

کاربرد همزمان ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال در تعیین منشا و سمیت هیدروکربن‌ها در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر

گلشن شیرنشان^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^۲، محمود معماریانی^۳

۱- دانشجوی دکترای محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران
 ۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران
 (نویسنده مسئول) ۴۴۵۵۳۱۰۱ (۰۱۱) riahi@modares.ac.ir
 ۳- استادیار شرکت ملی نفت ایران، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

(دریافت ۹۴/۷/۹ پذیرش ۹۵/۳/۱۳)

چکیده

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) و آلکان‌های نرمال، گروه بزرگی از آلاینده‌های پایدار محیطی را تشکیل می‌دهند. در این مطالعه به منظور بررسی پراکنش و منشاء ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر و مقایسه آن‌ها با استانداردهای موجود، تعداد ۱۸ نمونه رسوب سطحی از ۲ نیم‌خط عمود بر ساحل استان گیلان (سنگاپین و هشت پر، از اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری) جمع‌آوری شد و نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با طیف سنج جرمی مورد آنالیز قرار گرفتند. منشاء آلکان‌های نرمال بر اساس شاخص‌های (CPI (۰/۷۶-۰/۹۵)، U/R (۳/۳-۶/۵۶)، pr/ph (۰/۲۱-۰/۴۲) انجام گرفت. همچنین تعیین منشاء ترکیبات PAH به روش نسبت‌های تشخیصی (LMW/HMW (۱/۹۳-۱۳/۳۷)، Phenanthrene/Anthracene (۱۱/۴۴-۱۶/۷)، Fluoranthene/Pyrene (۰/۵۲-۰/۶۹) و Chrysene/Benzo(a)anthracene (۴/۶۹-۱۰/۳۳) انجام گرفت که بر اساس این نسبت‌ها وجود منشاء غالب پتروژنیک برای هیدروکربن‌ها در منطقه ثابت شد. غلظت کلی ۳۰ ترکیب PAH و آلکان‌های نرمال در رسوبات به ترتیب ۶۲۶/۹۵ تا ۳۸۴۲/۵۳ نانوگرم بر گرم و ۸۲۳/۸ تا ۳۸۹۹/۵ میکروگرم بر گرم به دست آمد. بر اساس استانداردهای آمریکا سطوح ترکیبات نفتالین، آسفیتلین، آسنتین و فلورن بالاتر از غلظت استاندارد ERLs در ایستگاه‌های عمق ۵۰ متری هشت پر و سنگاپین بود، در حالی که بر اساس استانداردهای کانادا، سطوح این ترکیبات در تمام ایستگاه‌های بالاتر از استاندارد ISQs بود. نکته حائز اهمیت غلظت بالای ترکیب نفتالین به عنوان سمی‌ترین ترکیب PAH در تمام ایستگاه‌ها بود که نیاز به توجه بیشتر به این ترکیب را برای اتخاذ روش‌های صحیح مدیریتی می‌طلبد.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال، تعیین منشاء، دریای خزر، SQGs

۱- مقدمه

مزبور بسته شدند، در خصوص نشت طبیعی نفت از این چاه‌ها گزارشی در دست نیست. اما می‌توان حوضه نفتی موجود در منطقه بندر انزلی را به عنوان یک منبع بالقوه انتشار هیدروکربن‌ها در منطقه مورد مطالعه در نظر گرفت، ضمن اینکه مقدار قابل توجهی از ریزش‌های مستقیم و غیرمستقیم نفت و محصولات نفتی از طریق شستشوی معابر در سطح شهرها به رودخانه‌ها و در نهایت به بخش ساحلی دریای خزر وارد می‌شود. معادن زغال سنگ، کنده شدن آسفالت از سطح جاده‌ها و بزرگراه‌ها، ریزش نفت و روغن از وسایل نقلیه موتوری، سوخت بنزین در وسایل نقلیه موتوری، تردد کشتی‌ها و قایق‌های موتوری تجاری، صیادی و مسافری از مهم‌ترین منابع ریزش‌های نفتی در شهرهای ساحلی حوضه جنوبی

دریای خزر به عنوان بزرگ‌ترین دریاچه دنیا دریافت کننده آلودگی‌های بسیار زیادی از پنج کشور اطراف آن است. با گسترش برداشت نفت از این پهنه آبی مشکلات آن روز به روز در حال افزایش است. در طی چند سال اخیر سواحل جنوبی دریای خزر همواره دستخوش آلودگی نفتی شده است، به طوری که طی پنج سال اخیر، دو مرتبه گلوله‌های نفتی^۱ به سواحل استان گیلان رسیده‌اند. ایران در حال حاضر استخراج و تولید نفت و گاز را در حوضه دریای خزر ندارد، اما در اوایل دهه ۱۳۷۰ چند حلقه چاه نفت در حوضه نفتی بنادر انزلی و ترکمن حفاری و پس از مدتی چاه‌های

^۱ Tarball

فسیلی از زمان انقلاب صنعتی به‌طور عمده افزایش یافته است (Gao et al. 2007; Dongen et al. 2008). ترکیبات PAH توسط منابع و فرایندهای مختلف وارد محیط می‌شوند اما منابع عمده آن‌ها به محیط‌های دریایی به فعالیت‌های انسانی مرتبط می‌شود که خود به دو گروه پتروژنیک و پایروژنیک تقسیم می‌شوند. منابع پتروژنیک شامل ورودی موادی هستند که وابسته به نفت و محصولات نفتی مانند نفت سفید، بنزین، روغن موتور و آسفالت و غیره می‌باشند که از طریق ریزش‌های نفتی، ساخت و ساز جاده‌ها به محیط‌های دریایی راه می‌یابند و منابع پایروژنیک از طریق فرایندهای احتراق ناقص به عنوان مثال احتراق سوخت‌های فسیلی، آتش‌سوزی جنگل، درختچه و آتش‌سوزی چمن به‌وجود می‌آیند (Walker et al. 2005). این ترکیبات از منابع مختلف پایروژنیک و پتروژنیک توزیع می‌شوند و رفتارهای شیمیایی مختلف در محیط‌های دریایی از خودشان نشان می‌دهد. به‌طور مثال ترکیبات PAH با منبع پایروژنیک با شدت بیشتری به رسوبات می‌چسبند و در برابر تخریب میکربی مقاوم‌تر از PAHs با منبع پتروژنیک هستند (Perra et al. 2009). استفاده از یکسری نسبت‌های بین ترکیبات برای تعیین منشأ مواد آلی روش بسیار مفیدی است. از جمله نسبت‌های پرکاربرد می‌توان به نسبت‌های فنانترن به آنتراسن^۳ (Phe/An)، فلئورانتن به پیرن^۴ (Flu/Py)، آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانترن^۵ (An/(An+Ph))، بنزو (آ) آنتراسن به بنزو (آ) آنتراسن به اضافه کرایزن (BaA/(BaA+Chr))، فلئورانتن به فلئورانتن به اضافه پیرن^۶ (Flu/(Flu+Pyr))، متیل فنانترن به فنانترن^۷ (MP/P) و همچنین نسبت ترکیبات با جرم ملکولی پایین به ترکیبات با جرم ملکولی بالا (LMW/HMW)^۹ اشاره کرد (Sicre et al. 1987).

تاکنون مطالعات محدودی در خصوص تعیین منشأ هیدروکربن‌های نفتی در سطح دریاچه و کیفیت رسوبات ساحلی گزارش شده است. عابسی و سعیدی در سال ۱۳۸۹ در تحقیقی بر روی ۲۰ نمونه از رسوبات سطحی، نسبت به بررسی میزان آلکان‌های نرمال و هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر رسوبات

دریای خزر می‌باشند. در نقطه مقابل امکان انتقال نفت و محصولات نفتی به واسطه نشت، حمل و نقل خطوط انتقال نفت به سواحل جنوبی دریای خزر از کشورهای منطقه نیز وجود دارد (Saha et al. 2009).

