

بررسی وضعیت آلودگی عناصر فلزی و ترکیبات نفتی رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل جنوبی دریای خزر (کلارآباد - مازندران)

حسن نصراله زاده ساروی^{۱*}، محمد علی افرایی بندپی^۱، نیما پورنگ^۲، حوریه یونسی پور^۱، مریم رضایی^۱، احد

احمدنژاد^۱

*hnsaravi@gmail.com

۱- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج
کشاورزی، صندوق پستی ۹۶۱، مازندران، ساری

۲- موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، صندوق پستی ۱۴۹/۱۴۹۶۵،
تهران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۵

چکیده

هدف از این مطالعه بررسی وضعیت آلودگی عناصر فلزی و ترکیبات نفتی رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی (قبل از ماهیدار کردن) واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد) بود. تعداد ۷۶ نمونه (سه تکرار) رسوبات سطحی از پائیز ۱۳۹۰ تا زمستان ۱۳۹۱ در سه ایستگاه جمع آوری شد. نمونه ها پس از آماده سازی (استخراج و عمل هضم) بروش استاندارد بوسیله دستگاههای جذب اتمی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد که میانگین سالانه فلزات روی، مس، کروم، نیکل، سرب، کادمیم، جیوه و ترکیبات هیدروکربن های پلی آروماتیک (16PAHs) در رسوبات به همراه خطای استاندارد (SE) به ترتیب برابر ۵۹ (±۳)، ۲۵ (±۱)، ۴۲ (±۲)، ۲۸ (±۱)، ۱۴ (±۱)، ۰/۱۶ (±۰/۰۶)، ۰/۰۲۰ (±۰/۰۰۵) و ۲/۸۱ (±۰/۷۳) میلی گرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. همچنین نتایج نشان داد که رسوبات این منطقه براساس برخی شاخص ها (ژئوشیمیایی و غنی شدگی) در وضعیت غیرآلوده بوده اما شاخص های دیگر (فاکتور آلودگی، درجه آلودگی و بارگذاری آلودگی) در محدوده آلودگی کم تا حضور آلودگی پایه بود. همچنین ریسک اکولوژیکی (HQ) هشت ترکیب از 16PAHs چند برابر واحد بود. نتایج این پژوهش بیانگر ضرورت مدیریت بهتر سازه های دریایی و توسعه صنعت آبی پروری در دریای خزر به همراه ملاحظات زیست محیطی بود.

کلمات کلیدی: آلاینده ها، رسوبات، قفس دریایی، مازندران، کلارآباد

* نویسنده مسئول

مقدمه

در دهه گذشته ورود آلاینده ها با منشاء انسانی مانند عناصر فلزی به داخل محیط های دریایی، به مقدار زیادی افزایش یافته است (Choi et al., 2008). همچنین افزایش فعالیتهای اخیر صنعتی و نفتی کشورهای حاشیه دریای خزر می تواند آسیب های جدی اکولوژیکی و زیست محیطی را به این دریا وارد نماید. با توجه به حوزه های نفتی فراوان دریای خزر امکان بروز حوادثی از جمله نشت نفت، ریخت و پاش مواد نفتی، حوادث کشتیرانی خصوصا نفتکشها، بروز زلزله، آتش سوزی چاههای نفت، آلودگی دریا در اثر تخلیه فاضلاب و پسابهای صنعتی که در حاشیه دریا دور از انتظار نیست (بذرافشان، ۱۳۷۴).

پرورش ماهی در قفس در محیط های دریایی کشورهای اروپای غربی، اسکانیدیناوی، شمال آمریکا و حتی در آبهای آسیایی در سالهای اخیر با شدت زیادی رو به گسترش می باشد (FAO, 1992). همچنین عناصر فلزی به عنوان عناصر کمیاب در غذای ماهیان مورد استفاده در قفس های دریایی بکار می روند و پس از مدتی در رسوبات محدوده قفس تجمع می یابند. بنابراین این فلزات با تجمع یافته در موجودات کفزی و متعاقب آن در زنجیره غذایی وارد می شوند که یکی از آثار نامطلوب پرورش ماهی در قفس در کشورهای آمریکا (Pittenger et al., 2007)، کانادا (Johannessen et al., 2007)، شیلی (Buschmann et al., 2009)، اروپا (Huntington et al., 2006) و استرالیا (Cole, 2002) معرفی شده اند. البته میزان عناصر فلزی در غذا بسیار اندک است ولی در طولانی مدت می توانند در رسوبات بستر تجمع یابند (Price and Morris, 2013). غنی شدن رسوبات دریایی به وسیله مواد آلی، عموماً سبب افزایش جذب و تجمع عناصر فلزی (Buggy and Tobin, 2008) و ترکیبات آلی (از جمله PAHs) (Debruyne and Gobas, 2004) از محیط اطراف می گردد. Belias و همکاران (2003) عنوان نمودند که در بستر رسوباتی که حاوی مواد آلی کلوییدی هستند سبب تجمع فلزات روی، مس، آهن و کادمیم می گردند. در اطراف قفس های پرورش ماهی، غنی شدن آب به وسیله مواد مغذی سبب تغییرات فیزیکی-شیمیایی رسوبات می شود که متعاقب آن عناصر فلزی مس، روی، سرب و کادمیم در رسوبات محل استقرار قفس های دریایی افزایش

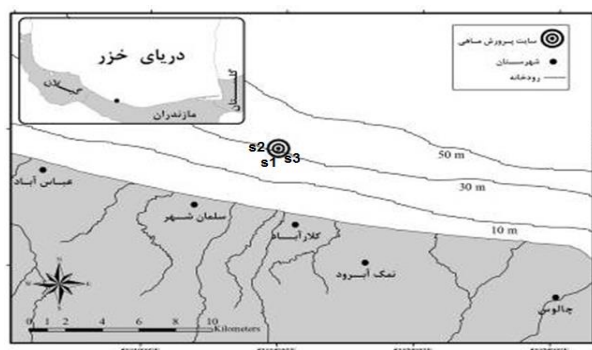
یافته که مربوط به غذای مصرف نشده ماهیان و رنگ های استفاده شده در قفس رسوب می کنند (Mendiguchia et al., 2006; Dean et al., 2007; Sutherland et al., 2007).

Wang و همکاران (2010) و Sather و همکاران (2006) گزارش کردند که در رسوبات نواحی مزارع پرورش ماهی در قفس میزان ترکیبات پلی آروماتیک نسبت به مکان مرجع افزایش نشان داد که این افزایش احتمالاً به غذای ماهیان (fish feeds) مربوط بوده است. Hellou و همکاران (2005) در مزارع پرورش ماهی در قفس کشور کانادا گزارش کردند که در پلیت های غذا، روغن ماهی و رسوبات محل استقرار قفس ترکیبات آلی از جمله PAHs وجود دارد، میزان ترکیبات پلی آروماتیک در زیر قفس را در محدوده ۱۰۲۳۴-۹۰ نانوگرم بر گرم و در رسوبات سایت مرجع برابر ۴ نانوگرم بر گرم گزارش نمودند. Ajiboye و همکاران (2011) عنوان نمودند که غلظت ترکیبات معدنی و آلی (PAHs) در بافت ماهیان پرورشی در قفس فزونی یافته است که یکی از منابع این ترکیبات غذای ماهی است.

