



منشایابی آلودگی هیدروکربنی در آب، خاک و رسوب در جنوب تهران

محمد محمودی، سید حسین هاشمی* و امیر سالمی

گروه فناوری محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۱۷

محمودی، م.، س.ح. هاشمی و ا. سالمی. ۱۳۹۸. منشایابی آلودگی هیدروکربنی در منبع های آب، خاک و رسوب در جنوب تهران. فصلنامه علوم محیطی. ۱۷(۳): ۱-۱۴.

سابقه و هدف: در دنیا پژوهش های زیادی در زمینه توسعه سنجه های مناسب برای منشایابی آلودگی های هیدروکربنی انجام و سنجه های مختلفی در این زمینه بیان شده اند که به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم می شوند. سنجه های خارجی بر پایه ی نسبت فلز های موجود در نفت، منبع آلودگی هیدروکربنی را تعیین می کنند که نسبت بین فلز های نیکل و وانادیم برای منشایابی آلودگی هیدروکربنی مورد استفاده قرار می گیرد. در مقابل از سنجه های داخلی، یعنی ترکیب های آروماتیک و آلیفاتیک بطور عمده برای منشایابی آلودگی هیدروکربنی استفاده می شود. ترکیب های آروماتیک بدلیل اختلاف در واکنش پذیری، حلالیت و ویژگی های ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAHs¹، این امکان را فراهم می کنند تا از آن ها برای تعیین منشأ آلودگی هیدروکربنی استفاده شود.

مواد و روش ها: در بسیاری از مطالعات در زمینه منشایابی آلودگی هیدروکربنی تنها یکی از ترکیب های آلیفاتیک یا آروماتیک در یک محیط آب، خاک و رسوب مورد بررسی قرار می گیرد. ولی در این تحقیق برای منشایابی دقیق تر آلودگی هیدروکربنی در جنوب تهران ترکیب های آروماتیک و آلیفاتیک در سه محیط آب، خاک و رسوب مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین میزان آلودگی تعداد ۳۳ نمونه از آب، خاک و رسوب منطقه جمع آوری شدند، و نمونه ها پس از جمع آوری بلافاصله به آزمایشگاه منتقل و استخراج ترکیب های هیدروکربنی انجام شد. نمونه های آب از چاه، قنات، آب های سطحی، کانال، نمونه ی خاک از سطح و عمق ۵۰ سانتی متری زمین های کشاورزی، خاک بکر و نمونه های رسوب، از رسوب انباشته شده در کانال، قنات و آب های سطحی جمع آوری شدند.

نتایج و بحث: در این مطالعه ۱۶ ترکیب مهم PAHs¹ که از نظر آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا سرطان زا اعلام شده اند و ترکیب های آلیفاتیک (C8-C40) مورد بررسی قرار گرفتند. میانگین غلظت ترکیب های PAHs برای نمونه های آب ۲۱۲۷/۷۲ppb، با محدوده ی (۵-۱۴۷۱۲۵/۵)، نمونه های خاک، ۶۷۱۵/۷۹ppb، با محدوده ی (۵-۴۴۶۶۴۲) و نمونه های رسوب ۹۵۷/۲۷ppb با محدوده ی (۵-۱۱۹۹۲/۰۲) می باشد. و برای ترکیب های آلیفاتیک (C8-C40) میانگین غلظت نمونه های آب ۳۹/۵۰ppm با محدوده ی (۵-۷۸۵/۲)، نمونه های خاک ۱۱۱۰ppm با محدوده ی (۵-۱۶۱۶۰/۷۴) و نمونه های رسوب ۱۷۵۱/۱۳ppm با محدوده ی (۵-۳۰۴۹۷/۳۷) می باشند. منشایابی آلودگی هیدروکربنی در جنوب تهران نشان داد که آلودگی نفتی از نوع پتروژنیک می باشد. بنابر این نتایج بیشترین آلودگی مربوط به نمونه های اطراف حوضچه زائده های نفتی و در مرتبه ی بعد نمونه های نزدیک لوله های انتقال نفت می باشد که آلودگی هیدروکربنی توانسته به درون آب های زیرزمینی و خاک منطقه نفوذ کند. همچنین آلودگی نفتی موجود در منطقه تنها مربوط به پالایشگاه نفت نبوده بلکه بخشی از آن نیز مربوط به رواناب می باشد که از سطح شهر جمع آوری شده و به کانال ها منتقل، و بصورت مستقیم برای آبیاری زمین های کشاورزی استفاده می شود. با توجه

*Corresponding Author: Email Address.h_hashemi@sbu.ac.ir

به مقایسه‌ی مجموعه غلظت ترکیب های PAHs و ترکیب های آلیفاتیک مشاهده شد که بیشترین مجموعه غلظت ترکیب های PAHs بترتیب در خاک، آب و رسوب، و بیشترین مجموعه غلظت ترکیب های آلیفاتیک بترتیب در خاک، رسوب و آب می‌باشد. باتوجه به این نکته که ترکیب های هیدروکربنی موجود در ستون آب ته‌نشین و وارد رسوب های کانال ها می‌شود و این کانال ها بصورت دوره‌ای توسط کشاورزان منطقه لایروبی می‌شوند، امکان تجمع میزان بالای هیدروکربن‌های نفتی در این محیط‌ها وجود ندارد به همین دلیل بیشترین تجمع غلظت در محیط خاک می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از اندازه‌گیری و منشایابی هیدروکربن‌های نفتی در سه محیط آب، خاک و رسوب نشان داد که منطقه‌ی مطالعاتی آلوده به نفت و آلودگی نفتی از نوع پتروژنیک می‌باشد که بخش بزرگ این آلودگی مربوط به ریزش‌های نفتی از پالایشگاه تهران و بخش دیگری از آن مربوط به کانال های جمع‌آوری رواناب‌های سطح شهری است که آلوده به ترکیب های نفتی پتروژنیک بوده که به جنوب تهران منتهی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی هیدروکربنی، منشایابی، ترکیب های PAHs، ترکیب های آلیفاتیک.

