

EXTENDED ABSTRACT

Evaluation of heavy metals pollution and qualitative zonation Sediment of Qarasu River using the indicators of ecological and geochemical risk assessment of Muller

S. Mortazavi^{1*}, F. Mohammadyari² and M. Ebrahimian³

1-Corresponding Author, Assistant professor department of environment, faculty of Natural resources and environment, Malayer University (s.mortazavi@malayeru.ac.ir).*

2- Phd Student of Evaluation and land use planning, faculty of Natural resources and environment, Malayer University.

3- Phd Student of Evaluation and land use planning, faculty of Natural resources and environment, Malayer University.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18 November 2020

Revised: 13 September 2021

Accepted: 15 September 2021

Keywords:

Heavy metals, Sediment Quality, Interpolation, Ghareh Su River.

TO CITE THIS ARTICLE:

Mortazavi, S., Mohammadyari, F., Ebrahimian, M. (2023). 'Evaluation of heavy metals pollution and qualitative zonation Sediment of Qarasu River using the indicators of ecological and geochemical risk assessment of Muller', *Irrigation Sciences and Engineering*, 46(1), pp. 1-13. doi: 10.22055/jise.2018.23072.1640.

Introduction

In recent years, the accumulation of heavy metals in the environment mostly due to its adverse impact on human health and wildlife has become a main concern (Al-Yemni et al., 2011). Meanwhile, sediments are the main storing heavy metals accumulations and serve as tools for assessing the status of river pollution (Taghnia Hejabi et al., 2010). At the same time, to using geographic information systems and Geostatistic methods is desirable. Many studies have been conducted by researchers such as Mortazavi and Saberi nasab (2017) in Meiqan, and Islam et al. (2015) in the water and sediments of the Korotoa River in Bangladesh. The purpose of this study was to investigate the concentration of lead, zinc, copper and chrome metals in surface sediments of GharehSo River and zoning of sediments of the region with Potential Ecological Risk Index and Muller's Geo-accumulation Index.

Methodology

The Ghareh So river is located in the Kermanshah city in geographical coordinates 2° 47' to 7° 47' E and 4° 18' to 34° 25'. In the spring 2017, according to land use of the surrounding area of GharehSo River River, it was divided into 6 sections and from each part 4 samples were collected in a three plots After drying, the sediment samples were digested with a ratio of 1: 3 for three hours with a combination of 65% nitric acid (Merck, Germany) and 70% perchloric acid (Merck, Germany) (Madrid et al., 2008).The contents of each tube were filtered from Wattman No. 1 paper, and then distilled with 25 ml of deionized water. Concentration of metals in the samples was determined by the Analytic Jena atomic absorption spectrometer ContrAA 700.

Kriging method: The Kriging method, which is called the best unbiased linear estimator (Journel and Huijbregts, 1987), is an advanced interpolation method suitable for data that has a localized trend.

Cokriging method: When a variable is not sufficiently sampled and based on which the estimate cannot be made with a desired accuracy, the Cokriging method is used (Hasani Pak, 2005). Two

methods of kriging and Cokriging are compared with the relations (1 and 2) (Webster and Oliver, 2000).

$$ME = \frac{1}{N} \sum_i^N = 1[Z(x_i) - \hat{Z}(x_i)] \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]^2} \quad (2)$$

Potential Ecological Risk Index: Potential Ecological Risk Index of aqueous sediments is expressed as follows (Hakanson, 1980).

$$RI = \sum_{i=1}^m Er \quad (3)$$

ER: Represents ecological risk potential of each of the elements and the RI represents the ecological risk potential of the total metals

Muller's Geo-accumulation Index: The sediment contamination rate is calculated using Muller's Geo-accumulation Index molar (Igeo) according to equation (4) and table (2):

$$I_{geo} = \log_2[(C_n / (1.5 \times B_n))] \quad (4)$$

C_n: pollutant concentration in sediments with a diameter of less than 63 microns per milligram per kilogram

B_n: pollutant concentration in the shale rock or the initial concentration of the elements when no contamination was present in milligrams per kilogram

Findings

The results of heavy metal measurements in surface sediments samples of *GharehSo River* bed is presented in Table (1).

Table 1- Average, maximum and minimum values of heavy metals measured in Qarasu river

Metals	Average (µg/g)	Maximum (µg/g)	Minimum (µg/g)	Standard deviation (µg/g)	Global average of precipitation (µg/g)
Cu	41.2	122	17.1	24.7	33
Zn	21.6	67.3	1.4	19.5	95
Cr	12.4	24.1	1	6.3	72
Pb	20.3	40.7	13.2	7.5	19

According to the data, it can be said that copper and lead metals have higher average values than global mean sediments and probability of contamination of Qarasu River sediments with these metals. In the concentration distribution of heavy metals concentration, the results of the Cokriging method with Kriging with the help of RMSE and MAE criteria that indicate degree of accuracy revealed that the Kriging method was superior to the Cokriging method.

According to the zoning results, it can be said that the eastern part of the Qarasu River has more amounts of copper, zinc, chromium and lead metals. Based on existing land uses, this part of the river is affected more than other parts of urban and agricultural wastewater. Also, parts of the southeast of the river showed large amounts of copper. In addition, concentration of chromium metal in most parts of river has high values.

The results of computing geochemical index for classification of sediments in terms of the severity of contamination with elements, was showed in table (2).

Table 2- Calculated values of Muller index and classification of the sediments of the Qarasu River in terms of the intensity of pollution with the evaluated heavy elements

Igeo	Area Mean	Degree of pollution	Average severity of pollution in all stations
Cu	0.1	1	Non-polluted – moderate polluted
Zn	-2.38	0	Non-polluted
Cr	-3.6	0	Non-polluted
Pb	-0.76	0	Non-polluted

The severity of the contamination with heavy elements is evaluated. Figure (1) shows the qualitative zoning of Qarasu river sediments using the ecological risk and the geochemical index.

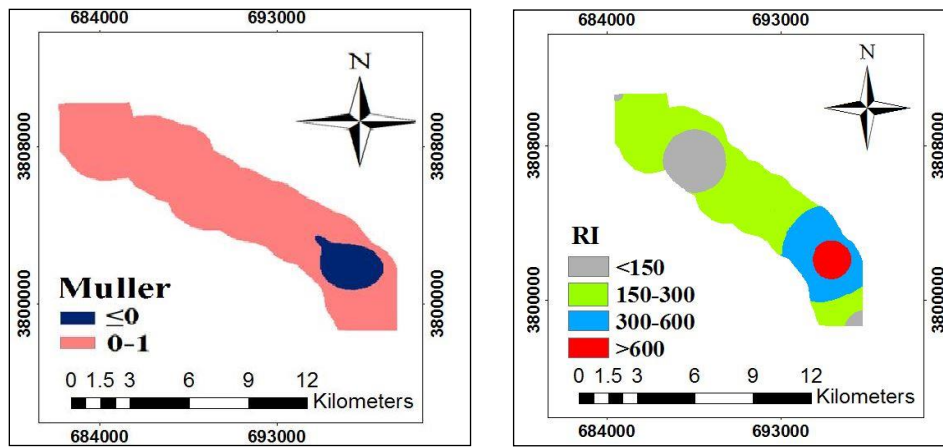


Fig. 1- Qualitative zoning of Qarasu river sediments using Muller ecological and geochemical risk indicators

Conclusion

In the present study, the distribution pattern of toxic metals was modeled using geo-statistics methods. Ultimately, simple kriging was selected as the best estimate with the least error. Taheri et al. (2014) also selected Kriging as their best model for drawing the pattern of toxic metals dispersion.

