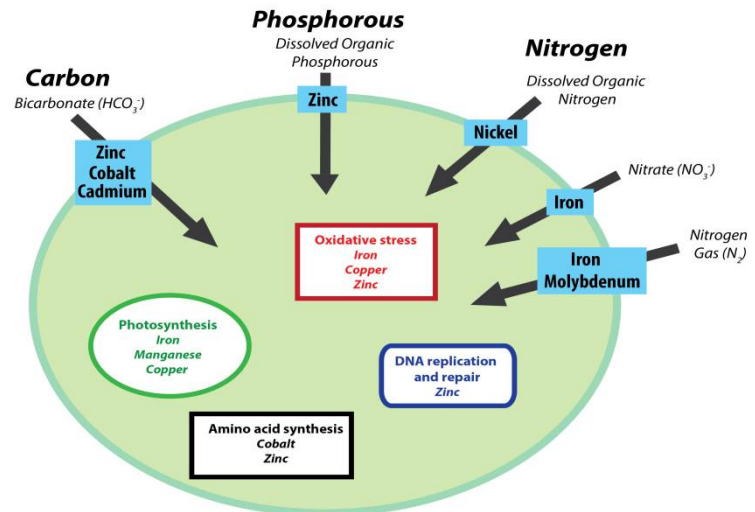
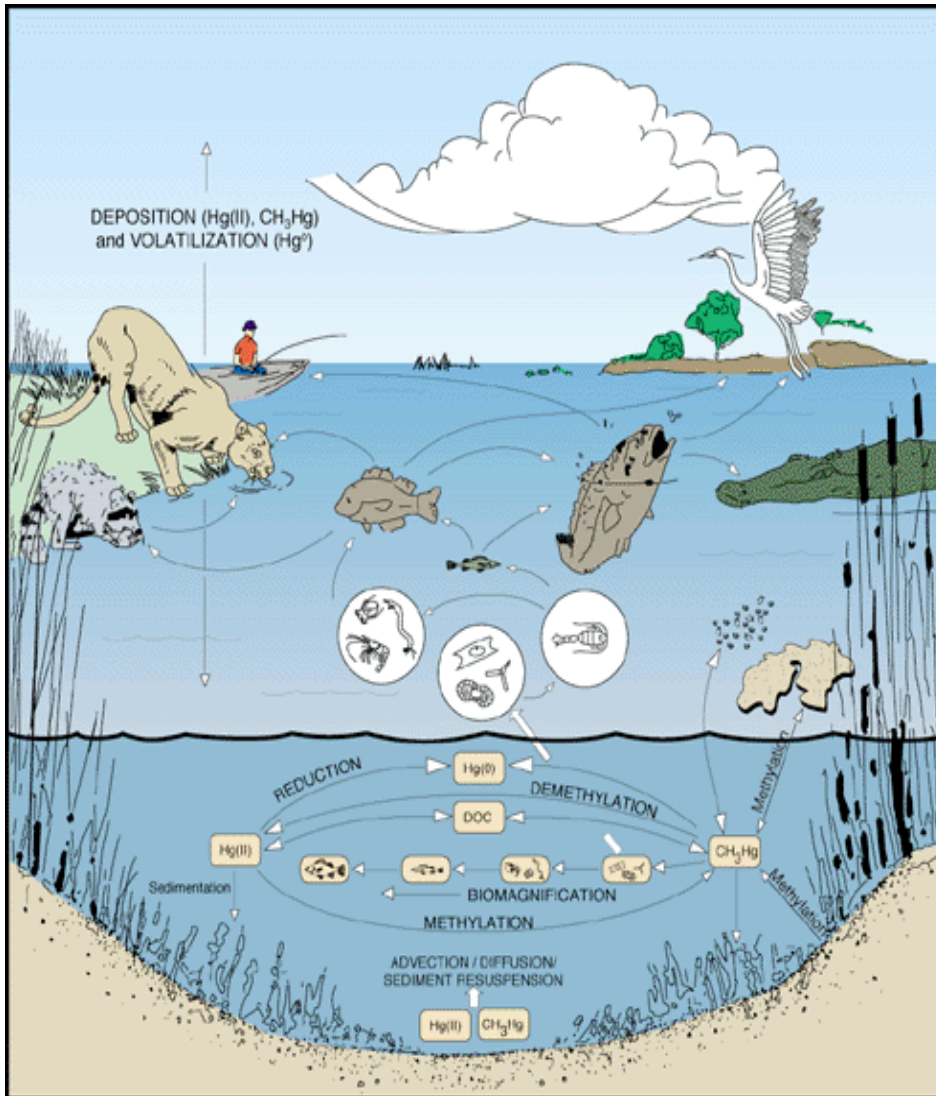


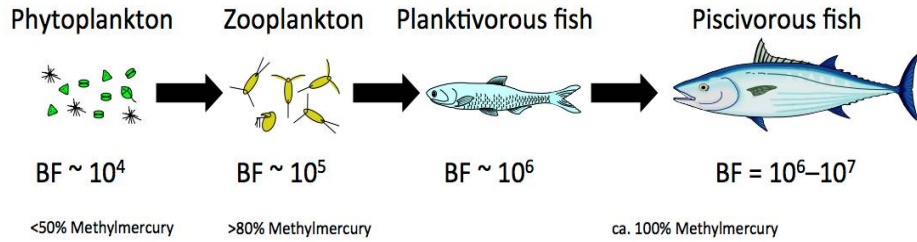
جذب فلزات

بسیاری از فلزات سنگین برای موجودات زنده ضروری محسوب می گردند. مثلاً: رنگدانه تنفسی هموگلوبین مهره داران حاوی آهن است. رنگدانه تنفسی بسیاری از نرم تنان دارای مس است. رنگدانه تنفسی غلافدران وانادیم دارد. بسیاری از آنزیمها حاوی روی است. ویتامین B12 کبالت دارد.

بسیاری از فلزات سنگین مانند آهن، مس، کبالت، منگنز که نقش واسطه ای دارند در غلظتهای پایین ضروری بوده اما در غلظتهای بالا سمی هستند.

فلزات دیگر مس جیوه، سرب، قلع، سلیوم، آرسنیک و ... به طور معمول در فعالیتهای متابولیکی مورد نیاز نبوده و در غلظتهای پایین هم سمی محسوب می گردند.

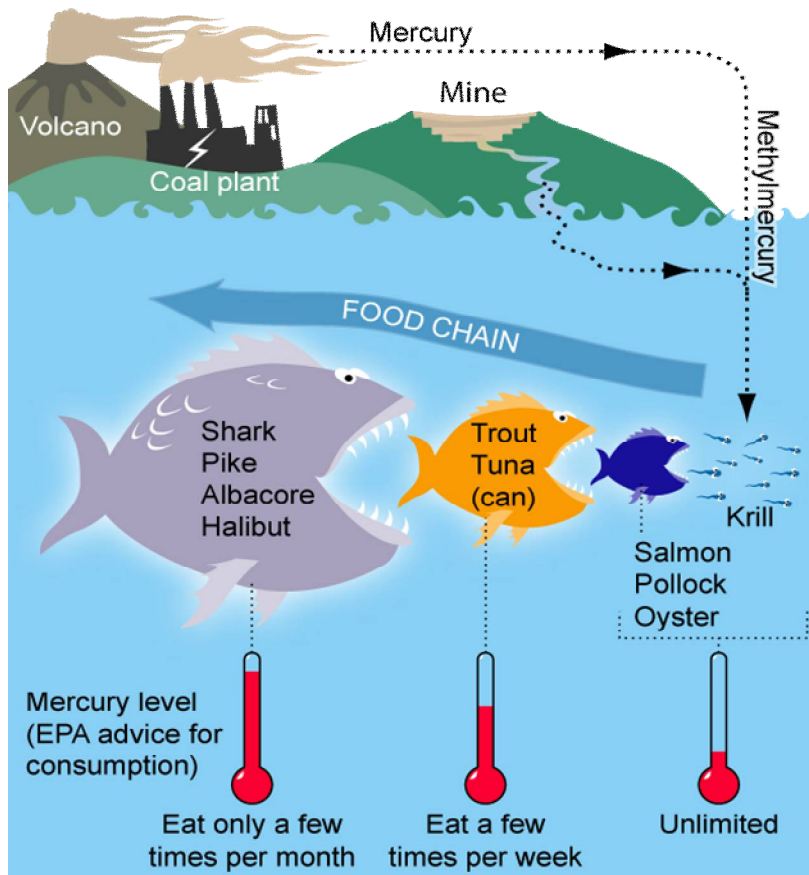




اهمیت فلزات سنگین از این جهت است که:

- تجزیه ناپذیرند (Conservative)
- خاصیت تجمع یا انباشت زیستی دارند (Bio-accumulative)
- خاصیت بزرگنمایی یا فزونی زیستی دارند (Biomagnification)
- خاصیت انتقال زیستی دارند (Biotransference)

BF=Biomagnification Factor - the ratio of mercury content in plant or animal to mercury in water.