مقدمه

هیدروکربنی در سراسر دنیا انجام شده است، منشایابی ترکیب های هیدروکربنی در سه محیط آب، خاک، رسوب، و در بدن موجودات زنده در سراسر دنیا برای پی بردن به منشأ آلودگی نفتی انجام شده است برای نمونه در بخش رسوب، (2009) *et al. Mostafa* توزیع و منشأ PAHs را در رسوب های ساحلی خلیج عدن موردبررسی قرار دادند. ارزیابی منشأ PAHs مشخص کرد که این آلودگی هیدروکربنی از یک منبع پتروژنیک ناشی شده‌است. در بخش خاک، (2009) *Plachá et al.* به بررسی غلظت ترکیب های آروماتیک در منطقه‌ی Valasske Mezirici در جمهوری چک پرداختند. در این مطالعه آلودگی هیدروکربنی در خاک منطقه های شهری، روستایی و جنگلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد سطح آلودگی هیدروکربنی در خاک منطقه های شهری و روستایی مشابه منطقه های صنعتی می‌باشد ولی خاک منطقه های جنگلی غلظت پایین تری را نشان می‌دهند. در زمینه‌ی بررسی ترکیب های هیدروکربنی در آب، (2012) *et al. Guo* توزیع آلکان‌های نرمال و ترکیب های PAHs در آب دریاچه‌ی Taihu در چین را مورد بررسی قرار دادند. منشایابی با استفاده از آلکان‌های نرمال، آلودگی هیدروکربنی را از نوع پتروژنیک و منشایابی با استفاده از ترکیب های PAHs، آلودگی نفتی را پایرولیتیک نشان دادند. در بخش بیوتا، (2014) *et al. Nakata* غلظت ترکیب های PAHs موجود در صدف، در دریای Yatsushiro Sea مورد مطالعه قرار دادند. نتایج

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه ای ترکیب هایی شامل دو یا چند حلقه‌ی آروماتیک به هم جوش خورده هستند که بصورت ایزومرهای مختلفی وجود دارند (Blum-er 1976)، ماهیت آبرگریزی و حلالیت کم ترکیب های PAHs، مناسب برای اتصال به ترکیب های غیر آلی و ذرات معلق آلی می‌باشند (2007) *Zaghdien et al.* ترکیب های PAHs بدلیل ویژگی های پایداری و تهدید سلامتی همچون پتانسیل تشکیل مشتقات سرطان‌زا و موتاژن، در زمره‌ی نگران کننده‌ترین آلاینده در مقیاس منطقه‌ای و جهانی قرار دارند (2005) *Trabelsi et al.*، (2010) *Da Luze et al.* هیدروکربن‌های آلیفاتیک شامل آلکان‌های نرمال و شاخه‌دار، ترکیب های ایزوپرنوئید و ترکیب های حلقوی شامل بیومارکرهای ژئوشیمیایی هم چون هوپان‌ها و استرن‌ها هستند (2004) *Tolosa et al.*، (2009) *Matisová 1992; Abesi et al.* آلکان‌های نرمال ترکیب های خطی به نسبت پایداری در آب و رسوبات آب شیرین، مصبی و دریایی هستند که بطور معمول برای تعیین منشأ آلودگی استفاده می‌شوند. فراوانی آلکان‌های نرمال نشان دهنده آلودگی نفتی است که می‌تواند اثر های مستقیم و منفی بر اکوسیستم‌های آبی، حیات موجودات و سلامت انسان داشته باشند. آلکان‌های نرمال تاثیر های کمتری نسبت به دیگر ترکیب های هیدروکربنی دارند (1997) *Tran et al.*، (2012) *Gou et al.*، (2000) *Ficken et al.* تاکنون پژوهش های بسیار زیادی در زمینه‌ی ترکیب های

شهرستان ری در بخش مرکزی شمال کشور و در استان تهران قرار گرفته است. این شهرستان با مساحت حدود ۲۲۷۹۳۱ هکتار در عرض جغرافیایی ۳۵ درجه و شش دقیقه تا ۳۵ درجه و ۳۶ دقیقه شمالی و طول جغرافیایی ۴۹ درجه و ۵۰ دقیقه تا ۵۱ درجه و ۴۰ دقیقه شرقی از نصف‌النهار گرینویچ واقع است. این شهرستان از شمال به تهران، از جنوب به استان قم، از شرق به شهرستان‌های پاکدشت و ورامین و از غرب به شهرستان‌های اسلامشهر، رباط‌کریم و استان مرکزی محدود می‌شود. کمترین ارتفاع منطقه مورد مطالعه ۹۰۰ متر و بیشترین آن ۱۰۸۴ متر از سطح دریا می‌باشد و دارای ارتفاع متوسط ۹۹۶/۷۸ متر می‌باشد. منطقه مطالعاتی مورد نظر در استان تهران و در منطقه شهرستان ری در جنوب شرق پالایشگاه نفت تهران واقع شده است و وسعت آن بطور تقریبی ۴۰ کیلومتر مربع می‌باشد.

نمونه برداری

با توجه به شکل ۱ بمنظور تعیین پراکنش ترکیب‌های PAHs (Naphthalene، Acenaphthylene، Anthracene، Phenanthrene، Fluorene، Acenaphthene، Benz(a)anthracene، Chrysene، Fluoranthene، Pyrene، Benzo(b)fluoranthene، Dibenz(a,h)anthracene، Benzo(k)fluoranthene، Benzo(a)pyrene، Indo(1,2,3-cd) pyrene، Benzo(ghi) perylene) و ترکیب‌های آلیفاتیک (C8-C40) در منطقه جنوب تهران (شهر ری) نمونه برداری از رسوب‌های آب‌و‌خاک انجام و تعداد ۵ نمونه‌ی رسوب، ۱۳ نمونه‌ی آب و ۱۵ نمونه‌ی خاک با توجه به محدودیت زمانی، هزینه، تعداد کانال‌ها، منبع‌های آب سطحی و دسترسی انتخاب شدند. نقاط نمونه برداری ابتدا روی نقشه مشخص و درگام بعدی در محدوده مطالعاتی عملیات نمونه برداری انجام شد. نمونه برداری طی سه مرحله در ماه‌های آبان، دی در سال ۱۳۹۳ و اردیبهشت سال ۹۴ صورت گرفت.

