



ORIGINAL RESEARCH PAPER (Marine Science)

Study of Estuarine Processes under the Effects of Salinity, Dissolved Organic Carbon, Nitrate and pH

Valikhani Samani, A.¹, Ardestani, M.^{2*}, Sadrinasab, M.³

¹ PhD Student of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

² PhD, Full Professor of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

³ PhD, Assistant Professor of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article History:

Received: 2021/01/10

Revised: 2021/12/6

Accepted: 2021/07/25

Keywords:

Cluster Analysis

Suspended Sediment

Chemical Partitioning

Heavy metal

Estuary

ABSTRACT

Background and Objectives: Estuaries are very important aquatic systems due to importing/exporting large amounts of organic and inorganic materials from natural and anthropogenic sources to seas.

Methods: In the present study, suspended particulate matters (SPMs) were collected from Navrud River in to laboratory and sequential extraction procedure was conducted to determine element concentration. Adsorption and desorption of heavy metals (Cu, Zn, Pb, Ni, and Mn) was determined under the effect of various parameters (Salinity, DOC, pH and Nitrate).

Findings: Based on the results of adsorption and desorption testing, when SPMs enter estuarine mixing zone at different salinities, Cu, Ni and Zn adsorbed to SPMs by 6.41, 3.03 and 2.09, respectively. Mn and Pb desorbed from SPMs by 97 and 2.09 ppm. Base on cluster analysis, Nitrate and pH dominate the adsorption and desorption of Mn and Pb during experimental blending. Also, salinity and dissolved organic carbon control adsorption and desorption of Ni and there was a high correlation between this element and salinity and DOC.

Conclusion: Water resource managers will make better decisions with more accurate information, the actual amounts of heavy metals transported by rivers to the sea are different from those taken for absorption and desorption. Therefore, the absorption and desorption of heavy metals in the estuary is of great importance due to the possibility of different salinities.

*Corresponding author:

✉ Ardestan@ut.ac.ir



NUMBER OF TABLES

4



NUMBER OF FIGURES

4



NUMBER OF REFERENCES

21

مقاله پژوهشی (علوم دریایی)

مطالعه فرآیندهای مصبی تحت تأثیر پارامترهای شوری، کربن آلی محلول، نیترات و pH

علیرضا ولیخانی سامانی^۱، مجتبی اردستانی^{۲*} و مسعود صدوری‌نسب^۳^۱ دانشجوی دکتری، مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران^۲ استاد، گروه مهندسی محیط زیست دانشکده محیط زیست پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران^۳ دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست دانشکده محیط زیست پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۰/۲۱</p> <p>تاریخ بازبینی: ۱۴۰۰/۹/۱۵</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۳</p>	<p>پیشینه و اهداف: مصب‌ها به‌عنوان گذرگاهی جهت ورود مواد گوناگونی می‌باشند که توسط رودخانه به دریا حمل می‌گردند.</p> <p>روش‌ها: در تحقیق حاضر ذرات معلق رودخانه ناورود جمع‌آوری شده است و در آزمایشگاه تحت فرآیندهای تجزیه کامل و چندمرحله‌ای قرار گرفته شده است. سپس میزان جذب و واجذب فلزات سنگین مس، روی، سرب، منگنز و نیکل اندازه‌گیری و تحت عوامل مختلف (تغییرات شوری، کربن آلی محلول، نیترات و pH) بررسی گردید.</p> <p>یافته‌ها: بر اساس نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌های مقدار جذب و واجذب، فلزات مس، نیکل و روی (محلول در آب رودخانه) به ترتیب به مقادیر ۶/۴۱، ۳/۰۳ و ۲/۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم به سطح ذرات معلق جذب می‌شوند. درحالی‌که فلزات منگنز و سرب به مقادیر ۹۷ و ۲/۰۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم از سطح ذرات معلق واجذب می‌گردند. بر طبق نتایج حاصل از آنالیز خوشه‌ای، نیترات و pH با ضریب همبستگی ۰،۸۳، جذب و واجذب فلزات منگنز و سرب را در حین اختلاط مصبی تحت تأثیر مستقیم قرار می‌دهند در حالی با جذب عناصر روی، مس و نیکل با ضریب همبستگی ۰،۸۹ رابطه معکوس دارند. همچنین شوری و کربن آلی محلول (DOC)، در جذب و واجذب فلز نیکل با ضریب همبستگی ۰،۹۶ نقش دارند. همچنین شوری و کربن آلی محلول همچنین جذب فلزات روی و مس به مقدار کمتری نقش دارند (ضریب همبستگی ۰،۷۴).</p> <p>نتیجه‌گیری: با توجه به اینکه مدیران منابع آبی با دریافت اطلاعات دقیقتر، تصمیماتی بهتر را خواهند گرفت، مقادیر واقعی از حمل فلزات سنگین توسط رودخانه‌ها به دریا متفاوت با مقادیری می‌باشد که بدون در نظر گرفتن جذب و واجذب در نظر گرفته می‌شود. لذا جذب و دفع فلزات سنگین در مصب با توجه به امکان وجود شوری‌های گوناگون از اهمیت وافری برخوردار می‌باشد.</p>
<p>واژگان کلیدی:</p> <p>تحلیل آماری</p> <p>رسوبات معلق</p> <p>تفکیک شیمیایی</p> <p>فلزات سنگین</p> <p>مصب</p>	
<p>*نویسنده مسئول</p> <p>✉ ardestan@ut.ac.ir</p>	

مقدمه

ذرات بسیاری به وسیله جریان آب رودخانه به مصبها ورود می کنند، این ذرات می توانند تأثیرات منفی ماندگار بر محیطهای آبی و ساحلی داشته باشند [۱، ۲]. همچنین می توانند حاوی مواد مغذی برای گونههای جانوری و گیاهی باشند و مصب را به مکان مناسبی جهت زاد و ولد گونههای جانوری و گیاهی تبدیل نمایند [۳]. مصبها جهت تکثیر آبزیان بسیار حیاتی بوده و با داشتن تنوع گیاهی و جانوری از سایر سیستمهای سودمند بیولوژیکی متمایز می گردند [۴]. این تنوع گونههای گیاهی و جانوری باعث افزایش مقدار کربن آلی موجود در آبهای سطحی می شود. در تعریفی از مصب، به مکانهایی ما بین رودخانه و دریا گفته می شود که تغییرات شوری در این محدوده بسیار می باشد و آب شیرین با آب شور اختلاط پیدا می کند [۵]. یکی از نتایج اختلاط مصبی، تأثیر روی مقادیر فلزات سنگین محلول و غیر محلول به وسیله فرآیند جذب و واجذب می باشد [۶]. اکثر رودخانهها حامل مقادیر زیادی از فلزات سنگین محلول می باشند که به وسیله فعالیت های صنعتی و کشاورزی به آنها وارد شده است. با توجه به ماهیت سرطان زای برخی فلزات سنگین و سمیت آنها برای اکوسیستمهای آبی و اثر تجمعی آنها جانداران و گیاهان، در دهه های اخیر نگرانی های زیادی به وجود آورده است [۷]. فلزات سنگین محلول در آب رودخانه، هنگام مواجهه با آب شور تغییرات فیزیکی و شیمیایی از خود نشان می دهند [۹]. مقادیری از فلزات محلول موجود در آب تمایل دارند که به سطح ذرات معلق موجود در رودخانه جذب شده و یا از رسوبات معلق واجذب گردند و وارد محیط آبی بشوند [۱۰].