در کشور ایران پرورش ماهیان آب شیرین (با سابقه بیش از ۵۰ سال) در استخرهای خاکی متداول بوده ولی پرورش ماهیان در دریا در قفس سابقه چندانی ندارد (Refa Holding, 2002). نوار ساحلی حوزه جنوبی دریای خزر فاقد خور، خلیج و دماغه بوده و در واقع پناهگاهی برای استقرار قفس های پرورش ماهیان دریایی وجود ندارد در نتیجه قفس ها باید در فضای باز و آزاد دریا و دور از ساحل (Offshore) قرار گیرند (Refa Holding, 2002). White (2009) گزارش نمود که مطالعات پایه به منظور بررسی اثرات محیط زیستی پرورش ماهی در قفس های دریایی ضروری می باشند. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی فعالیت های آبی پروری در قفس و پارامترهای عناصر فلزی و ترکیبات نفتی در زمان و مکان مختلف در محل استقرار قفس و میزان توزیع عناصر فلزی و ترکیبات نفتی در رسوبات محل استقرار قفس در مقایسه با استانداردهای جهانی بود.

مواد و روش ها

منطقه مورد بررسی: نمونه برداری طی هشت ماه (از پائیز ۱۳۹۰ تا تابستان ۱۳۹۱) در سواحل جنوبی دریای مازندران



شکل ۱: نقشه محدوده مورد بررسی

Figure 1: Map of study area

(شهرستان کلارآباد) انجام شد (شکل ۱). در این پژوهش تعداد ۷۶ نمونه رسوبات سطحی (سه تکرار) در سه ایستگاه شامل ایستگاه اول در محل استقرار قفس، ایستگاه دوم در قسمت غربی به فاصله ۵۰۰ متر از قفس و ایستگاه سوم در قسمت شرقی به فاصله ۵۰۰ متر از قفس جمع آوری شد (جدول ۱).

جدول ۱: موقعیت جغرافیایی، نام ایستگاه ها و عمق نمونه برداری رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Table 1: Geographic location, name of stations and surface sediment sampling depth in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

شماره	موقعیت ایستگاه	عمق (m)	طول جغرافیایی (°E)	عرض جغرافیایی (°N)
۱	محل استقرار قفس	۲۰	۵۱°: ۳۱' : ۱۵"	۴۲°: ۴۲' : ۳۶"
۲	۵۰۰ متری بخش غربی	۲۰	۵۱°: ۱۴' : ۱۵"	۴۲°: ۴۴' : ۳۶"
۳	۵۰۰ متری بخش شرقی	۲۰	۵۱°: ۳۲' : ۱۵"	۴۲°: ۴۳' : ۳۶"

به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC, CECIL, CE4900) با آشکارسازهای ماورای بنفش و فلورسانس تزریق شد (MOOPAM, 1999). راندمان اندازه گیری با استفاده از آنالیز ماده استاندارد مرجع CRM برای ترکیبات آروماتیک (PAHs) در محدوده ۹۵ تا ۱۰۴ درصد و با حد تشخیص (LOD) ۰/۰۵ میلی گرم بر کیلوگرم تعیین شد.

تعیین شاخص های مختلف: شاخص تجمع ژئوشیمیایی^۱ (Igeo) برای اندازه گیری و تعریف آلودگی رسوبات با عناصر فلزی، بوسیله مقایسه غلظت های کنونی یک عنصر با میزان آن در پوسته زمین^۲ و یا غلظت اولیه عناصر قبل از صنعتی شدن در رسوبات محاسبه می گردد (Muller, 1979; Buccolieri et al., 2006; Chatterjee et al., 2007). Muller (1979) ۷ کلاس مختلف را برای طبقه بندی این شاخص عنوان کرد (جدول ۲) که در آن در بالاترین کلاس یعنی کلاس ۶ مقادیر عناصر حداقل ۱۰۰ برابر مقادیر مرجع می باشد (Zhang et al., 2007).

روش های اندازه گیری: نمونه های رسوب با دستگاه فریز درایر مدل ZIRBUS, VaCo2, Germany خشک گردید. تمام نمونه ها به همراه نمونه شاهد به روش استاندارد آماده سازی گردید (MOOPAM, 1999). فلزات با دستگاه جذب اتمی مدل Thermo, Electron Corporation AA Serio System با لامپ زمینه دوتریم آنالیز گردیدند. فلزات Zn, Cu, Fe, Cr با سیستم شعله، Ni, Cd, Pb با کوره گرافیتی و فلز جیوه (Hg) با بخارات سرد اتمی (Cold Vapour) تعیین غلظت گردید (APHA, 2005). دقت و راندمان اندازه گیری میزان فلزات مورد نظر با استفاده از آنالیز ماده استاندارد مرجع SRM 2711 به ترتیب برای فلزات آهن، روی، مس، کروم، نیکل، کادمیم، سرب و جیوه ۰/۰۰۹، ۰/۰۱۰، ۰/۰۲۷، ۰/۰۱۱، ۰/۰۹۹، ۰/۰۷۷، ۰/۰۸۹، ۰/۰۳۳، ۰/۰۰۶، ۰/۰۱۰۳ و ۰/۰۳۸۹ (۰/۱۰۵) میلی گرم بر کیلوگرم تعیین گردید.

مقدار ۵ تا ۱۰ گرم از نمونه خشک شده را در دستگاه سوکسله به همراه حلال آلی ریخته و سپس ترکیبات نفتی استخراج شدند. نمونه پس از پاکسازی (Clean Up) و تغلیظ

¹ Geoaccumulation Index

² Shale

جدول ۲: طبقه بندی کیفیت رسوبات بر اساس شاخص تجمع ژئوشیمیایی

Table 2: Classification of sediment quality based on geochemical accumulation index

وضعیت آلودگی	کلاس آلودگی	مقادیر I_{geo}
غیر آلوده	۰	≤ 0
غیر آلوده تا آلودگی متوسط	۱	۰-۱
آلودگی متوسط	۲	۱-۲
آلودگی متوسط تا آلودگی زیاد	۳	۲-۳
آلودگی زیاد	۴	۳-۴
آلودگی زیاد تا به شدت آلوده	۵	۴-۵
به شدت آلوده	۶	> 5

شاخص غنی شدگی EF^3 رسوبات از نسبت غلظت فلزات نرمال شده در رسوب به غلظت‌های کنونی یک عنصر با میزان آن در پوسته زمین^۴ و یا غلظت اولیه عناصر قبل از صنعتی شدن در رسوبات محاسبه می گردد. این فاکتور بیانگر آلودگی واقعی است و وسیله ای است برای تعیین منشأ انسان ساخت و طبیعی عناصر در رسوبات می باشد (Salomons and Forstner 1984; Valdes et al., 2005). طبقه بندی شاخص غنی شدگی در جدول ۳ ارائه شد (Chiu-Wen Chen et al., 2007).

