

## تعیین منشأ و شناسایی منابع ورودی پریلن و سایر هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی تالاب انزلی

مجتبی زمانی<sup>۱</sup>، نعمت‌اله خراسانی<sup>۲</sup>، علی‌رضا ریاحی‌بختیاری<sup>۳\*</sup>، کرامت‌اله رضایی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۰۲

### چکیده

زمینه و هدف: این مطالعه به منظور تعیین غلظت، منشأ و شناسایی منابع ورودی پریلن و برخی ترکیبات PAH در رسوبات سطحی ۳ منطقه قلم‌گوده (A)، سیاه‌کشیم (B) و تالاب مرکزی (C) واقع در تالاب انزلی انجام شد. روش بررسی: تعداد ۲۲ نمونه رسوب (از هر ۳ منطقه) و ۲ نمونه خاک سطحی (فقط از منطقه A) در اردیبهشت سال ۹۱ برداشته شد. نمونه‌برداری از خاک به منظور اثبات وضعیت غلظت و منشأ پریلن در رسوبات مورد بررسی، صورت گرفت. استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAH)، با استفاده از حلال‌های آلی و ۲ مرحله کروماتوگرافی ستونی و آنالیز این ترکیبات، با استفاده از دستگاه GC-MS انجام گرفت. همچنین از نسبت‌های تشخیصی  $IP/IP+BghiP$  و  $BaA/BaA+Chr.Flu/Flu+Pyr.Flu/Pyr.Ph/An$  به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH استفاده گردید.

یافته‌ها: در تمامی نمونه‌های رسوب منشأ پریلن طبیعی و منشأ سایر ترکیبات PAH پتروژنیک بدست آمد. غلظت کلی ترکیبات PAH (به جز پریلن) در محدوده  $۵۶۰/۰۵$  تا  $۱۰۵۱/۹۳$   $ng/g$  (dry weight) و غلظت پریلن نیز بین  $۷۰/۶۵$  تا  $۲۰۴/۴۱$   $ng/g$  بدست آمد. غلظت کلی ترکیبات PAH و پریلن در رسوبات منطقه A به‌طور معنی‌داری بیشتر از ۲ منطقه دیگر بدست آمد، در حالی‌که هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین مقادیر نرمالایز شده ترکیبات PAH به TOC در بین رسوبات ۳ منطقه مشاهده نشد.

نتیجه‌گیری: با توجه به منشأ پتروژنیک ترکیبات PAH در رسوبات سطحی تالاب می‌توان تخلیه انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، فعالیت‌های بندری و کشتیرانی، فعالیت‌های استخراج، اکتشاف و پالایش نفت خام در مناطق فراساحلی و تردد قایق‌های صیادی و گردشگری را به‌عنوان منابع عمده ورود ترکیبات PAH مطرح نمود؛ اما تشخیص منشأ طبیعی پریلن در نمونه‌های رسوب سطحی و خاک دلالت بر تولید این ترکیب در بخش خشکی بواسطه فعالیت موربانه‌ها و قارچ‌ها روی مواد سلولزی و چوبی کف جنگل، چوب‌های در حال فساد و باقی‌مانده فسیل آن‌ها و انتقال به تالاب است.

واژگان کلیدی: ترکیبات PAH، TOC، پتروژنیک، رسوبات سطحی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲- دکترای جنگل‌داری، استاد دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۳- (نویسنده مسئول): دکترای فناوری کنترل آلودگی‌های محیط زیست، دانشیار دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

riahi@modares.ac.ir

۴- دکترای تجزیه مواد غذایی، استاد گروه دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران

## مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) دسته‌ای از ترکیبات آلی اند که در ساختار خود ۲ تا ۷ حلقه بنزن دارند. این ترکیبات از منابع متعددی وارد محیط می‌شوند. آن‌ها می‌توانند منشأ طبیعی (بیوژنیک و دیاژنیک) داشته باشند، اما منبع اصلی ورود این آلاینده‌ها به محیط، فعالیت‌های انسانی (پایروژنیک و پتروژنیک) است که عمدتاً شامل پیرولیز مواد آلی و سوخت‌های فسیلی در دمای بالاتر از  $700^{\circ}\text{C}$  است (۱، ۲). ترکیبات PAH با منشأ طبیعی در محیط بر اثر سنتز این ترکیبات توسط پلانکتون‌ها، گیاهان آوندی و عالی خشکی، باکتری‌ها، جلبک‌ها و سوخت و تجزیه زیست‌توده‌های جانوری و گیاهی تولید می‌شوند (۳). ترکیبات PAH با منشأ انسانی بر اثر ریزش مستقیم مواد نفتی و ترکیبات فراوری شده آن (پتروژنیک) و یا ورود باقی‌مانده‌های ناشی از احتراق ناقص ترکیبات آلی (پایروژنیک) وارد محیط می‌شوند (۴).

