

تعیین غلظت و منشأ آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر (بندر انزلی)

رخساره عظیمی یانچشمه^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، ثمر مرتضوی^۳

۱- کارشناسی ارشد محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، پست الکترونیکی: rox.azimi@yahoo.com

۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، پست الکترونیکی: riahi@modares.ac.ir

۳- مربی گروه محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه ملایر، ملایر، پست الکترونیکی: mortazavi.s@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱/۲۱

* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۱/۹/۷

© نشریه علمی - پژوهشی اقیانوس‌شناسی ۱۳۹۳، تمامی حقوق این اثر متعلق به نشریه اقیانوس‌شناسی است.

چکیده

رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر (بندر انزلی) به منظور تعیین غلظت و منشأ احتمالی آلکان‌های نرمال مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور نمونه‌های رسوب از ۹ ایستگاه، جمع‌آوری شده و با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی با طیف‌سنج جرمی مورد ارزیابی قرار گرفتند. غلظت‌های این ترکیبات در محدوده $1 \mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$ تا $6143-743 \mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$ با میانگین $1612 \pm 2700 \mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$ قرار گرفت. در کلیه ایستگاه‌های مطالعه شده، آلکان‌های نرمال با طول زنجیره بلند غالب بودند. بر مبنای شاخص‌های به کار رفته در این مطالعه، منشأ عمدتاً پتروژنیک برای آلکان‌های نرمال موجود در رسوبات مشخص گردید، که شامل ریزش‌های نفتی با قدمت بالا (میزان قابل ملاحظه UCM مشاهده شده در کلیه کروماتوگرام‌ها) و نیز ورودی‌های اخیر مواد نفتی (مقادیر قابل توجه برای نسبت $n\text{-C}_{17}/\text{Phy}$ و $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ در برخی ایستگاه‌ها) بود. با این حال در ناحیه مطالعه شده، همچنین سهمیه‌ای از هیدروکربن‌های ناشی از گیاهان عالی و آبی مشاهده گردید.

کلمات کلیدی: آلکان نرمال، رسوب، شهرستان انزلی، دریای خزر.

۱. مقدمه

برای موجودات، حمل و نقل، کشتیرانی، دسترسی به انرژی، تفرج و غیره هستند. این بوم‌سازگان‌های حساس در معرض آلاینده‌های انسانی ناشی از منابع خشکی و منابع آبی قرار دارند. این نواحی با وجود ارائه خدمات متعدد برای جوامع انسانی، به دلیل ماهیت پنهان خود از نظر حفاظت و مدیریت، بیش از بوم‌سازگان‌های خشکی مورد غفلت واقع شده‌اند (دانه‌کار و مجنونیان، ۱۳۸۳). انتقال و ذخیره مواد آلی به خصوص هیدروکربن‌ها در نواحی ساحلی

بوم‌سازگان‌های منحصر بفرد نواحی ساحلی حد واسط بین بوم‌سازگان خشکی و دریا هستند. این نواحی در شمار غنی‌ترین و بارورترین بوم‌سازگان‌های طبیعی محسوب می‌شوند، که دارای ارزش‌ها و کارکردهای بی‌شمار زیست‌محیطی و اقتصادی-اجتماعی شامل تنوع زیستی بی‌نظیر، فراهم‌آوری زیستگاه مناسب

نمایند (Colombo et al, 1989). از این رو مطالعه‌ی آلکان‌های نرمال در رسوبات آبی متفاوت به دلیل منشأ ویژه بودن و آنالیز آسان آن‌ها می‌تواند اطلاعات بسیاری در مورد منشأ آن‌ها، فرایند-های دیاژنیک و انعکاس وسعت فشارهای انسانی در محیط فراهم کند (Gao and Chen, 2008). برای مثال آلکان‌های با غلبه تعداد کربن زوج (عمدتاً nC_{18} و nC_{20}) عمدتاً ناشی از منشأ باکتریایی هستند. Elias و همکاران (۲۰۰۰) گزارش کرده‌اند که آلکان‌های نرمال با تعداد کربن زوج در گستره nC_{14} تا nC_{22} از دیاتوم‌ها منشأ می‌گیرند. به عبارت دیگر آلکان‌های با منشأ پلانکتونی همچون سیانوباکتری‌ها و جلبک‌های سبز، قرمز و قهوه‌ای عموماً از نظر ترکیبات با تعداد کربن فرد غنی و به‌خصوص این غلبه مربوط به ترکیبات nC_{15} ، nC_{17} و nC_{19} است. حضور آلکان‌های نرمال با غلبه تعداد کربن‌های فرد در زنجیره و غالبیت nC_{27} ، nC_{29} و nC_{31} اغلب برای تشخیص ورودی گیاهان عالی در رسوب استفاده می‌شود. این آلکان‌ها عمدتاً در واکس گیاهان آوندی خشکی غالب هستند (De Souza et al., 2011). تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه منشأیابی آلکان‌های نرمال در زیست‌بوم‌های آبی جهان انجام شده است (Gomes and Azevedo, 2003; Jeng, 2007; Mille et al., 2007; Harji et al., 2008; Ahad et al., 2011; Wang et al., 2011). اما در زیست‌بوم‌های آبی کشور تنها تحقیقات اندکی در زمینه مطالعه و تعیین منشأ آلکان‌های نرمال انجام شده است (عابسی و سعیدی، ۱۳۸۹؛ حاجی‌زاده ذاکر و همکاران، ۱۳۹۰؛ Tolosa et al., 2004). بنابراین هدف از مطالعه کنونی، بررسی میزان و منشأ آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده شهرستان انزلی است.