The results of calculating the contamination severity of Qarasu river sediments using the Muller index indicated that the sediments had a moderate severity of contamination of lead, chromium and zinc elements in non-polluted floor, which is consistent with results of Mortazavi and Saberinasab (2017). However, average severity of copper element contamination in this study was categorized in non-contaminated to average contaminated soils. Also, the results of ecological risk index showed that value of this index varied from 5.92 to 198.2. In total, the value of this index was 317.4, which is considered to be at the ecological risk level. Also, the ecological risk index zoning map showed that the eastern parts of the river have more contamination than other parts of the river. In addition to zoning and Hot Spots analysis, each of the elements studied also showed eastern part as the most polluted part. This also confirms the growing presence of human pollution sources and agricultural drainage in this Sector.

Acknowledgements

This manuscript was supported by Corresponding Author, in Malayer University (Grant No. 84/5-330).

References

1- Al-Yemni, M.N., Sher, H., El-Sheikh, M.A. and Eid, E.M., 2011. Bioaccumulation of nutrient and heavy metals by *Calotropis procera* and *Citrullus colocynthis* and their potential use as contamination indicators.

Scientific Research and Essays, 6(4), pp.966-976.

- 2- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14(8), pp.975-1001.
- 3- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, pp.282-291.
- 4- Journel, A.G. and Huijbregts, C.J., 1978. *Mining geostatistics*. Academic press.
- 5- Madrid, F., Biasioli, M. and Ajmone-Marsan, F., 2008. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 55(1), pp.21-32.
- 6- Mortazavi, S., and Saberinasab, F., 2017. Zoning concentration and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Mighan wetland. *Ecopersia Journal*. 4(2),pp.533-545.
- 7- Taghinia, H.A., Basavarajappa, H.T. and Qaid, S.A., 2010. Heavy metal pollution in Kabini River sediments. *Enternational Journal of Reasearch*, 4, pp.629-636.
- 8- Taheri, M., Riyahibakhtyari, A., Naimi, B., and Gholamalifard, M., 2015. Determination of concentration and distribution of spatial changes of mercury, lead and cadmium in surface sediments of Mangrove forests using GIS. *Environmental Science*. 40(2), pp. 297-31.
- 9- Webster, R. and Oliver, M.A., 2007. *Geostatistics for environmental scientists*. John Wiley & Sons.



© 2023 Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



ارزیابی آلودگی فلزات سنگین و پهنه‌بندی کیفی رسوبات رودخانه قره‌سو با استفاده از شاخص‌های ارزیابی ریسک اکولوژیک و ژئوشیمیایی مولر

ثمر مرتضوی^{۱*}، فاطمه محمدیاری^۲ و مریم ابراهیمیان^۳

۱- نویسنده مسئول، استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست دانشگاه ملایر s.mortazavi@malayeru.ac.ir

۲- دانشجوی دکتری آمایش محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست دانشگاه ملایر.

۳- دانشجوی دکتری آمایش محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست دانشگاه ملایر.

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

بازنگری: ۱۴۰۰/۰۶/۲۲

دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۲۸

چکیده

در اکوسیستم‌های آبی، رسوبات بهتر از ستون آب نشان‌گر وضعیت محیط و منبع اصلی برای ذخیره‌ی آلاینده‌ها می‌باشد. در مطالعه حاضر برای بررسی آلودگی فلزات سنگین رودخانه قره‌سو، از رسوبات آن نمونه‌برداری و پس از هضم اسیدی نمونه‌ها، میزان عناصر با دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار گرفت و با استفاده از شاخص ارزیابی ریسک اکولوژیک، شاخص ژئوشیمیایی مولر، پهنه‌بندی و تحلیل‌های آماری وضعیت آلودگی فلزات سنگین در رودخانه قره‌سو ارزیابی گردید. نتایج شاخص مولر نشان داد رسوبات رودخانه از نظر آلودگی به عنصرهای روی، سرب و کروم در طبقه غیر آلوده و از نظر آلودگی به فلز مس با درجه آلودگی یک، در طبقه از غیر آلوده تا آلودگی متوسط قرار می‌گیرد. همچنین رودخانه از نظر آلودگی فلزات سنگین در طبقه ریسک اکولوژیکی در خور ملاحظه قرار و احتمال آلودگی به مس و سرب در منطقه وجود دارد. در نهایت با توجه به نتایج آزمون دانکن و طبق نقشه پهنه‌بندی با درون‌یابی لایه‌ها با دو روش کوکریجینگ و کریجینگ و تحلیل نقاط داغ هر کدام از عناصر مورد بررسی، بخش شرقی با عمده‌ترین کاربری‌های صنعتی، کشاورزی و شهری به‌عنوان آلوده‌ترین قسمت مشخص گردید که به‌منظور کنترل و جلوگیری از آلودگی بیشتر به تمهیدات کارآمدی نیاز دارد.

کلیدواژه‌ها: فلزات سنگین - کیفیت رسوب - درون‌یابی - رودخانه قره‌سو.

مقدمه

به مراتب بالاتر می‌باشد. این موضوع باعث شده تا رسوبات بستر به‌عنوان ابزاری برای تخمین وضعیت آلودگی رودخانه‌ها به‌کار گرفته شوند (Taghinia et al., 2010). از آنجایی که برای ارزیابی وضعیت آلودگی، نمونه‌برداری امری ضروری است که به‌دلیل وسعت مکانی و مشکلات محدودیت‌های بسیاری را در بر دارد، استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی (Geographic System Information) و روش‌های زمین‌آمار (Geostatistic) مطلوب است. در این زمینه مطالعه‌های مختلفی توسط محققان انجام شده است. Jamshidi Zanjani و Saeedi (2013) رسوبات سطحی تالاب انزلی را با شاخص‌های سنجش آلودگی فلزات سنگین پهنه‌بندی کردند. نتایج شاخص‌های ریسک اکولوژیک و درجه‌ی آلودگی اصلاح شده بیانگر وضعیت آلودگی متوسط و ریسک اکولوژیکی بالا در مناطق شرقی و جنوب شرقی تالاب انزلی بود. Fataee و Ghasem Pour (2014) به‌منظور بررسی میزان فلزات سنگین در آب و رسوب ماهیان رودخانه قره‌سو، از چهار ایستگاه نمونه‌برداری انجام دادند. نتایج نشان داد که این فلزات در تمام ماتریس‌ها وجود دارد و فلزات مس، روی و آهن به‌صورت تجمع زیستی در بافت ماهیان وجود دارد. در این بررسی میزان روی و آهن از مقدار بسیار بالایی برخوردار بودند که