به‌منظور تعیین منابع انتشار و مسیرهای ورود هیدروکربن‌های نفتی و خصوصاً منشأ غالب این ترکیبات در سواحل جنوب غربی دریای خزر، استفاده از ترکیبات شناساگر زیستی مانند آلکان‌های نرمال و ترکیبات ایزوپروئوئید در کنار ترکیبات PAH از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا این ترکیبات به تنهایی دقت کافی برای منشأیابی ندارند و شناسایی دقیق منبع و حدود انتشار هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات سطحی در منطقه با استفاده همزمان این ترکیبات، اطلاعات ارزشمند و کاملاً کاربردی در اعمال مدیریت در برخواهد داشت (Yunker & Macdonald 2003).

استفاده همزمان ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها به لحاظ دقت بالای روش در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Hajizadeh et al. 2011; Gao & Chen 2008; Silva et al. 2012; Maioli et al. 2011; Harris et al. 2011). به‌طور کلی منشأ آلکان‌های نرمال به دو گروه عمده طبیعی و ناشی از فعالیت‌های انسانی تقسیم بندی شده است. آلکان‌ها با منشأ طبیعی در محیط دریا بر اثر سنتز این ترکیبات توسط پلانکتون‌ها، گیاهان عالی و آوندی خشکی، باکتری‌ها، جلبک‌ها و تجزیه زیست توده‌های جانوری و گیاهی تولید می‌شوند. آلکان‌های نفتی با منشأ فعالیت‌های انسانی بر اثر نشت و ورود نفت خام و ترکیبات فراوری شده آن و یا ورود باقیمانده‌های ناشی از احتراق ناقص نفت وارد محیط می‌شوند. در ارتباط با تعیین منشأ آلکان‌های نرمال بیشتر از اندازه‌گیری توزیع آلکان‌های فرد و زوج یکسری از مشخصه‌ها اعم از مخلوط پیچیده جدا نشده^۱ و شاخص ارجحیت کربن^۲ استفاده شده است (Jeng 2007).

بروز و سرنوشت هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک و مشتقات آن‌ها در محیط به‌دلیل پتانسیل بالای جهش‌زایی و سرطان‌زایی برخی از این ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است. غلظت این ترکیبات در محیط به‌دلیل استفاده گسترده از سوخت‌های

³ Phenanthrene/ Anthracene

⁴ Fluoranthene/ Pyrene

⁵ Anthracene/ (Anthracene + Phenanthrene)

⁶ Benzo[a]anthracene/ (Benzo[a]anthracene +Chrysene)

⁷ Fluoranthene/ (Fluoranthene + Pyrene)

⁸ Methylphenanthrene/ Phenanthrene

⁹ Lower Molecular Weight/ Higher Molecular Weight

¹ Unresolved Complex Mixture (UCM)

² Carbon Preference Index (CPI)

جدول ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی در امتداد نیم‌خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری

Table 1. Surface sediment sampling sites along an orthogonal coastal line at depths of 10, 20, and 50 m

Location	Station	Depth (m)	Latitude(N)	Longitude (E)
Sangachin	T1	10	49°06'18"	37°31'18.6"
	T2	20	49°20'20.2"	37°31'19.3"
	T3	50	49°20'5.2"	37°31'43.7"
Hashtpar	T4	10	49°00'54"	37°48'2.9"
	T5	20	49°2'4.3"	37°48'18.9"
	T6	50	49°2'12.3"	37°48'22.5"



Fig. 1. Surface sediment sampling sites along an orthogonal coastal line at depths of 10, 20, and 50 m
شکل ۱- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی در امتداد نیم‌خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری

هشت (پر) از رسوبات سطحی (۰ تا ۵ سانتی‌متری) اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری و با استفاده از نمونه بردار چنگکی^۱ رسوب سطحی با ۳ تکرار برداشت شد (جدول ۱ و شکل ۱).

۲-۲- استخراج و آنالیز دستگاهی

روش استخراج و آنالیز ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال شامل استخراج به روش سوکسله^۲، دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و سپس استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی^۱ (GC-MS) است که به‌طور کامل در تحقیقات زکریا و همکاران در

منطقه وسیعی از آب‌های مرزی جنوب دریای خزر در محدوده استان‌های مازندران و گلستان اقدام نمودند (Abessi & Saeedi, 2010).

در پژوهشی در سال ۲۰۰۸ میزان غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک و ترکیبات چند حلقه‌ای معطر در قسمت‌های شمالی دریاچه خزر گزارش شده است (Brekhovskikh & Nemirovskaya, 2008).

در سال ۲۰۰۴ با استفاده از ترکیبات PAH، آلکان‌های نرمال و هوپان به تعیین منشاء و غلظت هیدروکربن‌ها در رسوبات سطحی امتداد نوار ساحلی ۵ کشور حاشیه خزر پرداخته شده است (Tolosa et al., 2004). عظیمی یانچشمه و همکاران در سال ۲۰۱۰ غلظت ترکیبات PAH در رسوبات سطحی ناحیه بندر انزلی بین ۱۲۹۴/۳ تا ۹۰۰۸/۶ نانوگرم در گرم مشاهده نمودند که مبین آلودگی بالای این رسوبات به هیدروکربن‌های نفتی می‌باشد (Azimi-Yancheshmeh et al., 2010).

فریدونی و همکاران در سال ۲۰۱۳ غلظت و منشاء هیدروکربن‌ها را در ۲ نیم خط عمود بر سواحل مازندران (نوشهر و امیرآباد) با استفاده از ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال گزارش کردند (Frydoni et al., 2013). نعمتی و همکاران در سال ۲۰۱۴ به‌منظور بررسی پراکنش و منشاء ترکیبات PAH در رسوبات سطحی رودخانه‌ها و سواحل جنوب غربی دریای خزر در استان گیلان تعداد ۱۲۹ نمونه رسوب سطحی از ۲۸ رودخانه قبل از دهانه رودخانه و ۴ نیم خط عمود بر ساحل استان گیلان (کیاشهر، انزلی، کپورچال و آستارا از اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری) را مورد آزمایش قرار دادند (Nemati et al., 2014). از آنجایی که این تحقیقات بیشتر در منطقه جنوب شرقی دریای خزر واقع شده‌اند و تحقیقاتی که در قسمت جنوب غرب دریای خزر واقع شده‌اند تنها با استفاده از ترکیبات PAH به منشایابی پرداخته‌اند، لذا تحقیق حاضر با انجام بررسی توأم ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال برای رسیدن به نتیجه قطعی‌تر در زمینه تعیین منشاء و ارزیابی میزان آلودگی در تکمیل تحقیقات قبلی صورت گرفت.

