

الگوی پراکنش و تعیین منشأ هیدروکربن های چند حلقه‌ای معطر در رسوبات سطحی رودخانه‌های استان گیلان

محمد نعمتی ورنوسفادرانی، دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، مازندران، نور، ایران.

علیرضا ریاحی بختیاری*، استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، مازندران، نور، ایران.

Zhaoyan GU، استاد موسسه زمین شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین.

Guoqiang Chu، استادیار موسسه زمین شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین.

E.mail: riahi@modares.ac.ir

دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۲۰ - پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۵

چکیده

تحقیقات انجام شده بر روی هیدروکربن های چندحلقه ای معطر (PAHs) در دریای خزر محدود و بیانگر آلودگی متوسط تا شدید با منشأ غالب پتروژنیک در رسوبات سطحی سواحل استان گیلان می باشد. حال آنکه در مورد توزیع این ترکیبات در رودخانه های استان که مهمترین منابع ورودی به دریا هستند اطلاعاتی در دسترس نیست. مطالعه حاضر به منظور بررسی توزیع الگوی پراکنش و تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی رودخانه های استان گیلان انجام شده است. تعداد ۸۴ نمونه رسوب سطحی از ۲۸ رودخانه استان گیلان (از آستارا تا لنگرود) جمع آوری گردید. نمونه ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی (GC-MS) مورد تجزیه و تحلیل و غلظت ۳۰ ترکیب PAH مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین منشأ از نسبت های تشخیصی استفاده شد. رودخانه چوپر ($9\text{ ng/g} \pm 78/9$) و رودخانه اشک ($9\text{ ng/g} \pm 206/9$) به ترتیب کمترین و بیشترین میزان مجموع غلظت ترکیبات PAH (TPAH29) را به خود اختصاص دادند. ترکیب غالب در رودخانه های مختلف، متفاوت یافت شد ولی به طور کلی فنانترن ($1\text{ ng/g} > 116/1$)، پایرن ($6\text{ ng/g} > 102/9$)، نفتالین ($4\text{ ng/g} > 266/8$)، دی بنزوتیوفن ($6\text{ ng/g} > 134/1$) و پرلین ($1\text{ ng/g} > 116/1$) به عنوان ترکیبات غالب در بین دیگر ترکیبات PAH شناخته شدند. با توجه به نتایج نسبت های تشخیصی همچون LMW/HMW ($12/84 - 73/0$)، MP/P ($4/43 - 1/0$)، Ant/178 ($14/0 - 1/0$)، Flu/202 ($54/0 - 12/0$) و B(a)Ant/228 ($74/0 - 8/0$) و شاخص پایروژنیک ($2/82 - 9/0$) منشأ غالب ترکیبات PAH در محدوده مورد مطالعه مخلوط پتروژنیک و پایروژنیک می باشد. با استفاده از دو شاخص Per/PAI و Per/TPAHuns رودخانه های مورد مطالعه بیوژنیک می باشد. الگوی ترکیبی تقریباً مشابه ترکیبات PAH اندازه گیری شده در اکثر رودخانه های استان گیلان و غلظت کم آنها ($300\text{ ng/g} > \text{TPAH29}$) نشان دهنده اثر ته نشینی اتمسفری ترکیبات PAH در حوضه آبخیز و انتقال آنها به دریای خزر از طریق رودخانه ها است. با توجه به قابلیت نسبت های تشخیصی تعیین منشأ، شناسایی آلودگی های نقطه ای در حوضه آبخیز رودخانه های آلوده تر شامل اشک، پسیخان، خمام رود، جاف رود و لوندویل جای با مطالعات جامع بر روی ترکیبات PAH امکان پذیر و ضروری است.

واژه‌های کلیدی: PAHs، تعیین منشأ، نسبت های تشخیصی، رودخانه، استان گیلان

۱- مقدمه

هیدروکربن های نفتی دریای خزر مطالعات متفاوتی در زمینه های بررسی میزان آلکان های نرمال و ترکیبات PAH در رسوبات سطحی دریای خزر به منظور تعیین منشأ و بررسی غلظت ترکیبات PAH انجام شده (عابسی و سعیدی، ۱۳۸۹، حاجی زاده ذاکر و همکاران، ۱۳۹۰، Tolosa و همکاران، ۲۰۰۴، Nemiroskaya و همکاران، ۲۰۰۶، Habibi و Hadjmohammadi، ۲۰۰۸ و Mohammadi Zadeh و همکاران، ۲۰۱۰) ولی در این زمینه تا کنون مطالعه ای در رسوبات سطحی رودخانه های کشورمان به عنوان منشأ قسمتی از این آلاینده ها صورت نگرفته است. تحقیق حاضر به منظور پایش و تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی ۲۸ رودخانه منتهی به دریای خزر در استان گیلان (از آستارا تا لنگرود) صورت گرفت.

۲- روش بررسی

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در رودخانه های مشرف به سواحل جنوب غربی دریای خزر در محدوده استان گیلان از آستارا تا لنگرود بین طول های جغرافیایی $48^{\circ}51'57''$ و $50^{\circ}15'23''$ و عرض های جغرافیایی $37^{\circ}13'50''$ و $38^{\circ}25'41''$ قرار دارد (تصویر ۱، جدول ۱). رودخانه های این محدوده اکثراً دارای شیب تند بستر در کوهستان (۷-۱۳٪) و طول کم می باشند. در ارتفاعات از مناطق بی کربنات کلسیک، بی کربنات در سازندهای سیلیکاته و بی کربنات سولفات بصورت پراکنده و ناپیوسته و در نواحی پست از مناطق بی کربنات، کلروره و سولفات بی کربنات عبور می کنند (فرهنگ جغرافیایی رودهای کشور).

