

تعیین سهم منابع انتشار هیدروکربن‌های نفتی هوپان و استران در منطقه بندر انزلی - جنوب غرب دریای خزر

علی عظیمی^{۱*}، علیرضا ریاحی بختیاری^۲، روما تاوُلر^۳

۱. دانش‌آموخته دکتری محیط‌زیست، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

۲. استاد گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

riahi@modares.ac.ir

۳. استاد مؤسسه ارزیابی محیط‌زیست و تحقیقات آب، انجمن تحقیقات علمی اسپانیا (CSIC)، بارسلونا، اسپانیا

roma.tauler@idaea.csic.es

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۰۹/۲۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۷/۰۵/۱۵

چکیده

در این مطالعه منابع اصلی هیدروکربن‌های نفتی در جنوب غرب دریای خزر (شهر انزلی) و سهم آن‌ها در انتشار این ترکیبات، با استفاده از انگشت‌نگاری شیمیایی و تحلیل‌های کمومتریکس و آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی بررسی شد. به طوری که ترکیبات ترپان، هوپان‌های کاتاژنتیک و استران در نمونه‌های رسپتور محیطی شامل غبار خیابانی، رسوبات معلق رواناب‌های شهری، آب رواناب و رسوبات سطحی رودخانه‌ها و بندر انزلی و همچنین در منابع اصلی هیدروکربن‌های نفتی شامل آگزوز خودروها، تایر، آسفالت، روغن موتور، بنزین و گازوئیل مطالعه شد. استخراج ترکیبات هوپان و استران در نمونه‌های فاز جامد و رواناب‌ها به ترتیب به روش سوکسله و استخراج مایع (L.L.E) انجام شد و پس از طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) آنالیز شدند. نتایج انگشت‌نگاری شیمیایی و تحلیل‌های کمومتریکس نشان داد که بخش عمده هیدروکربن‌های مورد بررسی در نمونه‌های غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و برخی از نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای ناشی از منابع اصلی پیشنهادی است، در حالی که این ترکیبات در بخش عمده‌ای از نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای و بندر انزلی، ناشی از منابع اصلی پیشنهادی نبودند و آن‌ها احتمالاً منابع آلاینده دیگری را غیر از ۶ منبع پیشنهادی دریافت می‌کنند. نتایج این مطالعه همچنین نشان داد که سهم آسفالت و تایر اتومبیل‌ها در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رسپتور مورد مطالعه از دیگر منابع بیشتر بوده، در حالی که روغن موتور اتومبیل‌ها کمترین سهم را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در بین منابع مورد مطالعه، داشته است.

کلیدواژه

آلودگی نفتی، انگشت‌نگاری شیمیایی، تحلیل کمومتریکس، رواناب شهری، غبار خیابانی.

۱. مقدمه

اصولی آلودگی نفتی در این منطقه است (Shirneshan et al., 2016a). ورود و انتشار ترکیبات نفتی ناشی از فرسایش آسفالت از سطح خیابان‌ها، جاده‌ها و بزرگراه‌ها، معادن زغال‌سنگ، ریزش نفت و روغن از وسایل نقلیه

با توجه به این‌که در حال حاضر در حوضه جنوبی دریای خزر (در بخش سواحل ایرانی خزر) استخراج نفت و گاز صورت نمی‌گیرد، ورود ترکیبات نفتی از شهرها، منبع

همچنین تحلیل کمومتری داده‌های حاصل از این شناساگرهای نفتی، امکان تعیین سهم و درصد مشارکت هر کدام از منابع اصلی را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی مهیا می‌سازد.

طی سال‌های اخیر مطالعات زیادی در سواحل جنوبی دریای خزر به منظور تعیین منشأ و غلظت هیدروکربن‌ها صورت گرفته است (Nemirovskaya et al., 2006; Tolosa et al., 2004; Habibi & Hajohammadi, 2008; Mohammadi Zadeh et al., 2008; Nemati Varnosfaderany et al., 2015; Shirneshan et al., 2016a,b; Azimi et al., 2017). اما مطالعه‌ای که منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی از نواحی شهری و ورود آن‌ها از طریق رواناب‌ها و رودخانه‌ها به سواحل جنوبی دریای خزر را نشان دهد و سهم هر یک را مشخص کند تاکنون صورت نگرفته است که به عنوان مطالعه‌ای تکمیلی و کاربردی، کاملاً ضروری است. بر اساس مطالعات مختلفی که در نقاط مختلف دنیا در زمینه تعیین سهم منابع اصلی هیدروکربن‌های نفتی انجام شده است، منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌ها در نواحی شهری، عمدتاً منابع مربوط به وسایل نقلیه موتوری، با درصد سهم‌های متفاوت هستند. (Khalili et al., 1995, Yunker et al., 2002; Brown & Peake 2002; Perrone et al., 2014; Aydin et al., 2014; Teixeira et al., 2015). برای مثال در غبار خیابانی توکیو ژاپن Takada و همکاران (۱۹۹۰؛ ۱۹۹۱) و Pengchai و همکاران (۲۰۰۲) و در رودخانه Sheboygan در Wisconsin آمریکا Lu و همکاران (۲۰۰۵)، منشأ اصلی ترکیبات PAH، گازهای خروجی از آگروز اتومبیل‌ها گزارش شده است. در غبار خیابانی و رسوبات سطحی دریاچه‌های سوئیس Wakeham و همکاران (۱۹۸۰)، در رسوبات رودخانه‌های Alsace فرانسه، Faure و همکاران (۲۰۰۰) و در غبار خیابانی و رسوبات رودخانه‌های شهری Auckland نیوزیلند، Ahrens و Depree (۲۰۱۰)، منبع اصلی هیدروکربن‌ها را ذرات ناشی از فرسوده شدن و سایش آسفالت کف جاده گزارش کرده‌اند. در گزارش‌هایی

موتوری، مصرف سوخت‌های بنزین و گازوئیل، تردد کشتی‌ها و قایق‌های موتوری تجاری، صیادی و مسافری، فرسایش تایلر اتومبیل‌ها و کاربرد سایر فرآورده‌های نفتی در شهرها، از مهم‌ترین منابع انتشار ترکیبات نفتی در شهرهای ساحلی حوضه جنوب دریای خزر هستند (Eganhouse et al., 1981; Yunker et al., 2002). این ترکیبات در غبار سطوح خیابان‌ها و جاده‌ها تجمع یافته و با شستشو توسط رواناب‌های حاصل از بارندگی وارد رودخانه‌ها و در نهایت سواحل می‌شوند. البته علاوه بر منابع شهری انتشار ترکیبات نفتی، امکان انتقال نفت و محصولات نفتی از طریق نشت حین حمل‌ونقل خطوط انتقال نفت به سواحل جنوبی دریای خزر از کشورهای منطقه نیز وجود دارد (Shirneshan et al., 2016a,b). شایان ذکر است که پالایشگاه نفت و پتروشیمی باکو از دیگر منابعی است که در ورود ترکیبات نفتی به پیکره آبی دریای خزر مؤثر است. بخشی از آلودگی‌های ناشی از این مجتمع‌ها توسط جریانات آبی به حوضه جنوبی دریای خزر می‌رسد (Abilov et al., 1999).

برای تعیین منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی موجود در نمونه‌های زیست‌محیطی اعم از غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات بستر، استفاده از تکنیک‌های انگشت‌نگاری شیمیایی و ترکیبات شناساگر زیستی از اهمیت خاصی برخوردار هستند. به دلیل عدم پایداری ترکیبات PAH در شرایط محیطی و تجزیه بیولوژیکی و نوری آن‌ها (Bertilsson & Widenfalk, 2002)، استفاده از ترکیبات شناساگر همچون شناساگرهای زیستی هویان و استران که ترکیباتی پایدار و مفید برای تشخیص و جداسازی منابع نفتی هستند (Wang et al., 2006; Jeanneau et al., 2008) توصیه می‌شود. این ترکیبات نشانگر، ترکیبات ارگانیکی موجود در رسوبات، سنگ‌های منشأ و نفت خام هستند که شکل و ساختار کرب آن‌ها را می‌توان به ارگانسیم‌های زنده تولیدکننده آن‌ها تعمیم داد (Zaghden et al., 2007; Medeiros & Bicego, 2004).

دریای خزر از آلودگی بالای هیدروکربن‌ها ناشی از منابع غیر نقطه‌ای شهری رنج می‌برد. با توجه به افزایش روزمره جمعیت شهری و افزایش بی‌رویه استفاده از وسایل نقلیه موتوری و توسعه شهری و صنعتی شهرستان انزلی که در صورت عدم کنترل شرایط زیست‌محیطی، موجب وارد آمدن آسیب‌های فراوانی به سلامت اکوسیستم این منطقه توریستی، تالاب بین‌المللی انزلی و در نهایت تهدید سلامت انسان‌ها می‌شود، لزوم انجام چنین تحقیقاتی برای تشخیص منابع اصلی هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و تعیین سهم و مشارکت هر یک از منابع در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در منطقه، کاملاً مشهود می‌شود، تا بتوان با آگاهی و دانش کامل‌تر، راهکارها و تصمیمات مدیریتی و نظارتی کارآمدتری را به‌منظور حفاظت از سلامت محیط‌زیست منطقه اتخاذ کرد.

۲. مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری

نمونه‌های رسپتور

نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب از سطح تمامی پل‌های روی تالاب و رودخانه‌های شرق و غرب سطح شهر انزلی و بندر (۸ پل) شامل پل غازیان، پل انزلی، پل شورا، پل ایثارگران، پل هوایی، پل مهندس، پل طالقانی و پل شبلات و نیز از سطح چهار خیابان پرتردد انزلی شامل خیابان‌های مطهری (تقاطع ناصرخسرو)، مطهری (تقاطع شهدا)، طالقانی و صابرحنان برداشت شد. به‌طوری‌که نمونه‌برداری از غبار خیابانی در یک روز آفتابی در شهریور ماه ۱۳۹۵ که در چند روز گذشته‌اش بارندگی رخ نداده بود با جاروب کردن سطح خیابان به مساحت ۵ متر در ۵ متر با استفاده از فرچه مویی^۴ و صفحه آلومینیومی از سه نقطه از هر ایستگاه برداشت و درون فویل آلومینیومی به آزمایشگاه منتقل شدند (Ruchaya et al., 2007). نمونه‌های رواناب نیز در یک روز بارانی که پس از چند روز عدم بارندگی، بارش بیش از ۱۰ میلی‌متر رخ داد، در ابتدای بارندگی با

دیگر در غبار خیابانی شهر توکیو، Pengchai و همکاران (۲۰۰۲)، در غبار خیابانی بانکوک تایلند، Ruchaya و همکاران (۲۰۰۷) و در غبار خیابانی شهر Okayama ژاپن، Kose و همکاران (۲۰۰۸)، ذرات ناشی از ساییده شدن تایر، منبع اصلی هیدروکربن‌ها بوده، در حالی که در مصب‌ها و مناطق ساحلی اطراف استرالیا، Volkman و همکاران (۱۹۹۲)، در غبار خیابانی اطراف خلیج Conception کانادا، Bieger و همکاران (۱۹۹۶)، در رودخانه‌ها و مصب‌های مالزی، Zakaria و همکاران (۲۰۰۲) و در اسکله‌های ماهیگیری تایوان، Kao و همکاران (۲۰۱۵) روغن‌های روان‌کننده موتور، منشأ اصلی ترکیبات PAH بوده است. در این مطالعه با انگشت‌نگاری شیمیایی نشانگرهای هوپان و استران در منابع اصلی هیدروکربن‌ها در منطقه انزلی شامل دوده خروجی از آگزوز اتومبیل‌ها، تایر اتومبیل‌ها، سوخت اتومبیل‌ها، روغن موتور اتومبیل‌ها و آسفالت کف خیابان و مقایسه آن‌ها با نمونه‌های میدانی رسپتور^۲، با استفاده از روش کمومتری MCR-ALS^۳، سهم و مشارکت هر کدام از این منابع در انتشار هیدروکربن‌ها در منطقه، بررسی شده است.