۲. مواد و روش‌ها

به‌منظور شناسایی نحوه توزیع و منشأ آلکان‌های نرمال در سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده‌ی بندر انزلی نمونه‌برداری از رسوبات سطحی (۵-۰ Cm) ۹ ایستگاه طی یک مرحله در اردیبهشت و خردادماه ۱۳۸۹ انجام و موقعیت جغرافیایی ایستگاه-های مختلف بوسیله GPS ثبت گردید (جدول ۱، شکل ۱). نمونه‌های مورد مطالعه از ناحیه‌ی سطحی ساحلی همراه با ۳ تکرار برداشت و با هم مخلوط گردیدند. نمونه‌ها به‌طور تصادفی و با استفاده از گرب ون‌وین جمع‌آوری و پس از قرارگیری در

توجهات زیادی را به‌خود جلب کرده است. زیرا سواحل نقش مهمی را در چرخه جهانی کربن ایفا می‌کنند و همچنین بیش از ۵۰٪ جمعیت جهانی پیرامون این نواحی زندگی می‌کنند (Bouloubassi et al., 2001). سواحل ارزشمند دریای خزر نیز طی دهه‌های اخیر تحت تاثیر افزایش جمعیت نواحی پیرامون و پیامد-های منفی ناشی از صنعتی شدن، متحمل فشارهای ناشی از ورود آلاینده‌های متعدد شده‌اند. از جمله مهمترین آلاینده‌های ورودی به این نواحی، هیدروکربن‌های نفتی ناشی از تخلیه مستقیم فاضلاب-های تصفیه نشده خانگی و صنعتی، فعالیت‌های استخراجی، حمل و نقل دریایی و غیره هستند که وضعیت نگران کننده‌ای را در این سواحل ایجاد نموده‌اند (حیدری و همکاران، ۱۳۹۰).

نفت خام حاوی صدها نوع ترکیب مختلف هیدروکربنی است، که بیش از ۶۰٪ این هیدروکربن‌ها را ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده تشکیل می‌دهند (دانه‌کار و مجنونیان، ۱۳۸۳). هیدروکربن‌های آلیفاتیک شامل آلکان‌های نرمال، آلکان‌های شاخه‌دار، ترکیبات ایزوپرنوئید و ترکیبات حلقه‌ای شامل بیومارکرهای ژئوشیمیایی همچون هوپان‌ها و استرن‌ها هستند (Tolosa et al., 2004). آلکان‌های نرمال با زنجیره مستقیم (n-آلکان‌ها)، ترکیبات منحصر به فرد نسبتاً پایدار با پراکندگی وسیع در رسوبات آب شیرین، مصبی و دریایی‌اند (Ahad et al., 2011). غلظت بالای آلکان‌های نرمال نشان‌دهنده منشأ بالقوه آلودگی است و می‌تواند منجر به آثار مضر بر حیات دریایی گردد. منابع مرتبط با مواد نفتی به‌عنوان ورودی‌های با اهمیت و گاه اصلی آلکان‌های نرمال مطرح هستند که می‌توانند از طریق تخلیه‌ی رودخانه‌ای، فعالیت‌های کشتیرانی، دفع فاضلاب، تولیدات نفتی ساحلی، حمل و نقل و ریزش‌های نفتی وارد محیط آبی گردند (Medeiros et al., 2005). علاوه بر منابع انسانی، این ترکیبات همچنین دارای چندین منبع طبیعی همچون واکس گیاهان آوندی خشکی، فیتوپلانکتون و باکتری‌های دریایی، سوزاندن زی‌توده گیاهی و تغییر شکل دیاژنیک پیش سازهای با منشأ زیستی هستند (Lima et al., 2012). بسته به حلالیت، اندازه و محتوای ماده آلی ذرات، این هیدروکربن‌ها در آب تمایل به اتصال با مواد معلق (PM_{10}) داشته و ته‌نشینی مداوم این مواد منجر به انتقال این ترکیبات به رسوبات می‌گردد، که به‌عنوان ذخیره‌گاه‌های بلندمدت، حمل‌کننده و همچنین منشأهای ثانویه آلاینده‌های آب‌گریز ایفای نقش می‌-

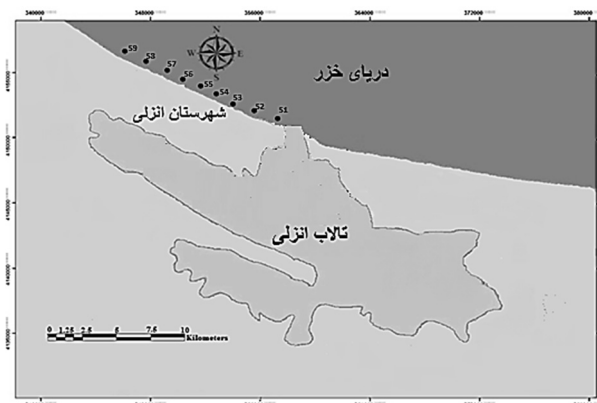
¹ Particulate Matter

کامل گوگرد در نمونه باقی و در صورت لزوم مجدداً اضافه شدند. سپس با استفاده از دستگاه حلال‌پران چرخشی (Rotary evaporator) نمونه‌ها تا میزان ۲ میلی‌لیتر تغلیظ شدند. پس از تغلیظ، طی دو مرحله نمونه‌ها از ستون کروماتوگرافی به منظور پاکسازی و جداسازی ترکیبات غیرقطبی عبور داده شدند. طی کروماتوگرافی ستونی مرحله اول ترکیبات غیرقطبی شامل آلکان‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، آلکیل بنزن سولفانات (LABs)، هوپان و غیره با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی کلرو متان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ جدا گردیدند. در این مرحله از سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال شده با آب استفاده گردید. که بدین منظور سیلیکاژل ابتدا به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰°C و سپس ۲ ساعت در دمای ۲۰۰°C در کوره فعال و سپس به نسبت وزنی ۵٪ با آب غیرفعال گشت. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۹ سانتیمتر و ارتفاع سیلیکاژل ۹ سانتیمتر بود. به منظور کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم، نمونه‌های حاصل از کروماتوگرافی ستونی مرحله اول با استفاده از حلال‌پران چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن مجدداً تا ۱ میلی‌لیتر تغلیظ شدند. جهت جداسازی ترکیبات آلکان نرمال از ستون کروماتوگرافی با سیلیکاژل کاملاً فعال شده با استفاده از ۴ میلی‌لیتر n-هگزان استفاده شد. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۴۷ سانتیمتر و ارتفاع سیلیکاژل تا ۱۸ سانتیمتر رسید. بخش جدا شده آلکان نرمال حلال‌پرانی و به ویال ۱/۵ میلی‌لیتری منتقل شد. نمونه‌های موجود در ویال با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک گردید و قبل از تزریق به ویال‌های محتوی آلکان نرمال، ۱۰۰ میکرولیتر ایزواکتان (به‌عنوان استاندارد داخلی) اضافه گردید. سپس نمونه‌ها به دستگاه GC-MS تزریق شدند.