آماده‌سازی و آنالیز

برای استخراج از نمونه‌های خاک و رسوب بعد از انتقال این نمونه‌ها به آزمایشگاه در فضای باز و دور از نور آفتاب قرار داده

نشان داد آلودگی نفتی از رسوب‌ها به صدف منتقل شده که منشأ آن پتروژنیک بوده است. از جمله منطقه‌هایی که مستعد آلودگی به ترکیب‌های هیدروکربنی می‌باشد منطقه‌های مجاور صنایع مصرف‌کننده سوخت‌های فسیلی می‌باشند که (Jiao *et al.*, 2017) صنایع شیمیایی مربوط به زغال‌سنگ در استان شانسو چین را مورد بررسی قرار دادند در این مطالعه ۶۶ نمونه‌ی خاک در اعماق مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان داد آلودگی هیدروکربنی در این منطقه‌ها از نوع پیرولیتیک بدلیل احتراق ناقص زغال‌سنگ می‌باشد. در پژوهش‌های دیگری در رابطه با منشایابی آلودگی هیدروکربنی پالایشگاه‌های نفتی مستقر در دریا، (Yeo *et al.*, 2017) ترکیب‌های PAHs موجود بر روی قطعه‌های پلاستیکی رها شده در دریا را مورد بررسی قرار دادند که منشایابی این ترکیب‌ها نشان می‌دهد که این آلودگی مربوط به ریزش مستقیم نفت از این شرکت‌ها در دریا می‌باشد.

زمین‌های منطقه جنوب تهران از جمله مهم‌ترین منبع‌های تولید محصول‌های کشاورزی در تهران هستند که تولید انواع سبزیجات، حبوبات، غلات و دیگر محصول‌ها در آن‌ها انجام می‌شود (Bayat *et al.*, 2016). فرارگیری پالایشگاه نفت تهران در محدوده این زمین‌ها و وجود مخزن‌های ذخیره نفت و فرآورده‌های آن و نیز عبور کانال‌های انتقال رواناب‌های سطحی آلوده که از آب آن‌ها برای آبیاری زمین‌ها استفاده می‌شود، موجب آلودگی منبع‌های آب‌و‌خاک منطقه و اثرهای محیط زیستی، اقتصادی و اجتماعی فراوانی شده‌اند. بمنظور مدیریت و کنترل منبع‌های آلاینده‌های هیدروکربنی، شناسایی منبع‌های آلودگی اهمیت ویژه دارد (Mahmudi *et al.*, 2017).

در بسیاری از پژوهش‌های انجام‌شده در منطقه‌های مختلف جهان به بررسی ترکیب‌های PAHs و آلکان‌های نرمال در یکی از محیط‌های آب، خاک و رسوب پرداخته شده است. در این مطالعه برای منشایابی دقیق‌تر آلودگی هیدروکربنی، ترکیب‌های PAHs و آلکان‌های نرمال در سه محیط آب، خاک و رسوب مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

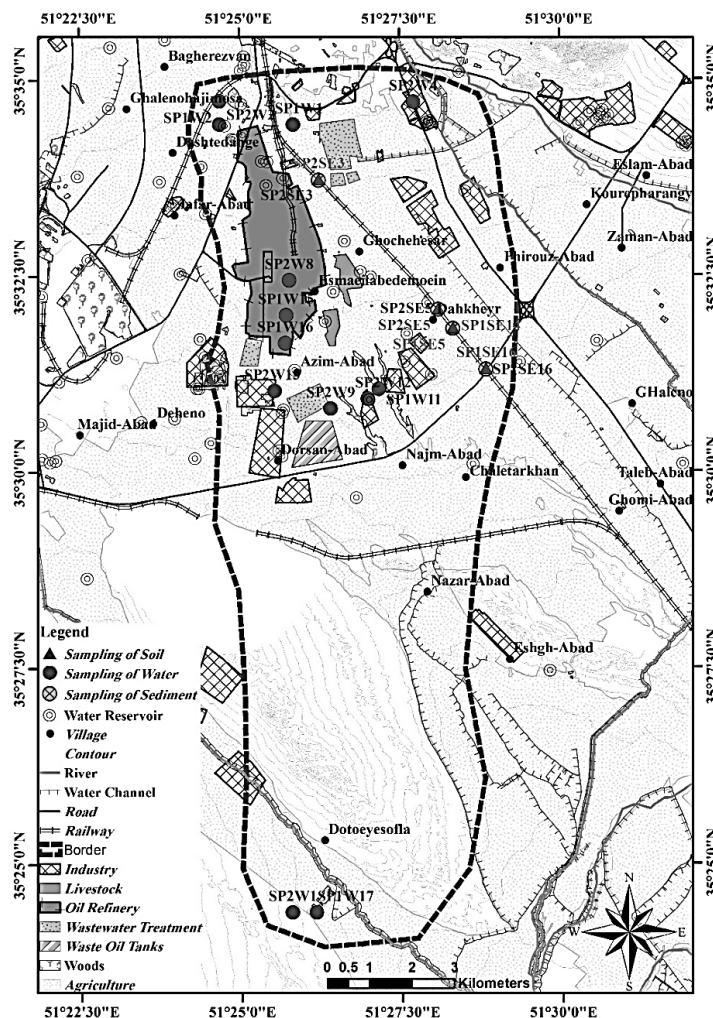
معرفی منطقه‌ی مطالعاتی

فاز حلال به دست آمده در مرحله ی نخست با هم ترکیب شدند و برای کاهش حجم حلال از دستگاه روتاری اوپراتور و گاز نیتروژن با درصد خلوص بالا استفاده شد (ROPME, 1999).