در اغلب مصبها، اختلاط توده های آبی شیرین و شور موجب ایجاد گرادیان شیمیایی بین این دو محیط، با دو رفتار متفاوت برای ترکیبات محلول و یون ها می شود:

- اختلاط خوددار که همان رقیق سازی ساده می باشد:
- اختلاط غیر خوددار: در این نوع از اختلاط عناصر در مقادیر بیشتر از میزان مورد انتظار اختلاط ساده، به توده آبی اضافه شده یا از آن کم می شوند.

فلزات می توانند توسط پنج نوع پیوند با ذرات معلق پیوند برقرار نمایند [۱۱]: (۱) پیوند سست و کربناتی (۲) پیوند سولفیدی و اکسیدهای آهن و منگنز (۳) پیوند آلی فلزی (۴) پیوند مقاوم (۵) پیوند میان بطنی. از پنج پیوند مذکور پیوندهای میان بطنی و مقاوم در شرایط طبیعی به وجود نمی آیند و لذا در این تحقیق مورد نظر نمی باشند.

ترنر و همکاران (۲۰۱۰) در تحقیقی که بر روی جذب و واجذب فلز نیکل از سطح رسوبات معلق انجام شد متوجه شدند که عواملی همچون نوع و جنس ذره، pH، شوری آب و میزان مواد آلی محلول

بر فرآیند جذب و واجذب این فلز از سطح رسوبات تأثیرگذار می باشند [۱۲].

در تحقیقی دیگر که در مصب رودخانه کرگانرود انجام شد کرباسی و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که مس در ازای تغییرات شوری و NaClO، دارای بالاترین نرخ جذب و سرب رفتاری واجذبی را نشان می دهد. همچنین با بررسی ضرایب همبستگی بین نیترات های اندازه گیری شده و عناصر مورد مطالعه توسط آنالیز خوشه ای دیده شد که نیترات، عامل کنترل کننده جذب فلزات مس، منگنز و روی بوده است و غلظت بالایی از فلزات مورد مطالعه در فاز کربناتی و سولفیدی قرار داشتند [۱۳].

در مطالعه ای دیگر بر روی رودخانه سفیدرود، معرفت و همکاران (۲۰۱۵) گزارش دادند که دو فلز منگنز و مس در ازای تغییرات شوری به ترتیب با مقادیر ۵۳۱ و ۵/۴ میلی گرم بر کیلوگرم از سطح ذرات معلق واجذب می گردند. در صورتی که دو فلز روی و سرب به ترتیب با مقادیر ۱۹ و ۸ میکروگرم بر کیلوگرم به رسوبات معلق رودخانه جذب می شوند.

اگرچه در سال های اخیر تحقیقات مناسبی برای اندازه گیری و کنترل فرآیند جذب و واجذب صورت پذیرفته است، اما همچنان اطلاعات زیادی از این فرآیندها در دسترس نمی باشد. در این تحقیق ضمن انجام آزمایش هایی جهت پی بردن به مقادیر جذب و واجذب فلزات سنگین، عوامل مؤثر و کنترل کننده این فرآیندها نیز، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. طبق تحقیقاتی که در سال های گذشته بر روی این فرآیندها صورت گرفته است، عواملی نظیر شوری، کربن آلی محلول، pH و نیترات بر روی این فرآیندها تأثیرگذار بوده اند که در این تحقیق هم مورد بررسی قرار گرفته و میزان آن تعیین می گردد. در تحقیق حاضر از روش تفکیک شیمیایی استفاده شده است. تحقیقات گسترده، نشان داده است که، تفکیک شیمیایی روش مناسب برای برآورد بار آلودگی، پی بردن به منشأ عناصر (زمینی و غیرزمینی) و نوع پیوند آنها با فازهای مختلف می باشد [۱۴].

با توجه به سرطان زایی فلزات سنگین، برآورد بار آلودگی ناشی از ورود این فلزات از رودخانه به محیط دریا بسیار مهم می باشد و برای حیات جانداران دریایی و انسان میتواند مخاطره انگیز باشد. با لحاظ نمودن فرآیندهای جذب و واجذب مقادیر واقعی تری از محاسبات بار آلودگی در دست خواهیم داشت که باعث تصمیم گیری بهتر مدیران مربوطه خواهد شد.

روش پژوهش

دریای خزر، بزرگترین بدنه آب های داخلی روی زمین است که توسط کشورهای آذربایجان، روسیه، ایران، قزاقستان و ترکمنستان محاصره شده است [۱۵]. دریای خزر دارای آب لب شور (مزوهالین) و

برای انجام تجزیه کامل، در مرحله اول ۵ سی‌سی اسیدفلوریدریک (HF) به ۲ گرم نمونه از الک گذرانده شده، اضافه شد و تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد بر روی حمام شن حرارت داده شد. پس از آن که بشرهای تفلونی بر روی حمام شن با دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند، در انتظار خروج دود سفید رنگ بوده و پس از مشاهده بلافاصله بشر از روی حمام شن برداشته شد. پس از اطمینان تبخیر کامل اسیدفلوریدریک، محلول تجزیه‌کننده بعدی اضافه شد. بنابراین وظیفه اصلی اسید فلوریدریک تجزیه سیلیکات‌ها بود و عناصری که به آن چسبیده بود را آزاد کرد. در مرحله دوم، ترکیب یک به سه اسید کلریدریک و اسید نیتریک (۳ سی‌سی اسید نیتریک و یک سی‌سی اسید کلریدریک) استفاده شده تا اسید جدیدی به نام تیزاب تولید شود. حدود ۷ سی‌سی از تیزاب سلطانی به نمونه اضافه و مجدداً بر روی حمام شن و تحت دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از آنکه حدود ۶/۵ سی‌سی از این ۷ سی‌سی اسید تبخیر شد، نمونه از روی حمام شن برداشته و برای در هم شکستن مواد آلی، ۳ سی‌سی اسید پرکلریک (HClO₄) به آن اضافه کرده و پس از آن نمونه را تا مرز خشک شدن حرارت داده می‌شود سپس از روی حمام شن برداشته شده تا دمای آن با دمای آزمایشگاه یکسان شود [۱۷]؛ در انتها نمونه به بالن ژوژه انتقال داده شد. آزمایش‌های تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای نیز طبق روش (2002) Morillo et al. انجام داده شد. خلاصه روش تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای در جدول (۱) آمده است [۱۸].