جدول ۳: طبقه بندی کیفیت رسوبات بر اساس شاخص غنی شدگی عناصر فلزی

Table 3: Classification of sediment quality based on metals enrichment index

وضعیت غنی شدگی	مقادیر EF
عدم غنی شدگی	No enrichment
غنی شدگی کم	Minor enrichment
غنی شدگی متوسط	Moderate enrichment
غنی شدگی متوسط زیاد	Moderate severe enrichment
غنی شدگی شدید	Severe enrichment
غنی شدگی خیلی شدید	Very severe enrichment
غنی شدگی بسیار شدید	Extremely severe enrichment

³ Enrichment Factor

⁴ Shale

شاخص های فاکتور آلودگی CF^5 ، درجه آلودگی Cd^6 و شاخص بارگذاری آلودگی رسوبات PLI^7 جهت بررسی وضعیت آلودگی در رسوبات به آلاینده های مختلف و در نهایت شناسایی پتانسیل ریسک و خطر اکولوژیک مورد مطالعه استفاده می گردد (جدول ۴)، (Hakanson et al., 1980; Kwon and Lee, 1998).

جدول ۴: طبقه بندی کیفیت رسوبات (برای ۸ فلز) بر اساس شاخص های فاکتور و درجه آلودگی

Table 4: Classification of sediment quality (8 metals) based on factor and degree pollution indices

CF	Cd	وضعیت آلودگی
$CF_i < 1$	$Cd < 8$	درجه آلودگی کم
$1 \leq CF_i < 3$	$8 \leq Cd < 16$	درجه متوسط آلودگی
$3 \leq CF_i < 6$	$16 \leq Cd < 32$	درجه قابل ملاحظه آلودگی
$CF_i \geq 6$	$Cd \geq 32$	درجه بسیار زیاد آلودگی (آلودگی ناشی از دخالت های جدی انسانی)

مقادیر صفر، یک و بالاتر از یک شاخص بارگذاری آلودگی به ترتیب بیانگر عدم آلودگی، حضور آلودگی پایه و تخریب کیفیت رسوبات در منطقه می باشد.

تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات با استفاده از نسبت های PAHs با وزن مولکولی پایین (LMW PAHs = 2-3 rings) به وزن مولکولی بالا (HMW PAHs = 4-6 rings) و دیگر اجزای این ترکیبات صورت پذیرفت (Soclo et al., 2000; Luo et al., 2006; Boitsov et al., 2009; Leite et al., 2011). ارزیابی ریسک اکولوژیکی از سمیت تک گونه ای به سمیت چند گونه ای توسعه یافت و سپس منجر به مدل ریسک اکولوژیک HQ^8 شد. به منظور ارزیابی ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs بر ارگانیزم های دریای خزر از روش سهم گذاری (Quotients Approach) استفاده شد تا ارزیابی اولیه ای از ریسک اکولوژیکی به عمل آید (Solomon et al., 2000; Brain et al., 2006). نشان دهنده

⁵ CF=Contamination Factor

⁶ Cd=Contamination Degree

⁷ PLI=Pollution Load Index

⁸ HQ=Hazard Quotient

نیکل-مس ($r = 0.71$)، نیکل-کروم ($r = 0.59$) و نیکل-کادمیم ($r = 0.46$) بدست آمد.

جدول ۵: آمار توصیفی تغییرات عناصر فلزی رسوبات سطحی (میلی گرم بر کیلوگرم وزن خشک) (جیوه بر حسب میکروگرم بر کیلوگرم) در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Table 5: Descriptive statistics changes of metals concentration ((mg/kg.dw, Hg (μg/kg.dw)) at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

میانگین	خطای معیار	حداقل	حداکثر
۲۷۸۱۶	۱۴۹۰	۵۲۵۰	۴۰۰۴۷
۵۹	۳	۱۷	۸۲
۲۵	۱	۷	۳۶
۴۲	۲	۶	۵۵
۲۸	۱	۷	۴۰
۱۴	۱	۰	۳۰
۰/۱۶	۰/۰۶۲	۰/۰۰۱	۱/۱۶
۲۰	۵	۰/۳۵	۸۷

نتایج محاسبات Igeo برای شش فلز آلودگی صفر و در وضعیت غیر آلوده قرار داشته اما در خصوص فلز کادمیم در وضعیت آلودگی متوسط قرار داشت. سطح میانگین شاخص ژئوشیمیایی (Igeo) فلزات مختلف در رسوبات از حداکثر به حداقل به صورت

$Igeo_{Zn} > Igeo_{Fe} > Igeo_{Cu} > Igeo_{Cr} > Igeo_{Ni} > Igeo_{Cd} > Igeo_{Pb}$ بود (جدول ۶).

جدول ۶: مقادیر Igeo عناصر فلزی در رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Table 6: Igeo content of metals at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

فلزات	میانگین	حداقل	حداکثر
Fe	-۰/۹۸	-۲/۵۹	-۰/۵۶
Zn	-۰/۹۳	-۲/۱۳	-۰/۵۵
Cu	-۱/۰۲	-۲/۲۷	-۰/۶۳
Cr	-۱/۲۴	-۳/۱۱	-۰/۹۰
Ni	-۱/۳۵	-۲/۶۸	۰/۹۴
Pb	-۰/۸۸	-۳/۴۰	-۰/۲۷
Cd	-۳/۱۷	-۵/۷۰	۱/۳۵

ریسک اکولوژیکی مطرح است و $HQ < 1$ به معنای ریسک اکولوژیکی نسبتاً کم است. هرچه نسبت HQ بالاتر باشد یعنی ریسک اکولوژیکی بالاتر است.

روش تجزیه تحلیل داده ها: در این مطالعه دو گروه از متغیرها یعنی متغیر مستقل (ایستگاه ها و فصل ها) و وابسته (کلیه پارامترهای آلاینده) در نظر گرفته شدند (Bluman, 1998). داده ها بر اساس فرایند رتبه بندی^۹ انتقال داده و سپس با آزمون شاپیرو-ویلک و رسم نمودار Q-Q نرمال بودن آن تایید گردید (Siapatis et al., 2008). برای تجزیه و تحلیل آماری از آزمون های پارامتریک (ANOVA, T-test, Pearson correlation) و همچنین آزمون تی تک نمونه ای (One-sample t test) جهت مقایسه با استاندارد بر روی داده های نرمال شده با برنامه های آماری SPSS نسخه ۱۱/۵ استفاده گردید. در ضمن تمام میانگین ها به همراه خطای استاندارد (SE) آورده شده است.

نتایج

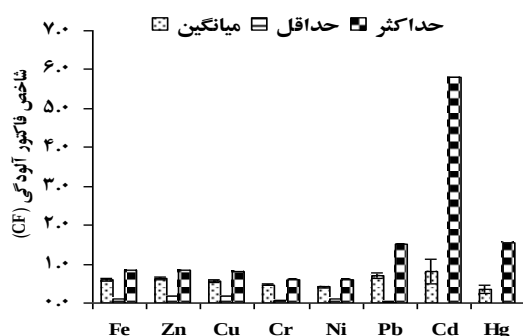
حداکثر میانگین غلظت فلز روی و مس در فصل زمستان ۱۳۹۰ و برای کروم در بهار ۱۳۹۱ در رسوبات محل احتمالی استقرار قفس در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد) بود. در فصل پاییز ۱۳۹۱ حداکثر میانگین غلظت فلزات نیکل و جیوه و در زمستان ۱۳۹۱ سرب و کادمیم ثبت گردید. براساس آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) میانگین فلزات بین فصول مختلف اختلاف معنی داری را نشان نداد ($p > 0.05$). حداکثر میانگین غلظت فلز روی، کروم، کادمیم و سرب در محل استقرار قفس ثبت گردید. اما حداکثر غلظت فلز نیکل و جیوه در فاصله ۵۰۰ متری غربی از محل استقرار قفس مشاهده گردید. براساس آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) میانگین فلزات بین ایستگاههای انتخاب شده اختلاف معنی داری را نشان نداد ($p > 0.05$). سطح فلزات مختلف در رسوبات از حداکثر به حداقل به

$Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > Cd > Hg$ بود (جدول ۵).