آنالیز دستگاہی

آنالیز نمونه های ترکیب های آلیفاتیک با استفاده از دستگاہ Agilent مدل FID با آشکارساز Gas Chromatography 7890A انجام شد. ستون مورد استفاده مدل HP5 با طول سی متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و با ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر می باشد. دما در محل تزریق ۳۰۰ درجه سلسیوس، دبی گاز هیدروژن ۴۰ ml/min، دبی گاز نیتروژن ۳۰ ml/min و نمونه ها بصورت غیرانشعابی به دستگاہ تزریق شدند. ستون به مدت ۲ دقیقه در دمای ۴۰ درجه ی سلسیوس

شده اند تا از هرگونه رطوبتی مبرا گردند بعد از خشک شدن کامل نمونه ها، ۲۰ گرم از هر نمونه (خاک، رسوب) وزن شده و در داخل کارت ریج سیستم سوکسله قرارداده شد و به مدت ۸ ساعت استخراج صورت گرفت. حلال مورد نیاز سیستم سوکسله در این مطالعه هگزان نرمال و دی کلرو متان به مقدار ۲۵۰ ml می باشد. در قدم بعدی حلال سیستم سوکسله را به دستگاہ روتاری اوپراتور منتقل و حجم حلال کاهش داده شد. برای استخراج از نمونه های آب میزان ۵۰۰ ml از نمونه های مورد نظر را جدا و به داخل دکانتور انتقال داده و در گام بعدی مقدار ۵۰ ml حلال هگزان نرمال به آن اضافه شد و آن را تکان داده تا ترکیب ها از آب جدا و وارد فاز حلال شوند سپس فاز آب را از فاز حلال جدا نموده و عملیات استخراج برای فاز آب دوباره تکرار شد، و فاز حلال به دست آمده در مرحله ی تکرار با



شکل ۱- نقاط نمونه برداری
Fig 1. Sampling points

درصد می‌باشد که غلظت نمونه‌ها با استفاده از آن اصلاح شد، همچنین اینکه برای کنترل کیفیت روش مطالعه از نمونه‌های بلانک و تکراری در مرحله‌های نمونه‌برداری، استخراج و آنالیز استفاده شد (SMWW, 1989).

نتایج و بحث

با توجه به جدول ۱ محدوده‌ی تغییرات، میانگین، چارک سوم و انحراف از استاندارد غلظت ترکیب‌های PAHs و آلیفاتیک زیاد بوده که دلیل آن نشت مستقیم نفت به درون تعدادی از ایستگاه‌های نمونه‌برداری می‌باشد. غلظت ترکیب‌های PAHs در محدوده‌ی ppm می‌باشد. و غلظت ترکیب‌های آلیفاتیک در محدوده‌ی ppm می‌باشد.

و پس از آن با شیب ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. برای آنالیز ترکیب‌های آروماتیک از دستگاه Gas Chromatography–Mass Spectrometry استفاده شد، مدل GC، Agilent 7890 و مدل MS، Agilent 5975 می‌باشد. ستون استفاده شده و نحوه‌ی تزریق نمونه‌ها در این دستگاه مشابه دستگاه بالا می‌باشد. ستون در دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس ۲ دقیقه نگه داشته شد و سپس افزایش دما ۵ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس ادامه یافت و زمان ماند ستون در دمای ۲۸۰ درجه ۲۰ دقیقه بوده است. ریکآوری در این مطالعه بین ۷۳ تا ۹۵

جدول ۱- آماره‌های توصیفی ایستگاه‌های نمونه‌برداری
Table 1. Descriptive statistics of sampling stations

چارک سوم Third quarter	انحراف از استاندارد Standard deviation	میانگین Average (ppb)	محدوده Range	محیط نمونه‌برداری Sampling environment
159.87	15030.45	2127.72	5-147125.56	PAHs (ppb) آب
28.32	92.47	39.54	5-785.23	Aliphatic (ppm) Water
490.08	43220.46	6715.79	5-446642	PAHs (ppb) خاک
490.05	2546.28	1117	5-16160	Aliphatic (ppm) Soil
840.87	2058.84	957.27	5-11992.02	PAHs (ppb) رسوب
595.60	4955/47	1751.13	5-30497.37	Aliphatic (ppm) Sediment

ترکیب‌های PAHs

با توجه به جدول ۲، از جمله تکنیک‌های تعیین منشأ، استفاده از نسبت‌های بین ترکیب‌های PAHs است. بدلیل اختلاف در واکنش‌پذیری، حلالیت و ویژگی‌های ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAHs، از آن‌ها برای تعیین منشأ استفاده می‌شود، نسبت انتخاب شده باید بین ترکیب‌هایی باشد که از لحاظ فیزیکی و شیمیایی تا حدودی شبیه هم هستند برای نمونه نسبت‌های فناترن و آنتراسن دو ایزومر ساختاری‌اند که اطلاعات مفیدی را از منشأ ترکیب‌های PAHs می‌دهند (Gschwend et al., 1981; Colombo et al., 1989). از جمله دیگر تکنیک‌های

منشایابی آلودگی هیدروکربنی

منشایابی هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از فلزها

یکی از ساده‌ترین روش‌های ردیابی آلودگی هیدروکربنی اندازه‌گیری میزان نیکل و وانادیوم باقی‌مانده از آلودگی‌های هیدروکربنی است. حوزه‌های نفتی کشورهای مختلف، غلظت و نسبت متفاوتی از این دو عنصر دارند که با اندازه‌گیری و محاسبه نسبت عنصرهای نیکل به وانادیوم می‌توان منطقه تولید نفت خام را شناسایی کرد. در مطالعات آلودگی نفتی تالاب شادگان، از این روش بمنظور تعیین سهم آلودگی ناشی از جنگ خلیج فارس استفاده شده است (Esmaeli, 2002).