بعد از حادثه خلیج میناماتای وجود این آلاینده های در محیطهای آبی به یکی از بزرگترین نگرانیها در آلوده سازی محیطهای دریایی تبدیل گشت. تخلیه استالیدیئید جیوه که شکل نسبتا غیرسمی جیوه است به دریا در خلیج میناماتای ژاپن توسط یک کارخانه. میکروبیهای هوازی رسوبات خلیج این ترکیب را به متیل مرکوی تبدیل کردند که شکل سمی و قابل دسترس جیوه برای موجودات زنده بوده است و ورود آن به شبکه غذایی مسمومیت پرندگان، انواع ماهیها، گربه های اهلی و انسانها در بالای زنجیره غذایی را به دنبال داشته که تلفات زیادی نیز به بار آورده است.





اثرات زیانبار فلزات سنگین

تجربیات زیادی از اثرات زیانبار استفاده از فلزات سنگین در زندگی روزمره گزارش شده است برخی از این موارد: استفاده از لوله های سربی در سیستمهای آبرسانی امپراتوری روم و استفاده از ترکیبات سرب در لعاب دادن به ظروف سفالی غذا در این دوره که مسمومیت مزمن توسط سرب و کاهش توانایی های فکری و مغزی در آنها را به همراه داشته است. آلودگی کارگران شاغل در صنعت کلاه نمدی در ابتدای قرن نوزدهم در انگلستان به فلز جیوه که صدمه به اعصاب مرکزی را برای آنها به همراه داشته است.

مسمومیت و مرگ صدها هزار نفر در کشورهای عراق، پاکستان، ایران و هند و ... به دلیل مصرف غلاتی که با قارچکشهای جیوه ای صدغفونی شده بود. غله ضد عفونی شده برای کاشت بود و آلودگی آن در روی کسبه قید شده بود اما به دلیل بی توجهی مورد مصرف خوراکی قرار گرفت.

از جمله اثرات مضر فلزات سنگین بر سلامتی تحلیل سیستم عصبی مرکزی، از دست دادن حافظه ، از دست دادن قدرت شنوایی ، اختلال در دستگاه بینایی، بریده بریده سخن گفتن و از دست دادن احساس در انگشتان دست و پا و مشکلات تناسلی و بیهوشی، حمله صرع و اختلالات عصبی شدید است.

فلزات سنگین	اثرات
آرسنیک	درماتیت؛ سرطان پوست؛ رنگی شدن ناخن؛ نوروپاتی محیطی؛ تهوع؛ اسهال؛ بی اشتهایی
کادمیم	نقصان عملکرد کلیوی؛ تجمع در بافتها؛ استخوان درد
کروم +۶	آسیب کبدی و کلیوی؛ خونریزی داخلی و اختلال تنفسی؛ بیماری های پوستی و سرطان ریه
سرب	کم خونی؛ اختلال در سیستم اعصاب؛ درد ناحیه شکم؛ اختلال در سنتز گلبولهای قرمز؛ آسیب کلیوی و اختلال در سیستم تولید مثل؛ اختلال در متابولیسم ویتامین D ؛ تجمع در بافتها؛ افزایش فشار خون
جیوه	تاثیر مخرب بر کلیه و سیستم اعصاب مرکزی
نیکل	کاهش وزن بدن؛ تغییرات خونی و آنزیمی؛ تغییر در میزان آهن بدن؛ سرطان ریه؛ حساسیت پوستی
سلنیم	بیماریهای پوستی؛ ریزش مو؛ ناخنهای غیر طبیعی؛ سرطان زایی و اختلالات روانی
نقره	آرژلیا(تغییر رنگ آبی متمایل به خاکستری پوست و اندامها)
روی	ضعف عضلانی و درد؛ تحریک پذیری؛ تهوع
مس	آسیب معده ای-روده ای؛ آسیب کبدی و کلیوی؛ کم خونی

بیماریهای ایجاد شده توسط فلزات سنگین و غلظت آنها در آب آشامیدنی



در جدول زیر مقادیر سمی و کشنده در رژیم غذایی و نیز دز کشنده برخی فلزات سنگین نشان داده شده است. اثرات واقعی این فلزات سنگین بر انسان به رژیم غذایی، مقاومت بدن، کم یا زیاد شدن غلظت آنها در بدن و عوامل گوناگون دیگری بستگی دارد.

مقادیر سمی و کشنده فلزات سنگین در رژیم غذایی انسان

مقادیر در رژیم غذایی (mg/day)		دز کشنده mg/Kg body) (weight	عناصر
کشنده ($k \times 10^3$)	سمی		
$3/1k - 2/6k^*$	۶۰	۵-۶۰	نقره
۵۰-۳۴۰	۵-۵۰	۶	آرسنیک
$5/1k - 9k$	۳-۳۳۰	۳/۱	کادمیم
-	۵۰۰	۵۰	کبالت
$3k - 8k$	۲۰۰	۹۰	کروم
۱۵۰-۳۰۰	۴/۰	۵/۱	جیوه
-	-	۱۲۰	مولیبدن
-	-	۱۱۰-۲۲۰	نیکل
۱۰k	۱	۷۰	سرب
-	-	۲۳	پلاتین
-	۲۰۰۰	۳۵	قلع
-	۱۸	-	وانادیم
۱۷۵-۲۵۰	-	-	مس
۶k	۱۵۰-۶۰۰	-	روی



فراوانی فلزات سنگین در محیط زیست

تقریباً همه این عناصر عمدتاً با منشا طبیعی در خاک و رسوبات دریایی وجود دارند که به آن غلظت زمینه ای فلز در محیط می گویند. در بعضی مناطق این غلظت طبیعی حتی بالاتر از حد تحمل بوده و آلودگی طبیعی و بدون دخالت انسانی را در منطقه سبب می شوند. غلظتهای موجود از این فلزات بر حسب میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک در انواع سنگهای طبیعی پوسته زمین، آب دریا، آبهای شیرین، گیاهان خشکی، ماهیچه و استخوان پستانداران و بافتهای بدن ماهیها در جداول ذیل نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می شود غلظتهای انواع این فلزات در سنگها و خاک بسیار بیشتر از محیط آب بوده و معمولاً بیشتر از بدن موجودات زنده نیز هست. از آنجا که شکل شیمیایی ترکیباتی که فلزات سنگین به خود می گیرند بسیار متنوع است، بسیاری از انواع آنها در این ترکیبات غیرقابل جذب، حل و غیرقابل دسترس برای انواع جانداران می باشد. شکل شیمیایی محلول در آب این عناصر اما بیشتر قابل دسترس بوده به نحویکه حتی غلظتهای کم آنها در آب نیز می تواند سمیت زیادی داشته باشد در حالیکه نوع موجود آنها در خاک و سنگ غیرقابل جذب برای انواع گیاهان و جانوران بوده و غلظت بالای آن نیز سمی نمی باشد.

در میان این عناصر غلظت آهن و آلومینیم به مراتب بیشتر از سایر فلزات است چرا که این فلزات هر دو از اجزای مهم سنگ و خاک هستند. آلومینیم به طور متوسط ۸٪ از پوسته زمین را تشکیل داده و سومین عنصر از نظر فراوانی بعد از اکسیژن (۴۷٪) و سیلیسیوم (۲۸٪) می باشد. آهن نیز ۳-۴٪ پوسته زمین را دربرگرفته است. همانطور که گفته شده غلظت بالای این عناصر در خاک و کانیها غیرقابل جذب بوده برای موجودات زنده و دسترس نبود و غیر مضر می باشند.

میزان دسترسی بسیاری از این ترکیبات در خاک و رسوبات بستگی مستقیم به اسیدیته خاک یا آب دارد چنانچه بسیاری از آنها در محیطهای بیشتر اسیدی قابل حل بوده و می توانند با دسترسی بیولوژیکی بالا در اختیار موجودات زنده قرار گیرند.

در بسیاری از موارد میزان قابل دسترس این عناصر در خاک بخش بسیار کوچکی از مقدار کل آن در خاک بوده که معمولاً کمتر از ۱۰٪ و عمدتاً کمتر از ۱٪ می باشد.



عنصر	سنگها				
	سنگریزه	سنگ آهک	شیل	بازالت	گرانیت
Ag	۰/۲۵	۰/۱۲	۰/۰۷	۰/۱	۰/۰۴
Al	۷۱۰۰۰	۴۳۰۰۰	۸۸۰۰۰	۸۷۶۰۰	۷۷۰۰۰
As	۱	۱	۱۳	۱/۵	۱/۵
Cd	۰/۳۵	۰/۰۵	۰/۲۲	۰/۱۳	۰/۰۹
Co	۸	۰/۳	۱۹	۳۵	۱
Cr	۷۰	۳۵	۹۰	۹۰	۴
Cu	۳۰	۳۰	۳۹	۹۰	۱۳
F	۲۰۰	۱۸۰	۸۰۰	۵۱۰	۱۴۰۰
Fe	۴۰۰۰۰	۲۹۰۰۰	۴۸۰۰۰	۵۶۰۰۰	۲۷۰۰۰
Hg	۰/۰۶	۰/۲۹	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۰/۰۸
Mn	۱۰۰۰	۴۶۰	۸۵۰	۱۵۰۰	۴۰۰
Mo	۱/۲	۰/۲	۲/۶	۱	۲
Ni	۵۰	۹	۶۸	۱۵۰	۰/۵
Pb	۳۵	۱۰	۲۳	۳	۲۴
Se	۰/۴	۰/۰۱	۰/۵	۰/۰۵	۰/۰۵
Sn	۴	۰/۵	۶	۱	۳/۵
U	۲	۰/۴۵	۳/۷	۰/۴۳	۴/۴
V	۹۰	۲۰	۱۳۰	۲۵۰	۷۲
Zn	۹۰	۳۰	۱۲۰	۱۰۰	۵۲