۲-۱. تعیین مقدار کل مواد آلی (TOM) در رسوبات

اندازه‌گیری مواد آلی به روش کاهش وزن در نتیجه‌ی احتراق^۲ انجام شد. مزیت این روش نسبت به دیگر روش‌های موجود دقت، صحت و سرعت بیشتر آن است (Verese, 2002; Dean, 1974; Santisteban et al., 2004). حدود ۱ گرم از نمونه خشک شده با فریز درایر در بوتله چینی قرار داده شده و بوتله

پوشش‌های آلومینیومی به‌وسیله‌ی کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه انتقال داده شدند و تا زمان شروع آنالیز شیمیایی در دمای ۲۰°C- نگهداری گردیدند.



شکل ۱: محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده بندر انزلی، ۱۳۸۹

به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز هیدروکربن‌های آلیفاتیک، ابتدا نمونه‌های رسوب به‌وسیله دستگاه فریز درایر خشک و سپس هموژن شدند. حدود ۱۰ گرم از هر نمونه به‌طور دقیق با تراز و توزین و به‌منظور استخراج مواد آلی در مرحله بعد کنار گذاشته شد. قبل از استخراج تمامی ظروف به‌منظور زدودن آلودگی‌های آلی احتمالی با آب دوبار تقطیر و به‌ترتیب حلال‌های آلی متانول، استون و n-هگزان سه مرتبه شستشو شدند. ظروف شسته شده به مدت ۴ ساعت در آن با دمای ۷۰°C قرار داده شدند. روش آنالیز شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل استخراج، جداسازی و پاکسازی طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و در نهایت کروماتوگرافی گازی با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی همراه با طیف‌سنج جرمی (GC-MS^۱) بود (Zakaria et al., 2001; Riyahi Bakhtiari et al., 2011; Bakhtiari et al., 2009; Riyahi). استخراج مواد آلی با استفاده از دستگاه سوکسله با میزان ۲۷۰ میلی‌لیتر دی کلرو متان (DCM) به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. به منظور حذف گوگرد از نمونه‌ها از چند قطعه مس فعال شده استفاده گردید. فعال کردن این قطعات مس با استفاده از اسید کلریدریک ۶ نرمال، آب دوبار تقطیر و حلال‌های آلی متانول، n-هگزان و دی کلرو متان انجام شد. این قطعات تا حذف

^۲ Total Organic Matter

^۳ Loss on Ignition (LOI)

^۱ Gas Chromatography–Mass Spectrometry

حاوی نمونه به دقت توزین و به مدت ۶ ساعت در کوره و در دمای 450°C حرارت داده شده و سپس مجدداً بوته چینی محتوی نمونه وزن شد. اختلاف بین وزن نمونه خشک قبل و بعد از قرارگیری در کوره تقسیم بر وزن اولیه رسوب خشک، مقدار ماده آلی کل است که معمولاً به صورت درصد ارائه می‌شود.

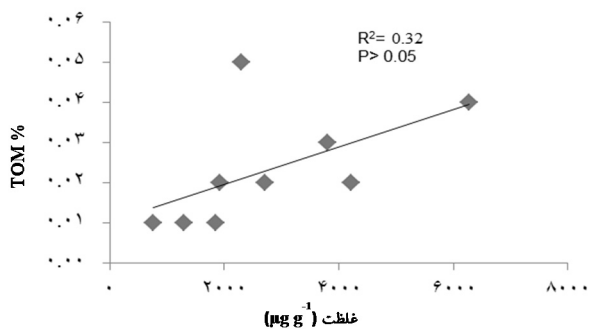
۳. نتایج

جدول ۲ غلظت آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدهای پرستان و فیتان را نشان می‌دهد. غلظت مجموع آلکان‌های نرمال بین $6146-743$ میکروگرم بر گرم در وزن خشک با میانگین و انحراف معیار $2700 \pm 1612 \text{ dw } \mu\text{g g}^{-1} (\text{SD})$ تعیین گردید. ترکیبات با وزن مولکولی زیاد (HMW) بیش از ۶۰٪ مجموع هیدروکربن‌ها را در ایستگاه‌های نمونه‌برداری سواحل جنوبی دریای خزر تشکیل می‌دهند. شکل ۲ مقایسه غلظت آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدهای پرستان و فیتان را با درصد کل ماده آلی (TOM) رسوبات در ایستگاه‌های مورد بررسی در سواحل جنوبی دریای خزر نشان می‌دهد. در این مطالعه جهت بررسی رابطه بین غلظت آلکان‌های نرمال و درصد کل TOM در رسوبات سطحی ایستگاه‌های مختلف، از آزمون همبستگی پیرسون استفاده گردید. این ترکیبات همبستگی معناداری با TOM نشان ندادند. نمونه‌ای از کروماتوگرام هیدروکربن‌های اشباع در رسوبات بخش ساحلی شهر انزلی در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. در همه نمونه‌ها، سری همولوگ آلکان‌های نرمال ($n\text{-C}_{14}\text{-n-C}_{33}$) و ایزوپرنوئیدهای Pr و Phy شناسایی شدند.

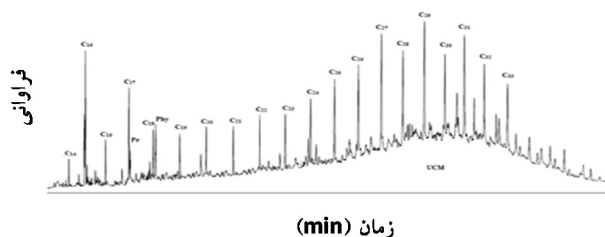
۴. بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱. غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک

مجموع هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات دریایی غنی از مواد آلی می‌توانند تا حدود $100 \mu\text{g g}^{-1}$ باشند. اما غلظت‌های بالاتر از آن، معمولاً مرتبط با ورودی‌های مواد نفتی است (Readman et al., 2002). عموماً غلظت‌های بالاتر از $100 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ نشان‌دهنده آلودگی قابل توجه، $10-100 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ نمایانگر آلودگی متوسط و مقادیر کمتر از $10 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ به‌عنوان رسوبات غیرآلوده در نظر گرفته می‌شوند (Commendatore et al., 2012).