منشایابی استفاده از نفتالین و $^{2}LMW/HMW$ می باشد، که آلودگی پتروژنیک بوسیله ی غلبه ی PAHs با وزن مولکولی کم شناسایی می شوند. درحالی که PAHs با وزن مولکولی بالا در

آلودگی پایرولیتیک غالب هستند. (Bundzinski *et al.*, 1997)

همچنین اینکه وجود نفتالن در مقدار زیاد نیز نشان دهنده ی ورود آلودگی هیدروکربنی میباشد زیرا این ترکیب در نفت

جدول ۲- سنجه های منشایابی با استفاده از ترکیب های PAHs
Table1. Fingerprinting indicators with PAHs compounds

منبع Source	توضیح Explanation	منشأ سوختی Pyrolytic	منشأ نفتی Petrogenic	سنجه Index
Baumard <i>et al.</i> , 1998	بررسی ها در دمای ۳۰۰،۷۰۰،۱۰۰۰ سلسیوس انجام شده است. با افزایش دما، آنتراسن ^۱ و با افزایش زمان ماند فنانتین ^۲ بیشتری تولید می شود. مرز سنجه چندان دقیقی نمی باشد (Alberty <i>et al.</i> , 1988; Baumard <i>et al.</i> , 1998; Boitsov <i>et al.</i> , 2009; Soclo <i>et al.</i> , 2000). در خروجی وسایط نقلیه این نسبت ۴ و برای سوخت های فسیلی حدود ۱۰-۴ و برای نفت خام ۵۰ می باشد (Gschwend <i>et al.</i> , 1981; Colombo <i>et al.</i> , 1989)	<10	>10	Phe/An
Soclo <i>et al.</i> , 1999	-	<1	>1	Chr/BaA
Baumard <i>et al.</i> , 1998	فقط شامل زغال سنگ اروپایی و آمریکایی می شود. در استرالیا این نسبت ۰/۳-۰/۷ است که نشانه چیرگی ^۳ pyr ^۳ است (Masclat, 1987). نسبت های Phe/An ^۶ ، Flou/Pyr ^۷ باید هم زمان استفاده شوند تا تخمین مناسبی از منشأ PAHs به دست آید (Budzinski <i>et al.</i> , 1997). این نسبت برای نفت خام ۰/۹-۰/۶ و سوختن چوب و زغال ۱/۴ و ۱ است (Gschwend <i>et al.</i> , 1981).	>1	<1	Flu/Pyr
Yunker <i>et al.</i> , 2002	میزان ۰/۴-۰/۵ که نشان دهنده سوختن سوخت های فسیلی مایع مانند نفت است و میزان بیش از ۰/۵ نشانه سوختن مواد آلی مانند زغال است (Zaghden <i>et al.</i> , 2007). نسبت تشخیص زغال سنگ در همه جا کم تر از ۰/۴ اما در استرالیا بیش از ۰/۴ است.	>0.5	<0.4	Flu/(Flu+Pyr)
Gschwend <i>et al.</i> , 1981	نسبت انتخابی باید بین ترکیب هایی باشد که از لحاظ فیزیکی و شیمیایی تا حدودی شبیه هم هستند. نسبت های مورد بررسی برای دو سایت شهری و دور از شهر جدا محاسبه شده اند.	>0.4	<0.4	BaA/Chr
Yunker <i>et al.</i> , 2002	-	>0.5	<0.2	IP/(IP+Bghi)
Garrigue 1995	در گذشته از موقعیت آلفا برای ساخت و تعریف نسبت های ایزومری استفاده می کردند؛ اما در این مطالعه برای تعریف نسبت ها از جایگاه های آلفا و بتا استفاده شده است. موقعیت آلفا مقاومت بیشتری از موقعیت بتا دارد. شرایط آب و هوا روی این شاخص تأثیر ندارد (Boitsov <i>et al.</i> , 2009; Zakaria, <i>et al.</i> , 2009).	<1	>1	MP/P
Yunker <i>et al.</i> , 2002	برای محاسبه ثبات نسبی ترکیب های PAHs از نرم افزار شبیه سازی مولکولی استفاده شده است. از میان PAHs با جرم مولکولی ۲۲۸، نسبت بنزو (آ) آنتراسن به بنزو (آ) آنتراسن+کرایزن ^۸ برای منشایابی کاربرد دارند. میزان بین ۰/۳۵-۰/۲ به هر دو منشأ اشاره دارد.	>0.35	<0.2	BaA/ (BaA+Chr)
Yunker <i>et al.</i> , 2002	ترکیب های روغنی و دیزلی مقادیر کم تر از ۰/۱ و شیل های نفتی مقادیر بالاتر از ۰/۱ دارند.	>0.1	<0.1	An/(An+Ph)
Budzinski <i>et al.</i> , 1997	با توجه به روابط سینتیکی و ترمودینامیکی این سنجه بصورت تجربی تعریف شده است.	کم Low	زیاد High	LMW/HMW
Yunker <i>et al.</i> , 2002	برای محاسبه ثبات نسبی ترکیب های PAHs از نرم افزار شبیه سازی مولکولی استفاده شد.	>0.35	<0.2	BaA/ (BaA+Chr)
Tolosa <i>et al.</i> , 2004	درصد پرلین ^۹ به ایزومرهای پنج حلقه ای نشان می دهد اگر میزان این ترکیب بیش از ۱۰ درصد باشد، منشأ طبیعی و اگر کمتر از ۱۰ درصد باشد، منشأ پایرولیتیک است.	-	-	Perylene

جدول ۳- منشایابی آلودگی هیدروکربنی با استفاده از ترکیب های PAHs در آب، خاک و رسوب

Table 3. Sources identification of hydrocarbon pollution using PAHs compounds in water, soil and sediment