هیدروکربن های چند حلقه ای معطر^۱ (PAHs) ترکیبات آلی با دو یا چند حلقه بنزنی متصل به هم، با آرایش متفاوت هستند. ترکیبات PAH به دلیل حلالیت کم در آب و خاصیت آب گریزشان، در ستون آب بیشتر به صورت کلوئید و پیوسته با مواد آلی محلول و ذرات معلق هستند و در نهایت در رسوبات ته نشین می شوند. ترکیبات PAH به دلیل پایداری بالا، قابلیت انتقال به مناطق دوردست و مخاطراتی که برای سلامتی انسان (پتانسیل سرطان زایی و جهش زایی) دارند، جزء مهمترین آلاینده ها در مقیاس منطقه ای و جهانی هستند (Douben، ۲۰۰۳). منشأ ترکیبات PAH را می توان به دو گروه عمده طبیعی (مثل Reten ناشی از سوزنی برگان) و ناشی از فعالیت های انسانی تقسیم بندی کرد. ترکیبات PAH ناشی از فعالیت های بشر به دو گروه پتروژنیک^۲ (ناشی از آلودگی های نفتی) و پایروژنیک^۳ (ناشی از احتراق ناقص) تقسیم بندی می شوند (Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲). دلیل اصلی استفاده از PAH در تعیین منشأ، پایداری آنها نسبت به شرایط محیطی است. چرا که به دلیل نداشتن شاخه فرعی^۴ یکی از نشانگرهای زیستی پایدار بشمار می روند (Venkatesan، ۱۹۸۸). ساده ترین و متداول ترین روش تعیین منشأ ترکیبات PAH، نسبت های تشخیصی^۵ (DRs)، می باشد. ترکیبات PAH ناشی از منابع مختلف، نسبت های تشخیصی مشخصی دارند که از طریق مقایسه میزان محاسبه شده نسبت های تشخیصی با مقادیر مرجع ارائه شده جهت هر منبع می توان آنها را تعیین منشأ نمود (Yunker و همکاران، ۲۰۰۲). دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه دنیا دریافت کننده آلودگی های بسیار زیادی از پنج کشور اطراف آن است. امروزه علیرغم همکاری های بین المللی جهت حل مشکلات دریای خزر (مثل CEP^۶)، این دریاچه همچنان دچار مشکلات روز افزون است. در خصوص

۲-۲- جمع آوری نمونه ها و جامعه آماری

به منظور بررسی توزیع سطحی ترکیبات PAH در رودخانه های استان گیلان، در ۲۸ رودخانه (جدول ۱) ایستگاه های در پایین دست و قبل از مصب رودخانه ها انتخاب و با استفاده از نمونه بردار چنگکی^۷ رسوب نمونه برداری با ۳ تکرار در هر رودخانه در شهریور ماه ۱۳۹۱ انجام گرفت. نمونه های رسوب سطحی (۰-۳ سانتیمتر) در آلومینیوم فویل بسته بندی شده و در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل و سپس در سردخانه در دمای ۲۰°C- تا انجام مراحل بعدی نگهداری شدند (Krishnamoorthy, ۲۰۰۳).

۲-۳- آماده سازی نمونه ها

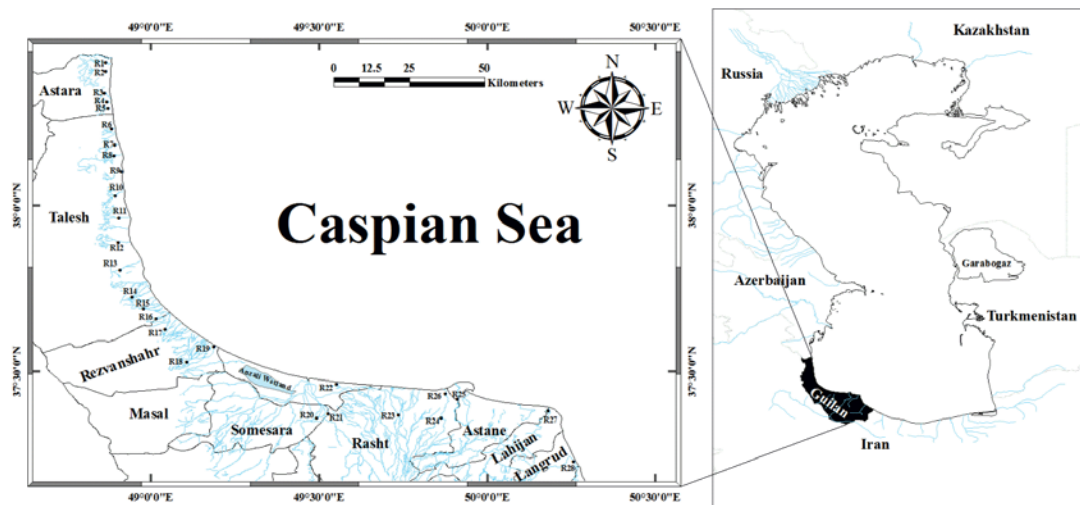
جهت استخراج ترکیبات PAH در هر نمونه ابتدا ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت^۸ ترکیبی حاوی چهار استاندارد داخلی (anthracene-d10, naphthalene-d8, chrysene-d12 و perylene-d12) جهت کنترل کیفیت آنالیز ترکیبات PAH به ۵ گرم رسوب خشک شده (با دستگاه فریز درایر، ۷۲ ساعت) اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم ۱۰۰ ml حاوی حلال دی کلرو متان^۹ استخراج هر نمونه به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. به منظور از بین بردن گوگرد، به نمونه های استخراج شده، مقداری مس فعال شده اضافه گردید. پس از ۲۴ ساعت، جهت کاهش حجم حلال در نمونه های موجود در بالن ته گرد از دستگاه تبخیر کننده دوار^{۱۰} استفاده شد. نمونه استخراج شده بر روی ستون سیلیکاژل ۵٪ (غیرفعال شده بوسیله آب) اضافه گردیده و سپس شستشوی ستون با استفاده از ۲۰ میلی لیتر مخلوط دی کلرو متان/هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) صورت گرفت. خروجی بدست آمده از مرحله ی اول کروماتوگرافی ستونی پس از کاهش حجم به ۲-۳ میلی لیتر بوسیله دستگاه تبخیر کننده دوار، بر روی ستون