به‌منظور تعیین منشأ طبیعی و انسانی ترکیبات PAH، تاکنون معیارها و شاخص‌های متعددی ایجاد شده است (۵). یکی از این روش‌ها، استفاده از برخی نسبت‌های تشخیصی (Diagnostic ratio) است که با توجه به اختلاف در واکنش‌پذیری حلالیت، خصوصیات ترمودینامیکی و سیر تکاملی قابل مقایسه در محیط بین برخی از جفت ایزومرهای PAH از آن‌ها برای تعیین منشأ استفاده می‌گردد (۶).

ترکیبات PAH براساس وزن مولکولی به دو دسته ترکیبات با وزن مولکولی پایین (Low Molecular Weight) و ترکیبات با وزن مولکولی بالا (High Molecular Weight) تقسیم می‌شوند. LMW ترکیباتی هستند که در ساختار خود ۲ تا ۳ حلقه بنزن دارند و جرم مولکولی آن‌ها از  $\text{g/mol}$  ۲۰۲ کمتر است. این ترکیبات دارای اثرات سمی حاداند و تأثیرات مخرب زیادی بر رشد، بقا و تولیدمثل بعضی موجودات زنده به‌ویژه آبزیان دارند. در مقابل ترکیبات PAH با وزن مولکولی بالا شامل ترکیباتی اند که در ساختار خود ۴ تا ۷ حلقه بنزن دارند و جرم مولکولی‌شان مساوی یا بیشتر از  $\text{g/mol}$  ۲۰۲ است. این دسته از ترکیبات در غلظت‌های محیطی

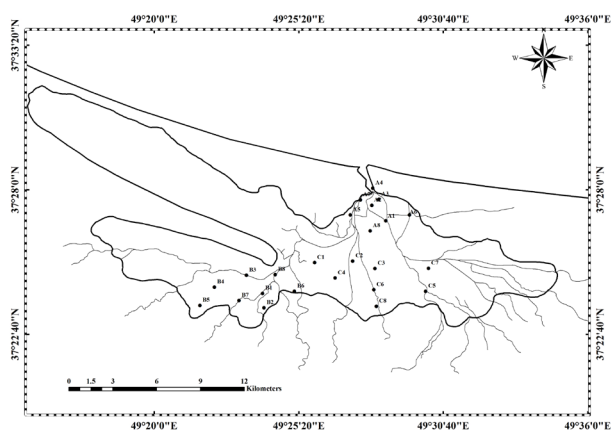
دارای اثرات سمی کمتر بوده، اما به‌طور قابل ملاحظه‌ای در موجودات سطوح بالاتر باعث بروز سرطان و جهش ژنتیکی می‌شوند (۱، ۲). همچنین این ترکیبات تأثیرات تجمعی بسیاری بر جنین موجوداتی نظیر ماهی‌ها و سایر موجودات آبی، دوزیستان، پرندگان و پستانداران دارند (۱).

در بین ترکیبات PAH، پرلین یک ترکیب ۵ حلقوی است، که به مقدار فراوان در خشکی و رسوبات اکوسیستم‌های آبی از جمله دریاها (۷)، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها و حتی آب‌های شیرین (۸) یافت می‌شود. فرمول شیمیایی این ترکیب  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$  و ایزومرهای آن ترکیبات بنزو (b) فلوئورانتن، بنزو (k) فلوئورانتن و بنزو (a) پیرن است (۹).