جدول ۱- مراحل استخراج فازهای ذرات معلق در استخراج متوالی

Table 1: Sequential extraction steps in suspended particles

مرحله	ماده، غلظت، زمان	فاز جداشونده
۱	اسیداستیک (CH ₃ COOH)، ۰/۱۱ مول، ۱۶-۱/۱ ساعت	فاز سست و کربناتی
۲	NH ₂ OHHCL، ۰/۵ مول، ۱/۱ - ۱۶ ساعت	فاز سولفیدی و اکسیدهای آهن و منگنز
۳	H ₂ O ₂ ، ۸/۸ مول، ۱ ساعت در دمای اتاق + دو ساعت در دمای ۸۵ درجه + آمونیم استات (CH ₃ COONH ₄)، ۱ مول، ۱-۱۶ ساعت	پیوندهای آلی-فلزی

دستورالعمل ارزیابی ریسک با پارامتر RAC (Risk Assessment Code) به منظور ارزیابی تحرک و دسترسی زیستی فلزات در رسوبات و ذرات معلق کاربرد دارد. در دهه‌های اخیر مطالعه در مورد امکان جدا شدن فلزات از سطح رسوبات و وارد شدن فلز رهاشده به محیط‌های آبی توجه زیادی شده است [۱۹]. اولین دستورالعمل برای ارزیابی امکان جدا شدن و ملحق شدن فلزات سنگین به محیط آبی توسط پرین و همکاران (۱۹۸۵) مطرح گردید. در روشی که توسط وی بیان شد، فلزات در پیوندهای مختلف تجزیه شده و درصد هر یک از پیوندها مشخص می‌گردد. فلزاتی که در پیوند سست و

مساحتی در حدود ۴۳۶۰۰۰ کیلومترمربع و مساحت ۳/۵ میلیون کیلومترمربع و حجم ۷۸۰۰۰ کیلومتر مکعب می‌باشد. شوری آب دریای خزر از ۴ پی‌پی‌ام در قسمت‌های شمالی به ۱۳ پی‌پی‌ام در قسمت‌های جنوبی در تغییر است. رودخانه ناورود که در ارتفاعات شمالی رشته کوه البرز قرار دارد، دارای طول ۳۳ کیلومتر با دبی ۵/۱۵ مترمکعب در ثانیه می‌باشد. متوسط سالانه بارش، در این حوضه ۸۵ میلی‌متر در سال و حوزه آبریز آن ۲۷۴ کیلومترمربع می‌باشد. این رودخانه منبع اصلی تأمین آب برای مصارف آبیاری مزارع، پرورش ماهی، مجتمع‌های صنعتی و ده‌ها شهر و روستا می‌باشد. روزانه حجم زیادی از فاضلاب شهری، صنعتی و کشاورزی حاوی فلزات سنگین به رودخانه ناورود می‌ریزد. به منظور بررسی تأثیر فرآیندهای جذب و واجذب، نمونه‌های آب از رودخانه ناورود و دریای خزر تهیه گردید. شکل (۱)، شمای کلی منطقه مورد مطالعه را نمایش می‌دهد [۱۵].

نمونه‌گیری از آب شور و شیرین در تاریخ ۲۲ مهر ماه ۱۳۹۸ انجام شد. جهت نمونه‌برداری از رودخانه ناورود، منطقه‌ای از رودخانه، که امکان نفوذ آب شور در آن وجود نداشته باشد به مختصات طول جغرافیایی "۴۲/۴۲ ۵۰' ۴۸" و "۴۱/۳۶ ۳۷°۴۱' ۳۷" انتخاب گردید. بدین منظور نمونه آب رودخانه از نقطه‌ای در حدود ۱۲ کیلومتری بالای محدوده مصب تهیه شد و با استفاده از ظروف پلی اتیلنی ۲۰ لیتری که از قبل با اسید نیتریک و آب مقطر شستشو داده شده بود، به آزمایشگاه انتقال داده شد. نمونه آب شور نیز در محلی که احتمال نفوذ آب شیرین وجود نداشته باشد به مختصات طول جغرافیایی "۵۱/۱۰ ۵۰' ۴۹" و عرض جغرافیایی "۷۵/۲۷ ۷۴' ۳۷"، توسط ظروف ۲۰ لیتری پلی اتیلنی برداشته شد و همراه با نمونه آب شیرین به آزمایشگاه انتقال داده شد. هر دو نمونه پس از انتقال به آزمایشگاه برای مدت ۲۴ ساعت به منظور ته‌نشینی ذرات معلق و گل‌ولای، به حالت سکون قرار داده شدند. هم‌زمان با نمونه‌برداری از آب رودخانه، ذرات معلق در ظروف ۲۰ لیتری از رودخانه جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل شد. در مباحث ژئوشیمی زیست محیطی حتماً نمونه‌های جمع‌آوری شده باید از الک با روزه ۲۳۰ (معادل ۶۳ میکرون) گذرانده شوند تا عوامل رقیق‌کننده (شن و سیلت درشت) از رسوب حذف شود [۱۰] و سطح ویژه متعادلی برای ادامه آنالیزهای شیمیایی در اختیار قرار گیرد. لذا ذرات معلق جمع‌آوری شده از الک نمره ۲۳۰ عبور داده شد تا عامل رقیق‌کننده حذف شود و ذرات کوچک‌تر از ۶۳ میکرون بر روی الک باقی ماند. سپس غلظت عناصر مس، روی، سرب، منگنز و نیکل در این ذرات به صورت تجزیه کامل و تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای تعیین شد [۱۶].

آب شور و شیرین در مقادیر گوناگونی در هفت آکواریوم شیشه‌ای با هم ترکیب گردید و شوری‌های ۱/۱، ۱/۸، ۲/۴، ۳/۲، ۴/۱، ۴/۶ و ۷/۱ حاصل گردید. پس از آن ذرات معلق به آکواریوم‌ها اضافه شد و پس از گذشت ۲۴ ساعت ذرات معلق هر آکواریوم به صورت جداگانه جمع‌آوری شدند. غلظت عناصر، هم به صورت تجزیه کامل و هم به صورت تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای اندازه‌گیری شدند.

دندروگرام آنالیز خوشه‌ای از نرم‌افزار MVSP با تنظیمات data Transpose استفاده شد. نرم‌افزار تعداد پارامترها (variables) و ایستگاه (cases) را درخواست نموده و سپس ضرایب تشابه را محاسبه و دندروگرام را ترسیم می‌کند. در این نرم‌افزار ضرایب همبستگی به روش پیرسون (مقادیر بین ۰/۵- و +۱) محاسبه می‌شود.