کروماتوگرافی مرحله دوم حاوی سیلیکاژل کاملاً فعال قرار گرفت تا ترکیبات PAH موجود در نمونه جداسازی گردد. جهت جدا سازی ترکیبات PAH از ۱۴ میلی لیتر دی کلرو متان / هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) برای شستشوی ستون کروماتوگرافی استفاده شد. خروجی حاصل بوسیله دستگاه تبخیر کننده ی دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن حلال پرانی شده تا به حجم ۱ ml برسد. نمونه مربوطه بوسیله پیت پاستور به ظرف شیشه ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم ۱/۵ میلی لیتر منتقل و سپس با جریان آرام گاز نیتروژن خشک شد. در آخر پیش از تزریق به دستگاه GC-MS، ۱۰۰ میکرولیتر ایزواکتان حاوی استاندارد داخلی^{۱۱} (P-terphenyl-d14) جهت کمی سازی بر اساس روش استاندارد داخلی، به شیشه ی محتوی هر نمونه اضافه شد (Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲، Riyahi Bakhtiari و همکاران، ۲۰۰۹b). جهت تعیین غلظت از مخلوط دو استاندارد شامل استاندارد ۱۶ ترکیب PAH توصیه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و استاندارد ۱۳ ترکیب PAH (شامل ترکیبات PAH نادر)، محصول شرکت Chiron (لیست ترکیبات در توضیحات تصویر ۳)، استفاده شد. در ضمن جهت کنترل کیفی، استخراج چندین نمونه Blank و تزریق آن به دستگاه همزمان با دیگر نمونه ها انجام شد. محاسبه کلیه غلظت ها بر مبنای وزن خشک صورت گرفته است.

نعمتی، ریاحی

جدول ۱. موقعیت ایستگاه های مورد مطالعه (طول رودخانه ها بر اساس فرهنگ جغرافیایی رودهای کشور)

طول (km)	عرض جغرافیایی (N)	طول جغرافیایی (E)	نام رودخانه	کد ایستگاه
۲۰	38° 25' 41.4"	48° 51' 56.9"	خواجه کریم چای	R1
-	38° 24' 11.8"	48° 51' 57.5"	خواجه کریم چای ۲	R2
۷	38° 20' 13.8"	48° 51' 44.8"	کانرود	R3
۱۸	38° 18' 38.7"	48° 52' 09.1"	لوندویل چای	R4
۱۸	38° 17' 34.6"	48° 52' 25.2"	چلونند	R5
۲۰	38° 13' 50.3"	48° 53' 03.9"	لمیر	R6
۲۰	38° 10' 55.2"	48° 53' 35.2"	چویر	R7
۲۶	38° 08' 59.5"	48° 53' 27.4"	حویق	R8
۳۱	38° 06' 04.5"	48° 54' 45.9"	شیرآباد	R9
۱۵	38° 01' 51.0"	48° 53' 38.8"	خطبه سرا	R10
۱۷	37° 57' 41.0"	48° 54' 20.9"	لیسار	R11
۱۲	37° 53' 19.5"	48° 54' 14.1"	جوکندان	R12
۳۸	37° 48' 22.1"	48° 54' 28.5"	کرگانرود	R13
۳۳	37° 43' 30.2"	48° 56' 42.5"	ناورود	R14
۱۹	37° 41' 27.3"	48° 58' 43.9"	خاله سرا	R15
-	37° 39' 38.3"	49° 00' 57.5"	روستای ۵۷	R16
۱۱	37° 37' 41.3"	49° 02' 36.7"	دیناچال	R17
۵۵	37° 31' 46.7"	49° 06' 27.4"	شفارود	R18
۲۸	37° 34' 34.2"	49° 11' 15.8"	چاف رود	R19
۴۶	37° 21' 43.1"	49° 29' 38.7"	پسیخان (نخاله روگاه)	R20
۷۴	37° 22' 23.3"	49° 31' 35.9"	سیاه رود (پیر بازار)	R21
-	37° 27' 46.9"	49° 33' 06.5"	طالب آباد	R22
۵۶	37° 22' 13.6"	49° 44' 06.9"	حمام رود (خشکبیجار)	R23
-	37° 21' 40.0"	49° 51' 45.4"	اشمک (لشت نشاء)	R24
۶۷۰	37° 25' 05.0"	49° 54' 39.0"	سفید رود	R25
۳۲/۵	37° 26' 03.4"	49° 52' 32.0"	اشمک (بندر زیباکنار)	R26
۲۵	37° 22' 58.9"	50° 10' 54.6"	جیرباغ	R27
۳۰	37° 13' 49.8"	50° 15' 23.2"	سفید رود کهنه	R28



شکل ۱. موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری

۳-۳- تجزیه و تحلیل داده‌ها

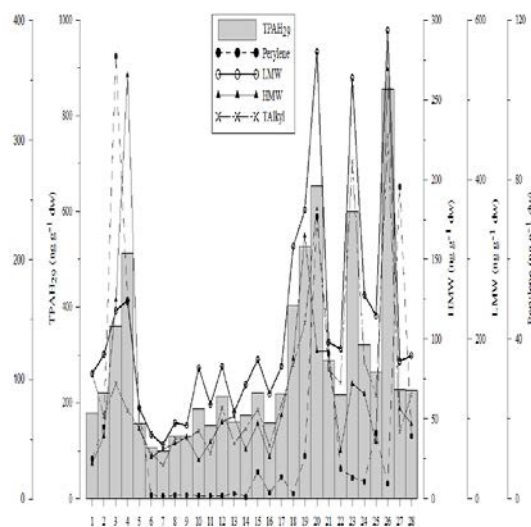
مولکولی ۲۵۲ (Per/ PAI^{۱۶} یا Per/252, Baumard و همکاران، ۱۹۹۸)، نسبت آنتراسن به مجموع آنتراسن و فنانترن (Ant/Ant+Phe) یا (Ant/178)، نسبت فلورانتن به مجموع فلورانتن و پایرن (Flu/Flu+Py یا Flu/202)، نسبت بنزو(آ) آنتراسن به مجموع بنزو(آ) آنتراسن و کرایزن (B(a)Ant/228 یا B(a)Ant/B(a)Ant+Chr) و همچنین شاخص پایروژنیک^{۱۷} (Wang و همکاران، ۱۹۹۹) استفاده شد (۱۸). همچنین به منظور تعیین منشاء دقیق تر، نمودارهای متقاطع^{۱۸} برای هر یک از دو نسبت تشخیصی رسم شد (Yunker و همکاران، ۲۰۰۲). در نهایت جهت تمایز بین منشاءهای پایروژنیک در نمونه‌های پایروژنیک از نسبت‌های ارائه شده توسط Wilcke و همکاران (۱۹۹۹) شامل نسبت فلورانتن، پایرن، کرایزن، بنزو(بی) فلورانتن و بنزو(آ)پایرن به بنزو(ئی) پایرن (Py/BeP, Flu/BeP, Chr/BeP, B(b)F/B(e)P و BaP/BeP) استفاده شد.