بنابر اعتقاد کلی ترکیب پرلین یک محصول بیوژنیک است و به‌طور طبیعی در محیط‌های خشکی و از تحول پیش‌ماده‌های اولیه و همچنین در رسوبات عمقی وجود می‌آید و تنها مقادیر بسیار کمی از آن در طی فرآیندهای احتراقی تولید می‌شود (۱۰). در بسیاری از منابع عنوان شده که پرلین کوبینون (Perylenequinone) و مشتقات تولید شده آن توسط گیاهان عالی (۱۰)، حشرات، قارچ‌ها و همچنین زنبق‌ها (۱۱) که تحت شرایط بی‌هوازی بوسیله حذف اکسیژن به پرلین تغییر شکل می‌یابند، از محتمل‌ترین پیش‌ماده‌های طبیعی این ترکیب محسوب می‌شوند (۱۲).

علی‌رغم فراوانی پرلین در طبیعت، منشأ ژئوشیمیایی آن هنوز بخوبی شناخته نشده است و در مطالعات مختلف، نتایج بسیاری در رابطه با فرایندهای احتمالی تولید این ترکیب بدست آمده است. Aizenshtat (۱۹۷۳) منبع احتمالی پرلین موجود در رسوبات عمقی دریاها را در ارتباط با رنگ‌دانه‌های فتوسنتزی دانست (۷) و این در حالی است که Hitse و همکاران در سال (۱۹۸۰) عنوان کردند که دیاتومه‌های موجود در این رسوبات نیز می‌تواند به‌عنوان پیش‌ماده‌های پرلین در نظر گرفته شوند (۳). همچنین برخی منابع زمینی از جمله گیاهان، حشرات و بویژه قارچ‌ها به‌عنوان پیش‌ماده‌های اصلی پرلین در رسوبات پیشنهاد شده‌اند (۱۳). جدای از محیط‌های رسوب‌گذاری، Wilcke و همکاران در سال (۲۰۰۲)

قرار دارد (۱۹). حداقل و حداکثر ارتفاع در این حوزه به ترتیب در حدود ۲۶ m- و ۳۰۱۴ و میانگین بارش حدود ۱۹۸۰ mm در سال است (۲۰). ۳ منطقه مورد بررسی در این مطالعه یعنی قلم‌گوده (A)، سیاه‌کشیم (B) و تالاب مرکزی (C) به ترتیب در شمال، جنوب غرب و جنوب تالاب انزلی واقع شده‌اند که به علت داشتن برخی ویژگی‌ها از قبیل امنیت (تعداد بسیار کم شکارچی طبیعی و انسانی)، پوشش گیاهی مناسب، دسترسی به منابع غذایی و تردد بسیار کم افراد از جذابیت بسیار زیادی برای برخی پرندگان جوجه‌آور مقیم برخوردارند. بنابراین با توجه به این موارد، نمونه‌برداری از رسوبات اطراف ۳ منطقه جوجه‌آوری برخی گونه‌های جوجه‌آور در تالاب انزلی و با هدف تعیین غلظت و منشا ترکیبات PAH در آن‌ها صورت گرفت. شکل ۱ موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات و خاک سطحی در تالاب انزلی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: موقعیت نقاط نمونه‌برداری از رسوبات و خاک سطحی در تالاب انزلی

#### جمع‌آوری نمونه‌ها و جامعه آماری

در تحقیق حاضر پس از مطالعات مقدماتی و بررسی میدانه‌ای از بخش‌های مختلف تالاب انزلی، نمونه‌برداری از ۳ منطقه قلم‌گوده (A)، سیاه‌کشیم (B) و تالاب مرکزی (C) صورت پذیرفت. گزینش نمونه‌ها به گونه‌ای بوده است که تفاوت‌های احتمالی موجود در غلظت و منشا ترکیبات PAH در رسوبات مورد بررسی را آشکار نماید. برای این منظور

پرلین موجود در لایه‌های سنگی سطحی مناطق تروپیکال را وابسته به فعالیت موربانه‌ها در مواد چوبی دانستند (۱۴). در این راستا Riyahi Bakhtiyari و همکاران (۲۰۱۰) غلظت‌های مشاهده شده از پرلین در برخی مناطق تروپیکال کشور مالزی را در ارتباط با یک گونه موربانه با نام علمی *Macrotermes gilvus* و میکروارگانسیم‌ها دانستند (۱۵). علاوه بر آن در مطالعات بسیاری مقادیر چشمگیری از پرلین در چوب‌های در حال پوسیدن و باقی‌مانده فسیل آن‌ها (۱۶) مشاهده شده است. در بسیاری از گزارش‌های اخیر نیز، پرلین به‌عنوان یک بیومارکر زمینی منشا یافته شده از چوب‌های در حال تجزیه توسط قارچ‌ها در مناطق مرطوب (به‌عنوان منبع اصلی) (۱۱)، میکروارگانسیم‌ها (۱۰، ۱۵ و ۱۷)، ژیمنوسپرم‌ها (Gymnosperms) (۱۲) و ریزوبیوها (۱۸) شناخته شده است. با توجه به مطالب فوق می‌توان نتیجه گرفت که پرلین می‌تواند از بیش از یک نوع پیش‌ماده آلی در هر دو محیط خشکی و آبی و همچنین فرایندهای میکروبی مختلف منشا گیرد (۱۰).