افزایش بیش از حد جمعیت و صنعتی شدن جوامع به‌ویژه از نیمه دوم قرن بیستم باعث پیدایش مشکلات و مسائل جدیدی در آلودگی محیط‌زیست شده است (Vukovic et al., 2011). فلزات سنگین به‌دلیل سمیت، پایداری و عدم تجزیه‌پذیری یکی از گروه‌های اصلی و خطرناک در بین آلاینده‌ها می‌باشند. تجمع فلزات سنگین در محیط زیست به‌دلیل تأثیری که بر سلامتی انسان و حیات وحش دارد در سال‌های اخیر تبدیل به یک مسأله نگران‌کننده شده است (Al-Yemni et al., 2011). منابع عمده‌ی ورود آلودگی فلزات احتراق سوخت‌های فسیلی، معدن‌کاری، زایدات شهری و صنعتی، فاضلاب، کودها و آفت‌کش‌ها به‌شمار می‌روند. میزان آلودگی محیط‌های آبی به آلاینده‌ها می‌تواند توسط تحلیل آب، رسوبات و موجودات دریایی تعیین شود (Veerasingam et al., 2010). در این میان رسوبات منبع اصلی برای ذخیره‌ی فلزات سنگین می‌باشند و توسط آبزیان به زنجیره غذایی راه می‌یابند (Akpan and Thompson, 2013). کیفیت مطالعه رودخانه‌ها از نظر فلزات سنگین به‌علت غلظت بسیار کم و در نتیجه دقت پایین اندازه‌گیری آن‌ها در آب مشکل است، در حالی که غلظت عناصر در رسوبات

تا ۳۴ درجه و ۲۵ دقیقه شمالی در شهر کرمانشاه قرار دارد، شکل (۱). سرچشمه اصلی این رودخانه سراب روانسر واقع در ۵۰ کیلومتری شمال غرب کرمانشاه می‌باشد. این رودخانه با جهت شمال غربی به جنوب شرقی جریان پیدا می‌کند و در ۱۵ کیلومتری کرمانشاه رودخانه رازآور و شاخه‌های فرعی آن به قره‌سو می‌پیوندد و با مسیر پر پیچ و خم، در سطح دشت جریان یافته است. این رودخانه با یک شیب آرام از داخل شهر کرمانشاه عبور کرده و در نزدیکی فرامان به رودخانه گاماسیاب می‌پیوندد. این مطالعه از نوع کاربردی می‌باشد. در بهار سال ۱۳۹۶، با توجه به کاربری‌های اطراف رودخانه قره‌سو آن را به شش بخش تقسیم و از هر قسمت چهار نمونه در یک پلات سه درسه جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در کیسه‌های پلاستیکی و در کلمن یخ به آزمایشگاه منتقل گردید.

برای آماده‌سازی نمونه‌های رسوب در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت در آون گذاشته و پس از خشک شدن، در هاون کوبیده و نمونه‌های رسوب از الک عبور داده شد. به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها یک گرم از نمونه خشک شده رسوب توسط ۱۲ میلی‌لیتر با ترکیبی از اسید نیتریک ۶۵ درصد (Merck، آلمان) و اسید پرکلریک ۷۰ درصد (Merck، آلمان) با نسبت ۱:۳ روی دستگاه هضم‌کننده (Heating block) در لوله‌های مربوطه (Poly (fluoroe ethylene tetra) به مدت سه ساعت هضم گردید (Madrid et al., 2008). محتوای هر لوله از کاغذ صافی واتمن شماره یک عبور داده شد و با آب دیونیزه به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد. برای اطمینان از دقت روش هضم و رفع خطای ناشی از آماده‌سازی نمونه و عدم تأثیر مواد مصرفی بر غلظت فلزات، در هر نوبت از عملیات هضم، یک نمونه‌ی شاهد در نظر گرفته شد. غلظت فلزات در نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Analytik jena) مدل ContrAA 700 تعیین گردید. در این مرحله غلظت فلزات مورد نظر در نمونه‌های شاهد نیز اندازه‌گیری و از مقادیر به‌دست آمده برای نمونه‌ها کسر گردید؛ میزان دقت نتایج نیز بین ۹۰ تا ۹۷ درصد به‌دست آمد. فلزات سنگین مورد مطالعه در این تحقیق شامل: مس (Cu)، روی (Zn)، سرب (Pb) و کروم (Cr) می‌باشند.

این بیانگر آلودگی رودخانه به این فلزات می‌باشد. Khalilzadeh. Poshtgel et al. (2016) با استفاده از سیستم اطلاعات جغرافیایی، غلظت فلزات سنگین رودخانه دوهزار را پهنه‌بندی کردند. نتایج نشان داد که در فصل زمستان و بعضاً اوایل فصل بهار به‌دلیل طغیان رودخانه‌ها و حمل رسوبات آلودگی رسوبات بیشتر می‌باشد. هم‌چنین Mortazavi و Saberinasab (2017) غلظت عناصر سرب، نیکل، روی و مس را در رسوبات تالاب میقان را با استفاده از شاخص‌های کیفیت رسوب و روش کرنل ارزیابی کردند. Venkatramanan et al. (2014) نیز نمونه‌های رسوب مصب رودخانه‌ی (Tirumalairajan) و مناطق ساحلی اطراف را برای بررسی غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از تجمع این فلزات نشان داد که در اثر عواملی چون رواناب، فاضلاب‌های کارخانجات صنعتی و زباله‌های شهری می‌توانند عاملی برای افزایش این فلزات در نزدیکی سواحل باشند. Islam et al. (2015) غلظت شش فلز سنگین (Pb و Cr, Ni, Cu, As, Cd) را در آب و رسوبات رودخانه‌ی شهری Korotoa در بنگلادش مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از بررسی رسوبات این رودخانه نشان داد که این رود وضع نامناسبی برای محیط گیاهی و جانوری و ساکنان اطراف این رودخانه دارد. در کل با توجه به اینکه رسوبات جزء تفکیک‌ناپذیر بوم‌سازگان‌های آبی محسوب و اغلب به منزله مخزن نهایی برای تجمع فلزات سمی در محیط‌زیست‌های ساحلی در نظر گرفته می‌شوند، هدف پژوهش حاضر بررسی میزان غلظت فلزات سرب، روی، مس و کروم در رسوبات سطحی رودخانه قره‌سو و پهنه‌بندی رسوبات منطقه با شاخص‌های ارزیابی ریسک (Potential Ecological Risk Index) و ژئوشیمیایی مولر (Geo-accumulation Index) می‌باشد. برای دستیابی به این هدف از سیستم اطلاعات جغرافیایی و اصول زمین‌آمار نیز استفاده شد.