شهر توریستی انزلی دومین شهر پرجمعیت استان گیلان و یکی از متراکم‌ترین شهرهای ایران از لحاظ تراکم جمعیت محسوب می‌شود. ترافیک بالای اتومبیل‌ها در خیابان‌های شهر، احتراق سوخت‌های فسیلی و دیگر فعالیت‌های انسانی، مقادیر زیادی هیدروکربن‌های نفتی در محیط‌زیست انزلی آزاد می‌کند. وقوع بارندگی‌های فراوان در انزلی (متوسط ۱۸۹۲ میلی‌متر بارش سالیانه) که بالاترین میزان بارش در کشور است و وجود رودخانه‌ها در محیط شهری که آبراهه‌ها و رواناب‌های شهری به‌درون این رودخانه‌ها جاری می‌شوند، انتقال ذرات غبار خیابانی شسته شده را به بندر و ساحل شتاب می‌بخشد و در نهایت هیدروکربن‌های شسته شده، در رسوبات بستر دریا انباشته می‌شوند. از این رو محیط‌زیست حوضه جنوب‌غربی

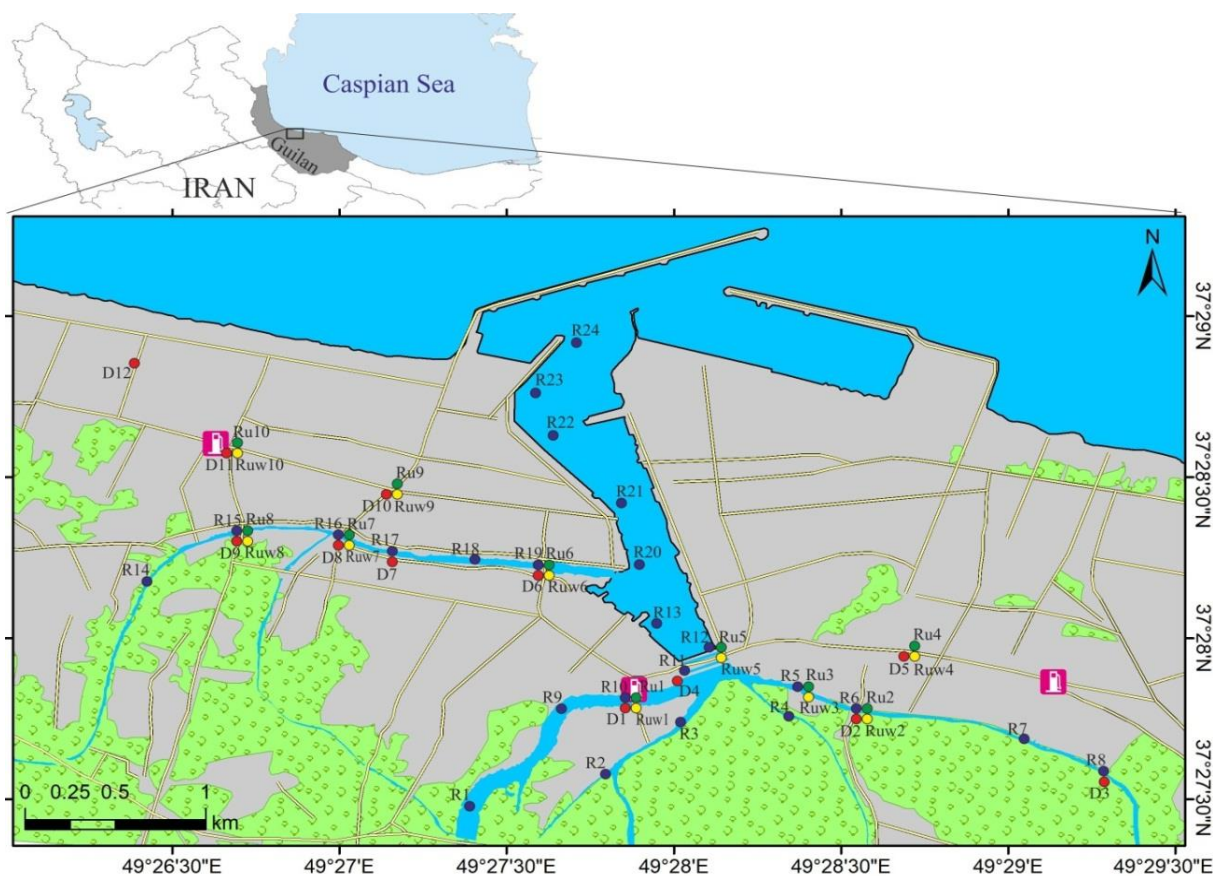
رودخانه‌ها و بندر انزلی در منطقه مورد مطالعه مشخص شده است.

۳. منابع اصلی هیدروکربن‌های نفتی

۶ نوع نمونه منابع اصلی هیدروکربن‌های نفتی در منطقه شامل آسفالت، تایر، دوده اگزوز، روغن موتور، بنزین و گازوئیل جمع‌آوری و آنالیز شد. نمونه‌های آسفالت بعد از پاک کردن غبارهای روی آسفالت، با استفاده از چکش استیل ضد زنگ^۷، از آسفالت کف خیابان‌های با آسفالت نو و قدیمی برداشت شد. ۶ نوع نمونه تایر پرمصرف از انواع مختلف تایرهای مصرف‌شده سواری‌ها، کامیون‌ها و موتورسیکلت‌ها با استفاده از چاقو در تکه‌های ۲ میلی‌متر یا کوچک‌تر بریده شد (جدول ۱).

استفاده از بطری نمونه‌بردار آب^۵ از ۳ نقطه از هر ایستگاه برداشت شد و در شیشه‌های تیره به آزمایشگاه منتقل شدند (Mahler et al., 2014). در آزمایشگاه، رسوبات معلق رواناب‌ها با فیلتر کردن رواناب توسط کاغذ صافی و پمپ خلأ از آب رواناب‌ها تفکیک شد. رسوبات سطحی بستر تمامی رودخانه‌های سطح شهر انزلی و نیز رسوبات سطحی بستر بندر انزلی که به‌طور کلی شامل ۲۴ ایستگاه می‌شوند با استفاده از قایق توسط گروپ ون‌وین^۶ از ۳ نقطه از هر ایستگاه برداشت شد. صرفاً رسوبات ۳ سانتی‌متری بالایی گروپ درون فویل آلومینیومی به آزمایشگاه منتقل شد.

در شکل ۱ نقشه ایستگاه‌های نمونه‌برداری از غبار خیابانی، رواناب‌های شهری، رسوبات سطحی



شکل ۱. محدوده مطالعاتی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از غبار خیابانی (نقاط قرمز)، رسوبات معلق رواناب‌ها (نقاط سبز)، آب رواناب‌ها (نقاط زرد) و رسوبات بستر رودخانه‌ها (نقاط آبی)

جدول ۱. نوع تایر، روغن موتور و دوده آگزوز برداشت شده

ردیف	منبع	تایر	روغن موتور	دوده آگزوز
۱		بارز	ایرانول	سواری
۲		کویرتایر	بهران	اتوبوس شهری گازسوز
۳		یزدتایر	Castrol GTX	مینی‌بوس
۴		Maxxiss	Total	اتوبوس بین‌شهری گازوئیلی
۵		Ceat	پارس (روغن موتور قایق)	تاکسی دوگانه‌سوز
۶		U-Shield		قایق صیادی

فیلتر شده رواناب‌ها، غبار خیابانی، آسفالت، تایر و دوده آگزوز) شامل استخراج به روش سوکسله، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و سپس استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (AGC-MS) است که به طور کامل در تحقیقات Zakaria و همکاران (۲۰۰۲) شرح داده شده است.

به منظور استخراج ترکیبات هوپان و استران، نخست ۲۰۰ میکرولیتر ساروگیت [2H26]dodecane به ۵ گرم رسوبات بستر رودخانه، رسوبات فیلتر شده رواناب‌ها و غبار خیابانی (خشک شده با دستگاه خشک کن انجمادی ۹ به مدت ۷۲ ساعت)، ۲ گرم آسفالت و تایر ۰/۲ گرم دوده آگزوز اضافه شد. استخراج هر نمونه با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم ۸۵ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان، به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. به منظور از بین بردن گوگرد، به نمونه‌های استخراج شده، مقداری مس فعال شده در اسید هیدروکلریک ۶ نرمال اضافه شد. پس از کاهش حجم حلال با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دوار، نمونه استخراج شده بر ستون شیشه‌ای حاوی سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب دیونیزه اضافه و با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان نرمال به نسبت حجمی ۳:۱، هیدروکربن‌ها (بخش‌های غیرقطبی) شامل ترکیبات آلیفاتیک، هوپان، استران و PAH جدا شدند. پس از کاهش حجم مجدد حلال به ۲-۳ میلی‌لیتر به وسیله دستگاه تبخیرکننده دوار، نمونه‌ها بر روی ستون کروماتوگرافی

نمونه‌های دوده آگزوز اتومبیل‌ها از خودروهای با سوخت بنزین، گازوئیل و گازسوز شامل خودروهای سواری، مینی‌بوس، اتوبوس و کامیون با تراشیدن جدار داخلی لوله آگزوز توسط قاشق استیل جمع‌آوری شد (Takada et al., 1991; Ruchaya et al., 2007). همچنین از دوده آگزوز موتورسیکلت‌ها نیز نمونه‌برداری انجام شد. دوده آگزوز شناورهای تالاب نیز برداشت شد (جدول ۱). پرمصرف‌ترین روغن موتورهای داخلی و خارجی منطقه برای خودروهای بنزینی و گازوئیلی و همچنین روغن موتور شناورهای تالاب برداشت شد (جدول ۱). ۳ نوع سوخت اتومبیل شامل بنزین معمولی، بنزین سوپر و گازوئیل نمونه‌برداری شد.

در آزمایشگاه، نمونه‌های غبار برداشت‌شده با استفاده از الک استیل ۲ میلی‌متری برای حذف مواد بزرگ و یکنواخت شدن، الک شدند. نمونه‌های آسفالت و تایر برداشت شده با آب دوبار تقطیر برای حذف ذرات غبار روی سطحشان شسته شدند و به قطعات ۲ میلی‌متر یا کوچک‌تر به منظور استخراج کامل خرد شدند (Kose et al., 2008).

۴. استخراج نمونه‌ها و آنالیز دستگاهی

۴.۱. استخراج نمونه‌های فاز جامد

روش استخراج و آنالیز ترکیبات هوپان و استران در نمونه‌های فاز جامد (رسوبات بستر رودخانه، رسوبات

آنالیز ترکیبات هویان و استران، HPLC grade و ساخت شرکت Merck کشور آلمان بودند.

۵. مشخصات دستگاه GC-MS

آنالیز ترکیبات PAH، هویان و استران در نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از یک طیف‌سنج جرمی Agilent technologies مدل C5975 در کنار یک کروماتوگراف گازی با مدل A7890 ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. ستون به کار رفته در دستگاه GC-MS، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و فاز ساکن با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بوده است و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون‌ولت استفاده شد. گاز حامل به کار رفته، گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد با جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به کار رفت. نمونه‌ها به صورت Splitless Model 5975C به دستگاه تزریق شدند. دمای دکتور (MSD) نیز روی ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد.

۶. برنامه دمایی دستگاه در هنگام تزریق

دمای اولیه ستون ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲ دقیقه، افزایش دما به میزان ۶ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد و در نهایت ۱۵ دقیقه ستون در همین دما نگه داشته شد. برای شناسایی ترکیبات شناساگرهای زیستی از روش SIM و در m/z برای ۱۹۱ ترکیبات هویان و $m/z = ۲۱۷$ و ۲۱۸ برای ترکیبات استران استفاده شد.