تا به حال مطالعات فراوانی در خصوص منشایابی ترکیبات PAH از جمله پرلین در رسوبات محیط‌های آبی در سراسر جهان صورت پذیرفته است. تا آنجا که آگاهییم تاکنون هیچ گزارشی در خصوص تعیین منشا پرلین در رسوبات محیط‌های آبی از جمله تالاب‌ها در ایران منتشر نشده است. بنابراین هدف از انجام مطالعه حاضر این است تا ضمن تعیین غلظت و منشا ترکیبات PAH با استفاده از برخی نسبت‌های تشخیصی در رسوبات سطحی تالاب انزلی، منابع احتمالی ورودی پرلین به این رسوبات نیز مورد بررسی قرار گیرند.

#### مواد و روش‌ها

##### منطقه مورد مطالعه

تالاب انزلی آبخیزی وسیع با آب شیرین، یوتروفیک و کم‌عمق بوده که وسعتی در حدود ۱۹۳ Km<sup>2</sup> دارد. این تالاب در محدوده جغرافیایی ۳۷°۲۰' تا ۳۷°۳۷' عرض شمالی و ۴۹° ۱۵' تا ۴۹° ۴۹' طول شرقی در جنوب غربی دریای خزر در استان گیلان

مورد استفاده در این مرحله ۰/۹ cm بود و سیلیکاژل تا ارتفاع ۹ cm، داخل آن ریخته شد (۹).

#### کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم

در این مرحله هیدروکربن های بدست آمده از مرحله اول ستون کروماتوگرافی توسط ستون سیلیکاژل کاملاً فعال شده، به ۳ بخش مجزا جداسازی شدند. به منظور جداسازی ترکیبات PAH از سایر ترکیبات، از ۱۴ mL مخلوط ان-هگزان/دی کلرومتان به نسبت حجمی ۱:۳ استفاده گردید. نمونه ها پس از عبور از ستون حاوی سیلیکاژل فعال در بالن های گلابی شکل جمع آوری و سپس بخش جدا شده ترکیبات PAH پس از کاهش حجم توسط دستگاه تبخیرکننده دوار، با استفاده از پیپت پاستور به ویال های ۱/۵ mL تیره رنگ منتقل شدند. قطر داخلی ستون کروماتوگرافی مورد استفاده در این مرحله ۰/۴۷ cm بود و سیلیکاژل تا ارتفاع ۱۸ cm، داخل ستون ریخته شد. در مرحله بعد، نمونه های درون ویال با استفاده از جریان بسیار آرام گاز نیتروژن با درجه خلوص (۹۹/۹۹٪) حلال پرانی و خشک شدند. در نهایت و قبل از تزریق نمونه ها به دستگاه GC-MS، ۱۰۰ μL استاندارد داخلی به نام پارترفنیل-d<sub>14</sub> (p-terphenyl-d<sub>14</sub>) به ویال حاوی نمونه اضافه و سپس مقدار ۱ μL از آن به دستگاه تزریق گردید (۹، ۱۰، ۱۵، ۲۱).

#### - آنالیز کربن آلی کل (TOC)

مقدار کربن آلی کل با استفاده از روش کاهش در اثر سوختن (Loss on ignition) تعیین گردید. در این روش مقدار ۲ g رسوب خشک به مدت ۶ h در کوره با دمای ۴۰۰ °C قرار گرفت و پس از آن به دسیکاتور منتقل شد تا به دمای محیط برسد. سپس تفاوت وزن حاصل در اثر سوختن بر میزان وزن اولیه نمونه رسوب تقسیم و در عدد ۱۰۰ ضرب شد تا میزان مواد آلی کل بدست آید. در نهایت برای محاسبه کربن آلی کل، میزان مواد آلی کل بر عدد ۱/۸ تقسیم گردید (۲۱، ۲۲).