غلظتهای موجود فلزات سنگین در اجزای محیطی مختلف (بر حسب میلیگرم در کیلوگرم وزن خشک)

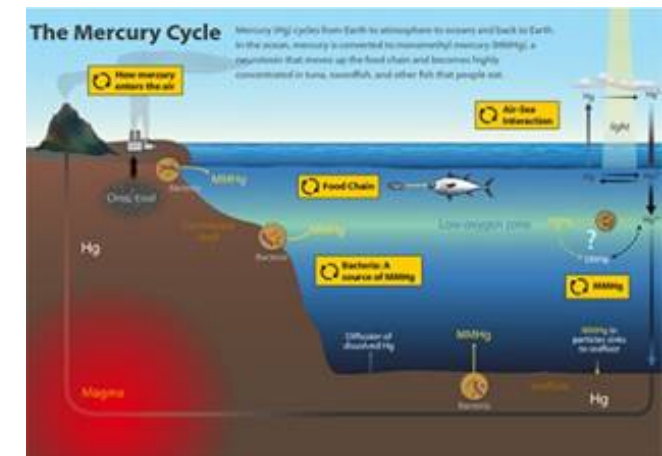
جدول حاضر سنگ و خاک

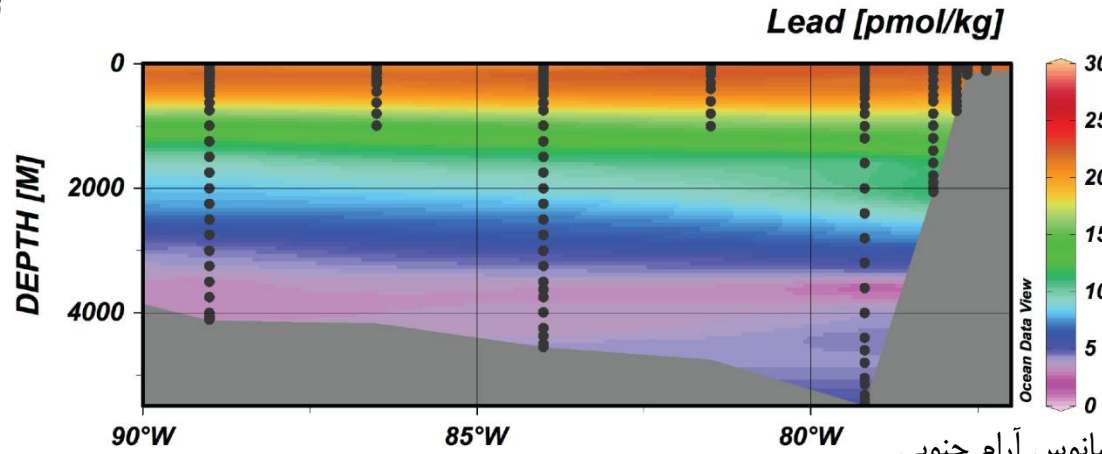


آب دریا	استاندارد				آب شیرین	گیاهان در خشکیها	ماهیچه	استخوان	ماهیهای دریا
	آب دریا	آب شیرین	گیاهان در خشکیها	ماهیچه					
۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۳	۰/۰۱-۰/۸	۰/۰۰۹-۰/۲۸	۰/۰۱-۰/۴	۰/۰۴-۰/۱	Ag			
۰/۰۰۰۲	۰/۳	۹۰-۵۳۰	۰/۷-۲۸	۴-۲۷	۲۰	Al			
۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۰۵	۰/۲-۷	۰/۰۰۷-۰/۰۹	۰/۰۸-۱/۶	۰/۲-۱۰	As			
۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۱-۲/۴	۰/۱-۳/۲	۱/۸	۰/۱-۳	Cd			
۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۵-۱	۰/۰۰۵-۱	۰/۰۱-۰/۴	۰/۰۰۶-۰/۰۵	Co			
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۳-۱۰	<۰/۰۰۲-۰/۸۴	۰/۱-۳۳	۰/۰۳-۲	Cr			
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۳	۵-۱۵	۱۰	۱-۲۶	۰/۷-۱۵	Cu			
۱/۳	۰/۱	۰/۰۲-۲۴	۰/۰۵	۲۰۰۰-۱۲۰۰۰	۱۴۰۰	F			
۰/۰۰۰۲	۰/۵	۷۰-۷۰۰	۱۸۰	۳-۳۸۰	۹-۹۸	Fe			
۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۵-۰/۰۲	۰/۰۲-۰/۷	۰/۴۵	۰/۴	Hg			
۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۸	۲۰-۷۰۰	۰/۲-۲/۳	۰/۲-۱۴	۰/۳-۴/۶	Mn			
۰/۰۱	۰/۰۰۰۵	۰/۰۶-۳	۰/۰۲-۰/۰۷	<۰/۷	۱	Mo			
۰/۰۰۰۰۵۸	۰/۰۰۰۰۵	۱-۵	۱/۲	<۰/۷	۰/۱-۴	Ni			
۰/۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۳	۱-۱۳	۰/۲-۳/۳	۳/۶-۳۰	۰/۰۰۱-۱۵	Pb			
۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۲	۰/۰۳	۰/۴-۱/۹	۱-۹	۰/۲	Se			
۰/۰۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۰۰۹	۰/۲-۲	۰/۰۱-۲	۱/۴	-	Sn			
۰/۰۰۰۳۲	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۵-۰/۰۴	۰/۰۰۱-۰/۰۳	۰/۰۰۰۲-۰/۰۷	۰/۰۴-۰/۰۸	U			
۰/۰۰۰۲۵	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۱-۰/۰۵	۰/۰۰۲-۰/۰۲	۰/۰۰۳-۰/۰۳	۰/۳	V			
۰/۰۰۰۵	۰/۰۱۵	۲۰-۴۰۰	۲۴۰	۷۵-۱۷۰	۹-۸۰	Zn			

غلظتهای موجود فلزات سنگین در اجزای محیطی مختلف (بر حسب میلیگرم در کیلوگرم وزن خشک)