به منظور بررسی روند تغییرات الگوی ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مختلف در نرم افزار SPSS 15 ابتدا با استفاده از آزمون کلموگروف - اسمیرنف^{۱۲} نرمال بودن داده‌ها بررسی شد و در ادامه با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون^{۱۳} ارتباط بین روند تغییرات شاخص‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (Zar, ۱۹۹۹).

به منظور تعیین منشاء ترکیبات PAH در رسوب سطحی رودخانه‌ها از نسبت‌های تشخیصی مختلف همچون نسبت ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم^{۱۴} به ترکیبات PAH با وزن مولکولی زیاد^{۱۵} (LMW/HMW, Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲)، نسبت ترکیبات متیله فنانترن به فنانترن (MP/P, Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲)، نسبت پرین به مجموع ترکیبات PAH بدون گروه آلکیل (Per/TPAHuns, Wakeham و همکاران، ۱۹۸۰) و نسبت‌های تشخیصی حاصل از ایزومرهای ساختاری شامل: نسبت پرین به مجموع ایزومرهای ساختاری دارای جرم

۳- نتایج و بحث

غلظت ۳۰ ترکیب PAH در ۲۸ رودخانه واقع در استان گیلان (از آستارا تا لنگرود) اندازه گیری شد. با توجه به گزارش منشاء بیوژنیک پرلین در سواحل جنوب غربی دریای خزر (Tolosa و همکاران، ۲۰۰۴)، روند تغییرات آن به صورت جداگانه ارائه شده است (شکل ۲).



شکل ۲. نتایج حاصل از میانگین تغییرات غلظت TPAH₂₉، Perylene، LMW، HMW، TAlkyl و پرلین در رودخانه های مورد مطالعه

نتایج حاصل از بررسی مجموع ۲۹ ترکیب PAH (TPAH₂₉)^{۱۹} محدوده وسیع تغییرات را در ایستگاه های مورد مطالعه نشان می دهد بطوریکه رودخانه چوبر (۹۸/۸±۷۸/۹ ng/g) و رودخانه اشمک (ng/g) چوبر (۸۵۵/۸±۲۰۶/۹) به ترتیب کمترین و بیشترین میزان غلظت مجموع ترکیبات PAH را نشان دادند ولی اکثر رودخانه ها (۲۰ رودخانه) غلظت TPAH₂₉ کمتر از

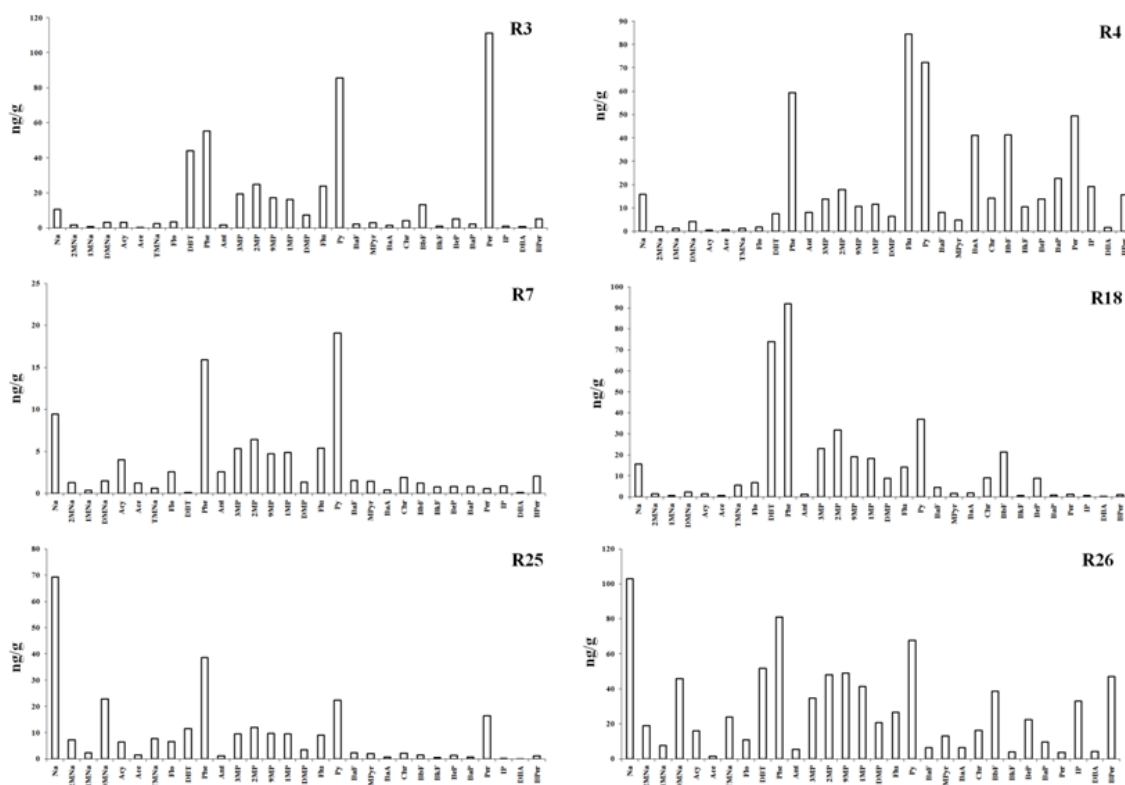
۳۰۰ ng/g را داشتند. با توجه به تقسیم بندی Baumard و همکاران (۱۹۹۸) رودخانه های مورد مطالعه در محدوده بین مناطق با آلودگی کم (> ۱۰۰ ng/g) و مناطق صنعتی شدیداً آلوده (< ۱۰۰۰ ng/g) قرار می گیرند. Winkels و همکاران (۱۹۹۸) مجموع غلظت ۶ ترکیب PAH مورد اندازه گیری در رسوبات دلتای رودخانه ولگا را کمتر از ۴۰ ng/g گزارش کرده اند. Tolosa و همکاران (۲۰۰۴) میزان مجموع غلظت ترکیبات PAH (۲۶ ترکیب) را در ۲۹ ایستگاه سواحل ایرانی خزر مربوط به سال ۲۰۰۰ را در محدوده ۹۴ تا ۱۷۸۹ ng/g گزارش کرده اند. Nemiroskaya و همکاران (۲۰۰۶) مجموع غلظت ۱۰ ترکیب PAH مورد اندازه گیری در رسوبات دلتای رودخانه ولگا را در محدوده ۸ تا ۱۵۴ ng/g گزارش کرده اند. غلظت TPAH₂₉ در ایستگاه های مورد مطالعه قابل مقایسه با برخی رودخانه های مالزی (۲۰-۹۲۴ ng/g) =TPAH₁₅: Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲) است، از برخی رودخانه ها مثل رودخانه Kaoping در تایوان (Fang و همکاران، TPAH₂₈= ۲۰۰±۷۷ ng/g) و همکاران، رودخانه Chao Phraya در تایلند (۲۰۰۷) =TPAH₁₄: Boonyatumanond ۳۳-۵۹۴ و همکاران، ۲۰۰۶) و مصب رودخانه Pearl در چین (Luo و همکاران، TPAH₁₇= ۴۵۳/۶-۱۳۷/۵ ng/g) و همکاران، ۲۰۰۶) بیشتر و از برخی رودخانه ها مثل رودخانه Iloilo در فیلیپین (۳۱۲۸/۷-۴۹۳/۳ ng/g) =TPAH₁₂: Taneza و Philp، ۲۰۰۹) و رودخانه Huangpu در چین (TPAH₁₆= ۱۹۰۱-۳۰۳ ng/g)