براساس آنالیز همبستگی پیرسون برخی فلزات رابطه معنی دار را نشان داد. بر این اساس ضریب همبستگی آهن-روی ($r = 0.58$)، مس-روی ($r = 0.72$)، مس-کروم ($r = 0.53$)،

^۹Rankit

شد که منشاء این ترکیبات پتروژنیک می باشد. همچنین برخی از این نسبت ها (Fla/(Fla+Pyr)) نشان داد که منشاء این ترکیبات احتراق علفزار و سوختن ذغال سنگ نیز می تواند باشد. نتایج نشان داد که تقریباً ۷۳ درصد از داده ها دارای نسبت LMW/HMW کمتر از واحد بوده است که بیانگر منشاء پتروژنیک بوده است و مابقی نمونه ها (۲۷ درصد) دارای منشاء پتروژنیک بود. تعیین ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به آنتراسن و فلورانتین ۲۵ برابر واحد بوده است. ترکیبات دیگر از قبیل فنانترن، پیرن، کرایسن بنزوآ آنتراسن دارای ریسک اکولوژیکی پایین تری (بیش از واحد) بوده اند. در خصوص ترکیبات بنزوآپایرن و دی بنزو آنتراسن بیش از واحد بوده اند البته فقط در یک ایستگاه شناسایی شدند. شایان ذکر است که ریسک اکولوژیکی کل ترکیبات PAH برابر ۰/۶۴ شده است که کمتر از واحد بوده است.



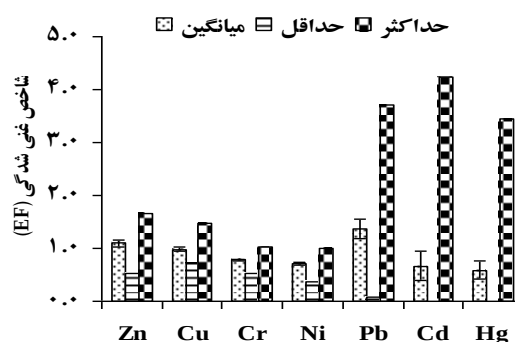
شکل ۳: مقادیر فاکتور آلودگی (CF) هشت فلز در رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Figure 3: Pollution factor of eight metals at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

بحث

ارتباط بین فلزات در رسوبات اطلاعات خوبی در خصوص منابع آنها و مسیرهای ژئومحیطی^{۱۰} در اختیار ما می گذارد (Devagi et al., 2008). در تحقیق حاضر همبستگی درون فلزات^{۱۱} نشان داد که آهن-کروم، مس-روی، مس-کروم،

نتایج محاسبات میانگین شاخص غنی شدگی (EF) برای چهار فلز مس، کروم، نیکل و کادمیم در وضعیت عدم غنی شدگی اما در خصوص فلز روی و سرب در وضعیت غنی شدگی کم قرار داشت. سطح شاخص غنی شدگی (EF) فلزات مختلف در رسوبات از حداکثر به حداقل برابر $EF_{Zn} > EF_{Cu} > EF_{Cr} > EF_{Ni} > EF_{Cd} > EF_{Hg} > EF_{Pb}$ بود (شکل ۲).



شکل ۲: مقادیر شاخص غنی شدگی (EF) عناصر فلزی در رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Figure 2: Enrichment index (EF) content of metals at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

شکل ۳ مقادیر فاکتور آلودگی رسوبات در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد) برای هشت فلز آهن، روی، مس، کروم، نیکل، سرب، کادمیم و جیوه نشان داد. مقادیر بدست آمده نشان داد که جیوه دارای کمترین مقدار CF و کادمیم دارای بیشترین مقدار CF می باشند (شکل ۳). همچنین میانگین و حداقل و حداکثر درجه آلودگی (Cd) به ترتیب برابر ۴/۵۲ (±۰/۳۲)، ۱/۰۳ و ۸/۶۱ شد. در خصوص مقادیر شاخص بارگذاری آلودگی بسیار کمتر از یک (۰/۰۰۱) ثبت شد.

حداکثر میانگین غلظت ترکیبات PAHs در فصل تابستان ۱۳۹۱ $(6/26 \pm 3/18)$ و حداقل میانگین در زمستان ۱۳۹۱ $(0/21 \pm 0/08)$ میلی گرم بر کیلوگرم وزن خشک ثبت گردید. نتایج نسبت های تشخیصی مختلف اجزای ترکیبات PAH نشان داد که براساس نسبت های قابل محاسبه (Phe/Ant, Ant/(Ant+Phe), Fla/Pyr) در رسوبات سطحی مشخص

¹⁰ Geoenviroment

¹¹ Inter-elemental Correlation

جدول ۷: درصد تغییرات داده های شاخص غنی شدگی (EF) عناصر فلزی در رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Table 7: Enrichment index (EF) percentage of metals at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

فلزات	$EF < 1$	$1 \leq EF \leq 3$	$EF > 3$
Zn	۵۶	۹۲	۸
Cu	۴۴	۸۸	۰
Cr	۴	۷۲	۰
Ni	۰	۶۴	۰
Pb	۵۲	۹۲	۲۴
Cd	۳۲	۱۲	۲۰
Hg	۲۸	۲۴	۱۲

براساس شاخص های CF، Cd و PLI رسوبات دریای خزر در محدوده آلودگی کم تا حضور آلودگی پایه قرار داشتند. Sohrabi و همکاران (۲۰۱۰) در خصوص رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر براساس نتایج محاسبات شاخص ژئوشیمیایی (Igeo) گزارش کردند که برای فلزات روی، مس و نیکل رسوبات دارای کلاس آلودگی صفر و وضعیت غیر آلوده بوده است و براساس فلز سرب در وضعیت غیر آلوده تا آلودگی متوسط بوده است اما برای فلز کادمیم در وضعیت آلودگی متوسط بوده است. با مقایسه با نتایج تحقیق حاضر تقریباً نتایج مشابه بدست آمده است اما در خصوص عنصر سرب با نتایج فوق متفاوت بوده است. در تحقیق حاضر براساس شاخص ژئوشیمیایی کل فلزات (Igeo) تقریباً بیش از ۹۰٪ رسوبات ایستگاهها در کلاس صفر و وضعیت غیر آلوده می باشند که در مقایسه با مطالعه Sohrabi و همکاران (۲۰۱۰) با ۷۱٪ دارای مناطق با آلودگی کمتر بوده است.

در این بررسی میانگین غلظت عنصر سرب و کادمیم به ترتیب برابر و کمی بیشتر از میزان غلظت پوسته زمین می باشد اما میانگین غلظت سایر (روی، مس، کروم، نیکل و جیوه) در رسوبات سطحی کمتر از میزان غلظت پوسته زمین مشاهده گردید. تغییرات غلظت عناصر مورد بررسی و شاخص های مختلف جهت مقایسه در جدول ۸ آورده شده است.