۷. کنترل کیفی آنالیز ترکیبات هویان و استران

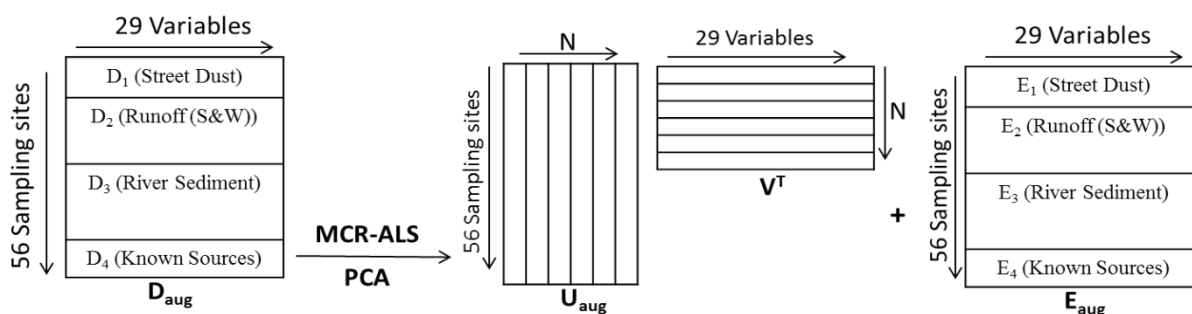
با اضافه کردن ترکیب دوتریت شده آلکان ($[2H_{26}]dodecane$) به عنوان ساوگیت در ابتدای فرایند استخراج، میزان هدررفت ترکیبات مورد مطالعه تخمین زده شد. متوسط میزان بازیابی ترکیبات هویان و استران در محدوده ۸۵ تا ۱۰۶ درصد به دست آمد. سپس نتایج حاصل از تعیین غلظت با توجه به میزان بازیابی هر ترکیب تصحیح شدند و غلظت واقعی آنالیت محاسبه شد.

مرحله دوم حاوی سیلیکاژل کاملاً فعال بارگزاری و ترکیبات هویان و استران با استفاده از ۴ میلی لیتر هگزان جداسازی شدند. خروجی‌های حاصل پس از حلال‌پرانی توسط پیپت‌پاستور به ظروف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم ۱/۵ میلی لیتر منتقل شدند. پیش از تزریق به دستگاه GC-MS، نمونه‌ها با جریان آرام گاز نیتروژن، خشک و ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی $17\beta(H)$ ، $21\beta(H)$ -hopane برای کمی‌سازی بر اساس روش استاندارد داخلی، به ویال‌های محتوی نمونه‌ها اضافه شد. سپس نمونه‌ها به دستگاه GC-MS که برنامه دمایی آن بر اساس آنالیت مورد نظر از قبل تنظیم شده بود، تزریق شدند.

۲.۴. استخراج نمونه‌های فاز مایع

استخراج ترکیبات آلی از رواناب‌ها به روش استخراج مایع - مایع (L.L.E10) انجام شد. به این صورت که پس از افزودن ۲۰۰ میکرولیتر ساوگیت ($[2H_{26}]dodecane$) یک لیتر از نمونه‌های آب فیلتر شده، داخل قیف‌های جداکننده ۱۱ لیتری ریخته، سپس عمل استخراج سه مرتبه به کمک ۱۰۰ میلی لیتر حلال نمک سدیم کلرید اشباع و ۱۰۰ میلی لیتر حلال دی‌کلرومتان صورت گرفت. در هر مرحله فاز بالایی (آلی) از فاز پایینی (آبی) جدا و در ظروف نگه‌داری جمع‌آوری شدند (APHA, ۱۹۹۲). در ادامه، برای حذف ترکیبات سولفور، به نمونه‌ها چند قطعه مس فعال به مدت یک شب اضافه گردید و حجم نمونه‌های خارج شده از مس فعال به کمک دستگاه روتاری تا مقدار ۲ میلی لیتر کاهش یافت. برای جداسازی و خالص‌سازی هیدروکربن‌های نفتی، نمونه‌ها همانند نمونه‌های قبل از ستون یک و دو کروماتوگرافی عبور داده شدند. نمونه‌های فاز مایع منابع هیدروکربنی (بنزین، گازوئیل و روغن موتور) بدون مرحله استخراج، دو مرحله کروماتوگرافی ستونی را طی کردند و به دستگاه تزریق شدند (Kao et al., 2015).

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در مراحل استخراج و



شکل ۲. مدل دو بعدی PCA و MCR-ALS ماتریس ستونی داده‌های D_{aug} سهم منبع به نمونه (توزیع منابع) و V^T سهم منبع را به متغیرها (ترکیب منابع) را نشان می‌دهد.

برای کاهش میزان خطای حاصل از تزریق، از روش استاندارد داخلی استفاده شد. در ضمن به منظور کنترل کیفیت روش استخراج چندین نمونه Blank (به ازای هر ده نمونه یک نمونه Blank) و تزریق آن به دستگاه، هم‌زمان با دیگر نمونه‌ها انجام شد. برای محاسبه حد تشخیص¹² و حد تعیین¹³ دستگاه از روش سیگنال به نویز استفاده شد (Christensen & Tomasi, 2007). در این روش غلظت آنالیت در محلول‌های استاندارد برای تولید یک سیگنال به نویز برابر با ۳ و ۱۰ به ترتیب به عنوان میزان حد تشخیص و حد تعیین مشخص شد. حد تشخیص و حد تعیین ترکیبات هوپان و استران، به ترتیب در محدوده ۲۳/۰۶ - ۰/۱۳ و ۷۵/۱۰ - ۰/۴۱ به دست آمد. به علاوه برای ارزیابی تکرارپذیری، از انحراف معیار نسبی (RSD۱۴) استفاده شد. به این ترتیب که یک نمونه به ۵ قسمت تقسیم و تمامی مراحل آزمایش برای هر ۵ قسمت به طور یکسان انجام شد. با محاسبه انحراف معیار و میانگین غلظت‌های به دست آمده، میزان RSD بررسی شد (Macdonald & Yunker, 2003). برای تمامی ترکیبات هوپان و استران میزان RSD کمتر از ۷/۵ درصد به دست آمد.

۹. نتایج و بحث

شناساگرهای زیستی نفتی در نمونه‌های رسپتور غلظت کل هوپان‌های کاتاژنتیک برای نمونه‌های غبار خیابانی از ۷۳/۸۶ تا ۱۲۳۸۵/۹۴ میکروگرم بر گرم وزن خشک متغیر بود و بیشترین غلظت در ایستگاه‌های D1 با غلظت $12385/94 \mu\text{g.g}^{-1}$ ، D2 با غلظت $11940/84 \mu\text{g.g}^{-1}$ و D11 با غلظت $9059/86 \mu\text{g.g}^{-1}$ مشاهده شد (شکل ۳). ایستگاه D1 در مجاورت پمپ بنزین و یک مرکز سرویس خودرو و در منطقه‌ای با ترافیک بالای اتومبیل‌ها واقع شده است. در نتیجه، نشت مشتقات نفتی بنزین، گازوئیل و روغن موتور و نیز فرسایش آسفالت کف خیابان به دلیل نشت این مواد و انتشار هیدروکربن‌ها از خروجی آگزوز وسایل نقلیه، این ایستگاه را به آلوده‌ترین ایستگاه در منطقه مورد مطالعه تبدیل کرده است. ایستگاه‌های D11 و D12 در مرکز شهر انزلی واقع شده‌اند که منطقه‌ای پرازدحام و با ترافیک بالای اتومبیل‌ها است و همچنین یک پمپ بنزین در نزدیکی ایستگاه D11 وجود دارد (شکل ۱). در ایستگاه‌های واقع در مرکز شهر که دارای ترافیک وسایط نقلیه بیشتری هستند ترکیبات هوپان بیشتری در نمونه‌های غبار خیابانی مشاهده شد و در ایستگاه‌های دور از مرکز شهر و با تردد کمتر، غلظت این ترکیبات کمتر بود.

۸. تحلیل کمومتری داده‌ها

تحلیل کمومتری داده‌ها در محیط MATLAB (The Mathworks, MA, USA, 2014) صورت گرفت. از نرم‌افزارهای PLS Toolbox 7.0 (Eigenvector Research Ltd., Manson, WA, USA) و MCR-ALS Toolbox

نمونه‌های رواناب با غلظت‌های آن‌ها در نمونه‌های غبار خیابانی کاملاً تطابق داشت، به دلیل آن‌که منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رواناب‌های شهری با نمونه‌های غبار خیابانی مشابه بود. غلظت کل هویان‌های کاتازنتیک در نمونه‌های آب فیلتر شده رواناب‌ها از ۱/۷۰ تا ۵/۱۰ میکروگرم بر لیتر متغیر بود. همچون نمونه‌های رسوبات معلق رواناب‌ها، در این نمونه‌ها نیز بیشترین غلظت ترکیبات هویان در ایستگاه‌های Ruw9 با غلظت $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ و ۵/۱۰ و Ruw10 با غلظت $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ مشاهده شد (شکل ۳). غلظت ترپن‌های بیوژنیک سه‌حلقه‌ای و چهارحلقه‌ای C20-C29 در رسوبات معلق رواناب‌ها از ۴/۱۴ تا $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ و در آب رواناب‌ها $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ تا ۰/۸۱ بود. بیشترین غلظت این ترکیبات در رسوبات معلق رواناب‌ها در ایستگاه‌های Ru9 و Ru10 و کمترین غلظت آن‌ها در ایستگاه‌های Ru2 و Ru7 مشاهده شد (شکل ۴). بیشترین غلظت ترپن‌های بیوژنیک در آب رواناب‌ها نیز در ایستگاه‌های Ru9 و Ru8 و کمترین غلظت آن‌ها در ایستگاه‌های Ru2 و Ru7 مشاهده شد (شکل ۴).

غلظت ترپن‌های بیوژنیک سه حلقه‌ای و چهار حلقه‌ای C20-C29 از ۱۲/۵۸ تا $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ بود. بیشترین غلظت این ترکیبات نیز در ایستگاه‌های D11 و D10 و کمترین غلظت آن‌ها در ایستگاه‌های D3 و D2 مشاهده شد (شکل ۴).

حضور ترکیبات استران در سوخت‌های فسیلی، شاخص مفیدی برای بیان وجود آلودگی نفتی در نمونه‌های محیطی همچون غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات رودخانه‌ای است (Albaiges, 1980; Simoneit & Cuberes & Aboul-Kassim, 1996). غلظت کلی ترکیبات استران در نمونه‌های غبار خیابانی سطح شهر انزلی در محدوده $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ۸۱۱/۹۲-۱۱/۹۴ به دست آمد. بیشترین غلظت این ترکیبات در ایستگاه D4 و کمترین آن در ایستگاه D3 مشاهده شد (شکل ۵).

غلظت کل ترکیبات هویان‌های کاتازنتیک در رسوبات معلق رواناب‌ها از ۸۰/۲۵ تا $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ۴۱۵۷/۷۸ میکروگرم بر گرم وزن خشک متغیر بود و بالاترین غلظت در ایستگاه‌های Ru9 با غلظت $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ۴۱۵۷/۷۸ و Ru10 با غلظت $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ۳۷۱۴/۳۶ مشاهده شد (شکل ۳). غلظت‌های هویان در

جدول ۲. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($1 \mu\text{g.g}^{-1}$ d.w) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در غبار خیابانی

Street dust	Compounds ($1 \mu\text{g.g}^{-1}$)				Diagnostic Ratios						
	Terpanes	Catag/Hopanes	Steranes	C23/C30H	Ts/Ts+Tm	OL/C30	C29H/C30	C31HS/C31H (S+R)	Σ C31_C35/C30	C28q/qβ/C27 Sterane	C29q/qβ+qβn
D1	170/16	12385/94	449/56	0/02	0/27	0/05	0/50	0/54	1/72	0/41	0/50
D2	150/19	1296/55	20/54	0/20	0/36	0/21	0/71	0/67	5/29	0/39	0/47
D3	12/58	73/68	11/94	0/23	0/59	0/46	0/68	0/62	4/61	0/21	1/83
D4	27/82	5529/13	811/92	0/02	0/43	0/05	0/48	0/55	1/46	0/11	1/81
D5	50/28	5740/08	32/99	0/01	0/49	0/13	1/13	0/69	2/32	0/19	1/32
D6	285/00	4160/06	55/58	0/11	0/46	0/12	0/61	0/74	2/73	0/39	0/62
D7	38/05	580/62	19/12	0/05	0/45	0/07	0/86	0/57	1/49	0/19	1/54
D8	182/49	3360/64	175/24	0/05	0/43	0/06	0/87	0/57	3/29	0/37	0/41
D9	362/78	1246/93	23/19	0/73	0/55	0/50	0/08	0/41	2/93	0/18	1/52
D10	1070/70	7332/66	630/87	0/15	0/38	0/05	0/75	0/62	2/18	0/20	0/93
D11	1158/48	9059/86	263/82	0/14	0/45	0/05	1/22	0/68	1/88	0/22	0/59
D12	528/70	11940/84	517/01	0/23	0/47	0/06	0/48	0/68	1/11	0/19	0/56

رسوبات معلق و آب رواناب‌ها در ایستگاه Ru1 و کمترین آن در رسوبات معلق رواناب ایستگاه Ru8 و آب رواناب ایستگاه Ru7 مشاهده شد (شکل ۵).