نتایج و بحث

در هدف از این تحقیق بررسی ارتباط بین فلزات محلول با ذرات معلق در منطقه مصبی ناورود حین اختلاط مصبی می‌باشد. متعاقباً نقش سولفات‌ها و کربنات‌ها، اکسیدهای آهن و منگنز، و اثر مواد آلی در فرآیندهای جذب و واجذب مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق جدول (۳) و شکل (۲)، به محض اینکه آب رودخانه و دریا در شوری‌های پایین با هم اختلاط می‌یابند، مقدار قابل‌ملاحظه‌ای از منگنز و مقدار کمی از سرب از سطح رسوبات معلق واجذب و به محیط محلول وارد می‌گردد. همان‌طور که در جدول (۳) نشان داده شده است، بالاترین نرخ جذب مرتبط با فلز مس (در حدود ۳۴٪) می‌باشد. بیشترین ظرفیت جذب فلزات محلول توسط ذرات معلق در حین اختلاط مصبی طبق روند زیر است:

Cu (7.25 mg/kg) > Ni (3.22 mg/kg) > Zn (8.52 mg/kg)

کربناتی قرار دارند، احتمال رها شدن آن‌ها از سطح رسوبات بیشتر بوده و راحت‌تر به محیط آبی وارد خواهند شد. جدول (۲) معیار آلودگی رسوبات به فلزات سنگین را بر اساس این شاخص نشان می‌دهد. از طریق تفکیک شیمیایی عناصر می‌توان به میزان دسترسی بیولوژیکی فلزات سنگین در رسوبات و ذرات معلق پی برد. با توجه به امکان جدا شدن فلزات از ذرات معلق در اثر اختلاط مصبی، باید در نظر داشت ذرات معلق ممکن است در اثر تغییرات جزئی محیط مجدداً سبب آلودگی محیط شوند. در این رابطه می‌توان از شاخص RAC استفاده کرد که این شاخص حاصل از تقسیم مقدار میزان پیوند سست و کربناتی به غلظت کل پیوندهای رسوبی می‌باشد [۱۶].

جدول ۲- دستورالعمل ارزیابی ریسک

Table 2: Risk assessment instructions

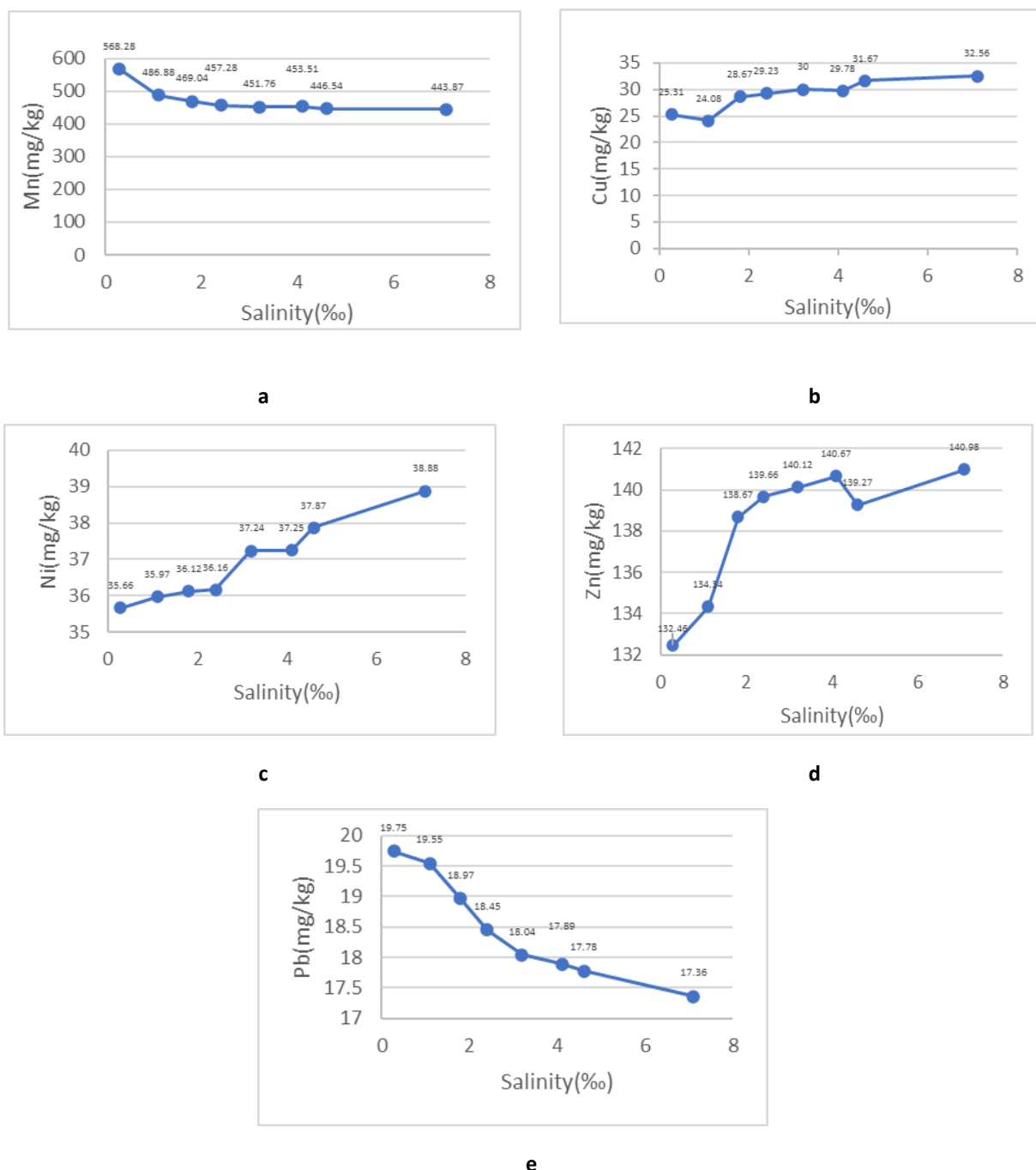
RAC	میزان ریسک انتقال فلز (پیوند سست و کربناتی)
بدون ریسک	<1
ریسک کم	1-10
ریسک متوسط	11-30
ریسک بالا	31-51
ریسک خیلی بالا	>50

جهت آنالیز داده‌های آماری از نرم‌افزار MVSP استفاده شده است. در این نرم‌افزار ماتریس ضرایب تشابه و دندروگرام آنالیز خوشه‌ای را در یک مرحله محاسبه و رسم می‌کند. در تحقیق حاضر جهت ترسیم

جدول ۳- غلظت فلزات در رسوبات معلق در شوری‌های مختلف در مصب رودخانه‌ی ناورود

Table 3: Concentration of metals in suspended sediments at different salinities at the mouth of the Navarud River