شکل ۲: همبستگی درصد کربن آلی کل (TOM%) با مجموع هیدروکربن‌های آلیفاتیک ($\mu\text{g g}^{-1}$)



شکل ۳: کروماتوگرام هیدروکربن‌های اشباع در رسوبات بخش ساحلی انزلی

این مقادیر قابل مقایسه با نواحی آلوده شده مزمن که ورودی‌های قابل توجه انسانی را دریافت می‌کنند، همچون خلیج نیویورک به میزان $2900-35 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ (Farrington and Tripp, 1997)، سواحل جنوبی خلیج فارس در عربستان سعودی در محدوده‌ی $11-6900 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ (Readman et al., 1996)، سواحل کویت $6/7-2066 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ (Beg et al., 2003)، سواحل دبی $4-48018 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ (Al-Darwish et al., 2005) و سواحل Jarzouna-Bizert در تونس در محدوده $602-1270 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$ (Zrafi-Nourra et al., 2008) است. میزان بالای غلظت آلکان‌های نرمال در این مطالعه می‌تواند به دلیل مجاورت ایستگاه‌های مورد بررسی با بندر و شهرستان انزلی باشد. زیرا از یک جهت فاضلاب‌های خانگی و صنعتی تصفیه نشده این شهرستان مستقیماً به این ناحیه تخلیه شده و از سوی دیگر این سواحل متأثر از فعالیت‌های بندری از جمله کشتیرانی، حمل و نقل و پیامدهای ناشی از آن‌ها هستند.

جدول ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل جنوبی دریای خزر (شهرستان انزلی، ۱۳۸۹) به همراه مقادیر حاصل از شاخص‌های مورد استفاده برای تعیین منشأ آلکان‌های نرمال

ایستگاه‌های نمونه‌برداری	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	LMW/HMW ^a	CPI ^b	Pr/Phy ^c	nC ₁₇ /Pr ^d	nC ₁₈ /Phy ^e	U/R ^f
S ₁	37° 29' 293"N	49° 25' 1.7"E	0.2	1.12	0.78	1.17	1.05	4.67
S ₂	37° 29' 323"N	49° 33' 9.45"E	0.1	1.40	0.63	1.25	1.22	2.81
S ₃	37° 29' 383"N	49° 33' 11.2"E	0.4	1.07	0.77	1.07	1.12	2.17
S ₄	37° 29' 410"N	49° 33' 5.6"E	0.1	1.06	0.95	1.09	1.14	4.26
S ₅	37° 29' 377"N	49° 31' 6.9"E	0.1	1.19	0.73	1.85	1.04	2.01
S ₆	37° 29' 468"N	49° 33' 23.7"E	0.2	1.60	0.63	2.52	1.17	7.87
S ₇	37° 28' 945"N	49° 26' 4.9"E	0.3	1.54	0.70	2.92	0.95	9.62
S ₈	37° 29' 034"N	49° 26' 1.3"E	0.4	1.31	0.89	1.56	1.07	5.98
S ₉	37° 29' 194"N	49° 25' 21.3"E	0.5	1.30	0.67	1.36	0.99	9.56

^a LMW/HMW = $\sum n-C_{14-22} / \sum n-C_{23-33}$

^b CPI₁₄₋₂₃ = carbon preference index = $(\sum \text{Odd } C_{15-C_{23}} + \sum \text{Odd } C_{17-C_{25}}) / (\sum \text{Even } C_{16-C_{24}})$

^c Pristane to phytane ratio (Pr/Ph).

^d nC₁₇/Pr = n-C₁₇/Pristane

^e nC₁₈/Phy = n-C₁₈/Phytan

^f U/R = Ratio of Unresolved Compounds/ Resolved Compounds in gas chromatography.

جدول ۲: غلظت آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدهای پرستان و فیتان ($\mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$)، درصد کل ماده آلی (TOM) در ایستگاه‌های سواحل جنوبی دریای خزر (شهرستان انزلی، ۱۳۸۹)

n-Alkane	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉
nC ₁₄	67.3	32.5	17.3	7	8.5	21.3	28.1	29.7	38.2
nC ₁₅	85	33	25.9	14.5	42.7	119.3	232.5	26.8	198.1
nC ₁₆	78	46.8	59.3	11.5	14.4	25.2	58.7	41.7	58.1
nC ₁₇	73.4	61.5	76.6	10.9	24.8	57.9	165	51.4	68.2
Pr	62.7	49.2	71.5	10	12.4	16.4	56.6	32.9	50.1
nC ₁₈	84.1	92.6	103.9	12	18.9	30.2	76.4	39.5	74.1
Phy	80.2	76.9	92.5	10.5	18.2	25.8	80.6	37	42.5
nC ₁₉	65.3	82.2	85.9	9.6	14.6	28.1	68.6	44.7	79.4
nC ₂₀	80.8	92.5	108.2	11.3	16.2	29.2	77.5	26.2	80.9
nC ₂₁	81.1	105.9	124.2	11.2	18.6	32.8	79.7	45.8	89
nC ₂₂	122.4	117.9	150.2	15.9	26.9	34.6	92.4	28.5	87.4
nC ₂₃	127.2	117.6	145.9	20	37.4	42.4	92.4	52.2	87.1
nC ₂₄	182.2	92.8	155.2	22.4	61.6	61.1	120.2	58.7	96.8
nC ₂₅	206.8	120.8	147.9	24.2	88.8	76.2	140.4	64.6	96.8
nC ₂₆	251.4	100.7	152.7	65.1	119.2	94.5	162.4	57.2	101.2
nC ₂₇	287.5	56.9	164.7	72.1	141.7	112	222.9	72.2	100.2
nC ₂₈	330.1	95.7	161.9	80.9	166.1	116.2	208.2	66.6	117.1
nC ₂₉	417.9	915.5	192	88.2	203.9	255.2	355.2	90	155.5
nC ₃₀	344.5	660	158.5	69.8	184	118.8	213.9	65.2	102.8
nC ₃₁	452.9	961.9	199.5	68	221.7	208.7	426.7	125.4	211.6
nC ₃₂	224	322.2	132.7	20.7	207.8	182.2	322.2	106.2	167.5
nC ₃₃	328	529.6	150.5	21.7	198.8	208	421.5	104.1	126.8
ΣHC	4225	6222	2210	764	1848	1921	2806	1299	2202
%TOM	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5
%LMW	18	11	30	14	10	20	24	30	26
%HMW	82	89	70	86	90	80	76	70	64

a % Lower molecular weight (<n C₂₂)

b % Higher molecular weight (>n C₂₂)