غلظت کلی ترکیبات استران در نمونه‌های رسوبات معلق رواناب‌های شهری انزلی در محدوده $\mu\text{g.g}^{-1}$ ۲۹/۹۱-۳۴۰۷/۴۴ و در نمونه‌های آب رواناب $\mu\text{g.L}^{-1}$ ۰/۴۳-۰/۱۱ به دست آمد. بیشترین غلظت این ترکیبات در

جدول ۳. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($\mu\text{g.g}^{-1}$ d.w) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در رسوبات معلق رواناب‌های شهری

Runoff (Filtered sediment)	Compounds ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Diagnostic Ratios					
	Terpanes	Catag/ Hopanes	Steranes	C23/ C30H	Ts/Ts +Tm	OL/ C30	C29H/ C30	C31HS/ C31H(S+R)	$\Sigma\text{C31-C35}/\text{C30}$	C27 $\alpha\beta\beta$ / C28 $\alpha\beta\beta$ / Sterane C27 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\beta\beta$	Sterane C29 $\alpha\beta\beta$ / C28 $\alpha\beta\beta$ +C28 $\alpha\beta\beta$
Ru1	178/55	843/69	3407/44	0/28	0/31	0/06	1/10	0/59	1/24	0/36	0/39
Ru2	4/14	80/25	360/13	1/05	0/43	0/07	1/86	0/56	3/09	0/36	0/69
Ru3	171/41	152/09	68/64	1/78	0/42	0/25	2/01	0/46	3/03	0/37	0/52
Ru4	55/15	2140/38	193/32	0/01	0/34	0/02	0/03	0/51	1/84	0/18	0/21
Ru5	39/52	1845/64	161/94	0/01	0/42	0/03	0/03	0/49	2/52	0/25	0/80
Ru6	88/09	934/53	170/82	0/03	0/38	0/02	0/02	0/69	1/35	0/26	1/15
Ru7	27/56	436/93	47/84	0/05	0/43	0/09	0/87	0/57	2/65	0/44	0/48
Ru8	255/31	366/61	29/91	0/95	0/36	0/15	1/41	0/67	2/32	0/23	1/34
Ru9	457/66	4157/78	655/68	0/07	0/40	0/03	0/86	0/59	1/54	0/19	0/90
Ru10	347/49	3714/36	158/33	0/06	0/45	0/02	1/02	0/56	1/53	0/32	0/95

جدول ۴. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($\mu\text{g.L}^{-1}$) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در آب محلول رواناب‌های شهری

Runoff (Soluble water)	Compounds ($\mu\text{g/L}^{-1}$)					Diagnostic Ratios					
	Terpanes	Catag/ Hopanes	Steranes	C23/ C30H	Ts/Ts +Tm	OL/ C30	C29H/ C30	C31HS/ C31H(S+R)	$\Sigma\text{C31-C35}/\text{C30}$	C28 $\alpha\beta\beta$ / C27 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\beta\beta$	Sterane C29 $\alpha\beta\beta$ / C28 $\alpha\beta\beta$ +C28 $\alpha\beta\beta$
Ru1	0/51	4/27	4/30	0/13	0/49	0/17	0/82	0/56	1/26	0/43	0/60
Ru2	0/30	1/89	0/53	0/24	0/32	0/12	0/99	0/73	2/41	0/20	0/69
Ru3	0/52	1/70	0/58	0/43	0/41	0/29	0/82	0/57	3/06	0/40	0/46
Ru4	0/29	2/43	0/69	0/16	0/41	0/23	0/73	0/54	1/10	0/32	0/15
Ru5	0/45	4/52	1/12	0/11	0/44	0/14	0/78	0/56	1/77	0/12	0/54
Ru6	0/81	3/15	1/12	0/45	0/35	0/37	1/02	0/58	2/57	0/15	0/53
Ru7	0/34	3/17	0/52	0/14	0/52	0/08	0/82	0/56	2/14	0/27	0/33
Ru8	0/60	2/45	1/28	0/39	0/40	0/31	1/08	0/43	1/78	0/70	0/25
Ru9	0/81	5/10	2/64	0/22	0/44	0/53	0/90	0/51	2/01	0/46	0/52
Ru10	0/51	4/55	1/56	0/11	0/44	0/40	0/65	0/61	1/64	0/30	0/57

می‌شد، همچنین Low (۱۹۹۳)، عنوان کرد که بیشترین منبع ورودی آلاینده‌های نفتی در رودخانه‌ها، فعالیت‌های پالایشگاه‌ها و تخلیه پساب‌های شهری هستند. غلظت تریپ‌های بیوژنیک سه حلقه‌ای و چهار حلقه‌ای C20-C29 در نمونه‌ای رسوبات رودخانه‌ای و بندر انزلی در محدوده ۵/۲۱ تا $533/50 \mu\text{g.g}^{-1}$ یافت شد. بیشترین غلظت این ترکیبات در ایستگاه‌های R24 و R23 و کمترین غلظت آن‌ها در ایستگاه‌های R11 و R2 مشاهده شد (شکل ۴). غلظت کلی ترکیبات استران در نمونه‌های رسوبات بستر رودخانه در محدوده $7/23-188/56 \mu\text{g.g}^{-1}$ به دست آمد. بیشترین غلظت این ترکیبات نیز در ایستگاه R24 و کمترین آن در ایستگاه R11 مشاهده شد (شکل ۵).

توزیع فضایی هویان‌های کاتازنیک در نمونه‌های مختلف مورد مطالعه شامل غبار خیابانی، رسوبات معلق رواناب، آب محلول رواناب و رسوبات سطحی رودخانه‌ای و بندر انزلی در شکل ۳ به نمایش درآمده است.

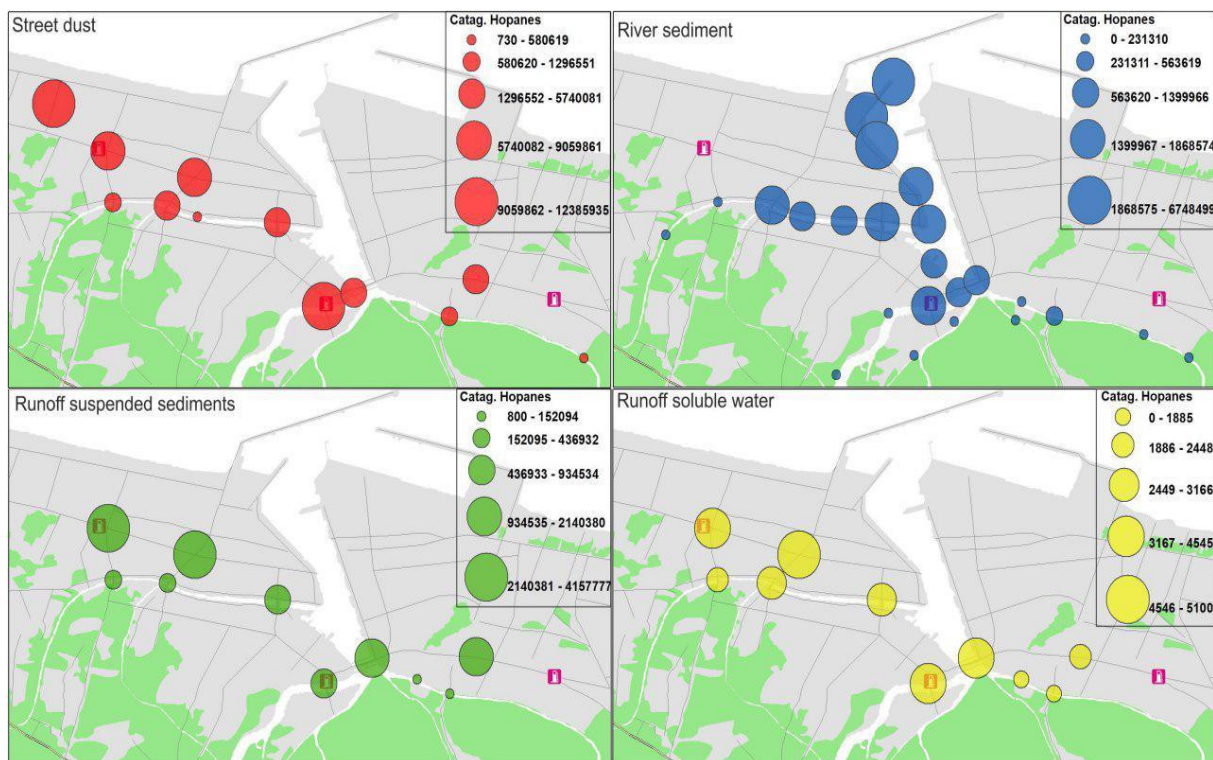
غلظت‌های کل هویان‌های کاتازنیک برای نمونه‌های رسوب رودخانه‌ای از ۳۱/۳۰ تا $6748/50$ میکروگرم بر گرم وزن خشک متغیر بود و بیشترین غلظت‌ها در ایستگاه‌های R23 با غلظت $6748/50 \mu\text{g.g}^{-1}$ ، R24 با غلظت $4052/88 \mu\text{g.g}^{-1}$ و R22 با غلظت $4789/18 \mu\text{g.g}^{-1}$ مشاهده شد (شکل ۳). این ایستگاه‌ها در منطقه بندری در مجاورت دریای خزر واقع شده‌اند (شکل ۱). حضور کشتی‌ها و قایق‌های فراوان و اسکله مصنوعی بندر موجب ته نشست مقدار زیادی از هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات رودخانه‌ای می‌شود. Silva و Bicego (۲۰۱۰)، غلظت شناساگرهای زیستی نفتی (ترین، هویان و استران) در رسوبات سطحی کانال São Sebastião (SSC) برزیل را که بزرگ‌ترین پایانه نفتی دریایی برزیل محسوب می‌شود 2200 ng.g^{-1} گزارش کردند. Medeiros و همکاران (۲۰۰۵)، در مطالعه‌ای روی رودخانه‌های منتهی به خور Patos، بیشترین غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی را در رودخانه‌هایی که پساب شهری و روستایی به آن‌ها وارد

جدول ۵. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($\mu\text{g.g}^{-1} \text{ d.w}$) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در رودخانه‌های شهری و بندر انزلی

River sediment	Compounds ($\mu\text{g g}^{-1}$)				Diagnostic Ratios						
	Terpanes	Catag/ Hopanes	Steranes	C23/ C30H	Ts/Ts+Tm	OL/ C30	C29H/ C30	C31HS/ C31H(S+R)	$\Sigma\text{C31-C35}$ /C30	C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$ Sterane C28 $\alpha\beta\beta$ / C27 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\beta\beta$)	Sterane C29 $\alpha\beta\beta$ / (C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$) Sterane
R1	15/34	47/62	21/84	1/85	0/50	0/24	0/79	0/65	2/79	0/32	1/38
R2	6/63	61/51	13/73	0/18	0/42	0/16	0/85	0/56	3/23	0/31	0/80
R3	49/59	144/97	30/84	0/06	0/68	0/13	0/07	0/47	1/14	0/17	1/50
R4	148/29	31/30	14/92	8/06	0/59	1/68	0/77	0/83	10/66	0/30	1/26
R5	122/15	231/31	37/79	1/12	0/40	0/27	0/39	0/76	5/02	0/86	0/43
R6	46/92	563/62	140/47	0/07	0/48	0/12	1/25	0/56	3/48	0/37	0/63
R7	70/42	119/65	109/14	2/88	0/63	1/06	1/00	0/76	7/40	0/33	0/77
R8	14/79	173/17	32/50	0/15	0/37	2/08	0/79	0/61	3/36	0/44	0/68
R9	24/09	205/60	30/88	0/21	0/53	0/06	0/89	0/55	3/46	0/31	2/19
R10	34/21	1696/64	82/82	0/03	0/25	0/42	0/96	0/69	5/07	0/29	1/12
R11	5/21	1399/97	7/23	0/00	0/11	0/23	0/71	0/50	6/15	0/42	0/50
R12	16/90	1332/53	120/40	0/06	0/09	0/11	0/59	0/49	8/94	0/61	0/34