Liu و همکاران (۲۰۰۸) کمتر است. منابع پتروژنیک همچون نفت خام و محصولات نفتی تصفیه شده سبک مملو از ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم هستند در حالیکه ترکیبات PAH حاصل از احتراق (پایروژنیک) بیشتر شامل ترکیبات PAH با وزن مولکولی زیاد گزارش شده اند (Guiliani و همکاران، ۲۰۰۸). ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم (LMW، ۲-۳ حلقه ای) ۴۸-۸۸٪، ترکیبات PAH با وزن مولکولی زیاد (HMW، ۴-۶ حلقه ای بجز پرین) ۱۲-۵۲٪ و مجموع ترکیبات PAH دارای گروه آلکیل (TAlkyl) ۱۴-۵۸٪ از میزان TPAH29 را در رودخانه های مختلف به خود اختصاص داده اند و به طور کلی الگوی غالبیت ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم که معرف آلودگی نفتی هستند (Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲) در بسیاری از ایستگاه ها مشهود است (تصویر ۲). همبستگی مثبت و معنی دار TPAH29 با LMW ($r=0/961, p < 0/01$) و TAlkyl ($r=0/916, p < 0/01$) به عنوان شاخص های الگوی نفتی و شاخص HMW ($r=0/804, p < 0/01$) به عنوان معرف الگوی پایروژنیک نشان دهنده اثر هر دو منشاء پتروژنیک و پایروژنیک در شکل گیری ترکیبات PAH منطقه است. عدم همبستگی معنی دار پرین با TPAH29 ($r=0/281, p > 0/05$) نشان دهنده منشاء متفاوت آن نسبت به دیگر ترکیبات PAH می باشد. تصویر شماره ۳ الگوی ترکیبی ۳۰ ترکیبات PAH مورد بررسی را در شش رودخانه کانرود (R3)، لوندویل چای (R4)، چوبر (R7)، شفارود (R18)، سفید رود (R25) و اشمک (R26) به عنوان معرف کلیه رودخانه