c % Total Organic Matter

جدول ۳: مقایسه غلظت آلکان‌های نرمال در منطقه مطالعاتی با نواحی مختلف سراسر دنیا

منبع	محدوده غلظت ($\mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$)	منطقه مطالعاتی
De Souza et al., 2011	0.85-22.1	دریاچه Vossovoeca، برزیل
Bouloubassi et al., 2001	2.2-11.82	مصب Changiang، چین
Yunker and Macdonald, 2003	1.6-20.60	رودخانه Fraser، کانادا
Zaghden et al., 2007	21.8-229.5	ناحیه ساحلی Sfax، تونس
Mille et al., 2007	7.8-180	خلیج Fos، فرانسه
Ahad et al., 2011	6.5-26.6	مصب Tyne، انگلستان
Wu et al., 2001	0.7-15.8	دریای Yellow
Tolosa et al., 2004	39-1515	دریای خزر، آذربایجان
Tolosa et al., 2004	14-112	دریای خزر، ایران
Tolosa et al., 2004	14-18	دریای خزر، ترکمنستان
Tolosa et al., 2004	1-22	دریای خزر، روسیه
Tolosa et al., 2004	2-14	دریای خزر، قزاقستان
Nemirovskaya and Brekhovskikh, 2008	7-4557	سواحل شمالی دریای خزر
مطالعه حاضر	218.4-6615.68	تالاب و بخش ساحلی انزلی (دریای خزر)

۲). عدم همبستگی بین آلکان‌های نرمال و درصد TOM می‌تواند در ارتباط با وجود منابع و فرایندهای انتقالی متفاوت برای آلکان-های نرمال همچون ریزش‌های تصادفی نفتی و فاضلاب‌های صنعتی و خانگی تخلیه شده در این نواحی باشد. همچنین دلیل احتمالی دیگر می‌تواند همبستگی این ترکیبات با اندازه ذرات رسوب باشد. همچنان‌که Tolosa و همکاران (۲۰۰۴)، نیز همبستگی مثبتی بین درصد TOM و اندازه ذرات در رسوبات ساحلی دریای خزر نیافتند. در تایید این نتیجه، در مطالعه صورت گرفته در رسوبات دریای زرد عدم همبستگی بین ترکیبات آلکان و درصد TOM به منشأ و فرایندهای انتقالی متفاوت نسبت داده شد (Xing et al., 2011). همچنین Botello و Calva (۱۹۹۸)، عدم همبستگی بین هیدروکربن‌های نفتی و درصد TOM را به ترتیب در رسوبات سه تالاب در خلیج جنوبی مکزیک به ورودی مستقیم این ترکیبات و مستقل از نوع رسوب محلی نسبت دادند. در مطالعه دیگری، در تالاب Bizert، فقدان همبستگی بین غلظت ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای و محتوای کربن آلی مرتبط با منابع محلی ورودی‌ها در نظر گرفته شد (Driss and Trabelsi, 2005). همچنین عدم مشاهده همبستگی بین غلظت آلکان-های نرمال و درصد TOM در رسوبات خلیج Jiaozhou مرتبط با وجود منابع مختلط برای این ترکیبات دانسته شد (Wang et al., 2006).

۳-۴. تعیین منشأ آلکان‌های نرمال

به‌منظور تعیین نوع مواد آلی پایه تشکیل دهنده‌ی هیدروکربن‌ها و سطح تجزیه زیستی و تخریب مولکولی لکه‌های نفتی، تاکنون مجموعه‌ای وسیع از نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها توسعه داده شده‌اند. این نشانگرها، فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای هستند که از ارگانسیم‌های زنده مشتق گردیده‌اند، که طی سالیان دراز دارای ثبات مولکولی بوده و ماهیت اولیه خود را حفظ کرده و بدون تغییر باقی‌مانده‌اند. بنابراین این نشانگرها به عنوان شاخص‌های ویژه جهت تعیین منشأ ترکیبات نفتی شناخته شده‌اند (Zaghden et al., 2007). برخی از این شاخص‌ها در این مطالعه به منظور تعیین منشأ این ترکیبات در رسوبات سطحی سواحل خزر مورد استفاده قرار گرفت، که عبارتند از: شاخص ارجحیت کربن (CPI)، پرستان/فیتان (Pr/Phy)، نسبت ترکیبات حل نشده به ترکیبات حل شده (U/R)، نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به

همچنین به دلیل مجاورت سواحل غربی ایران با خلیج باکو در آذربایجان، مقادیر زیادی از آلاینده‌های نفتی ناشی از فعالیت‌های استخراجی و پالایش نفت و غیره در این کشور به‌وسیله‌ی جریانات دریایی و وزش باد به سواحل غربی ایران انتقال داده می‌شود. Tolosa و همکاران (۲۰۰۴)، با مطالعه رسوبات ساحلی دریای خزر میزان کل هیدروکربن‌های نفتی را در محدوده‌ی ۱-۱۵۱۵ میکروگرم بر گرم وزن خشک گزارش کردند. نتایج این مطالعه در جدول ۳ آورده شده است. همچنان‌که ملاحظه می‌گردد، مقادیر به‌دست آمده در مطالعه‌ی ذکر شده بسیار کمتر از مقادیر حاصل از این تحقیق است. از جمله دلایل احتمالی برای این اختلاف می‌توان به نمونه‌برداری صورت گرفته از نواحی کم عمق‌تر در مجاورت ساحل در تحقیق حاضر اشاره کرد. زیرا مطالعه Tolosa در فواصل بسیار دورتر از سواحل و همچنین در عمق بیشتری از رسوبات که مرتبط با سالیان بسیار دورتری است، انجام گرفته است. بنابراین این تفاوت از سویی می‌تواند به دلیل مجاورت با نواحی شهری و صنعتی و از سویی دیگر به دلیل رشد فزاینده جمعیت و صنعتی سازی در دهه‌های اخیر باشد.

پروفایل آلکان‌های نرمال در ایستگاه‌های مطالعه شده، تک‌نمایی و تقریباً بدون ارجحیت کربن فرد یا زوج بود، که نشان‌دهنده‌ی منشأ نفتی این ترکیبات در ناحیه مورد بررسی است (شکل ۳). زیرا در طی تجزیه مواد آلی رسوبی تحت دما و فشار بالا، غلبه آلکان‌های نرمال فرد کربن که بطور زیستی شکل‌یافته‌اند، از طریق شکست مولکول‌های بزرگتر به اشکال کوچک‌تر و ایجاد مقادیر مساوی از زنجیره‌های با تعداد کربن زوج و فرد از بین می‌رود (Omar et al., 2006).