ادامه جدول ۵. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ d.w}$) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در رودخانه‌های شهری و بندر انزلی

River sediment	Compounds ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Diagnostic Ratios					
	Terpanes	Catag/ Hopanes	Steranes	C23/ C30H	Ts/Ts+Tm	Ol/ C30	C29H/ C30	C31HS/ C31HS+R	$\Sigma\text{C}_{31}\text{-C}_{35}$ /C30	C28 $\alpha\beta\beta$ / C27 $\alpha\beta\beta$ +C29 $\alpha\beta\beta$	Sterane C29 $\alpha\beta\beta$ / (C27 $\alpha\beta\beta$ + C28 $\alpha\beta\beta$) Sterane
R13	11/38	1132/61	16/02	0/02	0/34	0/08	0/81	0/52	10/39	0/35	0/90
R14	14/06	102/46	12/79	0/31	0/61	0/22	0/72	0/57	3/18	0/29	1/12
R15	9/32	81/44	11/66	0/18	0/50	0/18	0/86	0/55	3/45	0/23	2/03
R16	130/54	1534/55	33/49	0/11	0/38	0/06	0/98	0/56	2/44	0/25	0/83
R17	317/04	1040/79	35/89	0/08	0/33	0/09	1/00	0/52	2/57	0/18	1/11
R18	11/57	1325/96	26/20	0/02	0/37	0/03	0/40	0/86	6/94	0/29	0/96
R19	44/57	1868/57	40/56	0/08	0/50	0/06	0/33	0/51	9/20	0/79	0/49
R20	8/78	1565/07	21/23	0/01	0/34	0/06	0/81	0/53	9/69	0/15	0/70
R21	16/23	1729/10	23/85	0/03	0/34	0/07	0/90	0/52	6/34	0/36	1/36
R22	116/75	4052/88	89/30	0/05	0/39	0/14	1/33	0/60	4/19	0/32	1/07
R23	531/43	6748/50	51/76	0/12	0/34	0/23	1/20	0/56	3/04	0/19	1/82
R24	533/50	4789/18	188/56	0/13	0/36	0/03	1/27	0/56	3/28	0/44	0/62

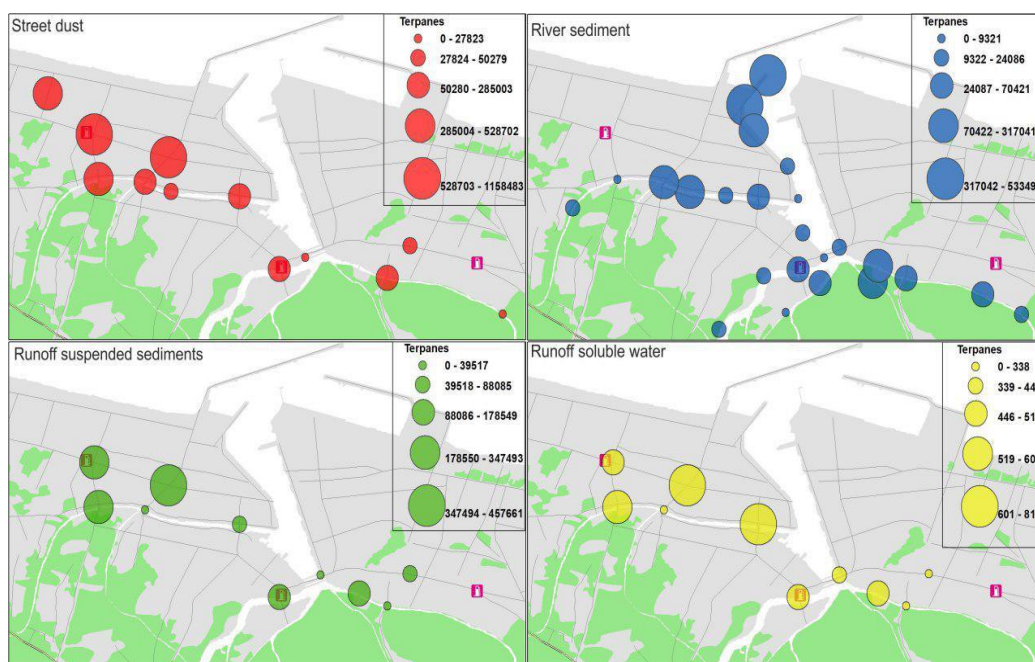


شکل ۳. توزیع فضایی مجموع غلظت هوپان‌های کاتازیک در نمونه‌های غبار خیابانی ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ قرمز)، رسوبات معلق رواناب ($\mu\text{g g}^{-1}$)^۱ (به رنگ سبز)، آب محلول رواناب ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (به رنگ زرد) و رسوبات بستر رودخانه‌ای ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ آبی). (دایره‌های بزرگ‌تر نشان‌دهنده غلظت بیشتر هوپان‌های کاتازیک است).

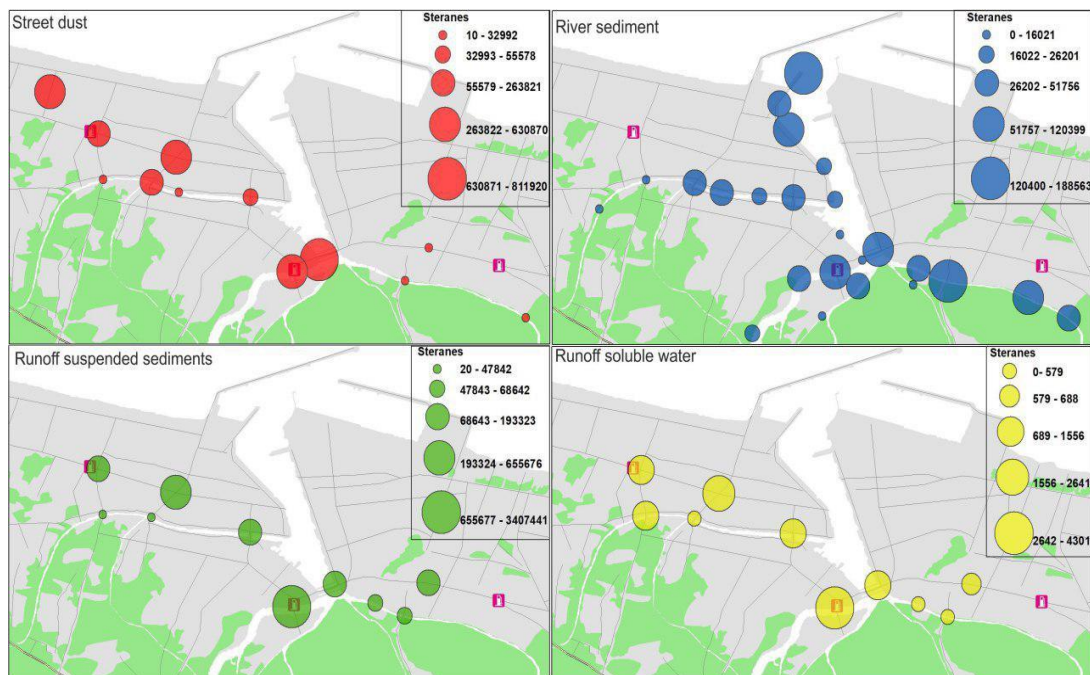
نیز، ایستگاه‌هایی که در منطقه بندر واقع شده‌اند و نیز ایستگاه‌هایی که در محل ورود رواناب‌های شهری آلوده به غبار خیابانی حاوی ترکیبات نفتی هستند، غلظت‌های بالاتری از هوپان‌های کاتاژنیک در خود نشان دادند. همان‌طور که قبلاً بیان شد به دلیل محصور بودن بندر انزلی توسط اسکله مصنوعی، آلاینده‌ها در این منطقه تجمع می‌یابند و رسوبات بستر ته‌نشین می‌شوند. همچنین، در منطقه بندر، تعداد زیادی کشتی و شناورهای مختلفی وجود دارد که مقادیر زیادی هیدروکربن‌های نفتی از طریق سوخت و روغن موتور در آب رها می‌کنند.

توزیع فضایی ترکیبات ترپن و استران نیز در نمونه‌های غبار خیابانی، رواناب‌های شهری (رسوبات معلق و آب محلول) و رسوبات بستر رودخانه‌ای در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. این اشکال، الگوی توزیع مشابه این ترکیبات را در غبار خیابانی و رواناب‌های شهری (رسوبات معلق و آب محلول) بر خلاف رسوبات بستر رودخانه‌ای تأیید می‌کنند که این امر حاکی از الگوی متفاوت توزیع این ترکیبات در رسوبات رودخانه‌ای است.

هوپان‌های کاتاژنیک، معمولاً مشخصه حضور منابع نفتی هستند. این امر آن‌ها را برای تعیین منشأ پتروژنیک مفید کرده است (Peters & Moldowan, 1993). در شکل ۳ توزیع فضایی هوپان‌های کاتاژنیک در ۴ نوع نمونه مورد مطالعه شامل غبار خیابانی (دایره‌های قرمز)، رسوبات رودخانه‌ای (دایره‌های آبی)، رسوبات معلق رواناب (دایره‌های سبز) و آب محلول رواناب (دایره‌های زرد) نمایش داده شده است. اندازه دایره‌ها، نشان‌دهنده غلظت کل هوپان‌های کاتاژنیک است. غلظت این ترکیبات در ایستگاه‌های نمونه‌برداری از غبار خیابانی و رواناب‌های شهری (رسوبات معلق و آب محلول) که در مناطق مرکز شهر و پرجمعیت با ترافیک بیشتر واقع بودند نسبت به ایستگاه‌های حاشیه شهر با ترافیک کمتر، بالاتر بود. ذرات غبار خیابانی در رواناب‌های شهری به‌عنوان محیط انتقالی برای آلاینده‌ها همچون هیدروکربن‌های نفتی عمل می‌کنند (Peake, 2006; Hergren et al., 2006 & Brown). بنابراین، این ترکیبات وارد رودخانه‌ها و متعاقباً سواحل دریای خزر می‌شوند و در رسوبات بستر برای مدت طولانی انباشته می‌شوند. در خصوص رسوبات رودخانه‌ای



شکل ۴. توزیع فضایی مجموع غلظت ترپن‌ها در نمونه‌های غبار خیابانی ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ قرمز)، رسوبات معلق رواناب ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ سبز)، آب محلول رواناب ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (به رنگ زرد) و رسوبات بستر رودخانه‌ای ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ آبی). (دایره‌های بزرگ‌تر نشان‌دهنده غلظت بیشتر ترپن‌ها است).



شکل ۵. توزیع فضایی مجموع غلظت ترکیبات استران در نمونه‌های غبار خیابانی ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ قرمز)، رسوبات معلق رواناب ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ سبز)، آب محلول رواناب ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (به رنگ زرد) و رسوبات بستر رودخانه‌ای ($\mu\text{g g}^{-1}$) (به رنگ آبی). (دایره‌های بزرگ‌تر نشان‌دهنده غلظت بیشتر ترکیبات استران است).