نیکل-مس، نیکل-کروم و نیکل-کادمیم بطور معنی داری همبستگی مثبت داشته اند. این همبستگی ممکن است بدلیل منابع مشترک آلودگی و یا رفتار ژئوشیمیایی مشابه فلزات در نظر گرفت (Ahdy and Azza, 2009) و همچنین منشاء خاکزاد (تشکیل شده بوسیله عمل فرسایش رودخانه ای و جریان آب) و نتیجه مشابه مکانیسم های انتقال و تجمع و غنی شدن با رسوبات این منطقه باشد.

یک از راه های ارزیابی میزان آلودگی رسوبات استفاده از دو شاخص غنی شدگی (EF) و ژئوشیمیایی (Igeo) است. شاخص غنی شدگی معیار مناسب و خوبی برای تفکیک منشاء فلزات از منابع انسان ساخت (آنتروپوژنیک) و منابع طبیعی می باشد (Valdes et al., ; Adamo et al., 2005). به بیان دیگر بالابودن این شاخص نشان می دهد که منشاء فلزات انسان ساخت بوده و می تواند از فاضلاب های صنعتی نشأت گرفته باشد. همچنین شاخص غنی شدگی بخش ضروری مطالعات ژئوشیمیایی است چونکه با اندازه گیری این شاخص هم میتوان بخش های ژئوشیمیایی و آنتروپوژنیک را تفکیک کرد و هم درجه آلودگی رسوبات را برآورد کرد (Olivares-Rieumont et al., 2005).

در مطالعه حاضر نتایج میانگین Igeo برای شش فلز آلودگی صفر و وضعیت غیر آلوده قرار دارند اما در خصوص فلز کادمیم در وضعیت آلودگی متوسط قرار دارند. اما نتایج محاسبات میانگین EF برای چهار فلز مس، کروم، نیکل و کادمیم در وضعیت عدم غنی شدگی قرار دارند اما در خصوص فلز روی و سرب در وضعیت غنی شدگی کم قرار دارند (شکل ۲). Harikumar و Jisha (2010) بیان کردند شاخص غنی شدگی بیش از ۱/۵ بطور وضوح بیانگر منشاء آلودگی عناصر فلزی بوده است. جدول ۶ نشان می دهد که فلزات سرب، کادمیم و روی به ترتیب میزان شاخص غنی شدگی بیش از ۱/۵ داشته اند بنابراین این عناصر برخلاف عناصر دیگر بطور وضوح دارای منشاء انسان ساخت بوده است. همچنین Zhang و همکاران (2002) عنوان نمودند که شاخص غنی شدگی در محدوده $0.5 \leq EF \leq 1$ احتمالاً منشاء مواد کریستالی یا فرآیند هوازدگی طبیعی دارد. در مطالعه حاضر براساس جدول ۷ به غیر از فلز کادمیم بقیه فلزات بیش از ۶۰ درصد منشاء مواد کریستالی یا فرآیند هوازدگی طبیعی دارند.

جدول ۸: میزان عناصر فلزی (ppm) در پوسته زمین و تحقیق حاضر

Table 8: The metal elements content (ppm) in the Earth's crust and present study

Hg	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	Zn	
۰/۰۸۵	۰/۱۵	۱۴	۸۴	۱۰۲	۶۰	۷۰	پوسته زمین
۰/۰۲	۰/۱۶	۱۴	۲۸	۴۲	۲۵	۵۹	تحقیق حاضر
۰/۲۴	۱/۰۷	۱/۰	۰/۳۳	۰/۴۱	۰/۴۲	۰/۸۴	نسبت ها

از جدول ۹ می توان نتیجه گیری کرد که در سه شاخص مقیاس پوسته زمین، ژئوشیمیایی (Igeo) و فاکتور آلودگی (CF) می توان دریافت که عنصر کادمیم مشترکاً سبب آلودگی متوسط و پایه شده است اگرچه در شاخص غنی شدگی عنصر غیر ضروری سرب سبب غنی شدگی کم رسوبات شده است و دارای منشاء انسان ساخت بوده است.

جدول ۹: تغییرات غلظت عناصر مورد بررسی و شاخص های مختلف در رسوبات سطحی در محدوده استقرار قفس های پرورش ماهی واقع در سواحل مازندران (شهرستان کلارآباد)

Table 9: Changes of metals concentration and different indices at surface sediment in the area of cage fish culture in the Caspian Sea-Mazandaran Coast (Kelarabad city)

وضعیت آلودگی	ترتیب فلزات	
برخی عناصر بیش از استاندارد کشورهای مختلف	Ni>Cu>Zn=Cr=Pb=Cd=Hg	حد مجاز و استاندارد غلظت فلزات در رسوبات
عنصر سرب و کادمیم به ترتیب برابر و کمی بیش از میزان غلظت پوسته زمین	Cd> Pb >Zn> Cu >Cr> Ni> Hg	مقیاس پوسته زمین
غیر آلوده تا آلودگی متوسط (کادمیم)	Igeo _{Zn} > Igeo _{Fe} > Igeo _{Cu} > Igeo _{Cr} > Igeo _{Ni} > Igeo _{Cd} >Igeo _{Pb}	شاخص ژئوشیمیایی (Igeo)
وضعیت عدم غنی شدگی غنی شدگی کم (روی و سرب)	EF _{Pb} >EF _{Zn} > EF _{Cu} > EF _{Cr} > EF _{Ni} > EF _{Cd} > EF _{Hg}	شاخص غنی شدگی (EF)
آلودگی کم تا آلودگی پایه	CF _{Cd} >CF _{Pb} > CF _{Zn} > CF _{Cu} > CF _{Cr} > CF _{Ni} > CF _{Hg}	شاخص فاکتور آلودگی (CF)

داده های بدست آمده از حد مجاز کشورهای مختلف نیز کمتر ثبت گردید. همچنین میانگین غلظت عنصر سرب و کادمیم و ۱۰۰٪ از کل داده های بدست آمده در رسوبات سطحی از حداقل و حداکثر مجاز کشورهای آمریکا، کانادا، استرالیا و هلند بطور معنی داری کمتر بوده است (One samples t test ; p<۰/۰۵). در مورد عنصر جیوه نیز غلظت آن و کل داده های بدست آمده در رسوبات سطحی از حداقل حد مجاز کشورهای مختلف آمریکا، کانادا و استرالیا بطور معنی داری کمتر بوده است (One samples t test ; p<۰/۰۵). (جدول ۱۰).