۲- روش کار

۲-۱- نمونه‌برداری

در امتداد ۲ نیم خط عمود بر سواحل استان گیلان (سنگاچین،

¹ Van-Veen Grab Sampler

² Soxhlet

¹ Gas Chromatography - Mass Spectrometry

جدول ۲- غلظت آلکان‌های نرمال برحسب میکروگرم بر گرم و پارامترهای وابسته، در رسوبات سواحل استان گیلان

Table 2. Normal alkene concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) and the dependent parameters in the coastal sediments in Guilan Province

Station	Sangachin				Hashtpar	
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
C ₁₂	6.1±2.1	45.7±6.7	28.7±14.7	6.8±1.2	34.4±11.8	3.6±0.8
C ₁₃	5.5±2.5	75.6±10.1	62.1±18.4	7.0±2.5	9.0±4.6	7.0±2.1
C ₁₄	23.6±11.4	12.5±86.4	108.6±45.1	8.5±5.2	1.0±0.2	40.1±16.9
C ₁₅	20.2±6.5	42.6±15.7	29.8±16.9	7.8±4.8	1.6±0.6	34.9±16.6
C ₁₆	94±23.5	196.9±55.3	169.5±56.1	17.0±6.6	1.3±0.5	133.1±54.6
C ₁₇	76.1±15.6	76.7±29.5	53.7±17.3	7.8±3.2	52.0±10.2	70.5±14.9
Pristane	50.4±19.4	45.0±12.4	45.4±12.6	43.0±22.7	40.8±17.7	231.1±16.7
C ₁₈	187.0±56.1	269.4±77.3	246.4±38.8	83.7±26.9	52.3±15.8	241.9±45.3
Phytane	222.5±88.4	143.7±66.7	107.4±36.4	107.5±45.5	144.2±43.7	108.1±67.3
C ₁₉	77.4±23.2	118.9±45.3	248.6±25.1	30.1±10.9	30.7±16.8	88.5±16.2
C ₂₀	176.0±67.3	327.1±65.4	50.7±21.7	143.2±45.3	114.9±44.6	228.1±34.9
C ₂₁	54.0±14.3	178.2±13.2	245.5±98.1	43.8±12.9	21.4±9.4	65.8±12.4
C ₂₂	162.5±54.1	180.6±77.5	53.8±15.7	128.5±63.7	66.6±12.6	167.8±36.7
C ₂₃	77.1±32.4	141.17±36.6	220.3±56.7	51.5±23.8	8.6±3.7	83.9±34.6
C ₂₄	149.0±44.4	216.1±41.9	76.6±13.8	149.5±26.7	46.9±21.6	174.0±53.9
C ₂₅	121.1±45.1	160.6±89.9	220.4±45.7	12.9±55.8	51.1±12.7	145.4±44.3
C ₂₆	133.1±54.6	223.2±77.1	153.7±56.3	189.0±51.3	46.1±13.7	214.6±65.3
C ₂₇	101.2±45.7	212.3±43.1	278.3±69.7	170.6±34.1	17.8±7.6	224.0±76.9
C ₂₈	98.0±37.8	197.4±76.4	273.0±86.5	140.9±35.9	42.2±16.4	180.2±62.1
C ₂₉	113.5±19.5	233.6±45.6	259.9±47.9	166.5±32	25.4±16.9	244.5±25.5
C ₃₀	86.0±37.9	128.3±23.7	338.3±55.3	86.0±32.8	26.5±11.1	122.1±37.8
C ₃₁	61.6±14.9	203.5±88.5	200.6±66.9	170.2±45.6	45.0±15.5	216.6±37.4
C ₃₂	59.0±16.4	111.2±37.8	521.0±65.7	81.9±55.9	44.9±21.4	108.3±66.4
C ₃₃	10.8±3.5	23.0±9.8	510.0±12.7	23.0±8.7	110.9±48.9	51.0±12.5
CPI	0.82	0.79	0.95	0.76	0.79	0.77
ΣHC	1887.6±88.6	3583.1±214.4	3899.5±182.2	2845.9±210.1	823.8±76.9	1836.9±123.1
U/R	5.02	6.57	6.55	5.15	48.4	3.30
nC ₁₇ /Pr	1.06	1.70	1.43	1.63	0.61	0.14
nC ₁₈ /Ph	1.10	1.87	1.65	2.24	0.36	0.77
Pr/Ph	0.22	0.31	0.42	0.39	0.28	0.21

CPI= carbon preference index. U/R= ratio of unresolved compounds to resolved compounds in gas chromatography. $n\text{-C}_{17}/\text{Pr} = n\text{-C}_{17}/\text{Pristane}$. $n\text{-C}_{18}/\text{Ph} = n\text{-C}_{18}/\text{Phytane}$. Pr/Ph= Pristane/ Phytane.

ابتدا ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت^۱ که ترکیبی است حاوی ۴ استاندارد داخلی (chrysene-d₁₂, anthracene-d₁₀, naphthalene-d₈ و perylene-d₁₂) با غلظت ۱۰۰ نانوگرم به ۵ گرم که طی ۷۲ ساعت با دستگاه خشک‌کن انجمادی خشک شده بود، اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی حلال دی‌کلرومتان^۱ استخراج هر نمونه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. به منظور از بین بردن گوگرد، به نمونه‌های استخراج شده، مقداری

سال ۲۰۰۰ آورده شده است (Zakaria et al. 2000). در این روش تمامی ظروف و وسایل مورد استفاده ابتدا با آب و صابون و سپس به ترتیب با حلال‌های متانول، استون و هگزان نرمال (با هر حلال ۳ مرتبه) شستشو داده شدند. تمامی ظروف شسته شده با پوشش آلومینیومی مناسب در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت قرار گرفت، تا اثر هر گونه ماده آلی محتمل از سطح ظروف پاک شود. برای استخراج ترکیبات PAH در هر نمونه

¹ Surrogate

¹ Dichloromethane (DCM)

جدول ۳- غلظت ترکیبات PAH برحسب نانوگرم بر گرم در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

Table 3. PAH concentrations (ng g⁻¹) in the surface sediments at the southwestern areas of the Caspian Sea

Station	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Naphtalene	167±11	168±18	1324.0±104.2	143±15.1	265.4±87.4	265.4±87.4
Acenaphthylene	11.4±2.4	123±12.1	139.2±43.8	6.5±1.5	0.7±2.6	7.0±2.6
Acenaphthene	16.4±3.6	12.7±5.5	172.5±25.8	8.1±2.2	9.8±1.5	9.8±1.5
Fluorene	6.8±1.3	11.4±6.5	224.6±55.7	8.9±4.8	7.1±2.8	7.1±2.8
Phenanthrene	75.2±7.4	128.6±12.1	203.0±64.1	38.9±1.13	38.9±12.5	38.9±12.5
Anthracene	4.5±0.8	9.9±3.4	15.0±4.7	3.4±1.3	3.4±1.1	3.4±1.1
3-Methylphenanthrene	24.4±7.8	54.3±13.8	67.0±21.8	33.4±15.5	13.8±4.5	13.8±4.5
2-Methylphenanthrene	28.4±7.9	65.9±23.1	76.0±2.2	41.8±12.6	17.8±11.3	17.8±11.3
9-Methylphenanthrene	32.0±6.8	72.2±38.1	124.7±54.3	48.3±19.5	18.2±6.4	18.2±6.4
1-Methylphenanthrene	22.9±5.1	49.7±14.1	76.3±23.9	34.3±16.2	13.2±4.9	13.2±4.9
Fluoranthene	37.8±6.6	89.2±23.1	105.4±45.7	34±12.4	23.4±9.8	23.4±9.8
Pyrene	63.5±7.5	132.0±34.1	187.3±64.2	64.5±21.3	37.3±23.1	37.3±23.1
Benzo (a) anthracene	3.3±1.6	45.9±12.1	5.7±1.4	13.0±4.3	0.4±0.1	0.4±0.1
Chrysene + Triphenylene	41.8±4.2	117.3±15.1	57.6±12.5	71.6±18.1	7.7±2.3	7.7±2.3
Benzo[b]fluoranthene	22.2±1.3	43.0±17.2	6.2±2.4	10.9±4.5	16.4±5.3	16.4±5.3
Benzo (k) fluoranthene	5.2±1.1	10.1±5.9	4.0±1.5	1.2±0.5	2.1±0.6	2.1±0.6
Dibenzo[a,h]anthracene	0.8±0.2	0.5±0.5	1.2±0.7	0.6±0.3	0.4±0.1	0.4±0.1
Benzo(e) pyrene	21.4±4.2	73.4±23.1	13.2±9.9	22.8±6.7	11.6±1.2	11.6±1.2
Benzo (a) pyrene	7.9±1.3	30.0±10.2	1.2±0.6	8.2±3.4	2.0±1.3	2.0±1.3
Perylene	89.7±6.5	172.0±34.8	23.2±4.6	86.5±21.4	23.3±6.6	23.3±6.6
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.5±0.3	9.1±1.3	1.4±1.1	1.8±0.4	0.7±0.4	0.7±0.4
Benzo[ghi]perylene	3.4±0.9	44.4±12.6	9.1±3.1	11.4±3.5	2.8±0.7	2.8±0.7
Total PAH	813.11±35.6	1689.21±59.1	3965.65±102.2	852.3±22.1	626.95±49.8	626.9±49.8