نمونه‌ها	مس (mg/kg)	منگنز (mg/kg)	نیکل (mg/kg)	روی (mg/kg)	سرب (mg/kg)	pH	شوری (%)	DOC ^۱ (mg/l)	نیترات (mg/l)
آب رودخانه	۲۵/۳۱	۵۶۸/۲۸	۳۵/۶۶	۱۳۲/۴۶	۱۹/۷۵	۸/۵۴	۰/۲۸	۲/۸۷	۱/۷۴
۱	۲۴/۰۸	۴۸۶/۸۸	۳۵/۹۷	۱۳۴/۳۴	۱۹/۵۵	۸/۵۴	۱/۱	۴/۱	۱/۴۲
۲	۲۸/۶۷	۴۶۹/۰۴	۳۶/۱۲	۱۳۸/۶۷	۱۸/۹۷	۸/۵۱	۱/۸	۷/۲	۱/۳۹
۳	۲۹/۲۳	۴۵۷/۲۸	۳۶/۱۶	۱۳۹/۶۶	۱۸/۴۵	۸/۴۸	۲/۴	۹/۱	۱/۴۴
۴	۳۰/۰۰	۴۵۱/۷۶	۳۷/۲۴	۱۴۰/۱۲	۱۸/۰۴	۸/۳۶	۳/۲	۱۸/۸۶	۱/۲۱
۵	۲۹/۷۸	۴۵۳/۵۱	۳۷/۲۵	۱۴۰/۶۷	۱۷/۸۹	۸/۳۷	۴/۱	۲۵/۶	۱/۱۸
۶	۳۱/۶۷	۴۴۶/۵۴	۳۷/۸۷	۱۳۹/۲۷	۱۷/۷۸	۸/۲۹	۴/۶	۲۹/۶	۱/۰۸
۷	۳۲/۵۶	۴۴۳/۸۷	۳۸/۸۸	۱۴۰/۹۸	۱۷/۳۶	۸/۱۷	۷/۱	۳۵/۵	۰/۷۸
مجموع جذب (+)	۴۳/۳(۸/۷۰)	۰/۳(۱/۷۵)	۹/۰(۳/۲۲)	۷/۴(۹/۹۲)	۰/۰(۰)	-	-	-	-
مجموع واجذب (-)	۵/۷(۱/۴۵)	۰/۰(۱۲۶/۱۶)	۰/۰(۰)	۱/۰(۱/۴۰)	۱۲/۱(۲/۳۹)	-	-	-	-
مجموع کل (%)	۲۸/۶(۷/۲۵+)	۲۱/۸(۱۲۴/۴-)	۹/۰(۳/۲۲+)	۶/۴(۸/۵۲+)	۱۲/۱(۲/۳۹-)	-	-	-	-



شکل ۲- تغییرات در محتوای غلظت فلزات در رسوبات معلق

Fig. 2: Changes in the content of metal concentrations in suspended sediments

دریای خزر و شوری ۷/۱ پی پی ام با هم ترکیب می گردند، مس، روی و نیکل طبق روند ذیل به رسوبات معلق رودخانه جذب می شوند: $Cu > Ni (9\%) > Zn (6.4\%) > (28.6\%)$.

همان طوری که در شکل (b) نشان داده شده است، منگنز به مقدار قابل توجهی در شوری های اولیه از سطح رسوبات واجذب می گردد اما در شوری ۱/۱ پی پی ام و بالاتر این فلز از خود رفتار خوددار نمایش می دهد. با توجه به جدول ۳، زمانی که رسوبات معلق به منطقه اختلاط وارد می گردند، با در نظر گرفتن مجموع جذب و واجذب

بر طبق نتایج حاصل شده از شکل (a, c, d)، فلز مس، روی و نیکل رفتار جذبی از خود نشان می دهند. مقدار ۷/۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم از فلز مس در آکواریوم آزمایشگاهی با ابعاد سطح کف 20×20 سانتی متر مربع، به صورت رسوب معلق جذب می شود. اگرچه حدود ۳۲/۲ و ۸/۲۵ میلی گرم بر کیلوگرم از نیکلی و روی به صورت معلق جذب می شود، مجموعاً این دو فلز رفتار نسبتاً خودداری از خود نشان می دهند. در نهایت زمانی که آب رودخانه ناورود با آب شور

به مقادیر کم به صورت شیمیایی می‌باشد. از سوی دیگر، همان‌طور که در تحقیقات قبلی گزارش شده است، در طی اختلاط مصبی، بخش زیادی از فلز منگنز با پیوندهای سست و کربناتی از سطح ذرات معلق دفع می‌گردد. با توجه به نام این پیوند مشخص می‌باشد که این پیوند تحت کوچک‌ترین تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی می‌شکند.

بر طبق داده‌های جدول (۴)، نیکل بیشتر به صورت شیمیایی و خیلی کمتر به صورت فیزیکی جذب رسوبات معلق می‌گردد همچنین منگنز، روی و سرب به صورت فیزیکی و به میزان کمتری به صورت شیمیایی از خود رفتار جذبی یا واجدبی نمایش می‌دهند. سرب به صورت فیزیکی از سطح رسوبات معلق واجدبی می‌شود اما منطقه مصبی بر روی پیوندهای سست و کربناتی گونه‌های سرب تأثیر کمتری داشته است. شاید دلیل این نتیجه، غلظت اولیه کمتر پیوندهای سست و کربناتی گونه‌های سرب نسبت به پیوندهای سست و کربناتی گونه‌های منگنز باشد. طبق گزارش سعیدی و همکاران (۲۰۰۴)، ظرفیت جذب رسوبات معلق در رودخانه تجن مشخص و نتیجه گرفته شد که با کاهش غلظت اولیه فلزات سنگین، واکنش بین فلزات سنگین و ذرات معلق کاهش می‌یابد. به علاوه پیوندهای آلی موجود در بین ذرات رسوب معلق، تقریباً بر جذب واجدبی این ۵ فلز اثری نمی‌گذارد.

لوکمن و همکاران در سال ۲۰۱۳ دریافتند که فرآیند جذب واجدبی می‌تواند توسط پارامترهای گوناگونی (از جمله pH، DOC (کربن آلی محلول)، خواص فیزیکی ذرات رسوب و غلظت فلزات) تحت تأثیر قرار گیرد [۲۱]. نمودار آنالیز خوشه‌ای در شکل (۳) نشان می‌دهد که نیترات و pH، جذب فلزات منگنز و سرب را در حین اختلاط مصبی کنترل می‌کنند. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که شوری و DOC جذب فلز نیکل را تحت کنترل دارند و ضرب همبستگی بالایی بین این فلز و پارامترها وجود دارد. در همین راستا جذب فلزات روی و مس به مقدار کمتری تحت تأثیر شوری و DOC می‌باشند.

بر اساس معیار RAC و شکل (۴)، اگرچه فلزات سرب و منگنز در شوری‌های اولیه در رده ریسک متوسط قرار دارند اما از یک شوری به بعد در رده بی‌خطر قرار می‌گیرند. و این نمایشگر تحرک و دسترسی زیستی فلزات در انتقال از رسوب به محیط آب می‌باشد. همچنین نمودار شکل (۴) نشان می‌دهد که ریسک جدا شدن همه فلزات در هنگام اختلاط مصبی در رده متوسط قرار دارد.