تعداد ۲۲ نمونه رسوب سطحی از عمق ۰ تا ۵ (در هر یک از مناطق B و C تعداد ۸ و از منطقه A تعداد ۶ نمونه) در اردیبهشت ماه ۹۱ برداشت گردید. همچنین به منظور اثبات وضعیت غلظت و منشأ پریلن در رسوبات مورد بررسی، ۲ نمونه خاک سطحی (مخلوطی از نمونه های اخذ شده از ۵ نقطه مختلف در یک زمان واحد) نیز از منطقه جنگلی قلم گوده (منطقه A) برداشته شد. پس از نمونه برداری، هر یک از نمونه های رسوب و خاک در پوشش های آلومینیومی قرار گرفته و توسط یونولیت حاوی یخ به محل آزمایشگاه منتقل شدند. تمامی نمونه های رسوب و خاک تا زمان انجام آنالیزها، در دمای ۲۰ °C- نگهداری شدند.

#### - استخراج ترکیبات PAH

معادل ۵ g وزن خشک از هر نمونه، به دقت توزین و مقدار ۱۰۰ μL ترکیب جان شبینی (Surrogate) شامل ۴ ترکیب دوتریویت شده anthracene-d<sub>10</sub>، naphthalene-d<sub>8</sub>، chrysene-d<sub>12</sub> and perylene-d<sub>12</sub> به هر یک از آن ها اضافه گردید. در این مرحله به منظور استخراج ترکیبات آلی، از ۱۶۰ mL دی کلرومتان به مدت ۱۲ h توسط دستگاه سوکسله استفاده شد و در نهایت نمونه های استخراج شده از رسوبات و خاک، توسط دستگاه تبخیر کننده دوار (Rotary evaporator)، حلال پرانی و کاهش حجم (حدود ۲ mL تا ۳) داده شدند (۹).

#### کروماتوگرافی ستونی مرحله اول

در این مرحله نمونه تغلیظ شده با استفاده از پیپت پاستور روی ستون حاوی سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال شده با آب اضافه و با استفاده از ۲۰ mL مخلوط ان-هگزان/دی کلرومتان به نسبت حجمی ۱:۳، هیدروکربن هایی شامل آلکان ها، ترکیبات PAH، هوپان (Hopane) و غیره جدا گردیدند. سپس حجم هر یک از نمونه ها با استفاده از دستگاه تبخیر کننده دوار مجدداً کاهش یافت (حدود ۱ mL) و برای استفاده در کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم آماده گردید. قطر داخلی ستون کروماتوگرافی

## – کنترل کیفی

در مطالعه حاضر، با استفاده از ترکیب جانشینی که شامل ۴ ترکیب PAH دوتریت شده ( $\text{anthracene-d}_{10}$ )،  $\text{naphthalene-d}_8$ ،  $\text{chrysene-d}_{12}$  and  $\text{perylene-d}_{12}$  هستند، این امکان فراهم آمد که میزان از دست رفتن آنالیت‌ها در طی پروسه آنالیزهای شیمیایی، تخمین زده شود. بدین صورت که به هر یک از نمونه‌ها در ابتدای کار، مقدار  $100 \mu\text{L}$  ترکیب استاندارد خارجی با غلظت  $100 \text{ ng/g}$  اضافه شد. نتایج به‌دست آمده نیز توسط میزان ریکاوری این ترکیبات تصحیح گردید و میزان ریکاوری بین ۷۶ تا ۱۰۶٪ به‌دست آمد. همچنین به منظور کنترل کیفیت روش، تعدادی نمونه blank نیز به دستگاه GC-MS تزریق گردید. از طرفی استاندارد داخلی پارترنیل- $d_{14}$  نیز به‌منظور کمی‌سازی و حذف خطاهای بوجود آمده بعلاوه اختلاف در هنگام تزریق نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت برای تعیین حد تشخیص (Limits of detection) دستگاه GC-MS از رابطه (۱) استفاده گردید. مقادیر ریکاوری بدست آمده برای هر ترکیب بر حسب  $\text{ng/g (dry weight)}$  نیز در جدول ۱ گزارش شده است.

$$LOD (\text{ng/g}) = \frac{3(SDy/x)}{m} \quad (1)$$

که در آن،  $SDy/x$  انحراف معیار برگشت  $y$  به  $x$  و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است.