۲-۴. تعیین همبستگی بین غلظت آلکان‌های نرمال با درصد کل ماده آلی (TOM) در رسوب

هیدروکربن‌های ورودی به محیط آبی، به دلیل خاصیت آب‌گریزی به سرعت به رسوبات و مواد معلق متصل می‌شوند. جذب هیدروکربن‌ها در رسوب عمدتاً مرتبط با خواص فیزیکی شیمیایی همچون اندازه ذرات و مواد آلی رسوب است (Viguri et al., 2002). در این مطالعه، همبستگی معناداری بین غلظت آلکان‌های نرمال و ایزوپرنوئیدهای پرستان و فیتان با مجموع ماده آلی موجود در رسوبات ناحیه مورد مطالعه دیده نشد (شکل

صورت برآمدگی در کروماتوگرام ظاهر شوند. هیدروکربن‌های بیوژنیک ناشی از گیاهان عالی فاقد UCM هستند. حضور UCM نشان‌دهنده‌ی ورودی مواد نفتی و همچنین قدمت ریزش نفتی در منطقه است. بزرگی UCM مرتبط با درجه سهمیه منابع انسانی است. این مولکول‌ها مقاوم به تجزیه زیستی‌اند و بنابراین گرایش بیشتری برای ماندن در محیط بعد از تجزیه آلکان‌های نرمال دارند (Omar et al., 2006; Readman et al., 2002; Commendatore et al., 2000). همه نمونه‌ها در این مطالعه دارای UCM بودند که دلیل دیگری برای ورودی‌های نفتی در این ناحیه است. همان‌گونه که در شکل ۳ نیز به وضوح می‌توان دید، UCM در همه نمونه‌ها به سمت ترکیبات سنگین وزن چولگی داشت. حضور UCM در این ناحیه از کروماتوگرام گازی می‌تواند مرتبط با آلودگی مزمن هیدروکربن‌های نفتی باشد. زیرا با دگرگونی بیشتر نفت، UCM به سمت ترکیبات با کربن بیشتر جابه‌جا می‌شود (Jacquot et al., 1999; Lima et al., 2012). اهمیت نسبی UCM، به‌عنوان نسبت ترکیبات حل نشده به ترکیبات حل شده (U/R) بیان شده است. این نسبت عموماً به‌عنوان معیار تشخیصی برای شناسایی حضور هیدروکربن‌های تجزیه شده به‌کار رفته است. زمانی که این شاخص بیش از ۲ باشد نشان‌دهنده آلودگی قابل توجه نفتی است. در تحقیق حاضر این مقادیر در دامنه ۳/۰۱ تا ۹/۶۲ متغیر بود، که آلودگی قابل توجه نفتی را در اغلب نواحی مطالعه شده نشان داد. در تایید این نتیجه، Tolosa و همکاران (۲۰۰۴)، با مطالعه رسوبات سواحل دریای خزر، نسبت UCM/n-alkanes را در سواحل آذربایجان و همچنین سواحل غربی ایران به میزان بالا و نشان‌دهنده‌ی درجه بالای تجزیه زیستی و آلودگی مزمن نفت تجزیه شده گزارش کردند.

در مطالعه کنونی، آلکان‌های سبک‌تر ($n-C_{12}$ - $n-C_{23}$) در همه نمونه‌ها، فراوانی کمتری نسبت به آلکان‌های سنگین‌تر ($n-C_{23}$ - $n-C_{33}$) نشان دادند. به عبارت دیگر ترکیبات HMW بیش از ۶۰٪ مجموع آلکان‌های نرمال را در اغلب ایستگاه‌های نمونه‌برداری شامل شدند. ظهور چنین حالتی می‌تواند به دلیل حضور محصولات نفتی سنگین‌تر و یا نفت خام تجزیه شده با توجه به تجزیه ترجیحی ترکیبات سبک باشد (Commendatore et al., 2000). در تحقیق حاضر مقادیر کمتر از ۱ برای نسبت LMW/HMW در همه ایستگاه‌ها فرضیه دوم را تایید می‌کند. در همین راستا عابسی و سعیدی (۱۳۸۹)، میزان این شاخص را در

ترکیبات با وزن مولکولی سنگین‌تر (LMW/HMW) و نسبت $n-C_{17}$ /Pristane و $n-C_{18}$ /Phytane.

پارامتر کلیدی در رابطه با آلکان‌های نرمال، شاخص ارجحیت کربن (CPI) است. این شاخص برای تعیین درجه ورودی بیوژنیک در مقابل ورودی پتروژنیک استفاده می‌گردد. نفت خام یعنی منشأ اصلی گازوئیل، سوخت‌های دیزلی و مواد روغنی لغزنده دارای آلکان‌های نرمال تا محدوده $n-C_{35}$ بدون غلبه تعداد کربن ($CPI \approx 1$) است. هیدروکربن‌های نشأت گرفته از گیاهان آوندی خشکی غالباً دارای تعداد کربن فرد ($CPI = 5-10$) هستند (Jeng and Hu, 2006; Omar et al., 2006; Ahad et al., 2011). در این مطالعه CPI در گستره ۱/۰۶-۱/۶ تعیین گردید، که نشان‌دهنده منشأ نفتی برای این ترکیبات است.

پرستان (C_{19}) و فیتان (C_{20}) ایزوپرنوئیدهای معمول شناسایی شده در رسوبات ساحلی دریایی هستند. آن‌ها در انواع نفت خام معمولاً به عنوان سازنده‌های اصلی در میزان بسیار بیشتری نسبت به دیگر آلکان‌های ایزوپرنوئید موجود هستند. بنابراین اغلب به عنوان شاخص خوبی از آلودگی نفتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Readman et al., 2002). نسبت پرستان/فیتان می‌تواند به عنوان شاخص خوبی برای ردیابی آلودگی نفتی باشد (Lu and Zhai, 2005). مقادیر نزدیک به ۱ برای این نسبت، هیدروکربن‌های مشتق از مواد نفتی را نشان می‌دهد و مقادیر از ۱/۴ تا ۶/۷ نشان‌دهنده حضور هیدروکربن‌های بیوژنیک است (Commendatore et al., 2007; Zaghden et al., 2000). مقادیر محاسبه شده برای نسبت Pr/Phy در رسوبات مورد مطالعه در دامنه ۰/۶ تا ۰/۹ قرار داشت، که تاییدی دیگر بر منشأ نفتی رسوبات مطالعه شده است. همچنین شاخص‌های $n-C_{17}$ /Pr و $n-C_{18}$ /Phy، حضور نفت و تجزیه زیستی نسبی n-آلکان‌ها را ارزیابی می‌کنند. مقادیر پایین برای این شاخص‌ها حضور نفت تجزیه شده را نشان می‌دهد. در حالی که مقادیر بالاتر ورودی تازه مواد نفتی را نشان می‌دهد (Commendatore et al., 2000). در این مطالعه، این شاخص‌ها به ترتیب در گستره ۱/۰۷-۳/۵۳ و ۰/۹۴-۱/۲۱ قرار گرفتند، که نشان‌دهنده حضور هیدروکربن‌های نفتی تجزیه شده به همراه ورودی‌های تازه مواد نفتی در ناحیه مورد بررسی است.