جدول حاضر آب، گیاهان و جانوران





غلظت فلزات در آب دریا
حضور و فراوانی فلزات در آب دریا در سطح و اعماق مختلف

فراوانی سرب در اقیانوس آرام جنوبی

Periodic Table of the Elements

Abundance of Elements
in Seawater near the Surface

all values are in mg/L

<http://chemistry.about.com>
© 2012 Todd Helmenstine
About Chemistry

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A				
1 H 108000 Hydrogen	4 Be 5.6 x 10 ⁶ Beryllium	21 Sc 6 x 10 ⁻⁷ Scandium	22 Ti 1 x 10 ⁻³ Titanium	23 V 2.5 x 10 ⁻³ Vanadium	24 Cr 3 x 10 ⁻⁴ Chromium	25 Mn 2 x 10 ⁻⁴ Manganese	26 Fe 2 x 10 ⁻³ Iron	27 Co 2 x 10 ⁻⁵ Cobalt	28 Ni 5.6 x 10 ⁻⁴ Nickel	29 Cu 2.5 x 10 ⁻⁴ Copper	30 Zn 4.9 x 10 ⁻³ Zinc	31 Ga 3 x 10 ⁻⁵ Gallium	32 Ge 5 x 10 ⁻⁵ Germanium	33 As 3.7 x 10 ⁻³ Arsenic	34 Se 2 x 10 ⁻⁴ Selenium	2 He 7 x 10 ⁻⁶ Helium			
3 Li 1.8 x 10 ⁻¹ Lithium	10 Ne 1.2 x 10 ⁻⁴ Neon	39 K 399 Potassium	40 Ca 412 Calcium	41 Nb 1 x 10 ⁻⁵ Niobium	42 Mo 1 x 10 ⁻² Molybdenum	43 Tc 7 x 10 ⁻⁷ Technetium	44 Ru 7 x 10 ⁻⁷ Ruthenium	45 Rh 7 x 10 ⁻⁷ Rhodium	46 Pd 4 x 10 ⁻⁵ Palladium	47 Ag 4 x 10 ⁻⁵ Silver	48 Cd 1.1 x 10 ⁻⁴ Cadmium	49 In 2 x 10 ⁻² Indium	50 Sn 4 x 10 ⁻⁶ Tin	51 Sb 2.4 x 10 ⁻⁴ Antimony	52 Te 1.9 x 10 ⁻⁵ Tellurium	18 Ar 4.5 x 10 ⁻¹ Argon			
11 Na 10800 Sodium	12 Mg 1290 Magnesium	37 Rb 1.2 x 10 ⁻¹ Rubidium	38 Sr 7.9 Strontium	39 Y 1.3 x 10 ⁻⁵ Yttrium	40 Zr 3 x 10 ⁻⁵ Zirconium	41 Nb 1 x 10 ⁻⁵ Niobium	42 Mo 1 x 10 ⁻² Molybdenum	43 Tc 7 x 10 ⁻⁷ Technetium	44 Ru 7 x 10 ⁻⁷ Ruthenium	45 Rh 7 x 10 ⁻⁷ Rhodium	46 Pd 4 x 10 ⁻⁵ Palladium	47 Ag 4 x 10 ⁻⁵ Silver	48 Cd 1.1 x 10 ⁻⁴ Cadmium	49 In 2 x 10 ⁻² Indium	50 Sn 4 x 10 ⁻⁶ Tin	51 Sb 2.4 x 10 ⁻⁴ Antimony	52 Te 1.9 x 10 ⁻⁵ Tellurium	53 I 6 x 10 ⁻² Iodine	54 Xe 5 x 10 ⁻³ Xenon
19 K 399 Potassium	20 Ca 412 Calcium	21 Sc 6 x 10 ⁻⁷ Scandium	22 Ti 1 x 10 ⁻³ Titanium	23 V 2.5 x 10 ⁻³ Vanadium	24 Cr 3 x 10 ⁻⁴ Chromium	25 Mn 2 x 10 ⁻⁴ Manganese	26 Fe 2 x 10 ⁻³ Iron	27 Co 2 x 10 ⁻⁵ Cobalt	28 Ni 5.6 x 10 ⁻⁴ Nickel	29 Cu 2.5 x 10 ⁻⁴ Copper	30 Zn 4.9 x 10 ⁻³ Zinc	31 Ga 3 x 10 ⁻⁵ Gallium	32 Ge 5 x 10 ⁻⁵ Germanium	33 As 3.7 x 10 ⁻³ Arsenic	34 Se 2 x 10 ⁻⁴ Selenium	35 Br 67.3 Bromine	36 Kr 399 Krypton		
55 Cs 3 x 10 ⁻⁴ Cesium	56 Ba 1.3 x 10 ⁻⁶ Barium	57-71 Lanthanides	72 Hf 7 x 10 ⁻⁶ Hafnium	73 Ta 2 x 10 ⁻⁶ Tantalum	74 W 1 x 10 ⁻⁴ Tungsten	75 Re 4 x 10 ⁻⁶ Rhenium	76 Os 4 x 10 ⁻⁶ Osmium	77 Ir 7 x 10 ⁻⁷ Iridium	78 Pt 5 x 10 ⁻⁷ Platinum	79 Au 4 x 10 ⁻⁶ Gold	80 Hg 3 x 10 ⁻⁵ Mercury	81 Tl 1.9 x 10 ⁻⁵ Thallium	82 Pb 3 x 10 ⁻⁵ Lead	83 Bi 2 x 10 ⁻⁵ Bismuth	84 Po 1.5 x 10 ⁻¹⁰ Polonium	85 At Astatine	86 Rn 6 x 10 ⁻¹⁰ Radon		
87 Fr Francium	88 Ra 8.9 x 10 ⁻¹¹ Radium	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium		
Lanthanides		57 La 3.4 x 10 ⁻⁶ Lanthanum	58 Ce 1.2 x 10 ⁻⁶ Cerium	59 Pr 6.4 x 10 ⁻⁷ Praseodymium	60 Nd 2.8 x 10 ⁻⁶ Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm 4.5 x 10 ⁻⁷ Samarium	63 Eu 1.3 x 10 ⁻⁷ Europium	64 Gd 7 x 10 ⁻⁷ Gadolinium	65 Tb 1.4 x 10 ⁻⁷ Terbium	66 Dy 9.1 x 10 ⁻⁷ Dysprosium	67 Ho 2.2 x 10 ⁻⁷ Holmium	68 Er 8.7 x 10 ⁻⁷ Erbium	69 Tm 1.7 x 10 ⁻⁷ Thulium	70 Yb 8.2 x 10 ⁻⁷ Ytterbium	71 Lu 1.5 x 10 ⁻⁷ Lutetium			
Actinides		89 Ac Actinium	90 Th 1 x 10 ⁻⁶ Thorium	91 Pa 5 x 10 ⁻¹¹ Protactinium	92 U 3.2 x 10 ⁻⁹ Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium			

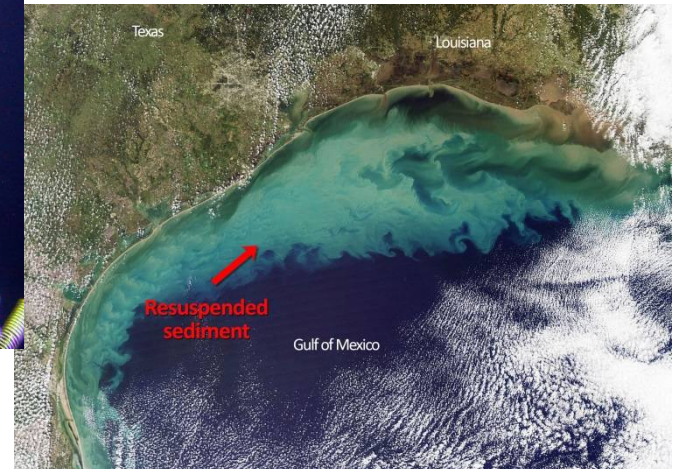
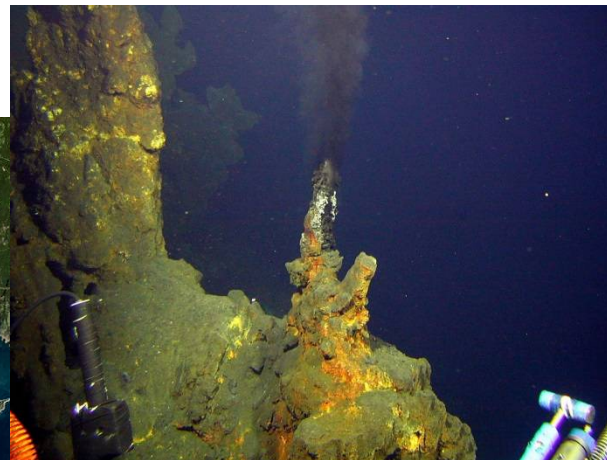
< 10 ⁻¹²	10 ⁻¹² - 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁶	10 ⁻⁶ - 10 ⁻³	10 ⁻³ - 1	1 - 10 ³	> 10 ³
---------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------	---------------------	-------------------



منابع ورود فلزات سنگین به دریا

منابع طبیعی: فلزات سنگین به طور طبیعی در نتیجه آبخستگی پوسته زمین از آن جدا و وارد محیطهای آبی و دریا می شوند که غلظتهایی طبیعی از آن در آب و رسوبات دریایی بوجود می آورند. گازها و خاکستر خروجی از آتشفشانها و بخار عناصر فرار (مثل AS, Hg, Se)، دودکشهای کف اقیانوس و گرد غبار ورودی به اقیانوس از منشأ صحرا و خشکیها از دیگر منابع طبیعی ورود فلزات سنگین به محیط می باشند.

منابع انسانی: پسماندها و پسابهای فعالیتهای شهری، صنعتی و معدنی منابع اصلی ورود انواع فلزات سنگین به طبیعت و به طور خاص محیط دریا می باشند. ورود این پسماندها یا تخلیه مستقیم فاضلابهای تولیدی به منابع آب سطحی (رودخانه ها)، آب زیرزمینی (آبخوانها)، آبهای ساکن (دریاچه ها و برکه ها) و مناطق ساحلی منشاء ورود غلظتهای بالایی از این ترکیبات در محیط های دریایی می باشد. مسیر دیگر ورود این آلاینده ها بالاخص سرب، جیوه و روی به آبها ته نشین خشک یا تر آنها از مسیر اتمسفر است. این مواد بر اثر سوخت سوختههای فسیلی، فرایندهای تولید سیمان و انواع کانیهای معدنی و سوزاندن زباله یا سوختههای جامد (چوب و زغال سنگ) وارد اتمسفر می شوند و در نهایت ممکن است از آب دریا یا رسوبات آن سر دربیابورند.





❖ صنایع شیمیایی، غذایی و دارویی، فعالیتهای معدن کاری، متالوژی و فلزکاری و آبکاری، ذوب کاری، صنایع چرم، کاغذ سازی، پلاستیک و تولید سیمان و فعالیتهای ظهور عکس و چاپ از عمده صنایع آلاینده محیط از منظر تخلیه فلزات سنگین به محیط زیست محسوب می گردند.

❖ سرامیک، لعاب ظرفهای سفالی، چینی، انواع کنسروها رنگهای ساختمانی و صنعتی، کودها و آفتکشهای معدنی، ترکیبات پوشش بذر، فرسایش تایرها، ریزذرات ناشی از سوختن مواد جامد و مصرف سوختههای فسیلی مثل سرب بنزین از جمله دیگر منابع معمول مصرف و در نهایت ورود انواع فلزات سنگین به محیط زیست محسوب می گردند.