نوع آلودگی هیدروکربنی	نسبت در آب	نسبت در رسوب	نسبت در خاک	شاخص
Type of oil pollution	Ratio in the water	Ratio in the sediment	Ratio in the soil	Index
پتروژنیک Petrogenic	59.64	505.803	89.38	Phe/Ant
پتروژنیک Petrogenic	0.23	0.33	0.57	Flu/Py
پتروژنیک Petrogenic	0.14	0.11	0.19	BaA/Chr
پتروژنیک Petrogenic	0.04	0.02	0.11	An/(An+Ph)
پتروژنیک Petrogenic	0.22	0.24	0.28	(Flu/(Flu+Pyr
پتروژنیک Petrogenic	0.1	0.08	0.08	(BaA/(BaA+Chr
پتروژنیک Petrogenic	17.28	131.5	42	Chr/ BaA
پتروژنیک Petrogenic	68	61	62	LMW/HMW
پتروژنیک Petrogenic	31	21	23	نفتالن Naphthalene

جدول ۴- منشایابی با استفاده از ترکیب های آلیفاتیک

Table 4. Source identification using aliphatic compounds

منبع Source	توضیح Explanation	سنجه های تعیین منشأ Indicators of origin determination
Clark <i>et al.</i> , 1973	این نسبت مجموع غلظت همه آلکان های نرمال به غلظت C ₁₆ است، این نسبت برای نمونه های آلوده با نفت خام فسیلی، کم تر از ۱۵ و برای نمونه های آلوده به هیدروکربن های زیستی بزرگ تر از ۵۰ است.	N/C ₁₆
Volkman <i>et al.</i> , 1992	برای نفت خام تعداد اتم کربن فرد نسبت به زوج غلبه خاصی ندارد و در محدود یک تغییر می کند، در حالی که در واکس های گیاهی، آلکان های با زنجیره فرد ۸ تا ۱۰ برابر بیش از آلکان های با زنجیره کربن زوج هستند.	ODD/EVEN
Waseda <i>et al.</i> 1998	میزان پایین این نسبت در محدوده ۰/۶ تا ۱ بیانگر وجود هیدروکربن های نفتی در منطقه است. در حالی که میزان بالا در محدود ۱/۴ تا ۶/۷ مبین مقادیر بالاتر پریستان در منطقه و سنجه وجود هیدروکربن های با منشأ زیستی است.	PRIS/PHYT
Commendatore <i>et al.</i> , 2000	سنجه های C ₁₇ /C ₁₈ و C ₁₈ /C ₁₇ وجود نفت و تجزیه ی زیستی نسبی آلکان های نرمال را نشان می دهند. مقادیر پایین وجود نفت تجزیه شده و مقادیر بالا تجزیه ی کم تر را نشان می دهند.	PRISTAN/C ₁₇ & PHYTAN/C ₁₈
Gearing <i>et al.</i> , 1976	مقدار نسبی یک این سنجه برای هیدروکربن های با منشأ نفت خام، پلانکتون ها و جلبک ها گزارش شده است در حالی که این میزان برای باکتری های رسوبی، حیوانات دریایی و گیاهان رده بالا مقدار نسبی کمتری نشان داده است (Gearing <i>et al.</i> , 1976). این سنجه غلظت آلکان های نرمال با تعداد اتم کربن کمتر از ۲۰ نسبت به آلکان های نرمال با تعداد اتم کربن بیشتر از ۲۰ است. میزان بالای این سنجه نشان دهنده ی ریزش نفت در محیط است.	LMW/HMW

آلکان‌های نرمال

منشایابی ترکیب‌های آلیفاتیک، با استفاده از آلکان‌های نرمال و ایزوپروپونوئیدها انجام می‌شود. در ادامه این سنج‌ها معرفی و حدود آن‌ها در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به جدول ۵، بررسی سنج‌های ترکیب‌های آلیفاتیک نشان داد که آلودگی هیدروکربنی در سه محیط آب، خاک و رسوب وجود دارد. همچنین با توجه به مقایسه‌ی مجموعه غلظت ترکیب‌های PAHs و ترکیب‌های آلیفاتیک مشاهده شد که بیشترین مجموعه غلظت ترکیب‌های PAHs بترتیب در خاک، آب و رسوب، و بیشترین مجموعه غلظت ترکیب‌های آلیفاتیک

سبک به فراوانی وجود دارد (Yang et al., 2000 Soclo et al., 2000). با توجه به سنج‌های بیان شده در جدول ۲، بررسی این سنج‌ها در سه محیط آب، رسوب و خاک در جدول ۳ نشان داد آلودگی نفتی از نوع پتروژنیک می‌باشد. منشأ آلودگی پتروژنیک در محیط بدلیل ریزش‌های مستقیم نفت از پالایشگاه و رواناب‌های سطح شهر است. رواناب‌ها با استفاده از کانال به جنوب منطقه تهران منتقل شده و از آب آن‌ها برای آبیاری زمین‌های کشاورزی استفاده می‌شود که در نهایت موجب آلودگی پتروژنیک زمین‌های کشاورزی شده است.

جدول ۵- منشایابی آلودگی نفتی با استفاده از ترکیب‌های آلیفاتیک در آب، خاک و رسوب

Table 5. Sources identification of hydrocarbon pollution using aliphatic compounds in water, soil and sediment

نوع آلودگی هیدروکربنی Type of oil pollution	نسبت در آب Ratio in the water	نسبت در رسوب Ratio in the sediment	نسبت در خاک Ratio in the soil	سنج Index
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	9.19	11.25	9.61	N/C16
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	0.64	0.84	1	ODD/EVEN
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	0.73	1.29	1.12	PRIS/PHYT
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	0.64	0.95	1.05	PRISTAN /C17
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	0.79	1.11	0.87	PHYTAN/C18
ریزش نفت در محیط Oil spill in the environment	5.86	24.46	12.02	LMW/HMW