شاخص دیگر استفاده شده در تحقیق حاضر UCM بود که عموماً به عنوان مخلوطی از همولوگ‌ها و ایزومرها با ساختار بسیار پیچیده‌ی ناشی از هیدروکربن‌های شاخه‌ای یا حلقه‌ای در نظر گرفته می‌شود، که نمی‌توانند در ستون کاپیلاری GC حل و به

ته‌کشتی و به حداقل رساندن ریزش‌های نفتی به عنوان مثال از طریق لوله‌کشی برای تحویل نفت خام به منظور جلوگیری از ورود بی‌رویه‌ی آلاینده‌های نفتی به این نواحی آسیب‌پذیر از راهکارهای موثر در این زمینه است.

منابع

حاجی‌زاده ذاکر، ن.؛ رحمانی، ا.؛ مقدم، م.؛ شادی، ر.؛ عابسی، ع.، ۱۳۹۰. غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی.

مجله محیط‌شناسی، ۳۷ (۶۰): ۹۹-۱۶۶.

حیدری، م.؛ سیف‌آبادی، ج.؛ خانی‌پور، ع.، ۱۳۹۰. تعیین شاخص‌های زیستی ژئوپلانکتونی در اعماق مختلف و طی ساعات متفاوت شبانه روز در آبهای ساحلی بندر انزلی. مجله زیست‌شناسی ایران، ۴ (۲۴): ۶۳۲-۶۲۳.

دانه کار، ا.؛ مجنونیان، ه.، ۱۳۸۳. معیارهای پیشنهادی برای ارزیابی مناطق ساحلی-دریایی به منظور تعیین مناطق تحت حفاظت ساحلی-دریایی ایران مطالعه موردی: ارزیابی مناطق تحت حفاظت سواحل دریای خزر. مجله محیط‌شناسی، ۳۰ (۳۵): ۳۲-۹.

عابسی، ع.؛ سعیدی، م.، ۱۳۸۹. منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های گلستان و مازندران. مجله محیط‌شناسی، ۳۶ (۵۵): ۵۸-۴۳.

Ahad, J.M.E.; Ganeshram, R.S.; Bryant, C.L.; Cisneros-Dozal, L.M.; Ascough, P.L.; Fallick, A.E.; Slater, G.F., 2011. Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes. *Marine Chemistry*, 126(1-4): 239-249.

Al-Darwish, H.A.; Abd El-Gawad, E.A.; Mohammed, F.H.; Lotfy, M.M., 2005. Assessment of contaminants in Dubai coastal region, UAE. *Environmental Geology*, 49(2): 240-250.

Beg, M.U.; Saeed, T.; Al-Muzaini, S.; Beg, K.R.; Al-Bahloul, M., 2003. Distribution of petroleum hydrocarbon in sediment from coastal Area receiving industrial effluents in Kuwait. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(1): 47-55.

Botello, A.V.; Calva, L.G., 1998. Polycyclic Aromatic

رسوبات سطحی سواحل شرقی دریاچه خزر در محدوده‌ی استان‌های مازندران و گلستان در گستره‌ی ۰/۳۲-۰/۰۷ یافتند، که تصریح‌کننده‌ی فراوانی کمتر هیدروکربن‌های سبک و ماندگی و غیرتازگی آلاینده‌های مشاهده شده بود. علاوه بر ریزش‌های نفتی، سهمی از هیدروکربن‌های بیوژنیک ناشی از گیاهان آوندی (n-C₂₇, n-C₂₈, n-C₂₉) و به مقدار کمتری گیاهان آبری (n-C₁₅, n-C₁₇ و n-C₁₉) نیز در رسوبات مطالعه شده شناسایی شد. با این حال مقادیر شاخص‌های بررسی شده منشأ عمده پتروژنیک را نشان داد. با توجه به موارد ذکر شده در بالا، همه شاخص‌های به‌کار رفته در این مطالعه منشأ پتروژنیک یا به عبارت دیگر ریزش‌های نفتی با قدمت بالا (میزان قابل ملاحظه UCM مشاهده شده در کلیه کروماتوگرام‌ها) و نیز ورودی‌های اخیر مواد نفتی (نسبت n-C₁₇/Pr و n-C₁₈/Phy بالا در برخی ایستگاه‌ها) را نشان می‌دهند. این در حالی است که Tolosa و همکاران (۲۰۰۴) منشأ این هیدروکربن‌ها را در سواحل ایران، بیوژنیک و ناشی از گیاهان آوندی و در سواحل مجاور باکو در آذربایجان ناشی از منابع نفتی تعیین کردند. همچنین عابسی و سعیدی (۱۳۸۹) با مطالعه سواحل جنوب شرقی خزر، منشأ این ترکیبات را ناشی از گیاهان آوندی تعیین کرده‌اند. اما این نتیجه موافق با مطالعه انجام شده در رسوبات بندر انزلی توسط حاجی‌زاده ذاکر و همکاران در سال ۱۳۹۰ است، که منشأ ناشی از هیدروکربن‌های نفتی و همچنین گیاهان عالی و دریایی را تعیین نموده‌اند. این نتایج تأییدی بر تأثیر پذیری ناحیه مورد مطالعه از فعالیت‌های موجود در بندر انزلی و همچنین فعالیت‌های استخراجی نفت در کشور باکو (آذربایجان) است.