گرفت تا ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال موجود در نمونه جداسازی شود. ارتفاع سیلیکاژل در ستون شیشه‌ای مرحله دوم ۱۸ سانتی‌متر و قطر داخلی آن ۰/۴۷ سانتی‌متر بود. برای جداسازی ترکیبات PAH از ۱۴ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان / هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) و برای جداسازی آلکان‌های نرمال از ۴ میلی‌لیتر هگزان برای شستشوی ستون کروماتوگرافی استفاده شد. خروجی حاصل به وسیله دستگاه تبخیرکننده دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن حلال پرانی شده تا به حجم ۱ میلی‌لیتر برسد. نمونه مربوطه به وسیله پیپت پاستور به ظرف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم ۱/۵ میلی‌لیتر منتقل شد. در آخر پیش از تزریق به دستگاه C-MS، با جریان آرام گاز نیتروژن خشک و سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر ایزواکتان حاوی استاندارد داخلی^۱ (Para-terphenyl-d₁₄) و (n-tetracosane-d₅₀) به ترتیب برای ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال به منظور کمی‌سازی بر اساس روش استاندارد داخلی، به شیشه محتوی هر نمونه اضافه شد.

مس فعال شده اضافه شد. مس فعال با غوطه‌ورسازی ورقه‌های مسی با مساحت حدود ۱ سانتی‌متر مربع در اسید هیدروکلریک ۶ نرمال و سپس شستشو با آب دی‌یونیزه، متانول، ان-هگزان^۱ و دی‌کلرومتان حاصل شد. در صورت سیاه شدن ورقه‌های مس فعال (نشانه وجود گوگرد) پس از ۲۴ ساعت، تا حذف کامل گوگرد، مجدداً مس فعال اضافه شد. در ادامه به منظور کاهش حجم حلال در نمونه‌های موجود در بالن ته‌گرد از دستگاه تبخیرکننده دوار^۲ استفاده شد. نمونه استخراج شده بر روی ستون شیشه‌ای حاوی سیلیکاژل ۵ درصد (غیرفعال شده به وسیله آب) اضافه شد و سپس شستشوی ستون با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) صورت گرفت. ارتفاع سیلیکاژل در ستون شیشه‌ای ۹ سانتی‌متر و قطر داخلی آن ۰/۹ سانتی‌متر بود. خروجی به دست آمده از مرحله اول کروماتوگرافی ستونی پس از کاهش حجم به ۲ تا ۳ میلی‌لیتر به وسیله دستگاه تبخیرکننده دوار، بر روی ستون کروماتوگرافی مرحله دوم حاوی سیلیکاژل کاملاً فعال قرار

¹ n-Hexan

² Rotary Evaporator

¹ Internal Injection Standard (IIS)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی غلظت ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال

در این تحقیق غلظت ۳۰ ترکیب PAH و آلکان‌های نرمال در محدوده $n-C_{14}$ تا $n-C_{33}$ در ۱۸ ایستگاه واقع در سواحل استان گیلان (اعماق ۱۰، ۲۰، و ۵۰ متری) اندازه‌گیری شد. کمترین و بیشترین میزان $TPAH_{30}$ در رسوبات ساحلی به ترتیب در عمق ۲۰ متری نیم‌خط هشت پر ($626/95 \pm 49/8 \text{ ng g}^{-1}$) و عمق ۵۰ نیم‌خط سنگاچین ($3965/6 \pm 102/2 \text{ ng g}^{-1}$) به دست آمد. همچنین کمترین و بیشترین میزان ترکیبات آلکان‌های نرمال در نیم‌خط‌های رسوبات ساحلی سنگاچین، روند افزایش غلظت ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال با افزایش عمق وجود داشت که این روند افزایشی می‌تواند به دلیل شیب تند بستر دریا در سواحل مرکزی و شرقی استان گیلان باشد که باعث انتقال ذرات رسوب و آلاینده‌های همراه آنها در جهت شیب بستر و رسوب‌گذاری در اعماق بیشتر شده است (Lashte Neshyi et al. 2006; Khoshrovan et al. 2011). همچنین می‌تواند به دلیل وجود منابع آلاینده بیشتر از سمت دریا نسبت به خشکی در این منطقه باشد که منجر به روند افزایشی غلظت ترکیبات از اعماق کم به زیاد شده است. در نیم‌خط هشت پر، برخلاف نیم‌خط دیگر، روند کاهشی غلظت ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال با افزایش عمق از ۱۰ به ۲۰ متر مشاهده شد که می‌تواند به دلیل پایین بودن شیب بستر دریا در محدوده ساحل تا تراز عمق ۱۰ متر در منطقه غربی استان گیلان در مقایسه با سواحل مرکزی حوضه جنوبی خزر باشد که منجر به شرایط خاص رسوب‌گذاری آن شده است (Lashte Neshyi et al. 2006; Khoshrovan et al. 2011).

۳-۲- تعیین منشأ هیدروکربن‌ها با استفاده از آلکان‌های نرمال

آنالیز نمونه‌های رسوبات این بخش از دریای خزر، غلظت بالایی از آلکان‌های نرمال کوتاه زنجیر (SHC) را نشان داد. چیرگی آلکان‌های نرمال در محدوده کربنی $n-C_{18}$ - $n-C_{24}$ هنگامی که فراوانی بیشتری از آلکان‌های نرمال فرد نسبت به آلکان‌های نرمال زوج وجود نداشته باشد، نشانه بارزی از ریزش‌های نفت و محصولات نفتی در منطقه است (Oliveria & Madureira 2011).

شاخص ارجحیت کربن (CPI) شاخص کلیدی بسیار ارزشمند در تعیین منشأ مواد آلی بوده و مقادیر نزدیک به ۱ این شاخص، حاکی از وجود ورودی‌های غالب مواد آلی از نفت و مقادیر بیشتر از ۴ نشان دهنده منشأ طبیعی در رسوبات است (Oliveira & Madureira 2011; Riyahi Bakhtiari et al. 2010; Jeng & Hah 2006). به‌طور کلی، مقدار عددی این شاخص در نمونه‌های رسوبات در محدوده $0/95 - 0/76$ به دست آمد که دلالت بر غالب بودن منشأ نفتی و احتمالاً فعالیت‌های باکتریایی در منطقه مورد مطالعه دارد.

پیک بیشینه در تمام ایستگاه‌ها پیک کربن شماره ۲۰ است که غالب بودن زوج کربن‌های اطراف ۱۸ نشان دهنده غالبیت منشأ نفتی است (Jeng & Huh 2006). همچنین براساس مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۷ در صورتی که $C_{max} > 37$ باشد منشأ طبیعی و $26 < C_{max} < 23$ باشد منشأ مخلوطی از طبیعی و پتروژنیک و در صورتی که $C_{max} < 23$ باشد منشأ پتروژنیک است که بر این اساس تمام نمونه‌های رسوب در منطقه مطالعاتی غالبیت منشأ پتروژنیک را نشان دادند (Bixiong et al. 2007).