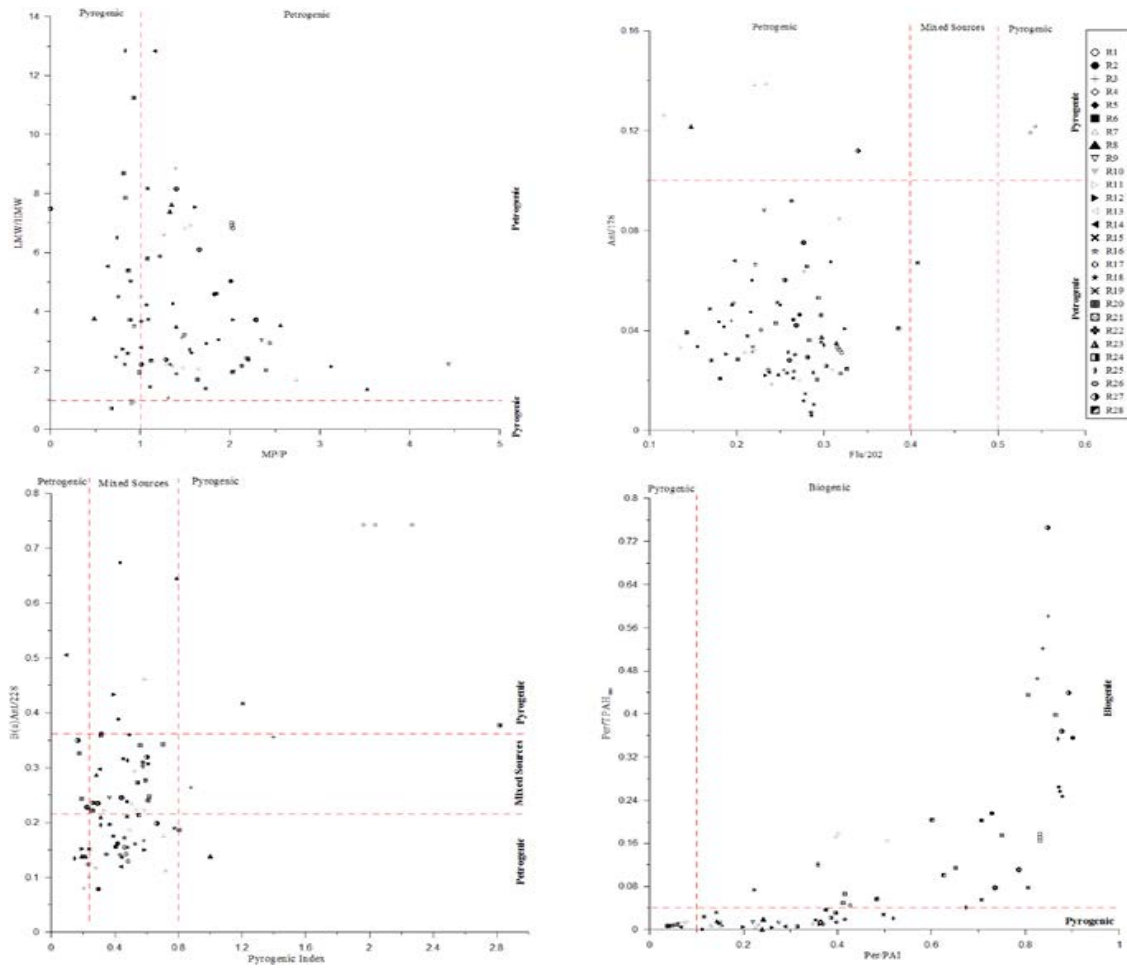
های مورد بررسی را نشان می دهد. الگوی ترکیبی ترکیبات PAH در اکثر رودخانه ها مشابه رودخانه چوبر می باشد. چهار ترکیب فناترن ($210/2 \text{ ng/g}$) - $0/2$ ، پایرن ($102/6 \text{ ng/g}$ - $0/9$)، نفتالین (ng/g) $266/4$ - $0/8$ و دی بنزوتیوفن ($134/6 \text{ ng/g}$ - $0/1$) به عنوان ترکیبات غالب در بین دیگر ترکیبات PAH شناخته شدند که البته ترتیب غالبیت آنها در رودخانه های مختلف، متفاوت می باشد (تصویر ۳). فلورانتین تنها در رودخانه لوندویل چای ($84/5 \text{ ng/g}$) غالب است که می تواند ناشی از منشاء متفاوت یا شرایط تجزیه ای آن در این رودخانه باشد. پرین غلیظ محدود تغییرات وسیع در رودخانه های مورد مطالعه ($116/1 \text{ ng/g}$ - $0/1$) در دو رودخانه ها کانرود (R3) و جیرباغ (R27) ترکیب غالب می باشد. الگوی پایروژنیک با غالبیت ترکیبات HMW در رودخانه لوندویل چای مشهود است، در حالیکه رودخانه سفید رود غالبیت ترکیبات LMW و الگوی پتروژنیک را نشان می دهد. رودخانه اشمک (R26) مقادیر بالایی از هر دو گروه LMW و HMW را نشان می دهد و در عین آلوده ترین رودخانه در محدوده مورد مطالعه است که هر دو الگوی پایروژنیک و پتروژنیک را نشان می دهد. رودخانه اشمک در غرب رودخانه سفید رود واقع شده که از پیرموسی سرچشمه گرفته و پس از عبور از لشت نشا و بندر زیباکنار و تلاقی با خروجی تالاب بین المللی بوجاق از داخل پارک ملی بوجاق به دریای خزر می ریزد. با توجه به حوضه آبخیز واحد و الگوی ترکیبی (PAHs) متفاوت دو ایستگاه این رودخانه (R24 و R26) می توان ورود ترکیبات PAH پایروژنیک

در رودخانه Langat مالزی (Bakhtiari Riyahi و همکاران، ۲۰۰۹) نیز اثبات شده است. غالبیت منشاء پتروژنیک با استفاده از دو نسبت LMW/HMW ($<0/1$) و MP/P ($<0/1$) در مقابل یکدیگر در اکثر رودخانه ها مشهود است (شکل ۴). مقادیر این دو نسبت قابل مقایسه با رودخانه های مالزی است که در آنها منشاء اصلی ترکیبات PAH را گرد و خاک جاده ها و روغن سوخته گزارش کرده اند (Zakaria و همکاران، ۲۰۰۲). البته هر دو نسبت منشاء پایروژنیک را در رودخانه لوندویل جای (R4) نشان می دهند.

ناشی از آلودگیهای نقطه ای بندر زیباکنار به رودخانه را نتیجه بیش از ۲/۵ برابر شدن غلظت ترکیبات PAH (شکل ۳) و بخصوص ترکیبات HMW دانست. ورود انواع آلاینده از طریق انواع پساب های کشاورزی، شهری و روستایی به رودخانه اوشمک گزارش شده است (خارا و همکاران، ۱۳۹۰). منشاء بیوژنیک پرلین با استفاده از دو شاخص Per/TPAHuns ($<0/0.4$) و Per/PAI ($<0/1$) در اکثر رودخانه های مورد مطالعه تایید شده است و تنها در رودخانه های کرگانرود (R13)، ناورود (R14)، شفارود (R18) و اشمک (R26) منشاء پایروژنیک دارد (تصویر ۴). منشاء پایروژنیک پرلین در اثر احتراق ناقص