شهری است که آلوده به ترکیب‌های نفتی پتروژنیک بوده که به جنوب تهران منتهی می‌شوند و از آب این کانال‌ها برای آبیاری زمین‌های کشاورزی استفاده می‌شود، که در نهایت موجب آلودگی زمین‌های کشاورزی می‌گردد. با توجه به مطالب بالا می‌توان بیان کرد بین منبع‌های آب و خاک در منطقه ارتباط وجود دارد و آلودگی می‌تواند از یک محیط به محیط دیگر منتقل شود. نتایج گویای آن است که بیشترین آلودگی مربوط به نمونه‌های اطراف حوضچه زائده‌های نفتی و در مرتبه‌ی بعد نمونه‌های نزدیک لوله‌های انتقال نفت می‌باشد. بررسی قنات‌ها در منطقه مطالعاتی نشان داده است که بیشترین آلودگی مربوط به قنات‌هایی

به ترتیب در خاک، رسوب و آب می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای منشایابی آلودگی نفتی از ترکیب‌های PAHs و آلیفاتیک استفاده شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری و منشایابی هیدروکربن‌های نفتی در سه محیط آب، خاک و رسوب نشان داد که منطقه‌ی مطالعاتی آلوده به نفت و آلودگی نفتی از نوع پتروژنیک می‌باشد که بخش بزرگ این آلودگی مربوط به ریزش‌های نفتی از پالایشگاه تهران و بخش دیگری از آن مربوط به کانال‌های جمع‌آوری رواناب‌های سطح

پی نوشت ها

- ¹ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- ² Low molecular weight/ High molecular weight
- ³ Anthracene
- ⁴ Phenanthrene
- ⁵ Pyrene
- ⁶ Phenanthrene/ Anthracene
- ⁷ Fluoranthene/ Pyrene
- ⁸ Benz(a)anthracene/ Chrysene
- ⁹ Perylene
- ¹⁰ Pristan
- ¹¹ Phytan

می باشد که نزدیک به لوله های انتقال نفت و حوضچه زائده های نفتی قرار دارند. در واقع ورود نفت از لوله های خط انتقال نفت و حوضچه های زائده های نفتی به درون قنات ها محتمل می باشد. با توجه به این نکته که ترکیب های هیدروکربن موجود در ستون آب ته نشین و وارد رسوبات کانال ها می شود و این کانال ها بصورت دوره ای توسط کشاورزان منطقه لایروبی می شوند، امکان تجمع میزان بالای هیدروکربن های نفتی در این محیط ها وجود ندارد. به همین دلیل بیشترین تجمع غلظت در محیط خاک می باشد. همچنین اینکه در محیط هایی که رسوب ها لایروبی نمی شوند محیط مناسبی برای بررسی هیدروکربن ها می باشند.

منابع

- Abesi, A. and Saedi, M., 2009. Investigation of oil pollution, biological degradation and weathering level of hydrocarbons in coastal sediments of Caspian Sea in Golestan and Mazandaran provinces. *Environmental Sciences*. 36(55) P. 43-58. (In Persian with English abstract)
- American Public Health Association, and American Water Works Association. 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. American public health association.
- Alberty, R. A., and Reif, A. K., 1988. Standard chemical thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and their isomer groups I. Benzene series. *Journal of physical and chemical*. 17(1), 241-253.
- Baumard, P. Budzinski, H. Michon, Q. Garrigues, P. Burgeot, T. and Bellocq, J., 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine. Coastal and Shelf Science*. 47(1), 77-
- Bayat, J. Hashemi, S. H. Khoshbakht, K. and Deihimfard, R., 2016. Fingerprinting aliphatic hydrocarbon pollutants over agricultural lands surrounding Tehran oil refinery. *Environmental monitoring and assessment*. 188(11), 612.
- Budzinski, H. Jones, I. Bellocq, J. Pierard, C. and Garrigues, P. H., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine chemistry*, 58(1), 85-97.
- Colombo, J. C. Pelletier, E. Brochu, C. Khalil, M. and Cattoggio, 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 & Technology*. 23(7), 888-894.
- Commendatore, M. G. Esteves, J. L. and Colombo, J. C., 2000. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 989-998.
- Clark, R. and Finley, J., 1973 Techniques for analysis of paran hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. In *Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*.
- Da Luz, L. P. Sanches Filho, P. J. de Sousa, E. E. H. Kerstner, T. and Caramão, E. B., 2010. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3—(Patos Lagoon, Brazil). *Microchemical Journal*, 96(1), 161-166.
- Esmaeli, A. 2002 Pollutants, health and standards in the environment. Press release. Tehran.pp 243.

- Ficken, K. J. Li, B. Swain, D. L. and Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31(7), 745-749.
- Gearing, P. Gearing, J. N. Lytle, T. F. and Lytle, J. S., 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(9), 1005-1017.
- Gschwend, P. M. and Hites, R. A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12), 2359-2367.
- Guo, J. X. and Fang, J., 2012. The Distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in water of Taihu Lake. *Procedia Environmental Sciences*, 12, 258-264.
- Jiao, H. Wang, Q. Zhao, N. Jin, B. Zhuang, X. and Bai, Z., 2017. Distributions and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils around a Chemical Plant in Shanxi, China. *International journal of environmental research and public health*, 14(10), 1198.
- Lecaros, O.P. Alberti, P. and Astorga, M.S., 1991. Hidrocarburos parafénicos en aguas del Estrecho de Magallanes. *Revista de Biología Marine* 26 (1), 61-74
- Nakata, H. Uehara, K. Goto, Y. Fukumura, M. Shimasaki, H. Takikawa, K. and Miyawaki, T., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters and sediments from the Yatsushiro Sea, Japan: comparison of potential risks among PAHs, dioxins and dioxin-like compounds in benthic organisms. *Ecotoxicology and environmental safety*, 99, 61-68.
- Mahmudi, M. Hashemi, S.H, and Salemi, A., 2017. A multi-metric index for hydrocarbons source apportionment. *Journal Pollution*. Tehran, Iran.
- Matisová, E., 1992. High resolution capillary gas chromatography of aromatic compounds in multicomponent hydrocarbon mixtures. *Journal of High Resolution Chromatography*, 15(4), 213-218.
- MOOPAM 1999 Regional organization for the protection of marine environment (ROPME, Kuwait). Version 2. MOOPAM, Kuwait.
- Mostafa, A. R. Wade, T. L. Sweet, S. T. Al-Alimi, A. K. A. and Barakat, A. O., 2009. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of marine systems*, 78(1), 1-8. (In Persian with English abstract)
- Plachá, D. Raclavská, H. Matýsek, D. and Rummeli, M. H., 2009. The polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils in the Region of Valasske Mezirici, the Czech Republic. *Geochemical transactions*, 10(1), 12.
- Soclo, H. H. Garrigues, P. H. and Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine pollution bulletin*, 40(5), 387-396
- Tolosa, I. de Mora, S. Sheikholeslami, M. R. Villeneuve, J. P. Bartocci, J. and Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1), 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.
- Van Epps, A. 2006. Phytoremediation of petroleum hydrocarbons. Environmental Protection Agency, US.
- Tran, K. Yu, C. C. and Zeng, E. Y., 1997. Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 2. Petrogenic and biogenic sources of aliphatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(2), 189-195.
- Volkman, J. K. Revill, A. T. and Murray, A. P. 1997. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In *ACS Symposium Series* (Vol. 671, pp. 110-132).
- Waseda, A. and Nishita, H., 1998. Geochemical characteristics of terrigenous-and marine-sourced oils in Hok-