کروماتوگرام‌های حاصل از آنالیز نمونه‌های رسوب این قسمت، UCM را عمدتاً در محدوده کربنی $n-C_{18}$ - $n-C_{31}$ نشان دادند. حضور UCM را می‌توان شاخص مطمئنی از وجود بقایای نفتی تجزیه شده یا هوازده در رسوبات سطحی محیط‌های دریایی دانست (Oliveira & Madureira 2011; Riyahi Bakhtiari et al. 2011). مقدار عددی نسبت هیدروکربن‌های انحلال یافته به هیدروکربن‌های غیرقابل انحلال (U/R) که می‌تواند معیاری نسبی از میزان UCM نمایش یافته در کروماتوگرام هیدروکربن‌های آلیفاتیک محسوب شود، در رسوبات سطحی جنوب غربی دریای خزر از $3/30$ تا $6/57$ محاسبه شد. بر اساس منابع موجود، مشاهده U/R بزرگ‌تر از ۲ در رسوبات را می‌توان دلیل محکمی بر آلودگی قابل توجه منطقه به نفت یا محصولات نفتی عنوان نمود (Riyahi Bakhtiari et al. 2011). از سویی وجود غلظت‌های قابل توجه هیدروکربن‌های ایزوپرنوئید پرستان (Pr) و فایتن (Ph) که از نشانگرهای زیستی معمول آلودگی نفتی می‌باشند، خود مدرکی بر آلودگی رسوبات به نفت در مطالعات تعیین منشأ مواد آلی در نظر گرفته می‌شود (Oliveira & Madureira 2011). اگرچه Pr معمولاً در پیکره

۳-۳- تعیین منشاء هیدروکربن‌ها با استفاده از ترکیبات

PAH

به‌طور کلی یکی از روش‌های تعیین منشاء ترکیبات PAH استفاده از نسبت‌های تشخیصی است. از نسبت‌هایی که به‌طور وسیع در تعیین منشاء استفاده می‌شود نسبت فنانترن به آنتراسن (Phe/An) است. این دو ترکیب ایزومرهای یکدیگر هستند. در نفت میزان فنانترن از آنتراسن بیشتر است. بنابراین در منابع پتروژنیک این نسبت خیلی بالا است در حالی که در مراحل سوختن که دما بالا می‌رود، آنتراسن بیشتری تشکیل می‌شود و این نسبت پایین می‌آید. میزان این نسبت در مطالعه حاضر بین ۱۱/۴۴ تا ۱۶/۷ به‌دست آمد که به غالبیت منشاء پتروژنیک اشاره دارد. فلئورانتن و پایرن هردو با جرم ملکولی ۲۰۲ پایداری بیشتری را نسبت به شرایط محیطی دارند و نسبت فلئورانتن به پایرن (Flu/Py) به‌عنوان شناساگر مناسب در تعیین منشاء محسوب می‌شود. در صورتی که این نسبت کوچک‌تر از یک باشد، منشاء نفتی و در صورتی که بیشتر از یک باشد منشاء پتروژنیک است (Medeiros et al. 2005).

در این تحقیق میزان این نسبت بین ۰/۴ تا ۰/۷ به‌دست آمد که به ورود ترکیبات از یک منبع پتروژنیک اشاره می‌کند. همچنین نمونه‌ها می‌توانند با نسبت آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانترن $An/(An+Ph)$ منشایی شوند که مقدار پایین‌تر از ۰/۱ منشأ پتروژنیک و مقدار بالاتر از ۰/۱ منابع پتروژنیک را نشان می‌دهد (Maioli et al. 2011).

در این تحقیق میزان این نسبت بین ۰/۰۵ تا ۰/۰۸ به‌دست آمد که نشان از غالبیت منشاء پتروژنیک دارد. از نسبت‌های دیگر که برای منشایی کاربردی دارد، نسبت فلئورانتن به فلئورانتن به اضافه پایرن $Flu/(Flu+Pyr)$ است که میزان کمتر از ۰/۴ نشان دهنده منشاء پتروژنیک و بالاتر از ۰/۴ نشان دهنده منشاء پتروژنیک است. در این تحقیق میزان ۰/۲۹ تا ۰/۴ در ایستگاه‌های مورد نظر نشان از غالبیت منشاء پتروژنیک دارد. یکی دیگر از نسبت‌های مورد استفاده در تعیین منشاء نسبت LMW/HMW است. معمولاً منابع پتروژنیک همچون نفت سوختی یا محصولات نفتی تصفیه شده شامل ترکیبات LMW فراوان تری هستند. در صورتی که این نسبت بالاتر از یک باشد،

زئوپلانکتون‌ها و سایر موجودات دریایی نیز یافت می‌شوند، اما Ph از ترکیبات معمول نفت است (Nishigima et al. 2001). متوسط غلظت محاسبه شده برای پرستان و فایتن در رسوبات سطحی این بخش، در مقادیر قابل توجه و به ترتیب $۴۱/۲۸ \pm ۱۲/۵۴$ و $۱۳۸/۹ \pm ۶۲/۳۸$ میکروگرم بر گرم تعیین شد که در مقایسه با غلظت این ترکیبات در رسوبات سطحی بسیاری از محیط‌های آبی دیگر به مراتب بالاتر ارزیابی می‌شود.

نسبت Pr/Ph که شاخصی برای بررسی شرایط محیط رسوب‌گذاری و درجه آلودگی منطقه به نفت است، برای رسوبات سطحی نمونه‌برداری شده از دریای خزر در محدوده ۰/۴۲-۰/۲۱ محاسبه شد که مقادیر پایین این نسبت (به‌خصوص کمتر از ۰/۶)، نماینده رسوبات کم اکسیژن، با شوری بالا و آلوده به نفت است (Riyahi Bakhtiari et al. 2011).

به‌طور کلی، نتایج به‌دست آمده از شاخص‌های U/R ، CPI ، وجود UCM و مقادیر مشاهده شده برای $n-C18/Ph$ ، $n-C17/Pr$ و Pr/Ph نشان از وجود آلودگی نفتی در رسوبات سطحی در این منطقه است. ترکیبات نفتی حاصل از استخراج نفت از چاه‌های نفت در کشور آذربایجان می‌توانند با جریان پادساعتگرد وارد این سواحل شود. همچنین از عوامل پتروژنیک دیگر در این مناطق می‌توان به وجود چاه نفت در انزلی، فعالیت‌های قایقرانی در منطقه و تخلیه محصولات نفتی از طریق رودخانه‌ها به این سواحل اشاره کرد. در توافق با نتایج تحقیق حاضر، در تحقیقی که توسط عظیمی یانچشمه و همکاران در سال ۲۰۱۰ در رسوبات سطحی تالاب انزلی انجام گرفت، مقادیر بالای U/R ، وجود UCM و غلظت بالای هیدروکربن‌های ایزوپرنوئید Pr و Ph و نیز مقادیر مشاهده شده برای Pr/Ph ، $Ph/n-C18$ ، $Pr/n-C17$ در رسوبات مدرک مستدلی بر غالبیت آلکان‌های نرمال با منشأ نفتی در منطقه بیان شده است. همچنین در پژوهشی در سال ۲۰۰۴ منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات سواحل شمال غربی ایران را پتروژنیک و ناشی از ورود نفت تازه عنوان شده است. همچنین فریدونی و همکاران در سال ۲۰۱۳ با توجه به CPI به‌دست آمده در محدوده ۰/۴ تا ۱/۲۰ و U/R بالاتر از ۲ و Pr/Ph کمتر از ۱ منشأ پتروژنیک را در رسوبات سطحی بنادر نوشهر و امیرآباد مشخص کردند.