## – آنالیز آماری

در ابتدا به‌منظور بررسی نرمال بودن داده‌ها از آزمون عددی Shapiro-Wilk و برای بررسی همگن بودن واریانس‌ها از آزمون Levene استفاده گردید. همچنین جهت بررسی اختلاف معنی‌دار بین غلظت‌های کلی ترکیبات PAH و پرینل موجود در نمونه‌های رسوب و خاک ۳ منطقه مورد بررسی، از آزمون ANOVA و برای مقایسه میانگین گروه‌ها از آزمون LSD (least significant difference) استفاده شد. ضمناً تمامی آزمون‌های فوق با استفاده از نرم‌افزار R نسخه ۳ انجام گرفت.

## یافته‌ها

### – بررسی غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک

در مطالعه حاضر غلظت ۲۳ ترکیب PAHs شامل نفتالین (Naph)، آسنتیلین (Ace)، آسنتین (Acy)، فلورن (Fl)، فنانترن (Ph)، آنتراسن (An)، ۳-متیل‌فنانترن (3MP)، ۲-متیل‌فنانترن (2MP)، ۲-متیل‌آنتراسن (2MA)، ۹-متیل‌فنانترن (9MP)، ۱-متیل‌فنانترن (1MP)، فلئورانتن (Flu)، پایرن (Pyr)، کرایزن (Chr)، بنزو (a) آنتراسن (BaA)، بنزو (k) فلئورانتن (BkF)، بنزو (b) فلئورانتن (BbF)، دی‌بنزو (a,h) آنتراسن (DahA)، بنزو (e) پایرن (BeP)، بنزو (a) پایرن (BaP)، پرینل (Per)، بنزو (g,h,i) پرینل (BghiP) و ایندنو (۱,۲,۳-cd) پایرن (IP) مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به اینکه هدف اصلی از انجام این مطالعه تعیین منشأ و شناسایی ورودی ترکیبات PAH و به‌خصوص پرینل در رسوبات سطحی تالاب انزلی است، بنابراین نتایج حاصل از تعیین غلظت پرینل و ایزومرهای ۵ حلقوی آن به‌همراه غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH، TOC و همچنین مقادیر کلی LMW و HMW برای هر یک از نمونه‌های رسوب و خاک مورد بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱: حد تشخیص دستگاه GC-MS برای ترکیبات PAH مورد بررسی در مطالعه حاضر

ترکیبات PAH	معادله منحنی کالیبراسیون	حد تشخیص دستگاه
Naphthalene	$Y=182.21x-4.5$	۰/۱
Acenaphthylene	$Y=257.57x-2$	۰/۰۴
Acenaphthene	$Y=288.79x+0.5$	۰/۰۳
Flouren	$Y=195.25x-0.75$	۰/۰۲
Phenanthrene	$Y=288.21x-1.5$	۰/۰۴
Anthracene	$Y=175.43+1$	۰/۰۷
3-Methylphenanthrene	$Y=257.79x-4.5$	۰/۱۶
2-Methylphenanthrene	$Y=192.71x+3$	۰/۰۱

ادامه جدول ۱: حد تشخیص دستگاه GC-MS برای ترکیبات PAH مورد بررسی در مطالعه حاضر

ترکیبات PAH	معادله منحنی کالیبراسیون	حد تشخیص دستگاه
Benzo (b) fluoranthene	$Y=125.79x-4.5$	۰/۰۵
Dibenzo (a,h) anthracene	$Y=117.71x-3$	۰/۰۲
Benzo (e) pyrene	$Y=806.21x+0.5$	۰/۰۵
Benzo (a) pyrene	$Y=215.79x+1.5$	۰/۰۳
Perylene	$Y=227.07x+2.5$	۰/۰۹
Benzo(g,h,i)perylene	$Y=294.07x-9.5$	۰/۱۹
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	$Y=285.93x-47.5$	۰/۲۶