مقدار ۱۲۴/۴۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم از منگنز از سطح آن‌ها واجدبی شده و به صورت محلول وارد رودخانه می‌شود. بر طبق شکل (۴ C)، نیکل با مقدار دفع ملایمی در حدود ۲/۳۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم، از خود رفتار خوددار نشان می‌دهد و نهایتاً زمانی که آب دریای خزر و رودخانه ناورود با هم مخلوط می‌شوند در بالاترین شوری (۷۱٪)، فلزات منگنز و سرب از سطح ذرات معلق واجدبی می‌گردد. روند واجدبی فلزات به صورت زیر می‌باشد: $Mn (28.6\%) > Pb (12.1\%)$.

نتایج این تحقیق با نتایج بسیاری از تحقیقات دیگر همخوانی و با برخی در تضاد است [۱۰، ۱۳]. در تحقیقی که توسط معرفت و همکاران (۲۰۱۹) صورت پذیرفت پتانسیل جذب و واجدبی ذرات معلق رودخانه سفیدرود مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که پس از اختلاط مصبی آب شیرین رودخانه سفیدرود با آب شور دریای خزر، روی و سرب به ترتیب با مقادیر ۶ و ۲۰ درصد (اعداد از تقسیم مقدار بر مقدار اولیه حاصل آمده است) به ذرات معلق جذب شدند. تفاوت در نتایج از آنجایی حاصل شد که سرب در تحقیق حاضر رفتار واجدبی در رسوبات معلق نشان می‌دهد در صورتی که در نتایج تحقیق معرفت و همکاران (۲۰۱۹)، سرب دارای رفتار جذبی در سطح رسوبات معلق بوده است. علاوه بر این در تحقیق حاضر، فلز مس توسط رسوبات معلق جذب شده اما در تحقیق آن‌ها رفتار واجدبی داشت. تفاوت‌های موجود در تحقیقات را می‌توان به دلیل ساختارهای زمین‌شناسی منطقه و حوزه آبریز دانست همچنین تفاوت در منابع این عناصر (انسان‌ساخت، زمینی) می‌تواند باعث این تفاوت‌ها باشد. رکس و همکارانش در سال ۱۹۹۸ دریافتند که عناصر از جنس زمینی در ذرات معلق در حین اختلاط مصبی واجدبی نمی‌شوند اما عناصر منگنز و کادمیوم از فاز سست-کربناتی درون ذرات معلق در حین اختلاط آب رودخانه و دریا در مصب، به شدت واجدبی می‌شوند [۲۰].

بعد از انجام تجزیه کامل رسوبات معلق و شناسایی غلظت فلزات سنگین در بازه‌های شوری‌های مختلف، تفکیک شیمیایی ۳ مرحله‌ای جهت تعیین نحوه کنترل فیزیکی یا شیمیایی فلزات سنگین در فرآیند جذب و واجدبی انجام شد. بر طبق این نتایج، بیشتر مقادیر جذب فلز مس به صورت فیزیکی و مقدار اندکی از آن به صورت شیمیایی بوده است.

همان‌طور که در جدول (۴) نمایش داده شده است، واجدبی فلز سنگین منگنز از رسوبات معلق بیشتر به صورت فیزیکی رخ می‌دهد و

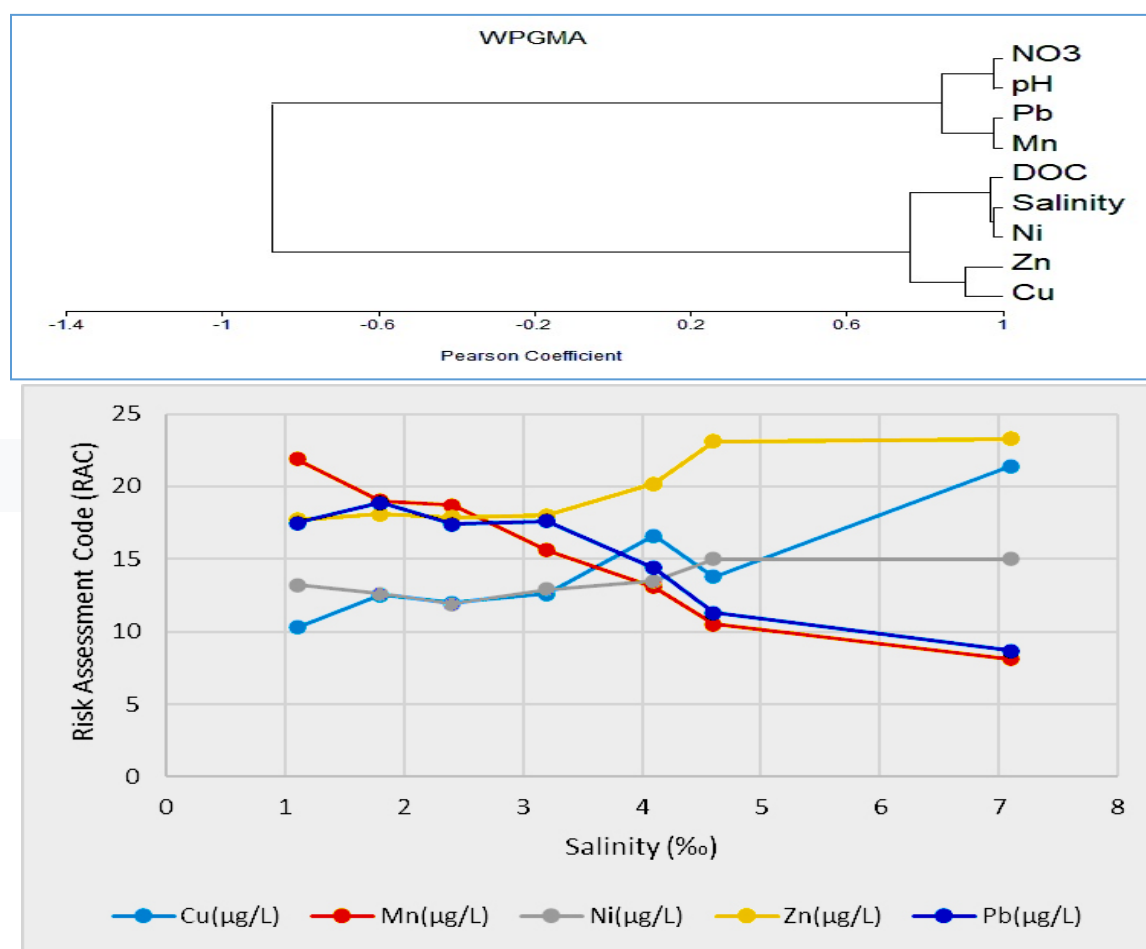
جدول ۴- نقش پیوندهای فلزی متفاوت موجود در رسوبات معلق در فرآیند جذب و واجدبی

Table 4: The role of different metal bonds in suspended sediments in the adsorption and desorption process