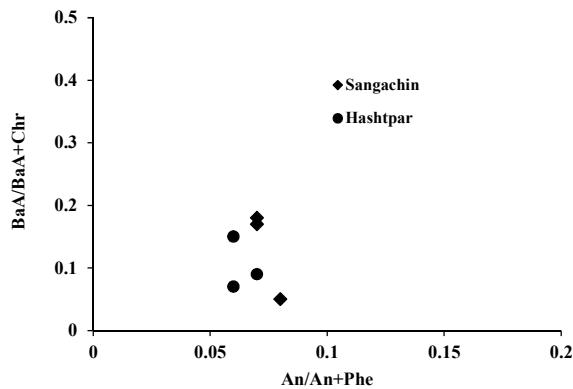


Fig. 2. An/(An+Ph) and BaA/(BaA+Chr) ratios used to determine the origins of PAH compounds in the surface sediments of the southwestern areas of the Caspian Sea

شکل ۲- رسم نسبت‌های (An/An+Ph) و (BaA/(BaA+Chr)) به مورد منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

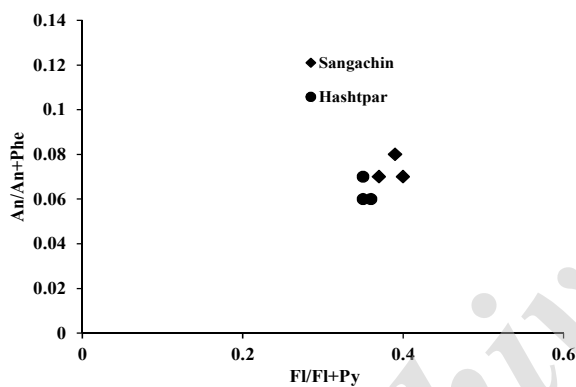


Fig. 3. (Flu/Flu+Pyr) and (An/An+Ph) ratios used to determine the origins of PAH compounds in the surface sediments in the southwestern areas of the Caspian Sea

شکل ۳- رسم نسبت‌های (Flu/Flu+Pyr) و (An/An+Ph) به مورد منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

کرده‌اند نیز همخوانی دارد؛ (Azimi-yancheshameh et al. 2010; Freydoni et al. 2013)

اما نعمتی و همکاران در سال ۲۰۱۴ منشأ مخلوط پتروژنیک و پیروژنیک را در رسوبات سطحی عمق ۱۰ و ۲۰ و ۵۰ متری سواحل جنوب غربی در دریای خزر گزارش کردند که تاحدی با نتایج حاصل از تحقیق حاضر تفاوت دارد (Nemati et al. 2014). نمونه‌های رسوب در تحقیق نعمتی و همکاران در سال ۱۳۹۳ در خرداد ماه سال ۹۱ جمع‌آوری شده‌اند در حالیکه نمونه‌ها

منشاء نفتی مورد تأیید واقع می‌شود. در تمام ایستگاه‌ها این نسبت بالاتر از یک به‌دست آمد (Chen et al. 2005).

از میان ترکیبات با جرم مولکولی ۲۲۸ نسبت بنزو(آ) آنتراسن به بنزو(آ) آنتراسن به اضافه کرایزن (BaA/(BaA+Chr)) به‌منظور منشأیابی استفاده می‌شود. در صورتی که این نسبت زیر ۰/۲۰ باشد منشأ پتروژنیک و در صورتی که بیشتر از ۰/۳۵ باشد منشأ پیروژنیک را نشان می‌دهد (Silva et al. 2012). با توجه به میزان ۰/۰۹ تا ۰/۱۷ در رسوبات منطقه مورد مطالعه، غالبیت منشأ پتروژنیک در تمام ایستگاه‌ها تأیید شد. از دیگر نسبت‌های مورد استفاده در تعیین منشأ، نسبت ایندنو (۱، ۲، ۳ سی دی) پیرن به مجموع ایندنو (۱، ۲، ۳ سی دی) پیرن به اضافه بنزو (جی) است که مقادیر کمتر از ۰/۲۰ منشأ نفتی، بین ۰/۲۰ تا ۰/۵۰ اشاره به سوختن سوخت‌های فسیلی مایع و مقادیر بالاتر از ۰/۵۰ اشاره به سوختن چوب و زغال دارد. میزان این نسبت در ایستگاه‌های موردنظر بین ۰/۱۲ تا ۰/۱۹ بود (Zakaria et al 2006). همچنین نسبت متیل فنانترن به فنانترن (MP/P) که در منشأیابی کاربرد دارد. مقادیر کمتر از منشأ سوختی و بزرگ‌تر از یک منشأ پتروژنیک را نشان می‌دهد (Zakaria et al 2006). در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری این نسبت بزرگ‌تر از یک به‌دست آمد که باز تأییدی بر غالبیت منشأ پتروژنیک در این منطقه است. بسیاری از محققان به‌منظور فراهم آوردن دید بهتری از منشأ PAHs، نسبت‌های مختلف این ترکیبات را دو به دو با یکدیگر پلات کرده‌اند که در این پلات‌ها زون‌های مختلفی تعریف شده است. هر یک از زون‌ها، نشان‌دهنده منشأ خاصی از PAHs است (Chen et al. 2005). در شکل‌های ۲ تا ۶، شش مورد از این پلات‌ها که به‌طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند، آورده شده است. تمامی نسبت‌های مورد استفاده در پلات‌ها غالبیت منشأ پتروژنیک را در تمامی ایستگاه‌ها نشان می‌دهند. نتایج این تحقیق با نتایج تولوسا و همکاران در سال ۲۰۰۴ که سهم منشأ پتروژنیک در ایستگاه‌های ایران را ۵۰ درصد و حتی در برخی ایستگاه‌ها تا ۹۰ درصد گزارش نموده‌اند، مطابقت دارد (Tolosa et al. 2004). همچنین نتیجه به‌دست آمده با مطالعات عظیمی یانچشمه در سال ۲۰۱۰ و فریدونی و همکاران در سال ۲۰۱۳ که با استفاده از نسبت‌های تشخیصی، منشأ غالب ترکیبات PAH را در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر پتروژنیک گزارش

۱۰۰ نانوگرم بر گرم) و مناطق صنعتی آلوده (بزرگ‌تر از ۱۰۰۰ نانوگرم بر گرم) قرار می‌گیرد (Baumard et al. 1998). تنها دو ایستگاه عمق ۵۰ متری هشت پر و سنگاچین در دسته مناطق با آلودگی مناطق صنعتی آلوده قرار می‌گیرند. در پژوهشی در سال ۲۰۰۲ حد آستانه کیفیت رسوب برای ماهیان کفزی در مورد ترکیبات PAH، ۱۰۰۰ نانوگرم بر گرم تعیین شده است. ایستگاه‌های عمق ۵۰ متری نیم خط هشت پر و سنگاچین غلظت بیشتر از آن را دارد، که می‌تواند باعث افزایش ریسک بیماری‌های کبدی، اختلالات تولید مثلی و آثار بالقوه منفی بر رشد ماهیان کفزی شود (Johnson et al. 2002).

به‌منظور غربالگری سطح آلودگی ترکیبات PAH منطقه و عدم وجود رهنمودهای کیفیت رسوب^۱ ملی در ایران، مقایسه با رهنمودهای کیفیت رسوب آمریکا و کانادا صورت گرفت. یکی از این استانداردها که در سال ۱۹۹۵ تعریف شده است، به‌صورت دو حد آستانه دامنه آثار حداقل^۲ و دامنه آثار متوسط^۳ مشخص شده است که در قالب مقادیر رهنمود کیفیت رسوب سازمان ملی مطالعات اقیانوس شناسی و جوی آمریکا^۴ است (جدول ۴). نتایج

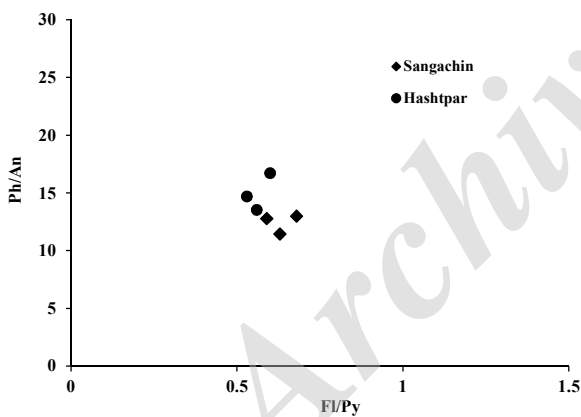


Fig. 6. (Flu/ Pyr) and Phe/An ratios used in the determination of the origin of PAH compounds in the surface sediments of the southwestern areas of the Caspian Sea