مواد و روش‌ها

محدوده مورد مطالعه

رودخانه قره‌سو در طول جغرافیایی ۴۷ درجه و ۲ دقیقه تا ۴۷ درجه و ۷ دقیقه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۴ درجه و ۱۸ دقیقه

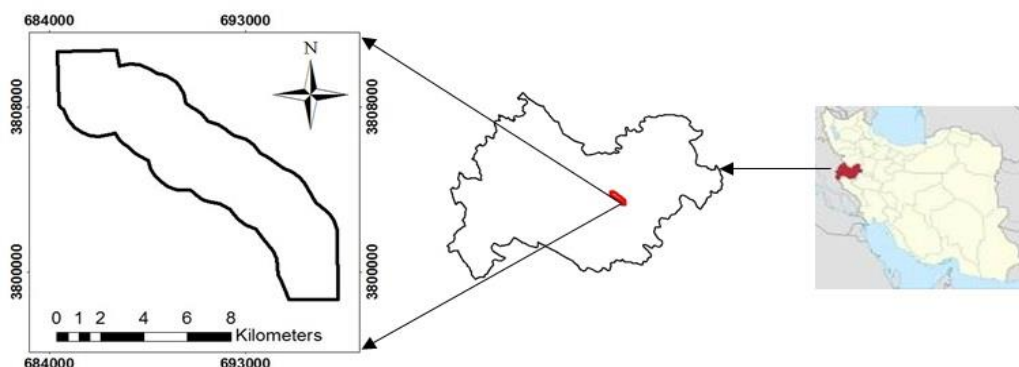


Fig. 1- Location of the study area

شکل ۱- موقعیت منطقه مطالعاتی

که در چه موقعیتی عوارض با ارزش خوشه‌بندی مکانی بالا یا پایین وجود دارند. یک عارضه با ارزش بالا جالب توجه است اما ممکن است از نظر آماری معنادار نباشد، به این دلیل که یک نقطه داغ معنادار آماری باید علاوه بر داشتن ارزش بالا، توسط دیگر عوارض با ارزش بالا احاطه شده باشد، این امر توسط p -value و z -score بیان می‌شود، این دو به ترتیب میزان احتمال تصادفی بودن و انحراف معیار را نشان می‌دهند میزان بالا و یا پایین z -score نشان‌دهنده وجود الگو در ورودی‌ها است (Pourkhabaz et al., 2017) آمار عمومی G از رابطه زیر به دست می‌آید. در این رابطه x_j ارزش عارضه j می‌باشد، w_{ij} وزن مکانی بین عارضه i و j است و n تعداد کل عوارض است، میزان Z -score برابر با میزان G_i^* می‌باشد (Aghdar et al., 2016).

$$G_i^* = \frac{\sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \bar{X} \sum_{j=1}^n w_{ij}}{S \sqrt{\frac{n \sum_{j=1}^n w_{ij}^2 - (\sum_{j=1}^n w_{ij})^2}{n-1}}} \quad (3)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^n x_j}{n} \quad (4)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n} - (\bar{X})^2} \quad (5)$$

شاخص ارزیابی ریسک اکولوژیک

ارزیابی ریسک اکولوژیک رسوبات محیط‌های آبی به صورت زیر بیان می‌شود (Hakanson, 1980).

$$RI = \sum_{i=1}^m Er \quad (6)$$

$$Er = Tr * Cf \quad (7)$$

$$Cf = Cs / Cn \quad (8)$$

C_n و C_s به ترتیب غلظت فلز سنگین در نمونه و مقدار زمینه است. Er پتانسیل ریسک اکولوژیک هر یک از عناصر و RI بیانگر پتانسیل ریسک اکولوژیک کل فلزات (تجمعی) است. بر اساس نظر Hakanson (1980)، Tr به صورت ضریب سمیت تعریف شده که مقادیر آن برای فلزات Cu ، Pb ، Zn و Cr به ترتیب پنج، پنج، دو و یک بیان شده است. طبقه‌بندی نتایج محاسبه شده این شاخص در جدول (۱) نشان داده شده است.

شاخص ژئوشیمیایی مولر

شدت آلودگی رسوبات با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر با توجه به رابطه (۹) و جدول (۲) محاسبه می‌شود:

$$Igeo = \log_2[(cn / (1.5 \times Bn))] \quad (9)$$

روش کریجینگ (Kriging)

روش کریجینگ که بهترین تخمین گر خطی ناریب (BLUE) نام گرفته Journal و Huijbregts (1987) روش درون‌یابی پیشرفته‌ای است که برای داده‌هایی که دارای روند موضعی تعریف شده‌ای باشند، مناسب است. این روش با کمترین واریانس تخمین، درون‌یابی می‌کند و میزان خطای آن تابع مشخصات تغییرنا می‌باشد (Mohammadyari et al., 2017). اگر مطالعه‌های مربوط به تشخیص مدل تغییرنا با دقت کافی انجام شود، درون‌یابی با روش کریجینگ از دقت بالایی برخوردار خواهد بود (Mohammadyari et al., 2016; Mirsanjari and Mohammadyari, 2018).

روش کوکریجینگ (Cokriging)

هنگامی که از یک متغیر به اندازه کافی نمونه‌برداری نشده باشد و براساس آن‌ها نتوان تخمین را با دقت مورد نظر انجام داد از روش کوکریجینگ استفاده می‌شود. در چنین مواردی می‌توان به کمک متغیرهای ثانویه و با استفاده از هم‌بستگی متقابل بین متغیرهای اصلی و ثانویه، تخمین را اصلاح کرد. برای برآورد با این روش و برای محاسبه اوزان مربوطه، نیاز به محاسبه واریوگرام متقابل بین متغیرهای Y و Z و به عبارتی متغیر مشاهده شده و متغیر کمکی می‌باشد (Hasani Pak, 2006). در نهایت برای ارزیابی روش‌های فوق، با محاسبه دو آماره میانگین مطلق اشتباهات (Mean Absolute Error) و میانگین مجذور مربعات خطا (Root Mean Square Error) ارزیابی صحت دو روش کریجینگ و کوکریجینگ با کمک رابطه‌های (۱) و (۲) با هم مورد مقایسه قرار گرفت (Webster and Oliver, 2007):

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)] \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]^2} \quad (2)$$

در این رابطه‌ها N تعداد کل داده‌ها، $Z(x_i)$ مقدار دقیق در نقطه x و $Z(X_j)$ مقدار برآورد در نقطه x می‌باشد.