میانگین غلظت عنصر روی، کروم و مس رسوبات سطحی، ۱۰۰٪، ۱۰۰٪ و ۹۶٪ از کل داده های بدست آمده از حد مجاز کشورهای مختلف آمریکا، کانادا، استرالیا و هلند بطور معنی داری کمتر بوده است (One samples t test ; p<۰/۰۵). میانگین غلظت عنصر نیکل رسوبات سطحی و ۷۹٪ از کل داده های بدست آمده از حداقل حد مجاز کشورهای مختلف آمریکا و استرالیا بیشتر و میانگین غلظت آن و ۴۰٪ از کل داده های بدست آمده از حداکثر حد مجاز کشورهای آمریکا و استرالیا بطور معنی داری کمتر بوده است (One samples t test ; p<۰/۰۵) اما میانگین آن و ۱۰۰٪ از کل

جدول ۱۰: استاندارد و حد مجاز برخی عناصر فلزی (mg/kg.dw) در رسوبات دریایی در کشورهای مختلف دنیا و تحقیق حاضر

Table 10: Standard and threshold of some metals concentration (mg/kg.dw) at marine sediments in the different countries and present study

عناصر	آمریکا	کانادا	استرالیا	هلند	تحقیق حاضر
	ERL	ERM	ISQG	ISQG-Low	ISQG-High
Zn	۱۵۹	۴۱۰	۱۲۴	۲۷۱	۲۰۰
Cu	۳۴	۲۷۰	۱۸/۷	۱۰۸	۶۵
Cr	۸۱	۳۷۰	۵۲/۳	۱۶۰	۸۰
Ni	۲۰/۹	۵۱/۶	-	-	۲۱
Pb	۴۶/۷	۲۱۸	۳۰/۲	۱۱۲	۵۰
Cd	۱/۲	۹/۶	۰/۷	۴/۲	۱/۵
Hg	۰/۱۵	۰/۷۱	۰/۱۳	۰/۷	۰/۱۵

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

ترتیب برابر ۸۷، ۴/۳ و ۱۴ درصد بوده است. همچنین *Mendiguchia* و همکاران (۲۰۰۶) عنوان نمود که با بررسی تعداد زیادی از رسوبات اطراف قفس دریایی کشور اسپانیا به این نتیجه رسید که میزان روی، مس و سرب به ترتیب ۱۴۰، ۳۶۲ و ۹۷ درصد نسبت به سایت مرجع افزایش نشان داد. Nash (۲۰۰۱) عنوان کرد که در مناطقی که قفس استقرار دارد عناصر فلزی بخصوص روی و مس که ممکن از از طریق غذا و سازه های قفس وارد اکوسیستم شوند می تواند بر موجودات آن منطقه اثرات نامطلوب بگذارد (Yeats et al., 2005). در تحقیق حاضر با توجه به اینکه درصد بخش ناپایدار و قابل دسترس مس در رسوبات سطحی دریای خزر در محدوده ی ۲۸ تا ۳۵ درصد می باشد (محتشم زاده، ۱۳۹۴)، بنابراین بهتر است این فعالیت ها جهت کاهش آثار منفی با رویکرد احتیاطی صورت پذیرد. همچنین با توجه به اینکه این صنعت با افزایش فلزاتی غیرضروری و زئوبیوتیک از قبیل سرب و کادمیم همراه می باشد و در این تحقیق عنصر کادمیم براساس شاخص های مختلف مشترکاً سبب آلودگی متوسط و پایه شده است و براساس شاخص غنی شدگی عنصر

محتشم زاده (۱۳۹۴) گزارش کرد با استفاده از استخراج پی در پی فلزات روی، مس، سرب و کادمیم بر روی رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۹۲، منبع اصلی سه فلز روی، مس و سرب طبیعی و ژئوشیمیایی می باشد اما منشا فلز کادمیم را انسان ساخت تعیین کرد که با نتایج تحقیق حاضر که منشاء فلز کادمیم انسان ساخت می باشد مطابقت دارد. همچنین زرشناس و همکاران (۱۳۹۴) در تحقیق که بر روی استخراج پی در پی فلزات آهن، منگنز، کروم و نیکل بر روی رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۹۲ انجام داد گزارش کرد که منبع اصلی این چهار فلز طبیعی و ژئوشیمیایی می باشد که با تحقیق حاضر در خصوص فلزات کروم و نیکل دارای منشاء طبیعی مشابه بوده است.

شایان ذکر است که کیفیت رسوبات براساس عناصر فلزی و ترکیبات آلی در پرورش ماهی در قفس نیز مهم می باشد. Dean و همکاران (۲۰۰۷) در منطقه استقرار قفس های دریایی کشور اسکاتلند گزارش کرد که درصد فلزات روی، مس و کادمیم خروجی از غذای ماهی به اطراف قفس دریایی به

غیر ضروری سرب سبب غنی شدگی کم رسوبات شده است و دارای منشاء انسان ساخت بوده است نیاز و ضروری است که مدیریت این سازه های دریایی و توسعه صنعت آبی پروری با احتیاط بیشتری صورت پذیرد.

بر اساس نسبت های تشخیصی در منطقه مورد مطالعه با توجه به غنی بودن ترکیبات آروماتیک با وزن مولکولی متوسط و بالا (HMW 16PAHs) میتوان در نظر گرفت که منشاء ترکیبات نفتی در رسوبات بیشتر پیرولیتیک و یا سوخت مواد آلی بوده است و ترکیبات با منشاء پتروژنیک حداکثر ۲۷٪ از داده ها را شامل گردید. غلظت ۱۶ PAHs در رسوبات تحقیق حاضر از تمام استانداردهای ERL, ERM و PEL (به غیر از TEL) کمتر بوده است و غلظت میانگین B[a]Pyr نسبت به استاندارد های PEL, ERL, ERM, AET, JAMP, PEL آستانه های MPC و ERM بیشتر برآورد گردید (CCME, 1999; CCME, 2006).

Reyoaral (2001) کلاس بندی کیفی رسوبات را براساس تغییرات غلظتی هیدروکربورهای نفتی آروماتیک (16 PAHs) و B[a]Pyr رسوبات انجام داد. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که براساس 16 PAHs رسوبات دریای خزر (منطقه کلارآباد) در این سال در کلاس ۳ (Poor) قرار گرفته است. همچنین براساس غلظت ترکیب B[a]Pyr در این دوره در کلاس ۵ (Very Bad) قرار گرفت. شایان به ذکر است که ایستگاههایی که دارای کلاس ۵ بوده اند در این دوره فقط ۸ درصد از نمونه ها را تشکیل دادند. با توجه این که ترکیب B[a]Pyr بعنوان شاخص آلودگی ترکیبات پلی آروماتیک در نظر گرفته می شود و براساس محاسبه غلظت TEQ مربوط به ترکیب B[a]Pyr می توان دریافت که مقدار آن $(0.333 \mu\text{g/kg.dw})$ چند برابر غلظت آستانه $(0.137 \mu\text{g/kg.dw})$ می باشد که با طبقه بندی فوق که رسوبات را از نظر ترکیب B[a]Pyr در کلاس ۵ (Very Bad) قرار می دهد مطابقت داشته است.

Nacher-Mestre و همکاران (2010) در تحقیقات بر روی سه نوع غذای (FO, 33VO, 66VO) مورد استفاده در پرورش ماهی Sea Bream گزارش کرد غلظت ۱۶ ترکیب PAHs به ترتیب ۲۳۴، ۲۶۱ و ۱۷۸ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است. Hellou و همکاران (2005) گزارش کردند که در

غذا و روغن ماهی و همچنین رسوبات اطراف قفس دریایی در کشور کانادا ترکیبات آلی از قبیل PAHs ثبت گردیده است. همچنین عنوان نمود که غلظت PAHs در رسوبات اطراف قفس دریایی برابر ۱۰/۲۳-۰/۰۹ میکروگرم بر گرم نسبت به سایت مرجع (۰/۰۰۴ میکروگرم بر گرم) بوده است. Wang و همکاران (2010) گزارش کردند غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در رسوبات اطراف قفس دریایی زیاد می باشد و غذای ماهی بعنوان منبع اصلی غنی شدن ۱۶ ترکیب PAHs در رسوبات اطراف قفس دریایی کشور هنگ کنگ مطرح می باشد. با توجه به نتایج تحقیق حاضر و کیفیت رسوبات این منطقه (شهرستان کلارآباد) و اینکه منشاء ترکیبات نفتی در رسوبات بیشتر پیرولیتیک و یا سوخت مواد آلی بوده (منشاء انسان ساخت) بوده است نیاز و ضروری است که مدیریت این سازه های دریایی و توسعه صنعت آبی پروری با احتیاط بیشتری صورت پذیرد.