شکل ۶- رسم نسبت‌های (Flu/ Pyr) و (Phe/An) و به‌مورد منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

¹ Sediment Quality Guidelines (SQGs)

² Effects Range Low (ERL)

³ Effects Range Median (ERM)

⁴ National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

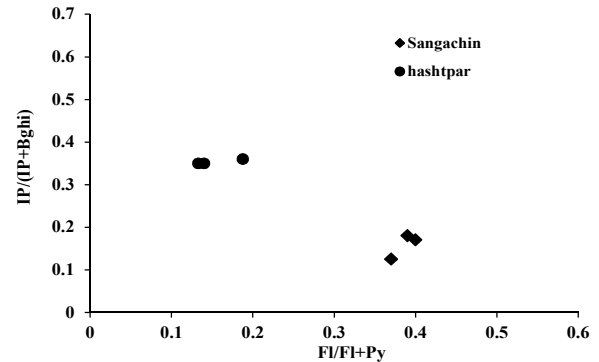


Fig. 4. (Flu/Flu+Pyr) and IP/(IP+Bghi) ratios used to determine the origins of PAH compounds in the surface sediments of the southwestern areas of the Caspian Sea

شکل ۴- رسم نسبت‌های (Flu/Flu+Pyr) و (IP/(IP+Bghi)) به‌مورد منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

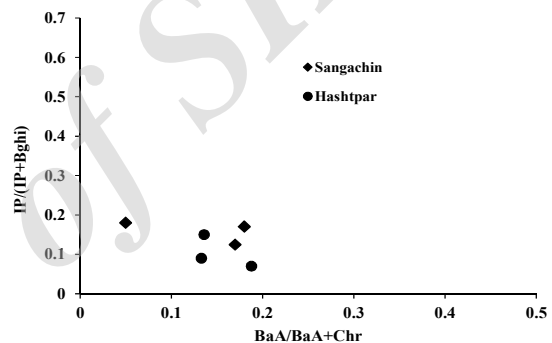


Fig. 5. (BaA/(BaA+Chr) and IP/(IP+Bghi) ratios used to determine the origins of PAH compounds in the surface sediments of the southwestern areas of the Caspian Sea

شکل ۵- رسم نسبت‌های (BaA/(BaA+Chr) و (IP/(IP+Bghi)) و به‌مورد منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر

در این تحقیق در سال ۹۴ برداشت شدند و نتایج نشان می‌دهد که طی این ۳ سال سهم پتروژنیک در سواحل ایران بیشتر شده است که از حوادث مهم در این ۳ سال رسیدن حجم بالایی از گلوله‌های نفتی به سواحل جنوب غربی خزر می‌باشد که خود می‌تواند گواهی بر غالبیت منشأ نفتی در این مناطق باشد.

۳-۴- ارزیابی آلودگی رسوبات سطحی

با توجه به تقسیم‌بندی بامارد و همکاران در سال ۱۹۹۸ منطقه مورد مطالعه اکثراً در محدوده بین مناطق با آلودگی کم (کوچک‌تر از

جدول ۴- مقایسه غلظت ترکیبات PAH (ng g^{-1}) در رسوبات سطحی بخش جنوب غربی دریای خزر با رهنمودهای کیفیت رسوب کانادا و آمریکا

Table 4. Comparison of PAH concentration (ng g^{-1}) in the surface sediments of the southwestern stretches of the Caspian Sea and the Canadian and US guidelines for sediment quality

Component	Max	Min	Average	ERL	ERM	ISQG	PEL
Naphtalene	1324	143	444.6±463.85	160	2100	6.34	391
Acenaphthylene	139.2	6.5	65.25±63.37	44	640	5.87	128
Acenaphthene	776.3	8.1	165.96±305.84	16	500	71.6	9.88
Fluorene	224.6	7.1	51.65±86.43	19	540	2.21	144
Phenanthrene	203	28.9	109.89±61.85	240	1500	7.86	544
Anthracene	15	3.4	8.2±5.3	85	1100	9.46	245
Fluoranthene	105.4	23.4	54.3±34.06	600	5100	113	1494
Pyrene	187.3	37.3	96.92±61.48	665	2600	153	1398
Chrysene + Triphenylene	117.3	7.7	5271.96±1163.88	380	2800	108	846
Benzo (a) anthracene	30	1.2	9.2±10.57	260	1600	8.74	693
Dibenzo[a,h]anthracene	1.3	0.4	0.95±0.49	63.4	260	22.6	135
Benzo (a) pyrene	30	1.2	9.2±10.57	430	2800	8.88	763

ERL = Effects range low

ERM = Effects range median

ISQGs = Interim sediment quality guidelines

PELs = Probable effect levels

استاندارد افزایش یافته است (جدول ۴). به طوری که برای ترکیبات نفتالین، آسنتیلین، آسنتیلن، آسنتین و فلورن تمام ایستگاه‌ها غلظت بالاتر از استاندارد را از خود نشان دادند.

برای ترکیبات آلکان نیز این‌گونه عنوان می‌شود که بیشترین حد غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات غیر آلوده تا حدود ۱۰۰ میکروگرم بر گرم معمول بوده در حالی که رسوباتی با غلظت بالاتر از ۱۰۰ میکروگرم بر گرم به‌عنوان رسوبات با آلودگی بالا شناخته شده است (Maioli et al. 2011). مشاهده غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰ میکروگرم بر گرم نظیر آنچه در تمام ایستگاه‌های منطقه مطالعاتی حاضر مشاهده شده است، معمولاً با وجود ورودی‌های نفت به رسوبات منطقه رابطه دارد و نشان از آلودگی بالا دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه دو دسته از مهم‌ترین بیومارکرهای مولکولی، برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر استفاده شد. به‌طور کلی، در رسوبات سطحی دریای خزر وجود CPI نزدیک به ۱، U/R بزرگ‌تر از ۲ و همچنین مقادیر کمتر از ۱ برای نسبت Pr/Ph و نسبت نزدیک به ۱ برای LMW/HMW در تمامی نمونه‌ها، حاکی از احتمال بالای وجود منشأ نفتی برای مواد آلی رسوبات این بخش می‌باشد. همچنین بر

حاصل پایین‌تر بودن غلظت کل ترکیبات PAH را نسبت به ERL و ERM نشان می‌دهد. البته مقادیر ERL به معنی حد آستانه اثرات منفی یک آلاینده نیست، بلکه بیان‌کننده غلظتی است که در آن اثرات منفی یک آلاینده به ندرت دیده می‌شود (Long et al. 1995). بیشتر ترکیبات PAH همچون نفتالین، آسنتیلین، آسنتین و فلورن در ایستگاه‌های عمق ۵۰ متری سنگاچین و هشت پر مقادیر غلظت بالاتر از ERL را داشته‌اند که باعث اثرات سمی خواهد شد (جدول ۴). در برنامه‌های مدیریتی جهت کاهش آلاینده‌های دریای خزر توجه به این ترکیبات و این ایستگاه‌ها باید در درجه اول اهمیت قرار گیرد. نکته حائز اهمیت غلظت بالای ترکیبات نفتالین به‌عنوان سمی‌ترین ترکیب PAH در تمام ایستگاه‌ها به استثنای عمق ۱۰ متری هشت پر می‌باشد که با توجه به سمیت و دسترسی زیستی بالایی که این ترکیب برای موجودات زنده دارد، توجه ویژه نیاز است. هیچ یک از ترکیبات PAH مورد مطالعه، مقادیر غلظت بیش از ERM را نداشتند.