C31HS/C31H(S)، $17\alpha,21\beta$ (H)-hopane به norhopane $\Sigma C_{31}\text{-}C_{35}/C_{30}$ (+ R) نسبت مجموع $17\alpha,21\beta$ (H)-C31 homohopane تا $17\alpha,21\beta$ (H)-C35 homohopane به نسبت‌های $C_{27}\alpha\beta/C_{28}\alpha\beta$ و $C_{29}\alpha\beta/(C_{27}\alpha\beta + C_{28}\alpha\beta)$ و $(\alpha\beta + C_{29}\alpha\beta)$ برای همه نمونه‌های رسپتور محیطی شامل غبار خیابانی، رسوبات معلق رواناب، آب محلول رواناب و رسوبات بستر رودخانه‌ای (جدول‌های ۲ تا ۵) و همچنین برای منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌ها در منطقه شامل آسفالت، تیر، بنزین، گازوئیل، دوده آگزوز و روغن موتور (جدول ۶) محاسبه شد. این نسبت‌ها در مطالعات پیشین برای تعیین منبع و جداسازی (تفکیک) نفت‌ها استفاده شده است (Wang et al., 1998; Wang & Fingas, 2003; Bence & Burns 1995; Zakaria et al., 2000; Shirneshan et al., 2016b). به‌طور کلی، نتایج حاصل از آزمون تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) بر نسبت‌های مولکولی نشانگرها، نشان داد که به‌طور خاص در نمونه‌های غبار خیابانی و

۱۰. شناساگرهای زیستی نفتی در منابع اصلی مورد

مطالعه

غلظت کل ترکیبات هوپان در نمونه‌های منابع اصلی مورد مطالعه از $390/02$ تا $147328/03$ میکروگرم بر گرم وزن خشک متغیر بود و بیشترین غلظت‌ها در تایلر با غلظت $147328/03 \mu\text{g.g}^{-1}$ و پس از آن در دوده آگزوز با غلظت $65338/19 \mu\text{g.g}^{-1}$ مشاهده شد.

۱۱. تعیین منشأ هیدروکربن‌های نفتی با استفاده از

انگشت‌نگاری شیمیایی شناساگرهای زیستی

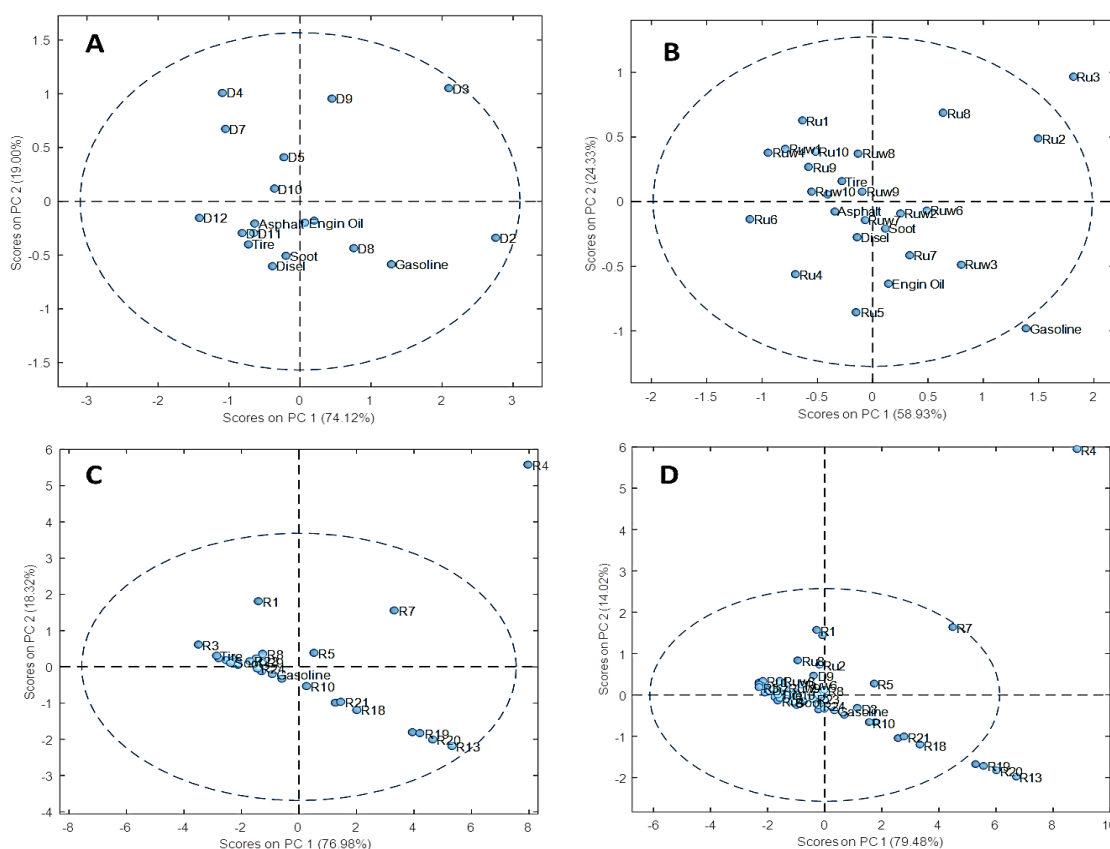
برای بررسی بیشتر منشأ هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های مورد مطالعه، الگوهای پراکنش نشانگرهای هیدروکربنی خاص منبع^{۱۵} شامل نسبت‌های مولکولی C_{23}/C_{30} (نسبت C_{23} tricyclic terpane به $17\alpha,21\beta$ (H)-hopane)، $Ts/Ts + Tm$ (نسبت 17α -22,29,30-trisnorhopane به 17α -22,29,30-trisnorhopane + 18α -22,29,30-trisnorhopane) و C_{29}/C_{30} (نسبت $17\alpha,21\beta$ (H)-30

نمونه‌های رسوبات بستر رودخانه‌ای تأیید کرد که این نمونه‌ها علاوه بر منابع اصلی مورد مطالعه، ورودی‌هایی از منابع مستقل دیگر نیز دریافت می‌کنند.

رواناب‌های شهری، مقادیر نسبی و الگوهای توزیع ترکیبات ترپن و استران نسبتاً مشابه هستند که این امر حاکی از آن است که آن‌ها می‌توانند از منابع مشترک مشابه منشأ گرفته باشند. اما در مقابل، نسبت‌های مولکولی در

جدول ۶. غلظت ترکیبات شناساگرهای زیستی ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) و نسبت‌های تشخیصی آن‌ها در منابع اصلی مورد مطالعه

Sources	Compounds ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Diagnostic Ratios						
	Terpanes	Catag/ Hopanes	Steranes	C23/ C30H	Ts/Ts+Tm	Ol/ C30	C29H/ C30	C31HS/ C31HS+R	$\Sigma\text{C31-C35}$ /C30	C28 $\alpha\beta\beta$ /C27 $\alpha\beta\beta$ +C28 Sterane	C28 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ +C29	Sterane C29
اسفالت	131/23	6444/33	27/44	0/02	0/36	0/06	0/73	0/56	1/91	0/43	0/64	
بنزین	125/11	390/02	88/76	0/16	0/37	0/09	1/00	0/55	3/82	0/37	0/28	
گازوئیل	558/46	2577/42	226/17	0/07	0/23	0/11	0/70	0/57	2/14	0/29	0/19	
روغن موتور	1394/70	21135/43	63288/58	0/02	0/54	0/12	0/51	0/58	2/61	0/21	0/54	
دوده آگروز	3150/10	65338/19	17519/57	0/03	0/49	0/06	0/96	0/58	2/34	0/58	0/38	
تایر	8082/84	147328/03	27800/50	0/07	0/36	0/09	1/01	0/56	1/82	0/43	0/48	

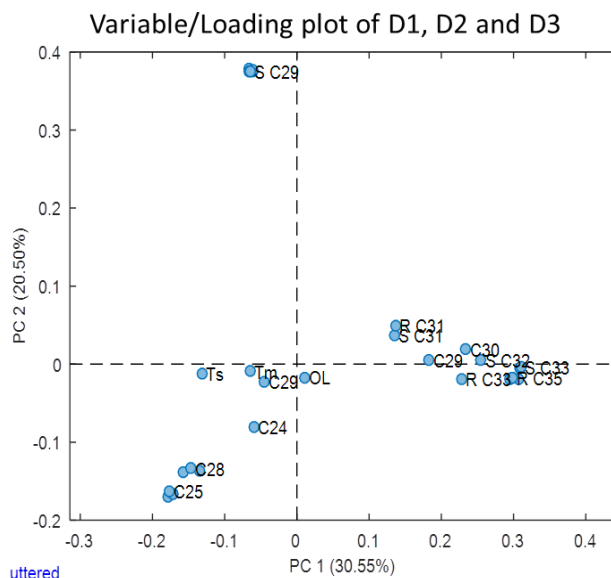
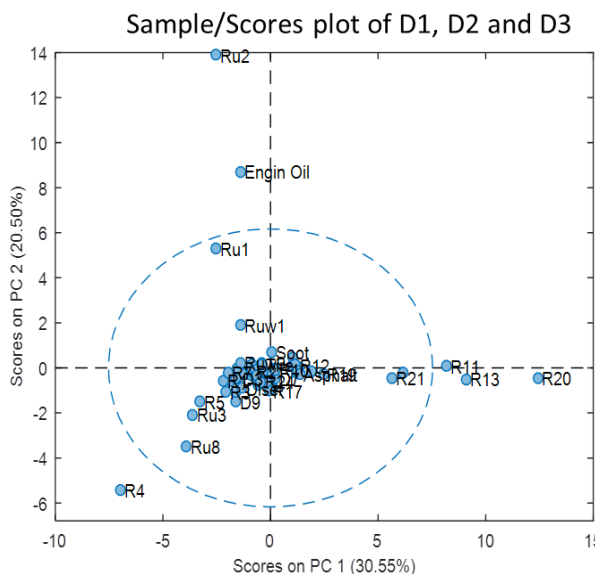


شکل ۶. نتایج PCA حاصل از ۸ نسبت تشخیصی شناساگرهای نفتی در نمونه‌های غبار خیابانی (A)، رواناب‌های شهری (B)، رسوبات رودخانه‌ای (C) و آنالیز هم‌زمان همه نمونه‌ها (D). در همه موارد نمونه‌های منابع اصلی شامل اسفالت، بنزین، گازوئیل، روغن موتور، دوده آگروز و تایر نیز در نظر گرفته شده است.

مقدار کمتر ایستگاه‌های R7 و R1 از دیگر ایستگاه‌ها جدا شده است (موقعیت ایستگاه‌ها را در نقشه شکل ۱ ببینید). هیدروکربن‌های نفتی در این نمونه‌های رسوب رودخانه‌ای خاص (ایستگاه‌های R4, R7, R1) احتمالاً از منابع دیگری ناشی می‌شوند که در نمونه‌های منابع اصلی مطالعه شده، مورد توجه قرار نگرفته‌اند، ناشی می‌شوند. ایستگاه‌های هر ۳ نوع نمونه (غبار خیابانی، رواناب و رسوب رودخانه‌ای) که دور از مرکز شهر واقع شده‌اند در پلات‌های اسکورهای PCA از دیگر ایستگاه‌ها جدا شده‌اند. در نهایت، پلات PC1-PC2 (شکل 6 D)، حاصل از آنالیز هم‌زمان^{۱۶} همه انواع نمونه‌ها نشان داد که اکثریت نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب شهری (رسوبات معلق و آب محلول رواناب‌ها)، بخشی از نمونه‌های رسوب رودخانه‌ای و ۶ نمونه منبع مورد مطالعه، در وسط پلات در یک گروه قرار گرفتند. در مقابل، ایستگاه رسوب رودخانه‌ای R4، اسکور خیلی بالای مثبت PC1 و PC2 داشت و همچنین برخی رسوبات رودخانه‌ای دیگر با اسکورهای PC2 منفی بالاتر، پراکنده شدند. این نتایج نشان داد که هیدروکربن‌های نفتی موجود در نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری با ترکیب شش نمونه منبع مورد مطالعه، مرتبط هستند. درحالی‌که برخی از نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای به خوبی توسط آن‌ها تشریح نشدند و این نمونه‌ها احتمالاً هیدروکربن‌های نفتی را از ورودی‌های ناشی از منابع دیگری دریافت می‌کنند که در ۶ منبع اصلی مورد مطالعه شامل نمی‌شوند. این نتایج همچنین با نتایج حاصل از تحلیل MCR-ALS و نیز با نتایج حاصل از انگشت‌نگاری شیمیایی پروفایل‌های ترکیب منبع تأیید شده‌اند. نتایج حاصل از آزمون PCA هم‌زمان روی غلظت‌های هیدروکربن‌های نفتی در تمامی نمونه‌های مورد مطالعه شامل غبار خیابانی، رواناب، رسوب رودخانه‌ای و نمونه‌های منبع اصلی در شکل ۷ آمده است. این نتایج در توافق با نتایج حاصل از PCA نسبت‌های تشخیصی نشانگر خاص منبع بود.