تشکر و قدردانی

اعتبار این پروژه بوسیله موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور (با شماره مصوب ۹۲۰۰۲-۹۲۵۷-۱۲-۷۶-۱۴) تامین اعتبار شده است. از ریاست و معاونین محترم پژوهشکده جهت همکاری در انجام این پروژه قدردانی می گردد. همچنین از پرسنل بخش اکولوژی پژوهشکده اکولوژی دریای خزر برای نمونه برداری و آنالیز نمونه ها تشکر می گردد.

منابع

بذرافشان، ع.ا.، ۱۳۷۴. بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی، آلودگی های نفتی و فلزات سنگین در جنوب شرقی دریای خزر (قبل از حفاری چاههای نفت)، پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه آزاد اسلامی. ۸۳ صفحه.

زرشناس، ر.، نصراله زاد ساروی، ح. و فرشچی، پ.، ۱۳۹۴. ارزیابی بخش های پایدار و ناپایدار فلزات سنگین (Fe, Mn, Cr, Ni) در رسوبات سطحی حوزه جنوبی دریای خزر (تنکابن و امیرآباد). مجله علمی شیلات ایران. ۲۵ (۱): ۲۰۶-۲۰۱.

محتشم زاده، م.، ۱۳۹۴. مطالعه و بررسی غلظت فلزات سنگین روی، مس، سرب و کادمیم در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر (استان مازندران) با استفاده

- anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of south-western Barents Sea. *Marine Environmental Research*, 68(5):236-245. DOI:10.1016/j.marenvres.2009.06.013.
- Brain R.A., Sanderson H. and Sibley, P.K. 2006.** Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 64:128-135. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2005.08.007.
- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., and Maci, A. 2006.** Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99: 227-235. DOI:10.1016/j.marchem.2005.09.009.
- Buggy C.J. and Tobin J.M. 2008.** Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of an urban estuary. *Environmental Pollution*, 155:308-319. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.11.032.
- Buschmann, A.H., Cabello F., Young K., Carvaj J., Varela D.A. and Henriquez L. 2009.** Salmon aquaculture and coastal ecosystem health in Chile: Analysis of regulations, environmental impacts and bioremediation systems. *Ocean and Coastal Management*, 52:243-249. DOI:10.1016/j.ocecoaman.2009.03.002.
- CCME, 1999.** Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Benzo[a]Pyrene (1997). In: Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Ottawa.
- از روش استخراج پی‌درپی. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی ساری، ۶۷ صفحه.
- Adamo P., Arienzo M., Imperato M., Naimo D., Nardi G. and Stanzion D. 2005.** Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*, 61: 800-809. DOI:10.1016/j.chemosphere.2005.04.001
- Ahdy, H.H.H. and Khaled, A., 2009.** Heavy metals contamination in sediments of the Western Part of Egyptian Mediterranean Sea. *Australian Journal of Basic Applied Science*, 3(4): 3330-3336. ISSN 1991-8178.
- Ajiboye, O.O., Yakubu, A.F. and Adams, T.E., 2011.** A review of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal Contamination of Fish from Fish Farms. *Journal of Applied Science & Environmental Management*, 15(1): 235-238. DOI:10.4314/jasem.v15i1.65706.
- APHA, 2005.** Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. American Public Health Association. Centennial edition, Washington, USA. 1113 p.
- Belias, C.V., Bikas, V.G., Dassenakis, M.J. and Scoullos, M.J., 2003.** Environmental impacts of coastal aquaculture in eastern Mediterranean bays the case of Astakos Gulf, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 10: 287-295. PMID: 28421527.
- Bluman, A.G., 1998.** Elementary statistics: a step by step approach. USA: Tom Casson publisher, 3rd edition. 749 p.
- Boitsov, S., Jensen, H.K.B. and Klungsøyr, J., 2009.** Natural background and

- Ministers of the Environment, Winnipeg. 229 p.
- CCME, 2006.** A protocol for the derivation of environmental and human health soil quality guidelines (update). Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. 210 p.
- Chatterjee, M., Silva Filho, E.V., Sarkar, S.K., Sella, S.M., Bhattacharya, A., Satpathy, K.K., Prasad, M.V.R., Chakraborty, S. and Bhattacharya, B.D., 2007.** Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International*, 33: 346-356. DOI:10.1016/j.envint.2006.11.013.
- Chiu-Wen Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F. and Dong, C.D., 2007.** Distribution and accumulation of heavy metals in the sediment of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66: 1431-1440. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.09.030.
- Choi, K.Y., Kim, S.K. and Chon, H.T., 2008.** Distributions and Accumulations of Heavy Metals in the Sediments of Harbors and Coastal Areas in Korea. *Proceedings of the International Symposia on Geoscience Resources and Environments of Asian Terranes (GREAT 2008)*, 4th IGCP 516, and 5th APSEG; Bangkok, Thailand. pp: 474-476.
- Cole, R., 2002.** Impacts of marine farming on wild fish populations. Final Research Report for Ministry of Fisheries Research Project ENV2000/08 Objective One, National Institute of Water and Atmospheric Research, New Zealand. Available at: aquaculture.govt.nz/files/pdfs/Impacts_of_marine_farming_on_wild_fish_stocks.pdf. Accessed: 27 September 2012.
- Dean, R.J., Shimmield, T.M. and Black, K.D., 2007.** Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: an extensive survey. *Environmental Pollution*, 145: 84-95. DOI:10.1016/j.envpol.2006.03.050.
- Debruyn, A. and Gobas, F., 2004.** Modelling the diagenetic fate of persistent organic pollutants in organically enriched sediments. *Ecological Modelling*, 179: 405-416. DOI:10.1016/j.ecolmodel.2004.05.009.
- Devagi, K., Ibrahim, F. and Berseli, M.N., 2008.** Comparative study of heavy metal concentrations in razor clam (*Solenregularis*) in Moyan and Serpan, Sarawak. *Global Journal of Environmental Research*, 2(2): 87 – 91. ISSN 1990-925X.
- FAO1992.** Aquaculture Production, 1984-1990. Fisheries Circular, No. 815, 206 p. Rome.
- Hakanson, L., 1980.** Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(5): 975-1001. DOI:10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- Harikumar, P.S. and Jisha, T.S., 2010.** Distribution pattern of trace metal pollutants in the sediments of an urban wetland in the southwest coast of India. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(5): 840-850.
- Hellou, J., Haya, K., Steller, S. and Burrridge, L., 2005.** Presence and distribution of PAHs, PCBs and DDE in feed and sediments under salmon aquaculture cages in the Bay of Fundy, New Brunswick, Canada. *Aquatic*

- Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems, 15: 349-365. DOI: 10.1002/aqc.678.
- Huntington, T.C., Oberts, H., Cousins, N., Pitta, V., Marchesi, N., Sanmamed, A., Hunter-Rowe, T., Fernandes, T.F., Tett, P., McCue, J. and Brockie, N., 2006.** Some aspects of the environmental impact of aquaculture in sensitive areas. Final Report to the Directorate-General Fish and Maritime Affairs of the European Commission, Poseidon Aquatic Resource Management Ltd., U.K. Available at: ec.europa.eu/fisheries/documentation/studies/aquaculture_environment_2006_en.pdf. Accessed: 27 September 2012.
- Johannessen, D.I., Macdonald, J.S., Harris, K.A. and Ross, P.S., 2007.** Marine environmental quality in the Pacific North coast integrated management area (PNCIMA), British Columbia, Canada: A summary of contaminant sources, types, and risks. pp: 1-53 in Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2716. Available at: www.dfo-mpo.gc.ca/Library/328420.pdf. Accessed: 28 September 2012.
- Kwon, Y.T. and Lee, C.W., 1998.** Application of multiple ecological risk indices for the evaluation of heavy metal contamination in a coastal dredging area. *Science Total Environment*, 214(1-3): 203-210. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00069-2.
- Leite, N.F., PeraltaZamora, P. and Grassi, M. T., 2011.** Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the metropolitan region of Curitiba, Brazil. *Journal of Environmental Sciences*, 23(6): 904-911. DOI:10.1016/S1001-0742(10)60496-2.
- Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Q.S., Sheng, G.Y. and Fu, J.M., 2006.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental Pollution*, 139(1): 9-20. DOI:10.1016/j.envpol.2005.05.001
- Mendiguchia, C., Moreno, C., Manuel-Vez, M.P. and Garcia-Vargas, M., 2006.** Preliminary investigation on the enrichment of heavy metals in marine sediments originated from intensive aquaculture effluents. *Aquaculture*, 254: 317-25. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2005.10.049.
- MOOPAM, 1999.** Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods, Kuwait.
- Muller, G., 1979.** Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geological Journal*, 2(3): 109-118. DOI: 10.1002/gj.3350140208
- Nácher-Mestre, J., Serrano, R., Benedito-Palos, L., Navarro, J.C., López, F.J., Kaushik, S. and Pérez-Sánchez, J., 2010.** Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in gilthead sea bream (*Sparus aurata* L.) exposed to long term feeding trials with different experimental diets. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 59(1): 137-46. DOI: 10.1007/s00244-009-9445-1.

- Nash, C.E., and Waknitz, F.W., 2003.** Interactions of Atlantic salmon in the Pacific Northwest. I. Salmon enhancement and the net-pen farming industry. Fisheries Research, 62: 237-254.
DOI: 10.1016/S0165-7836(03)00063-8.
- Olivares-Rieumont, S., Rosa, D.D.L., Lima, L., Graham, D.W., Alessandro, K.D., Borroto, J., Martinez, F. and Sanchez, J., 2005.** Assessment of heavy metal levels in Almendared River sediments-Havana City, Cuba. Water Resources, 39: 3945-3953.
DOI:10.1016/j.watres.2005.07.011.
- Pittenger, R., Anderson, B., Benetti, D.D., Dayton, P., Dewey, B., Goldburg, R., Rieser, A., Sher, B. and Sturgulewski, A., 2007.** Sustainable marine aquaculture: Fulfilling the promise; managing the risks. Marine Aquaculture Task Force. Available at: www.pewtrusts.org/uploadedFiles/wwwpewtrustsorg/Reports/Protecting_ocean_life/Sustainable_Marine_Aquaculture_final_1_07.pdf. Accessed: 27 September 2012.
- Price, C.S. and Morris, J.A., 2013.** Marine Cage Culture and the Environment: Twenty-first Century Science Informing a Sustainable Industry. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 164, December 2013, 172 p.
- Refa Holding, A.S., 2002.** Main Frame Study for Sea Cage Culture Development in Iran. Executive Report to the Iran Fisheries Organization. 25 p.
- Reyoaral, 2001.** Aluminum plant in Reyðarfjörður, Fjarðabyggð, environmental impact assessment. 1st Phase: 240.00-280.000 tpy, 2nd Phase expansion, up to: 360.000-420.000 tpy. Reyðarálf hf., Reykjavik, Iceland. 6 p.
- Salomons, W. and Forstner, U., 1984.** Metals in the Hydrocycle. Springer, Berlin, 349 p.
- Sather, P.J., Ikononou, M.G. and Haya, K., 2006.** Occurrence of persistent organic pollutants in sediments 686 collected near fish farm sites. Aquaculture, 254: 234-247.
DOI: 10.1016/j.aquaculture.2005.08.027.
- Siapatis, A., Giannoulaki, M., Valavanis, V.D., Palialexis, A., Schismenou, E., Machias, A. and Somarakis, S., 2008.** Modelling potential habitat of the invasive ctenophore *Mnemiopsis leidyi* in Aegean Sea. Hydrobiologia, 612: 281-295.
DOI: 10.1007/s10750-008-9497-7.
- Soclo, H.H., Garrigues, P. and Ewald, M., 2000.** Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments, case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine, (France) Areas. Marine Pollution Bulletin, 40(5): 387-396.
DOI:10.1016/S0025-326X(99)00200-3.
- Sohrabi, T., Ismail, A. and Nabavi, M.B., 2010.** Distribution and Normalization of some Metals in Surface Sediments from South Caspian Sea. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 85: 502-508. DOI: 10.1007/s00128-010-0112-z.
- Solomon, K., Giesy, J. and Jones, P., 2000.** Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. Crop Protection, 19: 649-655. DOI: S0261-2194(00)00086-7.

- Sutherland, T.F., Petersen, S.A., Levings, C.D. and Martin, A.J., 2007.** Distinguishing between natural and aquaculture-derived sediment concentrations of heavy metals in the Broughton Archipelago, British Columbia. *Marine Pollution Bulletin*, 54(9): 1451-1460.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.05.010.
- Valdes, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L. and Guinez, M., 2005.** Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay, Northern Chile: geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 50(12): 1558-1568.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2005.06.024.
- Wang, H.S., Liang, P., Kang, Y., Shao, D.D., Zheng, G.J., Wu, S.C., Wong, C.H.C. and Wong, M.H., 2010.** Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mariculture sediments of Hong Kong. *Environmental Pollution*, 158(10): 3298-3308. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.07.022.
- White, P.G., 2009.** EIA and monitoring for clusters of small-scale cage farms in Bolinao Bay, FAO fisheries and aquaculture technical reports, No. 527, pp: 537-552. Rome.
- Yeats, P.A., Milligan, T.G., Sutherland, T.F., Robinson, S.M.C., Smith, J.A., Lawton, P. and Levings, C.D., 2005.** Lithium-normalized zinc and copper concentrations in sediments as measures of trace metal enrichment due to salmon aquaculture. Pages 207-220 in B.T. Hargrave, editor. *Environmental effects of marine finfish aquaculture. Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5M.* Springer-Verlag, Berlin. pp: 207-220.
- Zhang, J. and Liu, C.L., 2002.** Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-Weathering features anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuary Coastal Shelf Sciences*, 54: 1051-1070. DOI: 10.1006/ecss.2001.0879.
- Zhang, L., Ye, X., Feng, H., Jing, Y., Ouyang, T., Tu, X., Liang, R., Gao, C. and Chen, W., 2007.** Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54(7): 974-982.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.02.010.