فلزات مورد مطالعه	شوری (%)	پیوندهای سست و کربناتی (mg/Kg)	پیوندهای سولفاتی و اکسیدهای آهن و منگنز (mg/Kg)	پیوندهای فلزی آلی (mg/Kg)	غلظت کل	RAC (%)
مس	۰/۲۸	۲/۶۱	۱/۲۶	۰/۶۵	۲۵/۳۱	۱۰/۳
	۱/۱	۳/۰۲	۱/۴۱	۰/۲۳	۲۴/۰۸	۱۲/۵

فلزات مورد مطالعه	شوری (%)	پیوندهای سست و کربناتی (mg/Kg)	پیوندهای سولفاتی و اکسیدهای آهن و منگنز (mg/Kg)	پیوندهای فلزی آلی (mg/Kg)	غلظت کل	RAC (%)
	۱/۸	۳/۴۴	۲/۷۲	۰/۶۳	۲۸/۶۷	۱۲
	۲/۴	۳/۶۷	۲/۷۲	۰/۵۶	۲۹/۲۳	۱۲/۶
	۳/۲	۴/۹۹	۲/۷۸	۰/۵۳	۳۰/۰۰	۱۶/۶
	۴/۱	۴/۱۲	۲/۸۱	۰/۵۳	۲۹/۷۸	۱۳/۸
	۴/۶	۶/۷۷	۲/۸۶	۰/۵۲	۳۱/۶۷	۲۱/۴
	۷/۱	۷/۹۸	۲/۸۶	۰/۴۸	۳۲/۵۶	۲۴/۵
	جذب (%)		۲۲/۲۱	۴/۷۰	۰	۲۵/۹۹
واجذب (%)		۰	۰	۰/۶۷	۰/۶۷	-
منگنز	۰/۲۸	۱۲۴/۶۷	۴۳/۷۸	۲۸/۶۵	۵۶۸/۲۸	۲۱/۹
	۱/۱	۹۲/۵۶	۴۰/۱۴	۳۰/۲۵	۴۸۶/۸۸	۱۹/۰
	۱/۸	۸۷/۶۵	۴۵/۲۳	۲۹/۳۴	۴۶۹/۰۴	۱۸/۷
	۲/۴	۷۱/۳۴	۴۳/۵۶	۲۸/۵۳	۴۵۷/۲۸	۱۵/۶
	۳/۲	۵۸/۹۹	۳۹/۲۰	۳۱/۲۲	۴۵۱/۷۶	۱۳/۱
	۴/۱	۴۷/۸۱	۳۲/۲۰	۳۲/۴۳	۴۵۳/۵۱	۱۰/۵
	۴/۶	۳۶/۲۲	۳۲/۹۰	۳۲/۸۹	۴۴۶/۵۴	۸/۱
جذب (%)		۰	۰	۰/۷۴	۰/۷۴	-
واجذب (%)		۱۵/۸۶	۱/۹۵	۰	۱۷/۸۱	-
نیکل	۰/۲۸	۴/۷۲	۲/۱۵	۶/۱	۳۵/۶۶	۱۳/۲
	۱/۱	۴/۵۴	۲/۶۵	۶/۱۸	۳۵/۹۷	۱۲/۶
	۱/۸	۴/۳۱	۴/۲۳	۶/۱۹	۳۶/۱۲	۱۱/۹
	۲/۴	۴/۶۷	۴/۱۱	۶/۱۷	۳۶/۱۶	۱۲/۹
	۳/۲	۵/۰۲	۴/۰۰	۶/۰۳	۳۷/۲۴	۱۳/۵
	۴/۱	۵/۵۸	۴/۲۶	۶/۱۶	۳۷/۲۵	۱۵/۰
	۴/۶	۵/۶۷	۴/۲۹	۶/۱۸	۳۷/۸۷	۱۵/۰
جذب (%)		۲/۴۴	۵/۶۹	۰/۳۶	۸/۴۹	-
واجذب (%)		۰	۰	۰	۰	-
روی	۰/۲۸	۲۳/۴۵	۱۴/۰۲	۸/۵۴	۱۳۲/۴۶	۱۷/۷
	۱/۱	۲۴/۲۵	۱۴/۵۵	۹/۰۲	۱۳۴/۳۴	۱۸/۱
	۱/۸	۲۴/۸۷	۱۴/۸۸	۸/۳۴	۱۳۸/۶۷	۱۷/۹
	۲/۴	۲۵/۱۸	۱۴/۰۵	۸/۳۰	۱۳۹/۶۶	۱۸/۰
	۳/۲	۲۸/۲۹	۱۴/۲۲	۸/۱۲	۱۴۰/۱۲	۲۰/۲
	۴/۱	۳۲/۵۶	۱۳/۳	۷/۸۸	۱۴۰/۶۷	۲۳/۱
	۴/۶	۳۲/۴۳	۱۲/۹۵	۸/۲۵	۱۳۹/۲۷	۲۳/۳
جذب (%)		۵/۹۶	۰	۰	۵/۹۶	-
واجذب (%)		۰	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۱۶	-
سرب		۳/۴۵	۲/۲۴	۰/۸۲	۱۹/۷۵	۱۷/۵
		۳/۶۹	۲/۲۸	۰/۸۲	۱۹/۵۵	۱۸/۹
		۳/۳	۲/۲۵	۰/۸۶	۱۸/۹۷	۱۷/۴
		۳/۲۵	۲/۲۴	۰/۷۳	۱۸/۴۵	۱۷/۶
		۲/۵۹	۲/۲۶	۰/۷۹	۱۸/۰۴	۱۴/۴
		۲/۰۳	۲/۳۳	۰/۸۸	۱۷/۸۹	۱۱/۳
		۱/۵۵	۲/۲۸	۰/۷۵	۱۷/۷۸	۸/۷
جذب (%)		۱/۳۶	۲/۲۴	۰/۸۵	۱۷/۳۶	۷/۸
واجذب (%)		۰	۰	۰	۰	-

فلزات مورد مطالعه	شوری (%)	پیوندهای سست و کربناتی (mg/Kg)	پیوندهای سولفاتی و اکسیدهای آهن و منگنز (mg/Kg)	پیوندهای فلزی آلی (mg/Kg)	غلظت کل	RAC (%)
واجذب (%)		۱۰/۵۸	۰	۰	۱۰/۵۸	-



شکل ۴- نمودار شاخص ریسک در مقابل شوری برای فلزات
Fig. 4: Risk index chart at different salinities for metals