تحلیل نقاط داغ (Hot spot)

این تحلیل نشان می‌دهد که در چه مناطقی خوشه‌بندی مکانی رخ داده و به عبارتی ابزاری برای بصری‌سازی وسعت و مدل خوشه‌بندی‌ها است. در مطالعه‌های محیطی هنگامی که به دنبال دلایل اصلی تشکیل خوشه‌بندی هستیم توجه به مکان آن‌ها بسیار مهم است. با استفاده از آمار عمومی G که در رابطه (۳) آمده است می‌توان نقاط داغ و نقاط سرد (Cold spot) منطقه مطالعه را تفکیک کرد، نقاط داغ و سرد به تمرکزهای مکانی معروف هستند (Mohammadyari et al., 2017). این تحلیل بیان می‌کند

که در آن؛ میانگین رسوبات جهانی اند. لذا می‌توان بیان داشت با توجه به مقادیر میانگین غلظت فلزات سنگین اندازه‌گیری شده احتمال آلودگی رسوبات رودخانه قره‌سو به فلزات ذکر شده وجود دارد. برای پهنه‌بندی توزیع غلظت فلزات سنگین از روش‌های درون‌یابی کریجینگ و کوکریجینگ استفاده گردید. اولین گام در استفاده از روش‌های زمین آماری بررسی وجود ساختار مکانی بین داده‌ها به وسیله تحلیل واریوگرام است. شرط استفاده از تحلیل واریوگرام نرمال بودن داده‌ها می‌باشد (Hasani Pak, 2006)، نرمال بودن داده‌ها با آزمون آماری کولموگروف اسمیرنوف بررسی شد. سپس به منظور بررسی پیوستگی متغیرها از تابع به‌صورت جداگانه برای روش‌های کریجینگ و کوکریجینگ ترسیم گردید. پس از رسم واریوگرام برازش مدل مناسب، عملیات درون‌یابی به کمک نرم‌افزار Arc GIS 10.2 برای روش کوکریجینگ و کریجینگ صورت گرفت. نتایج حاصل از روش کوکریجینگ با کریجینگ به کمک معیارهای RMSE و MAE که میزان دقت را نشان می‌دهند، مورد ارزیابی قرار گرفت و با توجه به مقادیر کمتر این دو شاخص مبنی بر دقت بالا و خطای پایین حاصل، روش کریجینگ نسبت به روش کوکریجینگ برتری داشت، جدول (۴) که در نهایت لایه‌ها با این روش درون‌یابی گردید. همچنین برای بررسی رابطه‌ی بین فلزات سنگین اندازه‌گیری شده از تجزیه‌ی همبستگی پیرسون استفاده شد. طبق نتایج جدول (۵) مؤلفه‌های مورد بررسی در سطح خطای پنج درصد با یکدیگر دارای رابطه‌ی معناداری می‌باشند ($p < 0.05$). شکل (۲) پهنه‌بندی توزیع غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه در رودخانه قره‌سو را نشان می‌دهد.

Igeo = شاخص تجمع ژئوشیمیایی (شاخص شدت آلودگی در رسوبات)
 Cn = غلظت ماده آلاینده در رسوبات با قطر کمتر از ۶۳ میکرون بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم
 Bn = غلظت ماده آلاینده در سنگ شیل یا غلظت اولیه عناصر در زمانی که آلودگی وجود نداشته است بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم
 ضریب ۱/۵ نیز به منظور تصحیح غلظت اولیه رسوبات به دلیل تأثیر عوامل زمینی اعمال شده است (Muller, 1969).
 میانگین شیل برای عناصر مورد ارزیابی مس، روی، سرب و کرم به ترتیب ۲۵، ۲۳، ۱۰۰ و (بر حسب میکروگرم بر گرم) می‌باشد (Woitke et al., 2003).

تحلیل‌های آماری

با استفاده از SPSS17، نرمال بودن داده‌ها با آزمون کولموگروف اسمیرنوف بررسی شد. سپس برای مقایسه میانگین غلظت تجمع یافته عناصر مورد ارزیابی بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری از آزمون آماری تحلیل واریانس بین آزمودنی یک طرفه (آزمون چند دامنه‌ای دانکن) استفاده شد.

نتایج و بحث

میانگین نتایج اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های رسوبات سطحی بستر رودخانه قره‌سو در جدول (۳) ارائه شده است. مقادیر میانگین جهانی رسوبات از مقاله Jamshidi Zanjani و Saeedi (2013) گرفته شده است. با توجه به جدول (۳) می‌توان گفت که فلزات مس و سرب دارای مقادیر میانگین بیشتر از

جدول ۱- طبقه‌بندی ریسک اکولوژیک بر مبنای محاسبه RI (Hakanson, 1980)

Table 1- Ecological risk classification based on RI calculation (Hakanson, 1980)

Ecological risk status	RI value
Low	RI<150
Medium	150<RI<300
High	300<RI<600
Very high	RI>600

جدول ۲- طبقه‌بندی کیفیت رسوبات بر اساس شاخص تجمع ژئوشیمیایی مولر (Muller, 1969)

Table 2- Sediment quality classification based on Muller (1969) geochemical accumulation index

Pollution status	Pollution degree	Igeo value
Unpolluted	0	≤0
Unpolluted- Moderate pollution	1	0-1
Moderate pollution	2	1-2
Moderate pollution- high pollution	3	2-3
High pollution	4	3-4
High pollution- heavily polluted	5	4-5
Heavily polluted	6	>5

جدول ۳ - مقادیر میانگین، بیشینه و کمینه فلزات سنگین اندازه گیری شده رودخانه قره‌سو

Table 3- Average, maximum and minimum values of heavy metals measured in Qarasu river

Metals	Average ($\mu\text{g/g}$)	Maximum ($\mu\text{g/g}$)	Minimum ($\mu\text{g/g}$)	Standard deviation ($\mu\text{g/g}$)	Global average of precipitation ($\mu\text{g/g}$)
Cu	41.2	122	17.1	24.7	33
Zn	21.6	67.3	1.4	19.5	95
Cr	12.4	24.1	1	6.3	72
Pb	20.3	40.7	13.2	7.5	19

جدول ۴- نتایج ارزیابی دقت روش‌های درونیابی

Table 4- The results of evaluating the accuracy of interpolation methods

Metals	RMSE		MAE	
	Kriging	Co-kriging	Kriging	Co-kriging
Cu	1.1	1.15	0.98	2.43
Zn	1.33	1.67	2.02	4.85
Cr	0.87	1.47	0.68	3.4
Pb	1.36	1.44	1.93	5.73

جدول ۵- ضرایب همبستگی پیرسون

Table 5- Pearson correlation coefficients

Metals	Cu	Zn	Cr	Pb
Cu	1			
Zn	0.632**	1		
Cr	0.615**	0.205*	1	
Pb	0.532**	0.497*	0.214*	1