**اگر ضایعات الکترونیکی
بازیافت نشوند**



از طریق خاک
وارد مواد غذایی میشوند

**اگر ضایعات الکترونیکی
بازیافت نشوند**



از طریق خاک
وارد مواد غذایی میشوند

**اگر ضایعات الکترونیکی
بازیافت نشوند**

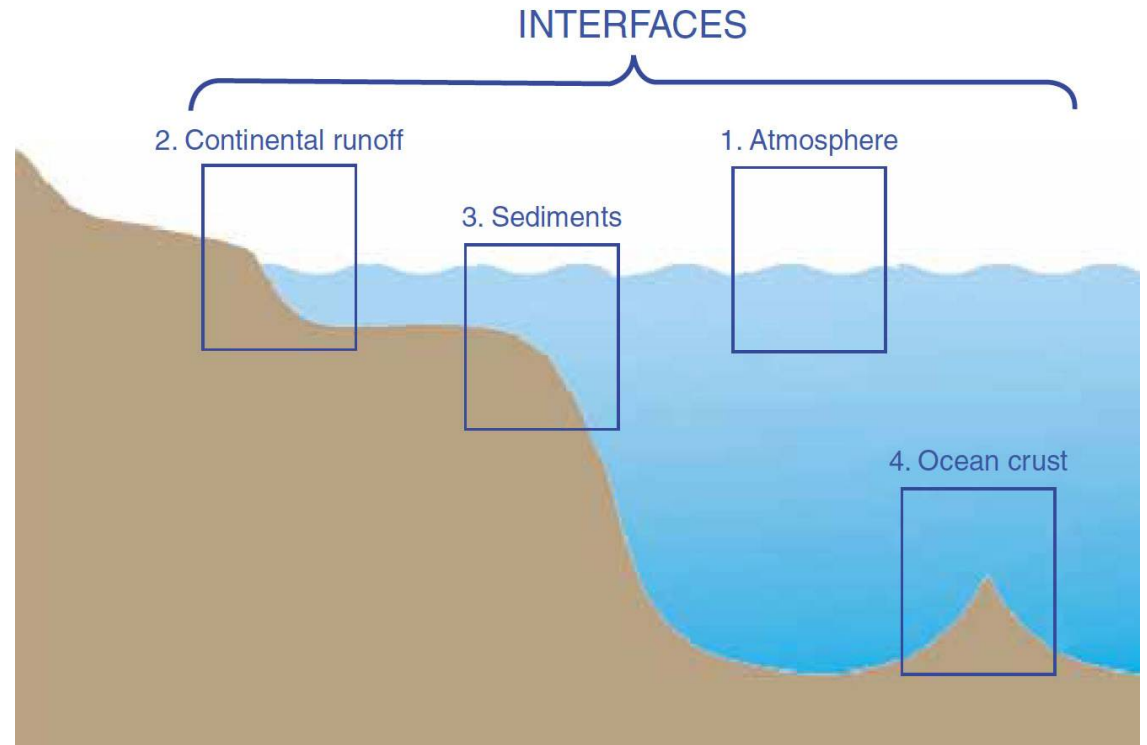


از طریق خاک
وارد مواد غذایی میشوند

**اگر ضایعات الکترونیکی
بازیافت نشوند**



از طریق خاک
وارد مواد غذایی میشوند





چگونگی انتقال فلزات در زنجیره غذایی

برخی از میکروارگانیسمها می توانند غلظتهای فلز سنگین در بدنشان را تنظیم کنند تا تنها مقدار کمی از این مواد را جذب کنند. اما بسیاری از گیاهان آبی، علفهای دریایی، میگوها، حلزونها و ماهیها توانایی تنظیم فلزات در بدنشان را نداشته و در واقع جمع کننده غلظت بالا از این عناصر می باشند و از انباشتگی آن رنج می برند.

فلز سنگین به چند طریق وارد بدن موجودات آبی می شود:

- جذب از آب توسط آبششها طی فرایند تنفس که درصد کمی از جذب این موارد را شامل می شود
- تجمع بیولوژیک در بالای زنجیره غذایی با مصرف باکتریها و دیگر میکروارگانیسمهای کوچک جذب کننده این مواد

این فرایند یک فرایند کاملاً طبیعی است با این تفاوت که صنعتی شدن دنیا همراه بوده است با استخراج و استفاده وسیع از این مواد در انواع و اقسام کاربردها. ورود بیشتر این فلزات به محیط زیست و به طور خاص تجمع آنها در محیطهای دریایی افزایش غلظت آنها در رده های بالای زنجیره غذایی بالاخص انسان در راس آن هرم را به دنبال داشته است.

□ استخراج فلزات سنگین از اعماق زمین در معادن متعدد در واقع عامل افزایش موضعی غلظت این فلزات در سطح و پدیده معدنی شدن سطحی شده است. بخشی از این غلظت توسط تولیدکننده های اولیه اکوسیستم اعم از فیتوپلانکتونهای و گیاهان جذب و وارد زنجیره غذایی شده است.

□ برخی از گیاهان و تولیدکنندگان اولیه اکوسیستمهای دریایی به لحاظ بیوژئوشیمیایی به گونه سازگاری یافته اند که در خاکهای آلوده توانایی جذب غلظتهای بالا برخی از فلزات سنگین (بسته به نوع فلز) را دارا می باشند. اینها عاملهای اصلی ورود فلزات سنگین به زنجیره غذایی می باشند.

□ غلظتهای بالا جیوه در بدن ماهیها، پرندگان ماهیخوار و پستانداران دیده شده در بعضی مناطق ناشی از تجمع غلظتهای ناچیز (کمتر از ۰.۱ ppb) موجود در آب دریا تا میزان حداقل قابل مصرف برای انسان یعنی ۰.۵ ppm گزارش شده است. در محیطهای آبی فیتوپلانکتونها توانایی بالایی برای جذب غلظتهایی از انواع فلزات سنگین و غنی سازی آنها دارند.



سمیت

سمیت فلزات سنگین مانند هر ترکیب سمی به دو عامل بستگی دارد:

۱- در معرض سم قرار گرفتن یا مقدار موثر سم:

مقدار سم دریافت شده توسط موجود زنده تحت تاثیر غلظت قابل دسترس سم در محیط و مدت زمان در معرض بودن فرد قرار دارد. از اینرو تماس دراز مدت با غلظتهای کم قابل دسترس فلزات سنگین نیز می تواند سمی باشد چرا که تجمع عنصر تا حد سمیت آن اتفاق می افتد.

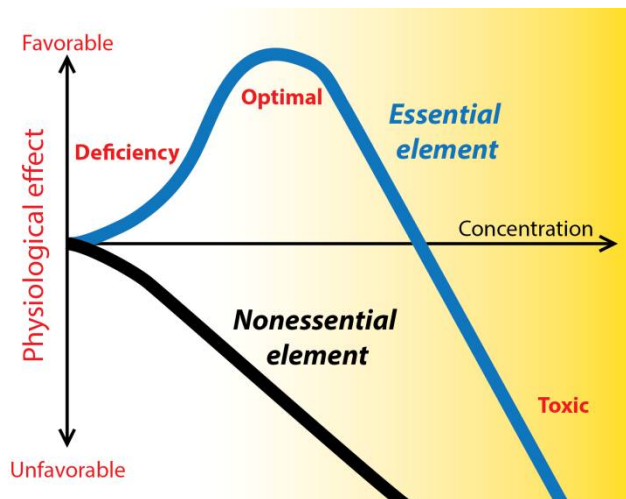
۲- حساسیت موجود زنده به سم خاص:

مسمومیت موجودات در اثر تماس محیطی با مقدار زیاد آلاینده ها به حساسیت گونه ها بستگی دارد چنانچه بعضی از گونه های جانوری و گیاهی به دلیل اختلافات ژنتیکی تحمل آستانه ای بیشتر به غلظت فلزات دارند.

سمت می توان حاد یا مزمن باشد. علائم سمیت حاد شامل الگوهای غیرعادی رشد و نمو، اختلال در فرایند تولید مثل، بیماری و مرگ و میر باشد در حالیکه سمت مزمن با کاهش میزان تولید، کاهش عملکرد و اختلال در فعالیتهای حیاتی را سبب خواهد شد.

سمیت به طور کلی از دو طریق عمل می کند:

- اختلال در سیستم آنزیمی: یونها با ترکیب با آنزیمها باعث کاهش فعالیت کاتالیزور کننده ای آنها در فرایند حیاتی گیاه می شوند
- صدمات ژنتیکی و مداخله در عمل نسخه برداری سلول: صدمه به DNA باعث اختلال در عمل نسخه برداری از آن و عدم توانایی در تولید برخی پروتئینها می شود.



Elements of greatest biological relevance

1A	2A	Elements of greatest biological relevance										0					
1 H 1.00797		3A	4A	5A	6A	7A		2	He 4.0026								
3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.01115	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.179										
11 Na 22.9898	12 Mg 24.305	13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948										
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.70	29 Cu 63.54	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	(99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.9045	54 Xe 131.30
55 Cs 132.905	56 Ba 137.53	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Ra (226)
87 Fr (223)	88 Ra (226.0254)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (260)	106	107	108	109	Lanthanides								
									Actinides								



سمیت عناصر شیمیایی تحت تاثیر عوامل زیر است:

۱- شکل شیمیایی عناصر سمی: شکل شیمیایی فلزات سنگین تعیین کننده قابلیت حل آنها در آب بوده و مهمترین فاکتور در تعیین قابلیت دسترسی بیولوژیکی عناصر می باشد. یونهای مختلف یک فلز خاص نیز از نظر سمیت متفاوت از یکدیگرند.