به‌منظور تمایز بهتر ارتباط بین نمونه‌های رسپتور و منابع اصلی مورد مطالعه، آزمون تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) روی ۸ نسبت تشخیصی مذکور، محاسبه شده در همه نمونه‌ها شامل C23/C30 (18 α (H)-, C23/C30 OL/C30 (17 α ,21 β -hopane), Ts/Ts + Tm, oleanane/C30, C28 Σ C31_C35/ C30, C31S/(C31S + R), C29/C30 C29 $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + $\alpha\beta\beta$ /(C27 $\alpha\beta\beta$ + C29 $\alpha\beta\beta$) C28 $\alpha\beta\beta$) به کار گرفته شد.

نتایج PCA نسبت‌های تشخیصی خاص منبع در شکل ۶ نشان داده شده است. برای ۴ نوع نمونه شامل غبار خیابانی، رواناب، رسوب رودخانه‌ای و منابع مورد مطالعه، ۴ مؤلفه اصلی نخست به میزان ۷۴/۱۲ درصد، ۵۸/۹۳ درصد، ۷۶/۹۸ درصد و ۷۹/۴۸ درصد بود. همان‌طور که در پلات اسکورهای PC1-PC2 مربوط به نمونه‌های غبار خیابانی (شکل ۶ A)، مشاهده می‌شود، ایستگاه‌های D3 و D2 با اسکورهای مثبت بیشتر PC1، از دیگر ایستگاه‌ها جدا هستند. این نشان می‌دهد که وضعیت این دو ایستگاه از سایرین متفاوت است. همان‌طور که در نقشه شکل ۱ آمده است، این دو ایستگاه دور از مرکز شهر و در منطقه‌ای تقریباً جنگلی واقع شده‌اند. بنابراین ترافیک وسایط نقلیه در این ایستگاه‌ها بسیار کمتر است و از این رو کمتر تحت تأثیر آلاینده‌های نفتی قرار می‌گیرند. دیگر ایستگاه‌های غبار خیابانی به منابع اصلی هیدروکربنی نزدیک‌تر هستند. این نشان می‌دهد که هیدروکربن‌های نفتی یافت شده در این نمونه‌های غبار خیابانی، ترکیبات مشابه بیشتری با نمونه‌های منبع مورد مطالعه داشتند. در نمونه‌های رواناب، پلات اسکورهای PC1-PC2 (شکل ۶ B) به‌ویژه در ایستگاه Ru3 و به مقدار کمتر ایستگاه‌های Ru2 و Ru8 با اسکورهای مثبت بالای PC1 و PC2، از دیگر ایستگاه‌های رواناب جدا بودند (شکل ۱). منابع هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رواناب مشابه با نمونه‌های غبار خیابانی مشاهده شد. اما در نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای، پلات اسکورهای PC1-PC2 (شکل 6 C)، ایستگاه R4 و به



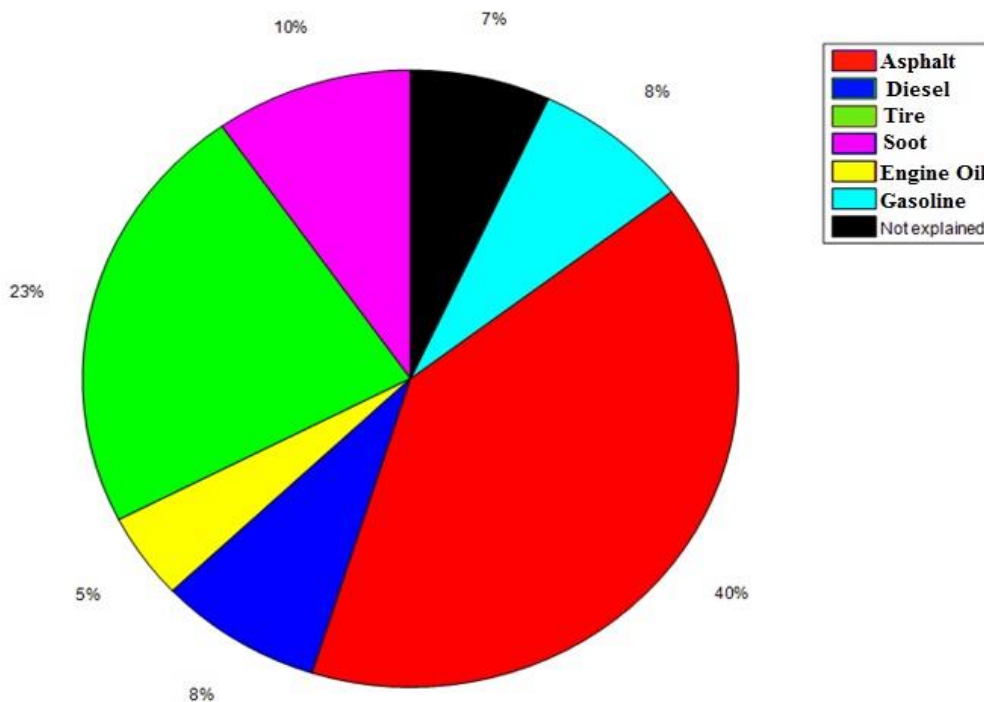
شکل ۷. نتایج PCA D_{aug} پلات اسکوره‌های PC1-PC2 (چپ) و loading (راست).

شده‌ای که نمی‌توانست با مدل رسپتور ارائه شده تعریف شود، وجود داشت. بر اساس این شکل، منبع اسفالت بیشترین سهم و روغن موتور کمترین سهم را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات رودخانه‌ای منطقه مورد مطالعه داشته‌اند. Wakeham و همکاران (۱۹۸۰)، نیز با مطالعه منابع انتشار هیدروکربن‌ها در غبار خیابانی و رسوبات سطحی دریاچه‌های سوئیس مشاهده کردند که ذرات ناشی از فرسوده شدن و سایش اسفالت کف جاده، بیشترین سهم را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در منطقه داشته است. همچنین منبع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات رودخانه‌های Alsace فرانسه (Faure و همکاران، ۲۰۰۰) و در غبار خیابانی و رسوبات رودخانه‌های شهری Auckland نیوزیلند (Ahrens, 2010) و رسوبات کف جاده گزارش شد. Ruchaya و همکاران (۲۰۰۷)، منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌ها شامل دوده اگزوز اتومبیل، تایلر، اسفالت و روغن موتور مصرفی را در بانکوک تایلند مطالعه کردند و نتیجه گرفتند که بقایای تایلر، بیشترین سهم را در انتشار ترکیبات PAH در غبار خیابانی شهر بانکوک داشته است.

۱۲. تعیین سهم منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی در منطقه

به‌منظور تصور بهتر تعیین سهم منابع آلودگی به‌دست‌آمده که در مؤلفه‌های ارائه شده MCR-ALS در همه نمونه‌های رسپتور توصیف شد، درصدهای تخمینی هر یک از سهم منابع برای همه نمونه‌های رسپتور در شکل ۸ نشان داده شده است.

بر اساس شکل ۸، منبع اسفالت (به‌رنگ قرمز) و تایلر (به‌رنگ سبز) بیشترین سهم (۴۰ درصد و ۲۳ درصد) را در هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رسپتور آنالیز شده داشتند. از این رو از نقطه نظر کمی، این دو منبع بایستی به‌عنوان منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رسپتور مورد مطالعه (غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات رودخانه‌ای) قرار بگیرند. با توجه به تحلیل MCR-ALS هم‌زمان تمامی نمونه‌ها، به ترتیب اسفالت، تایلر، دوده اگزوز و گازوئیل بیشترین سهم را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در منطقه مورد مطالعه داشتند. از این رو، شکل ۸ شرح خلاصه‌ای از آنچه منابع اصلی آلودگی هیدروکربن‌های نفتی در منطقه جغرافیایی تحت مطالعه ما است ارائه می‌دهد. فقط ۷ درصد از جرم کل آنالیز



شکل ۸. تعیین درصد مشارکت کلی منابع تعریف شده حاصل از آنالیز MCR-ALS

آلودگی زیاد هیدروکربن‌ها در این منطقه می‌انجامد. شناساگرهای نفتی هوپان و استران در نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری توزیع مشابهی را نشان دادند، به طوری که میزان این ترکیبات در مناطق مرکزی شهر با ترافیک بالای اتومبیل‌ها بیشتر از ایستگاه‌های مورد مطالعه در حاشیه شهر و مناطقی با ترافیک کم خودروها بود. از این رو مشخص شد که منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری یکسان بود. انتشار این ترکیبات از مشتقات نفتی همچون اسفالت، بنزین، گازوئیل، روغن موتور، دوده آگزوز اتومبیل‌ها و موتورسیکلت‌ها و تایر وسایل نقلیه منابع اصلی آن‌ها در نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری است. توزیع مکانی شناساگرهای نفتی هوپان و استران در رسوبات سطحی رودخانه‌ای نشان داد که ایستگاه‌های واقع در منطقه بندری دارای بالاترین غلظت این ترکیبات در منطقه مورد مطالعه بودند. احداث اسکله مصنوعی در مقابل بندر که موجب سکون آب بندر و رسوب‌گذاری شدید شده است به ته‌نشست آلاینده‌ها و تجمع آن‌ها در رسوبات

پس از تایر، دوده آگزوز خودروهای بنزینی سهم زیادی در انتشار ترکیبات PAH در منطقه مورد مطالعه داشت (Ruchaya et al., 2007). همچنین Pengchai و همکاران (۲۰۰۲) و Kose و همکاران (۲۰۰۸) با مطالعه هیدروکربن‌های نفتی در غبار خیابانی شهر توکیو و Okayama ژاپن ذرات ناشی از ساییده شدن تایر را به عنوان منبع اصلی هیدروکربن‌ها گزارش کردند.

۱۳. نتیجه‌گیری

به طور کلی، شناساگرهای نفتی هوپان و استران در غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات سطحی رودخانه‌ای و بندر انزلی دارای غلظت بالایی بودند، از این رو می‌توان ابراز داشت که این منطقه به لحاظ ترکیبات هیدروکربن‌های نفتی از آلودگی بالایی برخوردار است. به نظر می‌رسد تراکم بالای جمعیت و ترافیک بالای اتومبیل‌ها در شهر کوچک انزلی و میزان بالای بارندگی در این شهر باعث ورود این هیدروکربن‌های نفتی به ذرات غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رودخانه‌ها شده و به

خیابانی و رواناب‌های شهری با ترکیب شش نمونه منبع مورد مطالعه، مرتبط هستند. درحالی‌که برخی از نمونه‌های رسوبات رودخانه‌ای به خوبی توسط آن‌ها تشریح نشدند و این نمونه‌ها احتمالاً هیدروکربن‌های نفتی را از ورودی‌های ناشی از منابع دیگری دریافت می‌کنند که در ۶ منبع اصلی مورد مطالعه شامل نمی‌شوند. از این رو می‌توان بیان کرد که ورود فاضلاب‌های شهری و خانگی مختلف به رودخانه‌ها در طول مسیر و آلودگی‌های ناشی از فعالیت‌های بندری از عوامل اصلی آلودگی رسوبات بستر رودخانه‌ای در منطقه مورد مطالعه است. همچنین آزمون PCA بر غلظت‌های شناساگرهای نفتی در نمونه‌های رسپتور مختلف و منابع مورد مطالعه نیز نتایج مشابهی نشان داد. در نهایت، تعیین سهم منابع اصلی انتشار هیدروکربن‌های نفتی در منطقه مورد مطالعه با استفاده از MCR-ALS هم‌زمان تمامی نمونه‌های رسپتور و منابع نشان داد که به ترتیب اسفالت، تایلر، دوده آگروز و گازوئیل بیشترین سهم را در انتشار این ترکیبات در نمونه‌های رسپتور مورد مطالعه (غبار خیابانی، رواناب‌های شهری و رسوبات رودخانه‌ای) داشتند. از این رو منبع اسفالت بیشترین سهم و روغن موتور کمترین سهم را در انتشار هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های مختلف به‌خصوص نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری داشته‌اند. میزان بالای بارندگی در این منطقه و تردد زیاد اتومبیل‌های سبک و سنگین، به فرسایش شدید آسفالت بستر خیابان‌ها و انتشار هیدروکربن‌های نفتی در ذرات غبار خیابانی، رواناب‌ها و در نهایت تجمع آن‌ها در بستر رودخانه‌ها و دریا می‌انجامد.