و pH کنترل می‌شود. بر طبق تفکیک شیمیایی، قابل ذکر است که به ترتیب حدود ۲۸، ۸۱ و ۱۰۰ درصد غلظت مس، نیکل و روی در ساختار سست و کربناتی جذب شده است. به صورت کلی اکثر فلزات در پیوندهای سست و کربناتی شرکت داشته‌اند. طبق فرآیند جذب مقدار فلزات مس، روی و نیکل محلول در رودخانه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و توسط ذرات معلق جذب می‌گردد. ریسک جدا شدن همه فلزات در هنگام اختلاط مصبی در رده متوسط قرار دارد، و با تغییرات شوری ریسک آن‌ها تغییر می‌کند. نتایج حاصل از این پژوهش مدیران را در تعیین مقادیر واقعی بارآلودگی فلزات سنگین یاری نموده و نتایج نشاندهنده اینست که در صورت کنترل شرایط، میتوان میزان بارآلودگی حاصل از عناصر مذکور را کاهش داد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به تحقیق درباره فرآیند جذب و واجذب فلزات سنگین (Zn و Ni، Cu، Pb، Mn) در طی اختلاط مصبی در رودخانه ناورود با آب دریای خزر در شوری‌های گوناگون پرداخته شد (۱/۱ تا ۱/۷ پی پی‌ام). فلز مس بیشترین مقدار جذب به ذرات معلق هنگام اختلاط مصبی را نشان می‌دهد از آنجایی عدم وجود واجذب از خصوصیات منابع عناصر فلزی می‌باشد مس موجود ریشه زمینی دارد. فرآیند جذب فلز نیکل به شدت تحت تأثیر شوری و DOC می‌باشد این در حالی است که جذب روی و مس در تأثیر کمتری از این پارامترها می‌باشد. فلز منگنز بیشترین مقدار واجذب از ذرات معلق هنگام اختلاط مصبی را نشان می‌دهد. فرآیند واجذب منگنز و سرب به وسیله نیترات

مشارکت نویسندگان

در نگارش این مقاله نویسندگان سهم یکسانی داشتند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند نهایت قدردانی خود را از آقای دکتر عبدالرضا کرباسی ابراز کنند. از سردبیر و داوران محترم فصلنامه

اقیانوس‌شناسی که با ارائه راهنمایی‌های علمی ارزنده‌شان منجر به غنای بیشتر مقاله حاضر شده‌اند، نیز سپاسگزاری می‌شود.

تعارض منافع

این مقاله بر اساس «تعارض حرفه‌ای و مالکیت فکری: ارتقای سازمانی و نظریات تخصصی شخصی اینجانب به‌عنوان نویسنده مسئول گردآوری شده است.»

References

- Boyle E, Edmond J, Sholkovitz E. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1977;41(9):1313-24. doi: 10.1016/0016-7037(77)90075-8
- Chester R, Hughes M. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem Geol*. 1967;2:249-62. doi: 10.1016/0009-2541(67)90025-3
- Dobson M, Frid C. *Ecology of aquatic systems*: Oxford University Press. 2008.
- Hassani S, Karbassi A, Ardestani M. Role of estuarine natural flocculation process in removal of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. 2017.
- International A. ASTM standard D2013/D2013M-12; Standard practice for preparing Coal samples for analysis. Annual book of ASTM standards, Section 5, Volume 05.06, Gaseous Fuels; Coal and Coke: ASTM International West Conshohocken (PA). 2013.
- Karbassi A, Fakhraee M, Heidari M, Vaezi A, Samani AV. Dissolved and particulate trace metal geochemistry during mixing of Karganrud River with Caspian Sea water. *Arabian J Geosci*. 2015;8(4):2143-51. doi: 10.1007/s12517-014-1267-4
- Kosarev A, Yablonskaya E, Iablonskia E. *The Caspian Sea*, (Vol. 20). The Hague: SPB Academic Publishing. 1994.
- Lukman S, Essa M, Mu'azu ND, Bukhari A, Basheer C. Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: influence of initial pH. *J Environ Sci Technol*. 2013;6(1):1-15. doi: 10.3923/jest.2013.1.15
- Marefat A, Karbassi A, Nasrabadi T. The role of the estuarine zone on the river particulate toxicity. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2019;26(5):5038-53. doi: 10.1007/s11356-018-3932-8 pmid: 30607857
- Matagi S, Swai D, Mugabe R. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. *Afr J Trop Hydrobiol Fish*. 1998;8(1):13-25. doi: 10.4314/ajthf.v8i1.1386
- Meybeck M. How to establish and use world budgets of riverine materials Physical and chemical weathering in geochemical cycles, Springer 1988.
- Morillo J, Usero J, Gracia I. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environ Int*. 2002;28(4):263-71. doi: 10.1016/S0160-4120(02)00033-8
- Nasrabadi T, Ruegner H, Schwientek M, Bennett J, Fazel Valipour S, Grathwohl P. Bulk metal concentrations versus total suspended solids in rivers: Time-invariant & catchment-specific relationships. *PLoS One*. 2018;13(1):e0191314. doi: 10.1371/journal.pone.0191314 pmid: 29342204
- Perin G, Giacometti A. Short Historical Review of Metal Speciation and Distribution of Five Selected Metals in Adriatic Sea Sediments. *Ecol Environ Conserv*. 2013;19:615-25.
- Roux LLh, Le Roux S, Appriou P. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Marine Pollut Bull*. 1998;36(1):56-64. doi: 10.1016/S0025-326X(98)90033-9
- Saeedi M, Daneshvar S, Karbassi A. Role of riverine sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals. *Int J Environ Sci Technol*. 2004;1(2):135-40. doi: 10.1007/BF03325826
- Samani AV, Karbassi A, Fakhraee M, Heidari M, Vaezi A, Valikhani Z. Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater. *Desalination Water Treat*. 2015;55(4):926-34. doi: 10.1080/19443994.2014.920730
- Shahriari T, Saeb B. Assessment of effective operational parameters on dyeing wastewater treatment by electrocoagulation process. 2017.
- Turner A, Nimmo M, Thuresson K. Speciation and sorptive behaviour of nickel in an organic-rich estuary (Beaulieu, UK). *Marine Chem*. 1998;63(1-2):105-18. doi: 10.1016/S0304-4203(98)00054-1
- Vaezi A, Karbassi A, Habibzadeh SK, Heidari M, Valikhani Samani A. Heavy metal contamination and risk assessment in the riverine sediment. 2016.

21. Viswanathan M, Chakrapani G. Laboratory experiments on river-estuary geonanomaterials.

Current Science. 2010:213-5.

AUTHOR(S) BIOSKETCHES

Valikhanisamani, A. PhD Student of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

✉ a.r.valikhani@ut.ac.ir

Ardestani, M. PhD, Full Professor of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

✉ ardestan@ut.ac.ir

Sadrinasab, M. PhD, Assistant Professor of Environmental Engineering, Graduate Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

✉ masoud.sadri@ut.ac.ir



HOW TO CITE THIS ARTICLE

Citation (Vancouver) Valikhanisamani A, Ardestani M, Sadrinasab M. Study of Estuarine Processes under the Effects of Salinity, Dissolved Organic Carbon, Nitrate and pH. *J Oceanography*. 2022; 12(48): 82-92.

 <http://doi.org/10.52547/joc.12.48.82>

 <http://joc.inio.ac.ir/article-1-1623-fa.html>

 <https://orcid.org/0000-0002-8311-5238>



COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.