** Correlation at the 0.01 level

* Correlation at the 0.05 level

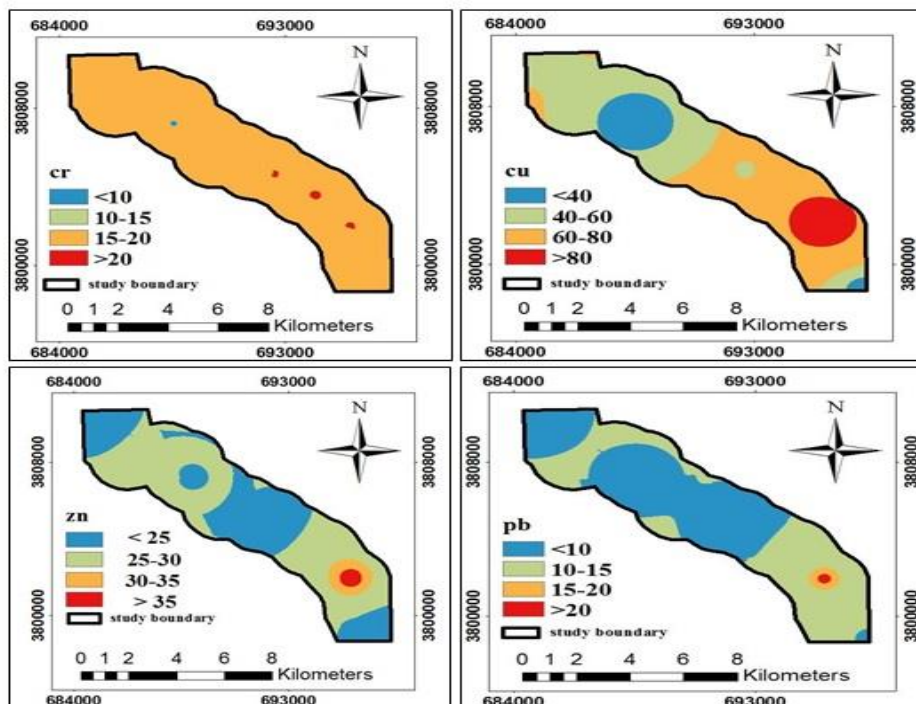


Fig. 2- Zoning distribution of heavy metals in Qarasu river sediments (concentration in mg/kg)

شکل ۲- پهنه‌بندی توزیع فلزات سنگین در رسوبات رودخانه قره‌سو (غلظت بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)

نهایت صحت نتایج پهنه‌بندی، شکل (۳) تایید می‌شود. همچنین نتایج تجزیه واریانس یک طرفه نیز نشان داد که تمام ایستگاه‌های مورد بررسی از نظر غلظت عناصر مورد نظر با یکدیگر اختلاف معنی‌داری دارند ($p < 0.01$)، جدول (۶). نتایج محاسبه شاخص ژئوشیمیایی مولر به منظور طبقه‌بندی رسوبات از نظر شدت آلودگی به عناصر مورد ارزیابی، بیانگر آن بود که رسوبات رودخانه قره‌سو از نظر آلودگی به عنصرهای روی، سرب و کروم با درجه آلودگی صفر، در طبقه غیر آلوده قرار دارند. همچنین رسوبات رودخانه از نظر آلودگی به فلز مس با درجه آلودگی یک، در طبقه از غیر آلوده تا آلودگی متوسط قرار می‌گیرد، جدول (۷). لازم به ذکر است که در مطالعه حاضر به دلیل عدم وجود سوابق مطالعاتی در منطقه، در محاسبه شاخص مولر از مقادیر مرجع ارایه شده توسط Sobhan Ardakani, et al (2014) استفاده شده است. پهنه‌بندی کیفی رسوبات رودخانه قره‌سو با استفاده از شاخص ریسک اکولوژیک و شاخص ژئوشیمیایی مولر در شکل (۴) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج پهنه‌بندی در شکل (۲) می‌توان گفت بخش شرقی رودخانه قره‌سو دارای مقادیر بیشتری از فلزات مس، روی، کروم و سرب می‌باشند. بر اساس مشاهدات محلی و کاربری‌های موجود این قسمت از رودخانه، بیش از سایر بخش‌ها از انواع پساب‌های شهری و کشاورزی تأثیر می‌پذیرد. همچنین قسمت‌هایی از جنوب شرقی رودخانه نیز مقادیر زیادی از فلز مس را نشان می‌دهد. علاوه بر این غلظت فلز کروم در بیشتر قسمت‌های رودخانه دارای مقادیر بالایی است که در این قسمت‌ها کاربری‌های شهری و کشاورزی متمرکز شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که فلز مس و کروم با احتمال بیشتری از منابع موجود انسان ساخت سرچشمه می‌گیرند و احتمالاً فلزات سرب و روی از این منابع محدودتری و بیشتر از منابع طبیعی در محدوده مورد مطالعه سرچشمه گرفته‌اند. در این راستا جهت دقیق‌تر شدن این یافته تحلیل نقاط داغ روی لایه‌ها اجرا شد (شکل ۳). تحلیل نقاط داغ که برای بهتر نشان دادن مناطق با غلظت بالای عناصر استفاده شد، شکل (۳) نشان داد نقاط با غلظت‌های زیاد و در آستانه هشدار در بخش شرقی رسوبات رودخانه قرار گرفته است که در