تقدیر و تشکر

مقاله حاضر مستخرج از رساله دکتری محیط‌زیست (گرایش آلودگی) دانشگاه تربیت مدرس با عنوان «توزیع و تعیین سهم منابع اصلی ترکیبات PAH و نشانگرهای نفتی هوپان و استران در غبار خیابانی، رواناب‌ها، رودخانه‌های

بستر این منطقه می‌انجامد. از طرف دیگر وجود کشتی‌ها، لنج‌ها و قایق‌های فراوان در منطقه بندر انزلی موجب ورود ترکیبات نفتی از طریق سوخت و روغن این شناورها به این منطقه می‌شود. همچنین ایستگاه‌های دیگر رسوبات رودخانه‌ای مورد مطالعه نشان دادند که غلظت ترکیبات هوپان و استران در ایستگاه‌هایی که در منطقه مرکز شهر واقع شده‌اند نسبت به ایستگاه‌های واقع در خارج از شهر همچون ایستگاه‌های R2، R3، R4 و R8 آلودگی بالاتری داشتند. به نظر می‌رسد شستشوی ذرات غبار خیابانی که حاوی هیدروکربن‌های نفتی ناشی از مشتقات نفتی مختلف هستند، توسط رواناب‌های شهری بر اثر بارندگی دلیل آلوده‌تر بودن رسوبات رودخانه‌ای واقع در مرکز شهر نسبت به رسوبات رودخانه‌ای مناطق جنگلی حاشیه شهر بوده است.

تعیین منشأ هیدروکربن‌های نفتی به‌روش انگشت‌نگاری شیمیایی شناساگرهای زیستی با استفاده از آزمون تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA) در نمونه‌های رسپتور (غبار خیابانی، رواناب شهری، رسوبات رودخانه‌ای) و منابع مورد مطالعه (اسفالت، بنزین، گازوئیل، روغن موتور، دوده آگروز و تایلر) نشان داد که در نمونه‌های غبار خیابانی و رواناب‌های شهری، الگوهای توزیع ترکیبات ترپن و استران نسبتاً مشابه با هم و مشابه منابع اصلی مورد مطالعه بودند که این امر نیز تأیید کرد که آن‌ها می‌توانند از منابع مشترک مشابه منشأ گرفته باشند. صرفاً ایستگاه‌های D2 و D3 در نمونه‌های غبار خیابانی و ایستگاه Ru3 و به مقدار کمتر ایستگاه‌های Ru2 و Ru8 وضعیت متفاوتی با دیگر ایستگاه‌ها داشتند. به دلیل آن‌که این ایستگاه‌ها دور از مرکز شهر و در منطقه‌ای تقریباً جنگلی واقع شده‌اند. بنابراین ترافیک وسایط نقلیه در این ایستگاه‌ها بسیار کمتر است و لذا کمتر تحت تأثیر منابع مورد مطالعه قرار می‌گیرند. به‌طورکلی نتایج انگشت‌نگاری شیمیایی با استفاده از آزمون PCA نشان داد که هیدروکربن‌های نفتی موجود در اکثریت نمونه‌های غبار

3. Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares
4. pig-bristle brush
5. water sampler
6. van veen grab
7. stainless
8. Gas Chromatography- Mass Spectrometry
9. freeze drier
10. Liquid-Liquid Extraction
11. decanter
12. Limit of detection (LOD)
13. Limit of quantification (LOQ)
14. Relative Standard Deviation
15. source-specific
16. simultaneous analysis

شهری و تالاب بین‌المللی انزلی با استفاده از تحلیل‌های کمومتریکس» است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب قدردانی خود را از دانشگاه تربیت مدرس و مؤسسه ارزیابی محیط‌زیست و تحقیقات آب انجمن تحقیقات علمی اسپانیا (CSIC) بارسلونا برای مساعدت همه جانبه در انجام این تحقیق اعلام نمایند.

یادداشت‌ها

1. source apportionment
2. receptor

منابع

- Abilov, F.A., Orudjev, A.G. and Lange, R. 1999. Optimization of oil containing wastewater treatment processes. *Desalination*, 124: 225–229.
- Aboul-Kassim, T.A.T. and Simoneit, B.R.T. 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. *Marine Chemistry*, 54: 135–158.
- Ahrens M.J. and Depree C.V. 2010. A source mixing model to apportion PAHs from coal tar and asphalt binders in street pavements and urban aquatic sediments. *Chemosphere*, 81: 1526-1535.
- Albaiges, J. and Cuberes MR. 1980. On the degradation of petroleum residues in the marine environment. *Chemosphere*, 9: 539–45.
- APHA (American Public Health Association). 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, in E. G., Arnold, S., Lenore, and D.E., Andrew (eds.), EPS Group incorporation, Hanover, Maryland, USA 3-5.
- Aydin, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M. and Elbir, T. 2014. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, 97: 271-285.
- Azimi-Yancheshmeh, R., Riyahi-Bakhtiari, A. and Savabieasfahani, M. 2017. Oil contamination in surface sediment of Anzali Wetland in Iran is primarily even carbon number n-alkanes. *Environmental Monitoring Assessment*, 189: 589-601.
- Bence, AE. and Burns, W.A. 1995. Fingerprinting hydrocarbons in the biological resources of the Exxon Valdez spill area. In: Wells PG, Butler JN, Hughes JS, editors. *In Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters*. ASTM, Philadelphia: PA; P. 85–140.
- Bertilsson, S. and Widenfalk, A. 2002. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry. *Hydrobiologia*, 469: 23–32.
- Bieger, T., Hellou, J. and Abrajano, T.A. 1996. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 32; 276-274.
- Brown, J.N. and Peake, B.M. 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 359: 145–155.
- Christensen, J.H. and Tomasi, G. 2007. Practical aspects of chemometrics for oil spill fingerprinting. *Journal of Chromatography*, 1169: 1–22.
- Eganhouse, R.P., Simoneit, B.R. and Kaplan, I.R. 1981. Extractable organic matter in urban storm water runoff. 2. Molecular characterization. *Environmental Science and Technology*, 15: 315–326.
- Faure, P., Landais, P., Schlepp, L. and Michels, R. 2000. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles. *Environmental Science & Technology*, 34: 1174–1181.
- Habibi, M.H. and Hadjmohammadi, M.R. 2008. Determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in the Caspian seawater by HPLC following preconcentration with solid-phase extraction. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 27: 91-96.

- Herngren, L., Goonetilleke, A. and Ayoko, G.A. 2006. Analysis of heavy metals in road-deposited sediments. *Analytica Chimica Acta*, 571: 270–278.
- Jeanneau, L., Faure, P. and Montarges-Pelletier, E. 2008. Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Science of Total Environment*, 389: 503–513.
- Kao, N.H., Su, M.G., Fan, J.R. and Yen, C.C. 2015. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cyclic terpenoid biomarkers in the sediments of fishing harbors in Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 97: 319–332.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A. and Holsen, T.M. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29: 533–542.
- Kose, T., Yamamoto, T., Anegawa, A., Mohri, S. and Ono, Y. 2008. Source analysis for polycyclic aromatic hydrocarbon in road dust and urban runoff using marker compounds. *Desalination*, 226: 151–159.
- Mahler, B.J., Van Metre, P.C. and Foremanb, W.T. 2014. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and azaarenes in runoff from coal-tar- and asphalt-sealcoated pavement. *Environmental Pollution*, 188: 81–87.
- Medeiros, P.M. and Bicego, C.M. 2004. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 761–769.
- Medeiros, P.M., Bicego, M.C., Castelao, R.M., Rosso, C., Fillmann, G. and Zamboni, A.G. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 31: 77–87.
- Mohammadi Zadeh, C., Saify, A. and Shalikh, H. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) along the eastern Caspian Sea coast. *Global Journal of Environmental Research*, 4: 59–63.
- Nemati Varnosfaderany, M., Riyahi Bakhtiari, A., Zhaoyan, G. and Guoqiang, C. 2015. Distribution and characteristic of PAHs in sediments from the southwest Caspian Sea, Guilan Province, Iran. *Water Science & Technology*, 71: 1587–1596.
- Nemirovskaya, I.A., Brekhovskikh, V.F. and Kazmiruk, V.D. 2006. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in bottom sediments of offshore mouth area of the Volga. *Water Resources*, 33: 274–284.
- Pengchai, P., Nakajima, N. and Furumai, H. 2002. PAH profiles of vehicle exhaust, tires and road material sand their contributions to PAHs in road dusts, *Environmental Science*, 15: 433–442.
- Perrone, M.G., Carbone, C., Faedo, D., Ferrero, L., Maggioni, A., Sangiorgi, G. and Bolzacchini, E. 2014. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmospheric Environment*, 82: 391–400.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall. p. 363.
- Ruchaya, B., Murakami, M., Wattayakorn, G., Togo, A. and Takada, H. 2007. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. *Science of the Total Environment*, 384: 420–432.
- Shirneshan, G., Riyahi Bakhtiari, A. and Memariani, M. 2016a. Distribution and origins of n-alkanes, hopanes, and steranes in rivers and marine sediments from Southwest Caspian coast, Iran: implications for identifying petroleum hydrocarbon inputs. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-016-6825-8.
- Shirneshan, G., Ryahi Bakhtiari, A. and Memariani M. 2016b. Identification of sources of tar balls deposited along the Southwest Caspian Coast, Iran using fingerprinting techniques. *Science of the Total Environment*, 568 (2016) 979–989.
- Silva, A.M.D., Bicego, M.C., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in So Sebastio Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. *Marine Environmental Research*, 69: 277–286.
- Takada, H., Onda, T., Harada, M. and Ogura, N. 1991. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. *Science of the Total Environment*, 107: 45–69.
- Takada, H., Onda, T. and Ogura, N. 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science and Technology*, 24: 1179–1186.
- Teixeira, E.C., Agudelo-Castañeda, D.M. and Mattiuzi, C.D.P. 2015. Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sources to the urban environment: A comparison of receptor models. *Science of the Total Environment*, 538: 212–219.
- Tolosa, I., Mora, S.D., 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: 44–60.

Volkman, J.K., Holdsworth, D.G., Neill, G.P. and Bavor, H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, 112: 203-219.

Wakeham, S.G., Schaffner, C. and Giger, W. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 415-429.

Wang, Z.D. and Fingas, M. 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 47: 423-452.

Wang, Z.D., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L. and Lambert, P. 1998. Study of the 25-Year-Old Nipisi Oil Spill: Persistence of Oil Residues and Comparisons between Surface and Subsurface Sediments. *Environmental Science and Technology*, 31: 2222-2232.

Yunker, M.B. and 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.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D. and Sylvestre, S. 2002. PAH in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.

Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J. and Saliot, A. 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 105(10): 70-89.

Zakaria, M.P., Horinouchi, A., Tsutsumi, S., Takada, H., Tanabe, S. and Ismail, A. 2000. Oil pollution in the Straits of Malacca, Markers for source identification, *Environmental Science & Technology*, 34: 1189-1196.

Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E. and Kumata, H. 2002. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs. *Environmental Science & Technology*, 36: 1907-1918.