استانداردهای کیفیت رسوب کانادا (CCME، ۱۹۹۹) شامل مقادیر رهنمودهای کیفیت رسوب داخلی^۱ و سطوح آثار احتمالی^۲، استاندارد سختگیرانه‌تر را در مورد ۱۳ ترکیب PAH نسبت به استانداردهای NOAA ارائه کرده‌اند (جدول ۴) (CCME 1999). با در نظر گرفتن این استاندارد، تعداد ایستگاه‌های خارج از حد

¹ Interim Sediment Quality Guidelines (ISQGs)

² Probable Effect Levels (PELs)

بالا در تمام ایستگاه‌ها بیشتر از استاندارد ISQGs بود. از این بین غلظت بالای ترکیب نفتالین به‌عنوان سمی‌ترین ترکیب در تمام ایستگاه‌ها به استثنای ایستگاه ۱۰ متری هشت پر از اهمیت خاصی برخوردار است. همچنین غلظت ترکیبات آلکان به میزان بالایی در تمامی ایستگاه‌ها وجود داشت که لزوم توجه بیشتر مسئولان محیط زیست استان گیلان در زمینه پایش و کنترل آن‌ها را نمایان می‌سازد.

اساس نسبت‌ها و شاخص‌های استفاده شده برای ترکیبات PAH، غالبیت منشاء هیدروکربن‌ها در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر پتروژنیک به‌دست آمد. در مقایسه با رهنمودهای کیفیت رسوب ترکیبات PAH مورد مطالعه (شامل نفتالین، آسفیتیلن، آسفتن و فلورن) در برخی ایستگاه‌های ۵۰ متری هشت پر و سنگاچین مقادیر غلظت بالاتر از حد استاندارد ERLs نشان دادند، در حالی که با در نظر گرفتن استانداردهای کانادا ترکیبات

References

- Abessi, A. & Saeedi, M., 2010, "The origin of oil hydrocarbons in southern coastal sediments of the Caspian Sea in vicinity of Golestan and Mazandran province", *Journal of Environmental Studies*, 36(55), 43-58.
- Azimi-Yancheshmeh, R., Riyahi Bakhtiyari, A.R. & Mortazavi, S., 2010, "Distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the southern shores of the Caspian Sea, Anzali City", MSc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q. & Garrigues, P., 1998, "Origin and bioavailability of PAH in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, 77-90.
- Bixiong, Y., Zhihuan, Z. & Ting, M., 2007, "Petroleum hydrocarbon in surficial sediment from rivers and canals in Tianjin, China", *Chemosphere*, 68, 140-149.
- CCME., 1999, "Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", In: *Canadian environmental quality guidelines*, Canadian Council of Ministers of the Environment: Winnipeg, pp. 1-16.
- Chen, L. G., Ran, Y. & Xing, B. S., 2005, "Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China", *Chemosphere*, 60, 879-890.
- Dongen, B.E.V., Rowland, H.A.L., Gault, A.G., Polya, D.A., Bryant, C. & Pancost, R.D., 2008, "Hopane, sterane and n-alkane distributions in shallow sediments hosting high arsenic groundwaters in Cambodia", *Applied Geochemistry*, 23, 3047-3058.
- Freydoni, R., Farhadi, Z., Riahi Bakhtiari, A. & Nasrollahzadeh, H., 2013, "Integrated use of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the source identification petroleum hydrocarbons at 5, 15 and 30 m depths in Noshahr and Amir Abad Ports, Caspian Sea", *Mazandaran University of Medical Sciences* 23 (101), 62-7. (In Persian)
- 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, 95-102.
- Gao, X., Chen, S., Xie, X., Long, A. & Ma, F., 2007, "Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea", *Environmental Pollution*, 148, 40-47.

- Hajizadeh, Z., Rahmani, A., Moghadam, M., Shadi, R. & Abesi, A., 2011, "Concentration and source identification of oil hydrocarbons in surface sediments from Anzali City", *Journal of Environmental Studies*, 60, 99-106. (In Persian)
- Harris, K.A., Yunker, M.A., Dangerfield, N. & Ross, P.S., 2011, "Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters", *Environmental Pollution*, 159, 2665-2674.
- 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, 217-224
- Jeng, W., 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, 2066-2078.
- Johnson, L.L., Collier, T.K. & Stein, J.E., 2002, "An analysis in support of sediment quality thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to protect estuarine fish", *Aquatic Conservation*, 12(5), 517-538.
- Khoshrovan, H., Ruhanizadeh, S. & Nezhadgholi, G., 2011, "Zoning of the Caspian Sea on the basis of sedimentary morphodynamic", *Journal of Earth and Space Physics*, 37(3), 1-15. (In Persian)
- Lashte neshyi, M., Slami, A. & Piravi, M., 2006, "Investigation the potential of sediment transportation", *International Journal of Engineering*, 5(17), 39-45. (In Persian)
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L. & Calder, F.D., 1995, "Incidence of adverse biological affects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments", *Environmental Management*, 19 (1), 81-97.
- Maioli, O. L. G., Rodrigues, K. C., Knoppers B. A. & Azevedo, D. A., 2011, "Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems", *Continental Shelf Research*, 31, 1116-1127.
- Medeiros, P.M., Bicego, M.C., Renato Menezes Castelao, R.M., Rosso, C.D., Fillmann, G. & Zamboni, A. J., 2005, "Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil", *Environment International*, 31, 77-87.
- Nemati Varnosfaderany, M. & Riyahi Bakhtiari, A., 2014, "Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in southwest of the Caspian Sea", PhD. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)
- 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.
- Nishigima, F.N., Weber, R.R. & Bicego, M.C., 2001, "Aliphatic and aromatic hydrocarbon in sediments of Santos and Cananeia SP, Brazil", *Marine Pollution Bulletin*, 42(11), 1064-1072.
- Oliveira, C. & Madureira, L., 2011, "Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil", *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 91-105.

- Perra, G., Renzi, M., Guerranti, C. & Focardi, S.E., 2009, "Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments: distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy)", *Transitional Waters Bulletin*, 3(1), 45-58.
- Riyahi Bakhtiari, A., Zakaria, M. P., Ismail, M., Nordin, H., Lajis, M. & Bi, X., 2011, "Variation and origins of aliphatic hydrocarbons in sediment cores from Chini lake in Peninsular Malaysia", *Environmental Forensics*, 12(1), 1-12.
- Riyahi Bakhtiari, A., Zakaria, M.P., Ismail Yaziz, M., Nordin, H, Lajis, M. & Bi, X., 2010, "Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in suspended particulate matter and sediments from the langat river, Peninsular Malaysia", *Environment Asia*, 2, 1-10.
- Saha, M., Togo A., Mizukawa, K., Murakami, M., Takada, H., Zakaria, M.P., et al., 2009, "Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance", *Marine Pollution Bulletin*, 58, 189-200.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot A., Aparicio, X., Grimalt, J. & Albaiges, J., 1987, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea", *Occurrence and Origin Atmospheric Environment*, 21, 2247-2259.
- Silva, T.S., Lopes, S.R.P., Spörl, G., Knoppers, B.A. & Azevedo, D., 2012, "Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical", *Microchemical Journal*, 109, 178-188.
- Tolosa, I., Mora, S. & Sheikholeslami, M.R., 2004, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments", *Marine Pollution Bulletin*, 48, 44-60.
- Walker, S. E., Dickhut, R. M., Chisholm-Brause, C., Sylva, S. & Reddy C. M., 2005, "Molecular and isotopic identification of PAH sources in a highly industrialized urban estuary", *Organic Geochemistry*, 36, 619-632.
- Yunker, M.B. & Macdonald, R.W., 2003, "Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada", *Organic Geochemistry*, 34, 1525-1541.
- Zakaria, M.P. & Mahat, A.A., 2006, "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Langat Estuary", *Coastal Marine Science*, 30(1), 387-395.
- Zakaria, M.P., Horinouchi, A., Tsutsumi, S., Takada, H. & Ismail, A., 2000, "Oil pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification", *Environmental Science and Technology*, 34, 1189-1196.