۲- محیط شیمیایی عناصر: محیط شیمیایی حضور یک عنصر نیز تعیین کننده میزان سمیت آن خواهد بود:

- وجود غلظت بالای کلسیم سمیت بسیار از فلزات سنگین را کاهش می دهد
 - وجود مواد آلی و رس در خاک و رسوبات باعث تحرک کمتر فلزات یونی می شوند.
 - اسیدیته حلالیت فلزها را بیشتر و دسترسی آنها را آسانتر می کند
 - وجود دو یا چند عنصر سمی ممکن است باعث افزایش سمیت هریک شود
 - غلظت اکسیژن و پتانسیلهای اکسیداسیون و احیاء محیط حلالیت و تخصیص یونها را تغییر می دهد.
 - درجه حرارت بالا ممکن است حلالیت بعضی از گونه ها را افزایش دهد.
- مثلا متیل مرکوی که ترکیبی بسیار سمی و قابل دسترس برای موجودات زنده از جیوه است در شرایط هوایی و اسیدی در اثر واکنشهای دمتیلاسیون تولید و در دسترس بیشتر موجودات قرار می گیرد.

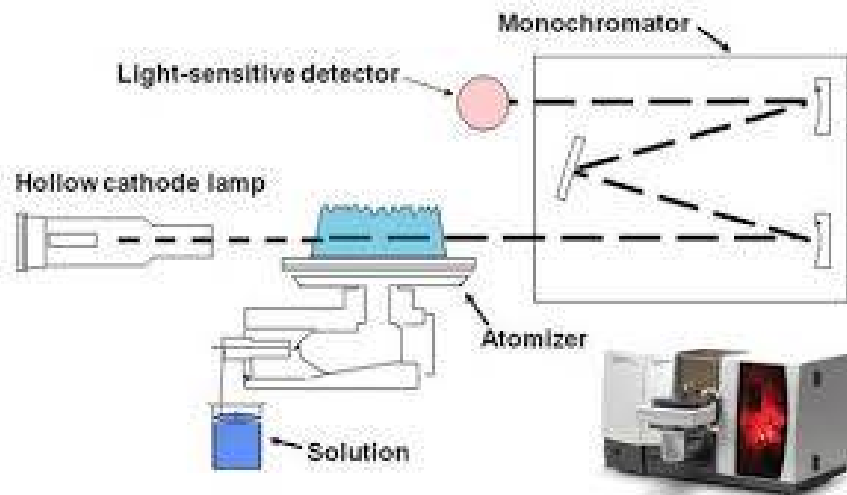
۳- اختلاف در حساسیت بین افراد، جمعیتها و گونه های متاثر از این فلزات

فلزات در محیطهای آبی کمتر به صورت محلول و بیشتر به صورت ذره ای، چسبیده به مواد معلق موجود می باشند. به این ترتیب به دلیل تبادل یونی و تمایل به جذب فلزات سنگین بیشتر علاقه دارند در فاز جامد تجمع یابند. از اینرو در محیطهای دریایی بیشتر در ذرات معلق و رسوبات یافت می شوند و در رسوبات نیز بیشتر متمایل به تجمع در ذرات ریزدانه هستند. بنابراین اندازه گیری غلظت فلزات سنگین عمدتا در ذرات ریز عبوری از الک ۶۳ میکرون و پس از خشک کردن و انجام فرایند پیچیده هضم با استفاده از اسیدهای مختلف انجام می گیرد.



دستگاه طیف سنجی جذب اتمی

Atomic absorption spectroscopy (AAS)



در این روش نمونه مورد نظر در حلال خاصی بصورت محلول درآمده و سپس به داخل شعله پاشیده می شود. در آنجا بصورت اتم آزاد درآمده، پس از عبور پرتوی تک رنگ، مقداری از این پرتو توسط این اتم های آزاد جذب می شود و از شدت آن کاسته می گردد. سپس با محاسبه مقدار پرتوی جذب شده توسط آشکارساز و به وسیله منحنی های کالیبراسیون می توان غلظت عنصر مجهول را در محلول محاسبه کرد. شعله عبارتند از گاز طبیعی، پروپان، بوتان، هیدروژن و استیلن که پر مصرف ترین آن استیلن می باشد.



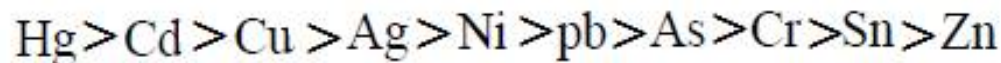


سمیت فلزات سنگین بر ارگانوسمهای دریایی

غلظت فلزات سنگین در آبهای اقیانوسها متغییر و وابسته به حوزه آبریز مجاور آن است. به طور مثال غلظت جیوه در آبهای آزاد اقیانوسها به صورت زیر مشاهده شده است. این غلظت در اقیانوس اطلس شمالی به دلیل فعالیتهای صنعتی زیادی که در حوزه آبریز مجاور آن انجام می گیرد زیاد است.

Location	Average mercury concentration (ng/l)
north Atlantic	33.5
Southeast Atlantic	14
Northeast Atlantic	14.7
English Coastal waters	21
East China sea	28.4
Indian Ocean	11.2

اما این رسوبات سطحی دریا هستند که به عنوان سرنوشت نهایی آلاینده های در دریا معمولا غلظتهای بالایی از فلزات سنگین را در خود جای داده اند و اساسا مشخص کننده وضعیت و سطح آلودگی منطقه به این آلاینده خاص می باشند. همانطور که اشاره شد این نوع ترکیب و چگونگی تشکیل و یونیزه شدن فلز سنگین (احیا شده یا اکسید شده) است که سطح سمیت آنها برای میکروارگانوسمهای دریایی را تعیین می کند. در تعیین استانداردهای مرتبط با غلظت سمی این ترکیبات در آب دریا اثر سمی غلظتهای مختلف فلزات سنگین بر انواع ارگانیزمهای زنده مورد آزمایش قرار گرفته است و بر این اساس خطرات آلودگی فلزهای مهم دریا به صورت زیر طبقه بندی شده است:



که البته این در دوره ای مختلف زندگی موجودات کمی متفاوت از یکدیگر است.



ارزیابی وضعیت آلودگی دریا به فلزات سنگین

ارزیابی وضعیت آلودگی دریا به فلزات سنگین به دو روش متفاوت انجام می گیرد:

۱- تعیین غلظت ترکیبات فلزات سنگین و مقایسه آن به استانداردهای توسعه داده شد برای آبهای محیطی در دریا

۲- تعیین غلظت فلزات سنگین در رسوبات دریایی و تفسیر آن به یکی از روشهای معمول

✓ مقایسه غلظت مشاهده شده از فلز سنگین در رسوبات دریایی با غلظت میانگین آن در سنگهای آذرین، سنگهای رسوبی یا سنگهای شیل، یا میانگین پوسته (Continental Cruste) و یا حتی میانگین مشاهده شده در رسوبات دریایی (Global Sediment)، شاید روشی ساده باشد که تصویری کل از سطح آلودگی منطقه برای ما فراهم سازد ولی بدون شک بهترین روش برای ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات یک منطقه نیست.

✓ شاید بهترین روش برای ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات یک منطقه به فلزات سنگین بررسی میزان تجمع و غنی شدن رسوبات به فلزات سنگین با مقایسه غلظت مشاهده شده با غلظت زمینه ای فلزات منطقه در رسوبات عمقی منطقه باشد. این کار نیازمند نمونه برداری عمقی (Core sample) از رسوبات منطقه، زمان نگاری و تعیین غلظت زمینه انواع فلزات در منطقه برای سالهای دور پیش از صنعتی شدن جوامع و ورود انواع آلودگی باشد.

✓ روش مطلوب دیگر مقایسه نسبی غلظتهای مشاهداتی با میزان غلظت متوسط مشاهده شده در بافتهای سنگی و خاکی حوزه رسوبی منطقه می باشد. این روش نیز نیازمند به داشتن آگاهی نسبی از وضعیت غلظت آلاینده های مختلف در سطح حوزه آبریز منطقه هست.

به هر رو این روشها پر هزینه و نیازمند به تخصص و امکانات پیشرفته و وسیع آزمایشگاهی و میدانی است. از اینرو روش معمول محاسبه شاخص انباشت ژئوشیمیایی رسوبات و شاخص غنی سازی و مقایسه آن با غلظت متوسط این فلزات در پوسته زمین است.

به این ترتیب این شاخصها به عنوان عاملی جهت ارزیابی آثار فعالیتهای انسانی در تجمع فلزات سنگین در رسوبات منطقه به میزانی بالاتر از سطح غیر آلوده آنها در منطقه مورد استفاده قرار می گیرد.



شاخص غنی سازی (EF) Enrichment Factor

این ضریب روشی متداول جهت ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات به انواع فلزات سنگین است. در این شاخص از نسبت غلظت فلز سنگین مورد بررسی به غلظت فلز مرجع (آلومینیم یا آهن) در رسوبات مورد مطالعه کمیتی نرمال بدست می آید که از آن جهت تفسیر روند ژئوشیمیایی تغییر غلظت فلز در منطقه ای بزرگ و نیز میزان تجمع آن در هر نقطه استفاده می شود.