ادامه جدول ۱: حد تشخیص دستگاه GC-MS برای ترکیبات PAH مورد بررسی در مطالعه حاضر

ترکیبات PAH	معادله منحنی کالیبراسیون	حد تشخیص دستگاه
2-Methylantracene	$Y=144.71x-1$	۰/۱
9-Methylphenanthrene	$Y=203.57x-1$	۰/۰۲
1-Methylphenanthrene	$Y=288.21x+2.5$	۰/۰۸
Flouranthene	$Y=174.79x-0.5$	۰/۰۱
Pyrene	$Y=166.93x-6.5$	۰/۰۲
Chrysene	$Y=104.64x-6.5$	۰/۰۱
Benzo (a) anteracene	$Y=117.93x-0.5$	۰/۰۵
Benzo (k) fluoranthene	$Y=123.29x+12$	۰/۸

جدول ۲: غلظت پیرین و ایزومرهای ۵ حلقوی آن به همراه غلظت کلی ترکیبات PAH در هر یک از نمونه‌های رسوب و خاک

منطقه قلم‌گوده (A)	A1	A2 (خاک)	A3 (خاک)	A4	A5	A6	A7	A8
Benzo (k) fluoranthene (BkF)	۱۴/۴۳	۱۲/۷۶	۲۳/۵۴	۱۱/۰۰	۱۵/۵۴	۱۱/۵۴	۵/۴۴	۱۲/۸۷
Benzo (b) fluoranthene (BbF)	۶/۴۱	۱۶/۶۵	۱۷/۶۴	۸/۳۶	۱۳/۹۸	۷/۱۶	۶/۳۵	۸/۷۷
Benzo (e) pyrene (BeP)	۹/۹۷	۱۴/۰۹	۹/۴۵	۱۹/۰۲	۱۴/۹۸	۱۱/۱۳	۱۵/۵۴	۵/۶۶
Benzo (a) pyrene (BaP)	۱۳/۷۶	۱۴/۴۳	۱۳/۶۵	۱۱/۰۲	۱۹/۰۹	۲۰/۹۹	۱۶/۵۴	۹/۱۲
Perylene (Per)	۱۳۱/۴۴	۱۴۴/۴۵	۱۰۱/۴۴	۲۰۴/۴۱	۱۴۲/۷۶	۱۷۳/۹۵	۱۸۲/۴۵	۱۲۴/۶۶
Total PAH (∑ 22PAH)	۹۵۱/۸۵	۸۸۹/۶۴	۷۹۸/۴۰	۱۰۵۱/۹۳	۹۶۲/۸۲	۹۸۲/۰۵	۱۰۱۸/۵۸	۸۱۷/۲۸
TOC	۹۰/۶۵	۷۷/۴۳	۵۸/۴	۸۰/۳۳	۱۱۱/۱	۱۲۸/۵	۱۱۷	۵۵/۶
∑ 22PAH/TOC	۱۰/۵۰۰	۱۱/۴۹۰	۱۳/۶۷۱	۱۳/۰۹۵	۸/۶۶۶	۷/۶۴۲	۸/۷۰۶	۱۵/۹۵۸
<sup>a</sup> LMW	۷۸۱/۷۹	۶۷۲/۲۰	۵۸۱/۶۳	۸۶۱/۸۴	۷۳۹/۲۱	۷۹۰/۶۷	۸۲۷/۸۵	۷۳۰/۴۰
<sup>b</sup> HMW	۱۷۰/۰۶	۲۱۷/۴۴	۲۱۶/۷۷	۱۹۰/۱۰	۲۲۳/۶۱	۱۹۱/۳۸	۱۹۰/۷۳	۱۵۶/۸۸
∑ 5rings	۱۷۶/۰۱	۲۰۲/۳۶	۱۶۵/۷۲	۲۵۳/۸۱	۲۰۶/۳۵	۲۲۴/۷۷	۲۲۶/۳۲	۱۶۱/۰۸