شکل ۳. نتایج حاصل از میانگین غلظت ترکیبات PAH در ایستگاه های مورد مطالعه. (علامت اختصاری ترکیبات به ترتیب: Na (نفتالین)، 2MNa (۲-متیل نفتالین)، 1MNa (۱-متیل نفتالین)، DMNa (۶،۲-دی متیل نفتالین)، Acy (اسه نفتیلن)، Ace (اسه نفتن)، TMNa (۳،۵-تری متیل نفتالین)، Flo (فلورن)، DBT (دی بنزو تیوفن)، Phe (فنانترن)، Ant (آنتراسن)، 3MP (۳-متیل فنانترن)، 2MP (۲-متیل فنانترن)، 9MP (۹-متیل فنانترن)، 1MP (۱-متیل فنانترن)، DMP (۳،۶-دی متیل فنانترن)، Flu (فلورانتن)، Py (پایرن)، BaP (بنزو (آ) فلورن)، MPy (۱-متیل پایرن)، B(a)Ant (بنزو (آ) آنتراسن)، Chr (کرایزن)، BbF (بنزو (بی) فلورانتن)، BkF (بنزو (کا) فلورانتن)، BeP (بنزو (ئی) پایرن)، BaP (بنزو (آ) پایرن)، Per (پرلین)، IP (ایندونپایرن)، DBA (دی بنزو (آ) آنتراسن)، BPer (بنزو (جی اچ آی) پرلین)



شکل ۴. نتایج حاصل از محاسبه نسبت‌های تشخیصی و شاخص پیروزنیک جهت تعیین منشأ ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه (به همراه سطوح مبنای تقسیم‌بندی بر اساس Yunker و همکاران، ۲۰۰۲ و Wang و همکاران، ۱۹۹۹)

منشاء مخلوط پیروزنیک و پتروژنیک را در اکثر رودخانه‌ها نشان می‌دهد (شکل ۴). تنها در دو رودخانه کانرود (R3) و لوندویل چای (R4) غالبیت منشأ پیروزنیک از نظر هر دو نسبت قابل اثبات است. جهت بررسی دقیقتر منشأ پیروزنیک در این دو ایستگاه مقادیر حاصل از محاسبه نسبت‌های Flu/BeP، Chr/BeP، BbF/BeP و BaP/BeP در جدول ۲ ارائه شده است.

نمودار نسبت Ant/178 ($> 0/1$) در مقابل Flu/202 نمودار نسبت $> 0/4$ نیز منشأ غالب پتروژنیک را در اکثر رودخانه‌ها نشان می‌دهد (شکل ۴). منشأ پیروزنیک رودخانه لوندویل چای (R4) با استفاده از این دو نسبت نیز مشهود است. منشأ مخلوط پتروژنیک و پیروزنیک در رودخانه سفید رود کهنه (R28) توسط هر دو نسبت تایید شده است. نمودار نسبت B(a)Ant/228 ($0/2$) - در مقابل شاخص پیروزنیک ($0/35 - 0/223 - 0/8$)

جدول ۲. نسبت برخی ترکیبات PAH به BeP حاصل از احتراق سوخت های متفاوت (Wilcke و همکاران، ۱۹۹۹)

و نمونه‌های رسوب ایستگاه های شاخص پاپروژنیک

	Flu/BeP	Py/BeP	Chr/BeP	BbF/BeP	BaP/BeP
ذغال سنگ نرم	۸	۵	۳	۴	۱/۷
ذغال سنگ سخت	۷	۶/۵	۲/۲	۳	۱
سوخت دیزل	۷	۸	۱	۲	۰/۵
بنزین	۲۰	۳۵	۳	۱	۱
سوخت حرارتی	۸۰	۲۵	۳۰	۴	۰/۲
رودخانه کانرود	۴/۷-۴/۶	۱۹-۱۳/۹	۰/۹-۰/۸	۲/۹-۲/۳	۰/۴۵-۰/۳۹
رودخانه لوندویل چای	۶/۲-۶/۱	۵/۳-۵/۱	۱/۱-۱	۳-۲/۹	۱/۷-۱/۶
رودخانه اوشمک (بندرزیاکنار)	۱/۳۷-۰/۹۷	۳/۲-۲/۷	۰/۷۷-۰/۶۵	۲/۱۳-۱/۲۶	۰/۴۶-۰/۳۷

رودخانه در محدوده مورد مطالعه با منشاء مخلوط پاپروژنیک و پتروژنیک نیز نتایج محاسبه نسبت های فوق ارائه شده است. اکثر مقادیر محاسبه شده خارج از محدوده نسبتها در مورد سوخت های اشاره شده است و از بین آنها تنها دو نسبت BbF/BeP و BaP/BeP موید منشاء احتراق ناقص بنزین و گازوئیل می‌باشند.

۴- نتیجه گیری

الگوی ترکیبی ترکیبات PAH اندازه گیری شده در اکثر رودخانه های استان گیلان تقریباً مشابه بود به جز در برخی رودخانه های آلوده تر که می‌تواند ناشی از اثرات آلودگی های نقطه ای در حوضه آبخیز آنها باشد. در مجموع نسبت های تشخیصی بکار رفته جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH منشاء مخلوط پتروژنیک و پاپروژنیک در منطقه مورد مطالعه را نشان دادند. البته در برخی رودخانه ها همچون لوندویل چای و کانرود غالبیت منشاء پاپروژنیک مشهود بود که با توجه به

مقایسه نسبت های محاسبه شده با مقادیر ارائه شده توسط Wilcke و همکاران (۱۹۹۹) نشان می‌دهد که منشاء ترکیبات PAH پاپروژنیک در رودخانه کانرود بیشتر در محدوده سوخت دیزل قرار دارد ولی در رودخانه لوندویل چای بیشتر در محدوده زغال سنگ قرار می‌گیرد. بر مبنای نسبت Chr/BeP منشاء در هر دو رودخانه احتراق حاصل از سوخت دیزل می‌باشد. مصرف نفت سفید و گازوئیل جهت گرمایش در روستاهای شهرستان آستارا می‌تواند یکی از منشاء های عمده ترکیبات PAH در این دو رودخانه باشد. البته آتش سوزی جنگل و آتش زدن مزارع پس از برداشت محصول در استان گیلان یکی از عوامل اصلی انتشار ترکیبات PAH می‌باشد ولی در زمینه الگوی ترکیبات PAH حاصل از آنها هنوز اطلاعاتی در دست نیست. در مورد رودخانه اوشمک (R26) به عنوان آلوده ترین

19. Total of 29 Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds

۷- مراجع

- حاجی زاده ذاکر ن.، رحمانی ا.، مقدم م.، شادی ر.، عابسی ع. (۱۳۹۰) "غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی"، محیط شناسی، سال سی و هفتم، ۶۰: ۹۹-۱۰۶.