□ به این ترتیب ضریب غنی سازی که می تواند معرف وضعیت آلودگی رسوبات یک منطقه باشد به صورت رابطه زیر توسعه داده می شود:

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

که در آن C_M : غلظت فلز سنگین مورد نظر؛

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

C, X نیز به ترتیب نشان دهنده غلظت های مورد اشاره در رسوب و در

پوسته زمین هستند.

ساترلند در سال ۲۰۰۰ جدول زیر را برای تعیین وضعیت غنی سازی رسوبات دریایی پیشنهاد نمود.

درجه بندی سطح آلودگی رسوبات برمبنای شاخص EF

$EF < 2$	غنی شدگی در کمترین مقدار
$EF = 2-5$	غنی شدگی متوسط
$EF = 5-20$	غنی شدگی با اهمیت
$EF = 20-40$	غنی شدگی شدید
$EF > 40$	غنی شدگی بسیار شدید



شاخص انباشت ژئوشیمیایی

این شاخص نیز روشی معمول جهت محاسبه میزان انباشتگی فلزات سنگین در رسوبات بالاتر از مقادیر زمینه ای آن در منطقه است. این شاخص که توسط Muller (1969) توسعه داده شده است درجه آلودگی رسوبات به فلزات سنگین را در قالب ۷ کلاس از میزان انباشتگی فلزات در رسوبات به صورت کمی برآورد می کند. در این شاخص با توجه به رابطه زیر با در اختیار داشتن غلظت زمینه ای و غلظت زمان حال فلز در رسوبات نسبت به محاسبه شاخص انباشت ژئوشیمیایی یا شاخص شدت آلودگی رسوبات اقدام می گردد.

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

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

C_n : غلظت فلز سنگین در رسوب؛

B_n : غلظت فلز سنگین در شیل است.

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

با توجه به افزایش کمی شاخص فوق، Muller هفت رده به شرح زیر برای آلودگی رسوبات از محدوده فاقد آلودگی تا آلودگی بسیار شدید پیشنهاد کرده است.

راهنمای برآورد شدت آلودگی رسوبات
و مواد معلق از شاخص I_{geo}



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

عنصر	پوسته زمین (ppm)	رسوبات (ppm)	سنگ‌های آذرین (ppm)			سنگ‌های رسوبی (ppm)		
			اولترامافیک	مافیک	گرانیت	سنگ آهک	ماسه سنگ	شیل / رس
V	۱۶۰	-	۴۰	۲۵۰	۷۲	۴۵	۲۰	۱۳۰
Cr	۱۰۰	-	۲۹۸۰	۲۰۰۰	۴	۱۱	۲۵	۳۹
Cu	۵۰	۳۳	۴۲	۹۰	۱۳	۵/۵	۳۰	۳۹
Ni	۸۰	۵۲	۲۰۰۰	۱۵۰	۰/۵	۷	۹	۶۸
Pb	۱۴	۱۹	۱۴	۳	۲۴	۵/۷	۱۰	۲۳
Sn	۲/۲	-	۰/۵	۱/۵	۳/۵	۰/۰۵	۰/۵	۶
Zn	۷۵	۹۵	۵۸	۱۰۰	۵۲	۲۰	۳۰	۱۲۰
Fe	۴۱۰۰۰	۴۶۰۰۰	-	-	-	-	-	-
Al	۸۲۰۰۰	۷۲۰۰۰	-	-	-	-	-	-



معیار درجه آلودگی

درجه آلودگی معیاری جامع برای اندازه گیری آلودگی در یک منطقه بزرگ است که توسط Hakamson (1980) ارائه شده است. این روش بر توسعه معیاری تحت عنوان شاخص آلودگی (Contamination factor) استوار است که از طریق انتگرال گیری از سری داده های ۷ فلز سنگین ویژه (As, Cd, Cu, Cr, Zn, Pb, Hg) و آلاینده آلی PBC بدست می آید. در این روش با میانگین گیری از حداقل ۵ داده از رسوبات سطحی برداشت شده از سطح منطقه میانگین غلظت آلاینده در هر ناحیه برآورد می گردد. این غلظت میانگین با استفاده از رابطه زیر با سطح مرجع و پایه رسوبات دست نخورده یا بکر مقایسه می گردد.

$$C_f = M_x / M_b$$

که در آن M_x و M_b به ترتیب غلظت میانگین آلاینده در رسوبات

آلوده و رسوبات پایه، یا رسوبات مربوط به قبل از صنعتی شدن است.

Hakamson (1980) برای اساس شاخص تعریف شده به صورت فوق هشت احتمال برای آلودگی ارائه نموده است. وی مجموع عددی هشت عامل آلودگی فوق را طبق رابطه زیر مبین درجه آلودگی (Contamination degree) کلی رسوبات منطقه عنوان نمود.

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

Hakamson معتقد است که شاخص درجه آلودگی به عنوان مجموع آلودگی ۸ آلاینده فوق در سطح ناحیه به نحو مناسب می تواند الگوی عمومی آلودگی منطقه را نشان دهد. محدودیت تعداد آلاینده های درگیر به این ۸ آلاینده و الزام به بررسی همه آنها در توسعه شاخص آلودگی از مهمترین محدودیتهای این روش است. با توجه به محدودیتهای فوق Abraham در سال ۲۰۰۵ روش اصلاح شده درجه آلودگی را برای محاسبه وضعیت کلی آلودگی رسوبات توسعه داده است.



روش اصلاح شده درجه آلودگی (mCd) محدودیتهای روش قبل در تعداد مشخص آلاینده های مورد بررسی را نداشته و حداقل به سه داده از غلظت آلاینده در رسوبات برای مقایسه با غلظت پایه نیاز دارد. رابطه اصلاح شده درجه آلودگی به صورت زیر تعریف شده است:

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

که در آن C_f عامل آلودگی و n تعداد مشخصه های مورد بررسی

رابطه فوق به این ترتیب می تواند تعداد متنوعی از فلزات سنگین را بدون محدودیت مورد بررسی قرار دهد. برطبق رابطه عمومی این شاخص، به دلیل فرایند میانگین گیری فوق، تاثیرات منفرد مقادیر انباشتگی آلاینده ها در نتیجه نهایی از الگوی عمومی آلودگی در منطقه مستهلک و مخفی شده و از بین خواهد رفت. در نهایت Abraham دسته بندی سطح آلودگی رسوبات براساس مقادیر کمی شاخص اصلاح شده درجه آلودگی (mCd) را به صورت جدول زیر ارائه نموده است.

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

درجه بندی سطح آلودگی رسوبات بر مبنی شاخص mCd



شاخص ریسک اکولوژیک پتانسیل (PERI) The potential ecological risk index

این شاخص به منظور ارزیابی وضعیت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین و تعیین سطح ریسک خطرات اکولوژیکی آن توسعه داده شده است.

$$C_f = C_s / C_n$$

$$E_r = T_r \times C_f$$

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

روابط فوق به منظور محاسبه این شاخص توسعه داده شده است.

در این روابط C_n و C_s به ترتیب غلظت مشاهده ای فلز سنگین در رسوب و غلظت زمینه ای

(Background Concentration) آن است. E_r ریسک اکولوژیکی هر پارامتر و PERI ریسک اکولوژیکی مجموع تعداد المانهای مورد

بررسی را نشان می دهد. در این روابط Tr فاکتور پاسخ به سمیت هر آلاینده است که برای $Hg=40, As=10, Cu=5, Pb=5, Ni=5,$

$Cr=2, Zn=1, Mn=1$ است.

Table Indices and grades of potential ecological metals contamination

E_r^i	Grade of ecological risk of single metal	RI value	Grade of potential ecological risk of environment
$E_r^i < 40$	Low risk	$RI < 150$	Low risk
$40 \leq E_r^i < 80$	Moderate risk	$150 \leq RI < 300$	Moderate risk
$80 \leq E_r^i < 160$	Considerable risk	$300 \leq RI < 600$	Considerable risk
$160 \leq E_r^i < 320$	High risk	$RI \geq 600$	Very high risk
$E_r^i \geq 320$	Very high risk		

در این روش چنانچه $E_{ri} < 40$ و یا $RI < 150$ باشد ریسک اکولوژیک پتانسیل کم است و اگر $40 < E_{ri} < 80$ و $150 < RI < 300$ باشد ریسک اکولوژیکی متوسط و چنانچه $300 < RI < 600$ باشد سطح قابل توجهی از ریسک زیست محیطی وجود داشته و برای مقادیر $RI > 600$ ریسک زیست محیطی بسیار زیاد است.



دستورالعمل تعیین کیفیت رسوبات (SQGs) The sediment quality guidelines

این دستورالعمل با توسعه معیارهایی جهت تعیین سمیت بیولوژیکی (Biological toxicity) رسوبات در اعماق و بستر محیط‌های دریایی توسعه داده شده است (Long et al. 1998). در این حالت غلظت مشاهداتی از فلز سنگین با هریک از مقادیر ERL, ERM, TEL, مقایسه می شود. PEL

$$-1 = \frac{\text{Effect Range Low (ERL)}}{\text{Effect Range Median (ERM)}}$$

$$-2 = \frac{\text{Threshold Effect Level (TEL)}}{\text{Probable Effect Level (PEL)}}$$

ERL و TEL آستانه غلظتی است که پایین تر از آن تاثیرات مخرب آلاینده بر جانوران ساکن غیرمحمتمل است یا به عبارتی آستانه غلظتی که بیشتر از آن تاثیرات نامطلوب آلاینده بر جانوران ساکن در رسوبات آشکار می شود. این در حالیست که تاثیرات نامطلوب فلزات در غلظتی بالاتر از ERM و PEL محتملتر است.