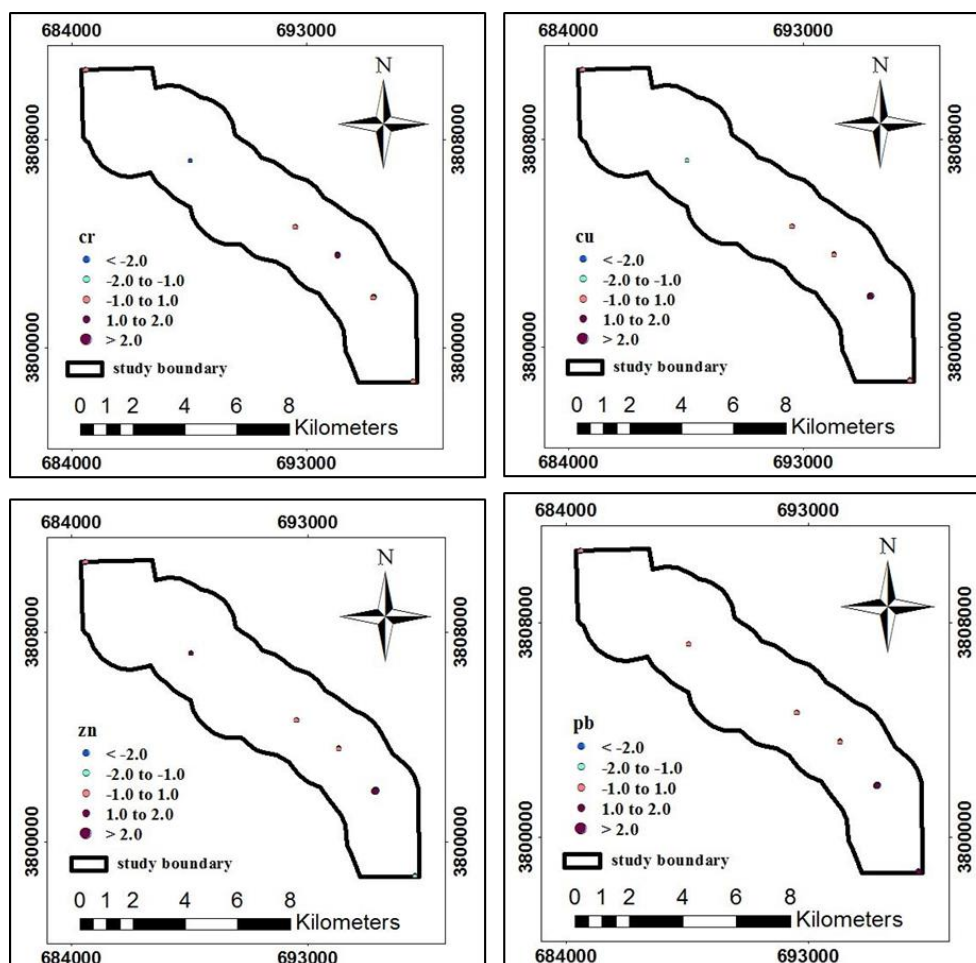


Fig. 3- Hot spot analysis results

شکل ۳- نتایج تحلیل نقاط داغ

جدول ۶- نتایج تجزیه واریانس یک طرفه

Table 6- Results one-way ANOVA analysis

Metals	Number	Average difference from standard	P-value
Cu	24	2311**	0
Zn	24	1149**	0.001
Cr	24	150.3**	0
Pb	24	147.3**	0.006

** Significance at the 0.01 level

جدول ۷- مقادیر محاسبه شده شاخص مولر و طبقه‌بندی رسوبات رودخانه قره‌سو از نظر شدت آلودگی به عناصر سنگین مورد ارزیابی

Table 7- Calculated values of Muller index and classification of the sediments of the Qarasu River in terms of the intensity of pollution with the evaluated heavy elements

Igeo	Area Mean	Degree of pollution	Average severity of pollution in all stations
Cu	0.1	1	Non-polluted – moderate polluted
Zn	-2.38	0	Non-polluted
Cr	-3.6	0	Non-polluted
Pb	-0.76	0	Non-polluted

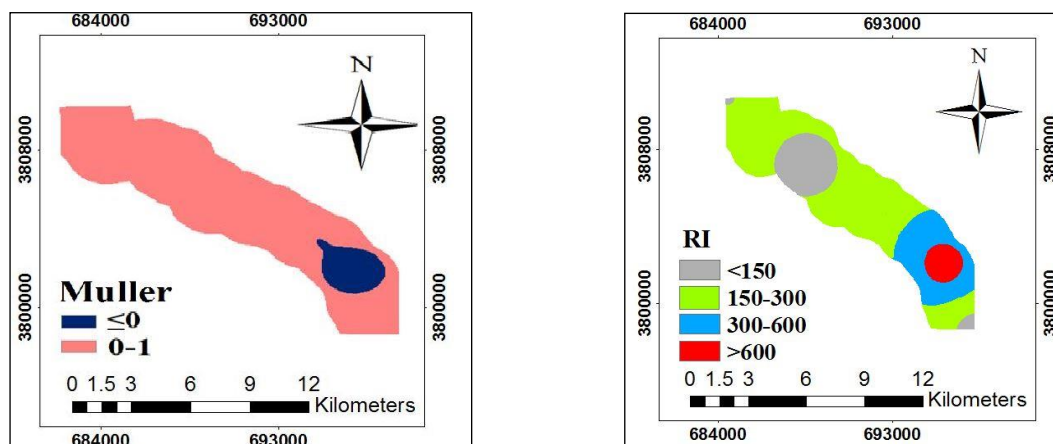


Fig. 4- Qualitative zoning of Qarasu river sediments using Muller ecological and geochemical risk indicators

شکل ۴- پهنه‌بندی کیفی رسوبات رودخانه قره‌سو با استفاده از شاخص‌های ریسک اکولوژیکی و ژئوشیمیایی مولر

جدول (۱) رودخانه قره‌سو از نظر غلظت فلزات سنگین مورد مطالعه در طبقه ریسک اکولوژیکی قابل ملاحظه قرار می‌گیرد.

نتیجه‌گیری

نقشه پهنه‌بندی شاخص ریسک اکولوژیکی در منطقه مورد مطالعه نشان داد که بخش‌های شرقی رودخانه آلودگی بیشتری نسبت به سایر بخش‌های رودخانه دارد. در قسمت شرقی رودخانه ایستگاه سوم نمونه‌برداری قرار دارد که با توجه به نتایج آزمون دانکن و طبق نقشه پهنه‌بندی آلوده‌ترین قسمت رودخانه است و نتایج این مطالعه، بیان‌گر وجود اختلاف معنی‌دار میانگین غلظت تجمع یافته عناصر روی، سرب، کروم و مس بین ایستگاه سوم با سایر ایستگاه‌ها می‌باشد. در محل ایستگاه سوم کاربری‌های صنعتی (شرکت نفت)، کشاورزی و شهری قرار دارد که پساب مربوطه آن‌ها به این ایستگاه وارد و باعث شدت آلودگی این بخش

در این مطالعه الگوی پراکنش فلزات سمی با روش‌های زمین آمار مدل‌سازی شد که در نهایت کریجینگ ساده به‌عنوان بهترین تخمین‌گر با کمترین خطا انتخاب گردید. Taheri et al. (2014) نیز در مطالعه خود کریجینگ را به‌عنوان بهترین مدل برای رسم الگوی پراکنش فلزات سمی انتخاب کردند. نتایج محاسبه شدت آلودگی رسوبات رودخانه قره‌سو با استفاده از شاخص مولر بیان‌گر آن بود که رسوبات از نظر متوسط شدت آلودگی به عناصر سرب، کروم و روی در طبقه غیرآلوده قرار گرفته‌اند که این نتیجه با نتایج Karbasi و Valovi (2010)، Bagheri et al. (2012)، Bayati et al. (2012) و Mortazavi و Saberinasab (2017) همسو است. اما متوسط شدت آلودگی به عنصر مس در این پژوهش در طبقه از غیر آلوده تا آلودگی متوسط قرار گرفت. همچنین نتایج شاخص ریسک اکولوژیکی نشان داد که مقدار این شاخص از ۵/۹۲ تا ۱۹۸/۲ متغیر بوده که در مجموع مقدار این شاخص ۳۱۷/۴ به‌دست آمد و طبق

تقدیر و تشکر

این مقاله با حمایت مالی نویسنده مسئول در دانشگاه ملایر انجام شده است (کد پژوهانه: ۳۳۰-۸۴/۵).