- خارا، ح.، مظلومی، ح.، نظامی، ش.، اکبرزاده، ا.، قلی پور، س.، احمدنژاد، م.، فلاح، ف.، رهبر، م. (۱۳۹۰) "بررسی کیفیت آب رودخانه اشکم (استان گیلان)"، مجله شیلات دانشگاه آزاد واحد آزادشهر. سال پنجم. شماره سوم. ۵۴-۶۱.

- عابسی، ع.، سعیدی، م. (۱۳۸۹) "منشاء هیدروکربن‌ها در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های گلستان و مازندران"، محیط شناسی، سال سی و ششم، ۵۵: ۴۳-۵۸.

- فرهنگ جغرافیایی رودهای کشور (حوضه آبریز دریای خزر) (۱۳۸۲)، جلد دوم. انتشارات سازمان جغرافیایی نیروهای مسلح. تهران

- Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. (1998) "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. Environmental Toxicology & Chemistry" 17, 765-776.

- Boonyatumanond, G., Wattayakorn, A.T., Takada, H., (2006) "Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. Marine Pollution Bulletin" 52, 942-956.

- Douben PET. (2003) "PAH: An ecotoxicological perspective", first edition. West Sussex, UK: John Wiley and Sons.

- Fang, M.D., Hsieh, P.C., Ko, F.C., Baker, J.E., Lee, C.L. (2007) "Sources and distribution of

شاخص‌های موجود می‌تواند ناشی از احتراق سوخت دیزل در وسایل گرمایشی باشد. مطالعات تکمیلی در سرشاخه‌های رودخانه‌ها و تعیین الگوی ترکیبی ترکیبات PAH حاصل از آتش سوزی جنگل و آتش زدن مزارع پس از برداشت محصول در استان گیلان جهت اضمحلال نظر دقیق‌تر بسیار راهگشا خواهد بود.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه دکتری آلودگی محیط زیست با عنوان "منشاء و تحلیل تاریخچه ورود هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر بویژه پریلن در رسوبات سواحل و رودخانه‌های جنوب غربی دریای خزر" در دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس و همچنین با حمایت مالی سازمان حفاظت محیط زیست (شماره طرح: ۹۲/۵۵۲) می‌باشد. از آقای مهندس خدام محمدی، رئیس بخش آبنگاری سازمان نقشه برداری کشور به خاطر هماهنگی‌های انجام شده جهت اسکان در زمان نمونه برداری بسیار سپاسگزاریم.

۶- پی‌نوشت‌ها

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2. Petrogenic
3. Pyrogenic
4. Functional Group
5. Diagnostic Ratios analysis (DRs analysis)
6. Caspian Environment Program
7. Van-Veen Grab Sampler
8. Surrogate
9. Dichloromethane(DCM)
10. Rotary evaporator
11. Internal Injection Standard (IIS)
12. Kolmogorov - Smirnov
13. Pearson Correlation Coefficient
14. Lower Molecular Weight PAHs
15. Higher Molecular Weight PAHs
16. Penta Aromatic Isomers
17. Pyrogenic Index
18. Cross Plot

- from the Langat River", Peninsular Malaysia. *Environment Asia* 2, 1-10.
- Riyahi Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi XH, Rahim MCA. (2009) "b. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini lake", Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry* 24: 1777-1787.
- Taneza, P., Philp, R.P. (2009) "A preliminary study of sources of organic pollutants in the Iloilo River", Philippines. *Environmental Forensics* 10, 68-81.
- Tolosa I, Mora SD, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. (2004) "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments", *Marine Pollution Bulletin* 48: 44-60.
- Venkatesan MI. (1988) "Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments": a review. *Marine Chemistry* 25: 1-27.
- Wang Z., Fingas M., Shu Y.Y., Sigouin L., Landriault M., Lambert P., Turpin R., Campagna P., Mullin J. (1999) "Quantitative characterization of PAH in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAH from petrogenic PAH-the 1994 mobile burn study", *Environmental Science and Technology*, 33: 3100-3109.
- Winkels HJ., Kroonenberg SB., Lychagin MY., Marin G., Rusakov GV., Kasimov NS. (1998) "Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danub delta in comparison with Rhine delta", *Applied Geochemistry* 13, 581-591.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell H, Goyette D, Sylvestre S. (2002) "PAH in the Fraser River basin": A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH. *Organic Geochemistry* 33: 489-515.
- Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H. (2002) "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAH", *Environmental Science and Technology* 36: 1907-1918.
- Zar, JH. (1999) "Biostatistical analysis. 4nd edition. NJ: Prentice Hall", Upper Saddle River.
- polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*", 54, 1179-1189.
- Giuliani S, Sprovieri M, Frignani M, Cu NH, Mugnai C, Bellucci LG, et al. (2008) "Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam", *Marine Pollution Bulletin* 56(8): 1504-1512.
- Habibi MH, Hadjmohammadi MR. (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(4): 91-96.
- Krishnamoorthy TM. (2003) "Collection and preparation of lake sediments for dating and trace element analysis by nuclear techniques", *In: Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency. p. 63-82.*
- Liu, Y., Chen, L., Zhao, J., Qinghui, H., Zhiliang, Z., Hongwen, G. (2008) "Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai", China. *Environmental Pollution* 154, 298-305.
- Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Q.S., Sheng, G.Y., Fu, J.M. (2006) "Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River estuary and adjacent coastal areas", China. *Environmental Pollution* 139, 9-20.
- Mohammadi Zadeh C, Saify A, Shalika H. (2010) "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) along the eastern Caspian Sea coast", *Global Journal of Environmental Research* 4(2): 59-63.
- Nemirovskaya IA, Brekhovskikh VF, Kazmiruk VD. (2006) "Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in bottom sediments of offshore mouth area of the Volga", *Water Research* 33(3): 274-284.
- Riyahi Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X.H. (2009) "a. Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in suspended particulate matter and sediments