ERL and TEL refer to the concentrations below which adverse effects upon sediment dwelling fauna are improbable and would be expected only infrequently. In contrast, adverse effects are more probable to occur when the concentrations of metals are higher than ERM and PEL.



غلظت تاثیرات محتمل (PECs) The probable effect concentrations

این پارامتر به منظور تعیین آستانه ای از غلظت که بالاتر از آن اثرات مضر و نامطلوب این فلزات برای موجودات ساکن در رسوبات به میزان زیاد و متناوب مشاهده می شود (Ingersoll et al. 2001). این پارامتر ابزاری مناسب برای ارزیابی آلودگی شیمیایی رسوبات و ارزیابی اثرات نامطلوب محتمل این آلاینده ها بر موجودات زنده آبرزی است.

خارج قسمت غلظت تاثیرات محتمل (PECQ) A PEC quotient

این پارامتر برای هر آلاینده شیمیایی در هر نمونه از طریق تقسیم غلظت آلاینده بر PEC آن ماده شیمیایی بدست می آید. مقدار میانگین PECQs برای هر نمونه با میانگین گیری از خارج قسمت بدست آمده هر یک از آلایندهها به طور مجزا قابل محاسبه است. برای این منظور رابطه زیر توسعه داده شده است:

$$PECQ = TM_{\text{sample}} / TM_{\text{PEC}}$$

$$mPECQ = \sum_{i=1}^n PECQ_i / n$$

در این رابطه TM_{sample} محتوی غلظت فلز سنگین در رسوب و TM_{PEC} مقدار PEC برای آن فلز سنگین است که در جدول زیر آورده شده است. $PECQ_i$ نیز مقدار PECQ برای فلز مورد نظر و n تعداد فلزات مورد بررسی است. برای مقادیر $PECQ \leq 0.1$ وضعیت غیرآلوده و $0.1 < PECQ < 1$ وضعیت آلودگی رسوبات متوسط و برای مقادیر $PECQ > 1$ وضعیت رسوبات آلوده می باشد.



Table . Effect range low (ERL), effect range median (ERM), threshold effect level (TEL) and probable effect level (TPL) values of toxic elements in sediment (Long et al., 1995).

Also, the potential effect concentrations (PEC_s^f) (Long et al., 2006) are presented.

Toxic elements	ERL	ERM	TEL	TPL	PEC _s ^f
As (mg/kg)	8.2	70	7.24	6.41	33.0
Cr (mg/kg)	81	370	52.3	160	111.0
Cu (mg/kg)	34	270	18.7	108	149.0
Hg (mg/kg)	0.15	0.71	0.13	0.7	1.06
Ni (mg/kg)	20.9	51.6	15.9	42.8	48.6
Pb (mg/kg)	46.7	218	30.2	112	128.0
Zn (mg/kg)	150	410	124	271	459.0

ERL and TEL refer to the concentrations below which adverse effects upon sediment dwelling fauna are improbable. In contrast, adverse effects are more probable to occur when the concentrations of metals are higher than ERM and PEL. The probable effect concentrations (PECs) were intended to identify contaminant concentrations above which harmful effects on sediment-dwelling organisms were expected to frequently occur



Table. Range of heavy metals concentration (mg/kg except for Hg in $\mu\text{g/kg}$) in sediments from different locations.

Location	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mn	As	V	Cr	Hg	Reference
Assaluyeh coast (Persian Gulf)	1.9-304.8 (15.4)	1-14.5 (3.4)	5.1-123.6 (21.1)	5.4-80 (19)	0.5-9.6 (2.2)	50-466 (168.7)	1.5-9.3 (3.7)	4-41 (12)	5.7-52.4 (16.1)	32-365 (116.4)	Present study
Persian Gulf	1.2-134 (14.9)	1-42.2 (6.9)	1-357 (48.5)	3.8-504 (76.6)	0.5-23.8 (9.6)	15-744 (305.3)	1.2-13.9 (5.9)	3.7-145.7 (51.3)	8-513 (123.8)	3-24.7 (5)	ROPME 2006
Hormoz strait (Persian Gulf)	25-32.5 (27.5)	20-25 (22.5)	45-52.5 (48.8)	-	-	-	-	-	-	-	Darvish Bastami et al., 2015
Bushehr coast (Persian Gulf)	5-14	18.3-69.5	-	17.8-73.3	-	-	-	-	-	-	Alahverdi and Savabieasfahani 2012
Imam Khomeini Port (Persian Gulf)	12.9-18.3 (15.4)	5.6-8.1 (6.5)	42.6-59.6 (48.2)	54.5-58.3 (56)	-	316.6-325.6 (321.3)	-	30.6-32.5 (31.5)	-	500-2730 (1496)	Abdollahi et al., 2013
Intertidal Coastal zones of Persian Gulf	3-43.3	0.9-180.8	6-44.4	-	-	-	-	-	-	-	Kazemi et al., 2012
Kuwait coast (Persian Gulf)	15-30	20-30	-	86-120	-	-	-	-	-	-	Anderlini et al., 1986
Qatar coast (Persian Gulf)	1.2-8.2 (4.4)	0.4-3.9 (2.4)	-	0.7-20.8 (11.2)	0.1-2.2 (1.3)	13.2-127 (70.1)	1-6.3 (4.3)	2.7-32.1 (17.7)	11.5-40.8 (27.1)	1.1-6.7 (1.7)	De Mora et al., 2004
Bahrain coast (Persian Gulf)	2.4-48.3 (14.1)	0.6-99 (28.8)	6.1-52.2 (21.4)	2.5-23.2 (9)	0.3-2.4 (0.9)	22.6-84.3 (44)	3.2-6.9 (5)	3.5-28.4 (12.3)	3.4-41.8 (17.8)	2.5-220.2 (59.2)	Kazemi et al., 2012
South of Caspian Sea	5.9-26.4 (14)	13.1-33.5 (23.7)	30.1-87.9 (51.5)	18-69.3 (38.6)	-	-	-	-	-	-	Sohrabi et al., 2010
Iranian borders of the Caspian Sea	13-27 (19)	10-17 (13)	46-75 (60)	33-51 (42)	11-17 (15)	370-540 (455)	8-15 (11)	-	-	10-44 (22)	Agah et al., 2011
Izmit Bay (Turkey)	60.6-139 (89.4)	23.8-178 (94.9)	500-1190 (754)	38.4-70.7 (52.1)	12.4-34.2 (20.5)	-	20-26.8 (22.2)	-	57.9-116.1 (81.7)	-	Pekey 2006
Nemrut Bay (Turkey)	9.6-43.7 (29.5)	22.3-89.4 (60.4)	75-271 (182.9)	18.1-63.4 (50.4)	-	222-343 (298.3)	14.4-20.2 (17.5)	-	35.7-98.8 (69.6)	1700-9600 (5750)	Esen et al., 2010
Thermaikos Gulf (Greece)	19-165 (80)	10-218 (77)	74-358 (184)	-	-	-	-	-	7-172 (47)	-	Christophoridis et al., 2009



تحرك و قابليت دسترسى بيولوژيكي فلزات سنگين (mobilization and bioavailability of heavy metals)

فرايند استخراج متوالى فلزات از رسوبات روش تعيين ماهيت پيوندها و نوع تركيبات فلزات موجود در رسوبات مى باشد. فرايند پيچيده استخراج متوالى فلزات در رسوبات با توجه به نوع تركيبات درگير و نوع مواد شيميايى مورد نياز در جدول زير آورده شده است. تقسيم بندى شيميايى و غلظت چهار شكل حضور فلزات در رسوبات مشابه جدول زير بخش قابل حل در اسيد (Acid soluble)، بخش تقليل پذير (Reducible)، اكسيد شدى (Oxidable) و باقىمانده (Residual).

وجود درصد بالاي بخش Residue در نمونههاى فلزى بيان كننده اتصال قوى تركيبات فلزى و وجود اجزاي زمينه اى مقاوم در فلز سنگين مورد بررسى مى باشد. اين درحاليست كه بخش non-residual بيشتر در دسترس بيولوژيكي مى باشد. اين به آن معنى است كه بخش حلال در اسيد، بخش كسرشدى يا تقليل پذير و بخش اكسيد شدى تركيبات فلزى موجود در رسوبات بيشتر در معرض دسترس فعاليتهاى بيولوژيكي بوده و قابليت ورود با ساختارهاى زنده را داشته و تحرك بالايى دارد.

Table sequential extraction procedure.

Fraction	Extractant	Extracted sediment component
F1 (Acid soluble)	0.11 M HOAc, 16 h	Exchangeable ions and carbonates
F2 (Reducible)	0.5 M NH ₂ OH, HCl, pH=2 (HNO ₃), 16 h	Iron-manganese oxides
F3 (Oxidable)	8.8 M H ₂ O ₂ , 2 h at 85 °C, extracted with 1.0 M NH ₄ OAc, 16 h	Sulfides/organics
F4 (Residual)	Hot aqua regia: 3 HCl + HNO ₃	metals bound in lithogenic minerals