نتایج حاصله از اندازه‌گیری آلکان‌های نرمال در بخش ساحلی مجاور شهرستان انزلی نشان داد که این آلاینده‌ها دارای غلظت-های بالایی در محدوده ۶۱۴۶-۷۴۳ میکروگرم بر گرم وزن خشک رسوب و عمدتاً ناشی از منابع انسانی‌اند. فعالیت‌های استخراج و پالایش نفت در کشورهای حاشیه دریای خزر، تردد سنگین نفت‌کش‌ها و کشتی‌های تجاری، تخلیه فاضلاب‌های خانگی و صنعتی ناشی از صنایع مختلف نظیر فولاد، لاستیک، سرامیک، پلاستیک و غیره مستقر در شهرهای رشت، انزلی، فومن و صومعه‌سرا می‌توانند از دلایل قابل ذکر برای نتیجه مطالعه حاضر باشند. بنابراین با توجه به مقادیر بالای آلودگی در این ناحیه به‌کارگیری روش‌های صحیح و هدفمند مدیریتی همچون بهبود شرایط بارگیری و انتقال، احیای توازن و تخلیه ضایعات

- Farrington, J.W.; Tripp, B.W., 1977. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(11): 1627-1641.
- Gao, X.; Chen, S., 2008. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, south China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80(1): 95-102.
- Gomes, A.D.O.; Azevedo, D.D.A., 2003. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(3): 358-368.
- Harji, R.R.; Yvenat, A.; Bhosle, N.B., 2008. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi Estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. *Environment International*, 34(7): 959-965.
- Jacquot, F.; Le Dréau, Y.; Doumenq, P.; Munoz, D.; Guiliano, M.; Imbert, G.; Mille, G., 1999. The origins of hydrocarbons trapped in the lake of Berre sediments. *Chemosphere*, 39(9): 1407-1419.
- Jeng, W.L.; Huh, C.A., 2006. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between the southern Okinawa Trough and a nearby river with high sediment discharge. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 66(1-2): 217-224.
- Jeng, W.L., 2007. Aliphatic hydrocarbon concentrations in short sediment cores from the southern Okinawa Trough: Implications for lipid deposition in a complex environment. *Continental Shelf Research*, 27(15): 2066-2078.
- Lima, M.B.; Feitosa, E.A.; Emidio, E.S.; Dórea, H.S.; Alexandre, M.R., 2012. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*, 64(8): 1721-1725.
- Lü, X.; Zhai, S., 2005. Sources and transport of hydrocarbons in sediments from the Changjiang River Hydrocarbons in Sediments from Pueblo Viejo, Tamiahua, and Tampamachoco Lagoons in the Southern Gulf of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(1): 96-103.
- Bouloubassi, I.; Fillaux, J.; Saliot, A., 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, east China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12): 1335-1346.
- Colombo, J.C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental science and technology*, 23(7): 888-894.
- Commendatore, M.G.; Esteves, J.L.; Colombo, J.C., 2000. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11): 989-998.
- Commendatore, M.G.; Nievas, M.L.; Amin, O.; Esteves, J.L., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research*, 74 (2012): 20-31.
- Dean, W.E., 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Research*, 44(1): 242-248.
- de Souza, D.B.; Machado, K.S.; Froehner, S.; Scapulatempo, C.F.; Bleninger, T., 2011. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 71(2): 171-176.
- Elias, V.O.; Cardoso, J.N.; Simoneit, B.R.T., 2000. Acyclic lipids in Amazon Shelf waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50(2): 231-243.

- C.J.; Zapata, M.B.R.; Garcia, M.J.G.; Castan~O.S.; Martínez-Alfaro, P.E., 2004. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?. *Journal of Paleolimnology*, 32(3): 287-299.
- Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1-2): 44-60.
- Trabelsi, S.; Driss, M.R., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Marine pollution bulletin*, 50(3): 344-348.
- Veres, D.S., 2002. A comparative study between loss on ignition and total carbon analysis on Mineralogenic sediments. *Studia Universitatis Babe-Bolyal, Geologia*, 47(1): 171-182.
- Viguri, J.; Verde, J.; Irabien, A., 2002. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*, 48(2): 157-165.
- Wu, Y.; Zhang, J.; Mi, T.Z.; Li, B., 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, 76(1): 1-15.
- Wang, C.; Wang, W.; He, S.; Du, J.; Sun, Z., 2011. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China. *Applied Geochemistry*, 26(8): 1330-1336.
- Wang, X.C.; Sun, S.; Ma, H.Q.; Liu, Y., 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, 52(2): 129-138.
- Xing, L.; Tao, S.; Zhang, H.; Liu, Y.; Yu, Z.; Zhao, M., 2011. Distributions and origins of lipid biomarkers in surface sediments from the southern Yellow Sea. *Estuary, China. Marine Pollution Bulletin*, 50(12): 1738-1744.
- Mille, G.; Asia, L.; Guiliano, M.; Malleret, L.; Doumenq, P., 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin*, 54(5): 566-575.
- Medeiros, P.M.; Bicego, M.C.; Castelao, R.M.; Del Rosso, C.; Fillmann, G.; Zamboni, A.J., 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 31(1): 77-87.
- Nemirovskaya, I.A.; Brekhovskikh, V.F., 2008. Origin of Hydrocarbons in the particulate matter and bottom sediments of the northern shelf of the Caspian Sea. *Oceanology*, 48(1): 43-53.
- Omar, N.Y.M.; Abas, M.R.B.; Rahman, N.S.A.; Simoneit, B.R.T., 2006. Heavy molecular weight organic in the atmosphere: Origins and mass spectra, first edition: university of Malaya Press, Kuala Lumpur, Malaysia:193pp.
- Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.P.; Cattini, C.; Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(1): 48-62.
- Riyahi Bakhtiari, A.; Zakaria, M.P.; Yaziz, M.I.; Lajis, M.N.H.; Bi, X.; Rahim, M.C.A., 2009. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 24(9): 1777-1787.
- Riyahi Bakhtiari, A.; Zakaria M.P.; Yaziz, M.I.; Lajis, M.N.H.; Bi, X., 2011. Variations and origins of aliphatic hydrocarbons in sediment cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia. *Environmental Forensics*, 12(1):79-91.
- Santisteban, J.I.; Mediavilla, R.; Lopez-Pamo, E.; Dabrio,

- aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12): 1357-1366.
- Zrafi-Nouira, I.; Khedir-Ghenim, Z.; Zrafi, F.; Bahri, R.; Cheraeif, I.; Rouabhia, M.; Saidane-Mosbahi, D., 2008. Hydrocarbon pollution in the sediment from the Jarzouna-Bizerte coastal area of Tunisia (Mediterranean Sea). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 80(6): 566–572.
- Applied Geochemistry, 26(8): 1584–1593.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W., 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, 34(10): 1429-1454.
- Zaghden, H.; Kallel, M.; Elleuch, B.; Oudot, J.; Saliot, A., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine chemistry*, 105(1): 70-89.
- Zakaria, P.M.; Okuda, T.; Takada, H., 2001. Polycyclic