شده است. علاوه بر این نقشه پهنه‌بندی و تحلیل نقاط داغ هر کدام از عناصر مورد بررسی نیز بخش شرقی را به عنوان آلوده-ترین قسمت نشان می‌دهند. این امر نیز تاییدکننده حضور بیشتری از منابع آلودگی انسان ساخت و زهاب‌های کشاورزی در بخش شرقی است.

References

- 1- Aghdar, H., Mohammadyari, F. and Basiri, R., 2016. Evaluation Groundwater quality parameters using GIS and Geostatistics (Case Study: Mehran Plain and Dehloran Ilam). *Natural Environment*, 69 (3), pp.597-616. (In Persian)
- 2- Ahmadali, K., Nickmehr, S. and Liaghat, A., 2008. Evaluation of kriging and cokriging methods for the estimation of deep soil acidity and salinity (case study: plains of Bokan). *Iranian Journal of Water Research*, 2, pp.55-64.
- 3- Akpan, I.O. and Thompson, E.A., 2013. Assessment of heavy metal contamination of sediments along the cross river channel in Cross River state, Nigeria. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 2(5), pp.20-28.
- 4- Al-Yemni, M.N., Sher, H., El-Sheikh, M.A. and Eid, E.M., 2011. Bioaccumulation of nutrient and heavy metals by *Calotropis procera* and *Citrullus colocynthis* and their potential use as contamination indicators. *Scientific Research and Essays*, 6(4), pp.966-976.
- 5- Bagheri, H., Darvish Bastami, K., Sharami, T. and Bagheri, Z., 2012. Evaluation of the distribution of heavy metals in Gorgan Gulf. *Oceanography*, 3 (11), pp.65-72. (In Persian)
- 6- Bayati, F., Modiri, S., Lak, R. and Saeedi, M., 2012. Environmental assessment of potentially toxic metals in sediments of the northwest of the Persian Gulf (Bushehr province). *Thirty-first Earth Science Conference*. Geological Survey of Iran. (In Persian)
- 7- Ghasem Pour, H. and Fataee, A., 2014. Investigation on the concentration of heavy metals (zinc, copper, iron, chromium and lead) in sediments and fishes of the species *Squalies Cephalus* and *Copeata copeata* of the Ghare Sou river. *The First National Conference on Environmental Pollution with a Pure Land Area*, Ardabil, the Society for the Purification of Life. (In Persian)
- 8- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), pp.975-1001.
- 9- Hasani Pak, A., 2006. *Geostatistics*, Third edition, Institute of Publications and Printing of Tehran University, 330 p. (In Persian)
- 10- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, pp.282-291.
- 11- Jamshidi Zanjani, A. and Saeedi, M., 2013. Pollution and zoning of surface sediments of Anzali wetland based on the results of heavy metal pollution indexes. *Ecology*, 39 (4), pp.157-170. (In Persian)
- 12- Journel, A.G. and Huijbregts, C.J., 1987. *Mining geostatistics*. Academic press.
- 13- Karbasi, A. and Valovi, S. H., 2010. Determination of Heavy Metal Contamination in Bamdagh Wetland Sediments Using the Geochemical Index of Muller. *Ecology*, 36 (54), pp.1-10. (In Persian)
- 14- Khalilzadeh Poshtgel, M., Nikous, S., Mirbagheri, A. and Nori, M., 2016. Investigation of Pollution of Heavy Metals and Suspended Sediments in the River, *Eighth National Conference and Specialized Exhibition of Environmental Engineering*, Tehran, Iranian Environmental Engineering Society. (In Persian).

- 15- Madrid, F., Biasioli, M. and Ajmone-Marsan, F., 2008. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(1), pp.21-32.
- 16- Mohammadyari, F., Tavakoli, M. and Aghdar, H. 2016. Assessment and zoning of groundwater quality in agricultural areas of Mehran and Dehloran with geostatistical methods. *Journal of Irrigation Sciences and Engineering (JISE)*, 39(4), pp.71-83. (In Persian)
- 17- Mirsanjari, M.M. and Mohammadyari, F., 2018, March. Application of Time-series Model to Predict Groundwater Quality Parameters for Agriculture:(Plain Mehran Case Study). In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 127 (1), pp. 012012). IOP Publishing.
- 18- Mohammadyari, F., Aghdar, H. and Basiri, R., 2017. Zoning groundwater quality for drinking using geo-statistical methods Case Study: Arid Regions in Mehran and Dehloran. *Scientific-Research Quarterly of Geographical Data (SEPEHR)*, 26(101), pp.199-208. (In Persian)
- 19- Mortazavi, S., and Saberinasab, F., 2017. Zoning concentration and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Mighan wetland. *Ecopersia Journal*. 4(2) ,pp.533-545. (In Persian)
- 20- Muller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River.
- 21- Pourkhabaz, H.R., Aghdar, H. and Mohammadyari, F., 2017. Zoning groundwater quality for agriculture by classification Wilcox index (Case study: Qazvin plain). *Geographical Space*, 17(58), pp.111-129. (In Persian)
- 22- Sobhan Ardakani, S., Jamshidi, K. and Niyazi, A., 2014. Evaluation of iron, lead, cadmium and copper concentrations in sediment using the molar geochemical index (Case study: Meyghan Wetland), *Wetland Ecology*. 6(202), pp.67-78. (In Persian)
- 23- Taghinia, H.A., Basavarajappa, H.T. and Qaid, S.A., 2010. Heavy metal pollution in Kabini River sediments. *Enternational Journal of Reasearch*, 4, pp.629-636.
- 24- Taheri, M., Riahi Bakhtiari, A., Naemi, B. and Gholamali Fard, M., 2014. Determination of concentration and distribution of spatial variations of mercury, lead and cadmium in surface sediments of Mangrove forests using geospatial statistics in GIS environment. *Ecology*, 40 (2), pp.297-310. (In Persian)
- 25- Veerasingam, S., Raja, P., Venkatachalapathy, R., Mohan, R. and Sutharsan, P., 2010. Distribution of petroleum hydrocarbon concentrations in coastal sediments along Tamilnadu coast, India. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 5(2), pp.5-8.
- 26- Venkatramanan, S., Ramkumar, T., Anithamary, I. and Vasudevan, S., 2014. Heavy metal distribution in surface sediments of the Tirumalairajan river estuary and the surrounding coastal area, east coast of India. *Arabian Journal of Geosciences*, 7(1), pp.123-130.
- 27- Vukovic, Z., Radenkovic, M., Stankovic, S.J. and Vukovic, D., 2011. Distribution and accumulation of heavy metals in the water and sediments of the River Sava. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(5), pp.795-803.
- 28- Webster, R. and Oliver, M.A., 2007. *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons.
- 29- Woitke, P., Wellmitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P. and Litheraty, P., 2003. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51(8), pp.633-642.