kaido, Japan. *Organic Geochemistry*, 28(1), 27-41.

Yang, G. P., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution*, 108(2), 163-171.

Yeo, B. G. Takada, H. Hosoda, J. Kondo, A. Yamashita, R. Saha, M. and Maes, T. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes in plastic resin pellets as markers of oil pollution via International Pellet Watch monitoring. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 73(2), 196-206.

Yunker, M. B. Macdonald, R. W. Vingarzan, R. Mitchell, R. H. Goyette, D. and Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAHs ratios as indicators of PAHs source and composition. *Organic*

geochemistry, 33(4), 489-515.

Zaghden, H. Kallel, M. Elleuch, B. Oudot, J. and Saliot, A., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 105(1), 70-89

Zhang, Z. L. Hong, H. S. Zhou, J. L. and Yu, G., 2004. Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China. *Science of the Total Environment*, 323(1), 71-86.





Source identification of hydrocarbon pollution in water, soil and sediments in southern Tehran

Mohammad Mahmoodi, Seyed Hossein Hashemi* and Amir Salemi

Department of Environmental Technology, Environmental Sciences Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 2018.07.07 Accepted: 2018.12.08

Mahmoodi, M., Hashemi, S.H. and Salemi, A., 2019. Source identification of hydrocarbon pollution in water, soil and sediments in southern Tehran. *Environmental Science*.17(3):1-14.

Introduction: So far, several studies have been carried out all over the world on the development of appropriate indicators for the emission of hydrocarbon contaminants and several indicators have been presented in this regard. These indicators are divided into internal and external categories. External indices determine the source of hydrocarbon pollution based on the ratio of metals in the oil, such as the ratio of nickel to vanadium. In contrast, indigenous indices, namely aromatic and aliphatic compounds, are used mainly for the propagation of hydrocarbon contamination. Because of the difference in reactivity, solubility, and thermodynamic properties between some polycyclic aromatic hydrocarbons isomers, they can be used to determine the source of hydrocarbon pollution.

Material and methods: In many studies on hydrocarbon contamination, only one of the aliphatic or aromatic compounds in the water, soil and sediment environment is investigated. However, in this study, for the determination of hydrocarbon contamination in the south of Tehran, aromatic and aliphatic compounds were investigated in all water, soil, and sediment environments. To determine the amount of contamination, 33 samples of water, soil, and sediment were collected. After collection, the samples were immediately transferred to the laboratory and extraction of hydrocarbon compounds was done. Water samples were collected from wells, aqueducts, surface waters, and canals. Soil samples were obtained from surface and 50 cm depth of agricultural land, and primer soil and sediment samples were collected from sediments accumulated in canals, aqueducts and surface waters.

Results and discussion: In this study, 16 important PAH compounds that are declared as carcinogenic by the US Environmental Protection Agency and aliphatic compounds (C8-C40) were studied. The average concentration of PAHs compounds in water samples was 2127.72 ppb ranging from 5 to 147125.56, in soil samples was 6715.7 ppb, ranging from 5 to 446642,

* Corresponding Author: *Email Address:* h_hashemi@sbu.ac.ir

and in sediment samples was 957.77 ppb ranging from 5 to 11992.02. As for aliphatic compounds (C8-C40), their concentration in water samples was 39.50 ppm with a range of 5-785.2, in soil samples was 1110 ppm with a range of 5-16160/74, and in sediment samples was 1751.13 ppm with a range of 5-30497.37. The presence of hydrocarbon contamination in the south of Tehran showed that petroleum pollution is petrogenetic. According to these results, the most contamination was observed in samples around the pond of oil waste and samples near the oil pipelines, where the hydrocarbon contamination can penetrate into the groundwater and the soil. Also, the oil pollution in the area was not limited to the oil refinery, but part of it was related to the liquefied gas collection from the city and transportation to the canals to use for irrigation of agricultural land. Regarding the comparison of concentrations of PAH and aliphatic compounds, the highest concentrations of PAHs were found in water and sediment, respectively, and the highest concentrations of aliphatic compounds were in the soil, sediment, and water, respectively. Due to the fact that the hydrocarbon compounds in the water column are deposited into the channel deposits and these channels are periodically dredged by farmers in the region, there is no possibility of accumulation of high levels of hydrocarbons in these environments. For this reason, the highest concentrations are in the soil environment.

Conclusion: The results of measurement and analysis of oil hydrocarbons in water, soil, and sediment environments showed that oil pollution is petrogenetic. Most of this pollution is related to oil spills from Tehran refinery and the other reason is the collecting channels of urban surface runoff, which are contaminated with petrogenetic petroleum compounds that lead to the south of Tehran.

Keywords: Hydrocarbons contamination, Sources-identification, PAHs compounds, Aliphatic compounds.