منطقه سیاه‌کشیم (B)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Benzo (k) fluoranthene (BkF)	۱۰/۵۳	۹/۱۱	۱۱/۶۸	۱۰/۹۷	۱۱/۶۶	۹/۸۷	۹/۳۴	۱۰/۰۵
Benzo (b) fluoranthene (BbF)	۵/۸۲	۱۳/۴۳	۸/۸۳	۶/۶۴	۷/۲۷	۱/۷۴	۱۴/۴۳	۹/۹۳
Benzo (e) pyrene (BeP)	۵/۷۶	۱۱/۹۸	۹/۸۷	۱/۰۱	۵/۴۳	۶/۰۹	۱/۳۱	۶/۳۶
Benzo (a) pyrene (BaP)	۷/۴۳	۱۵/۵۵	۷/۶۱	۸/۶۳	۱۳/۰۹	۷/۹۸	۶/۰۹	۶/۷۱
Perylene (Per)	۷۰/۶۵	۹۴/۴۴	۱۰۰/۲۳	۸۶/۶۵	۹۰/۹۸	۷۹/۹۸	۸۰/۹۳	۱۰۸/۳۳
Total PAH (∑ 22PAH)	۶۳۱/۳۸	۶۶۸/۲۴	۸۳۳/۶۶	۷۴۴/۹۳	۵۶۰/۰۵	۶۸۵/۱۱	۶۹۸/۲۸	۵۷۳/۹۸
TOC	۵۳/۴۰	۹۴/۴۱	۴۹/۷۰	۸۹/۵۰	۳۱/۸۰	۶۹/۴۰	۸۸/۲۳	۵۳/۳۴
∑ 22PAH/TOC	۱۱/۸۲۰	۷/۰۷۸	۱۶/۷۷۴	۸/۳۲۳	۱۷/۶۱۲	۹/۸۷۲	۷/۹۱۴	۱۰/۷۶۱
LMW	۴۹۲/۳۷	۵۴۱/۶۸	۶۹۸/۷۴	۶۲۹/۰۷	۴۳۶/۰۲	۵۳۶/۸۷	۵۶۹/۰۳	۴۴۷/۸۳۶
HMW	۱۳۹/۰۱	۱۲۶/۵۷	۱۳۴/۹۲	۱۱۵/۸۶	۱۲۴/۰۳	۱۴۸/۳۰	۱۲۹/۲۵	۱۲۶/۱۵
∑ 5rings	۱۰۰/۱۹	۱۴۴/۵۱	۱۳۸/۲۲	۱۱۳/۹	۱۲۸/۴۳	۱۰۵/۶۶	۱۱۲/۱۹	۱۴۱/۳۸

ادامه جدول ۲: غلظت پربلن و ایزومرهای ۵ حلقوی آن به‌همراه غلظت کلی ترکیبات PAH در هر یک از نمونه‌های رسوب و خاک

منطقه تالاب مرکزی (C)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Benzo (k) fluoranthene (BkF)	۱۷/۰۹	۱۰/۵۲	۱۱/۹۲	۱۳/۳۴	۱۳/۴۳	۲۳/۰۹	۱۶/۸۷	۱۳/۴۳
Benzo (b) fluoranthene (BbF)	۱۱/۹۸	۱۶/۹۸	۶/۴۲	۲/۸۷	۱۰/۹۸	۱۰/۸۶	۱۲/۸۷	۱۶/۰۹
Benzo (e) pyrene (BeP)	۸/۹۱	۷/۶۳	۲/۵۶	۱/۸۴	۳/۸۳	۷/۶۵	۹/۰۲	۱۳/۸۷
Benzo (a) pyrene (BaP)	۱۱/۰۹	۱۳/۳۱	۴/۵۴	۸/۸۷	۸/۳۲	۱۲/۴۴	۱۷/۰۰	۱۵/۵۵
Perylene (Per)	۸۸/۲۱	۱۲۹/۹۷	۱۵۱/۱۱	۱۰۹/۹۳	۱۲۶/۷۷	۹۸/۸۷	۱۳۲/۲۲	۱۱۹/۲۳
Total PAH (Σ 22PAH)	۷۳۵/۸۸	۸۰۸/۸۳	۶۳۴/۵۲	۷۶۵/۲۸	۵۹۹/۰۲	۶۵۱/۱۵	۷۱۸/۹۲	۷۶۲/۴۸
TOC	۹۳/۲۱	۱۱۲/۵۰	۶۰/۶۰	۱۰۰/۱۰	۴۶/۹۸	۵۵/۱۰	۸۷/۸۰	۳۹/۲۰
Σ 22PAH/TOC	۷/۸۹۵	۷/۱۹۰	۱۰/۴۷۱	۷/۶۴۵	۱۲/۷۵۱	۱۱/۸۱۸	۸/۱۸۸	۱۹/۴۵۱
LMW	۵۶۲/۹۰	۶۲۹/۱۶	۴۸۶/۲۲	۵۹۶/۰۴	۴۷۸/۳۷	۵۰۱/۴۵	۵۳۵/۷۴	۵۸۳/۳۰
HMW	۱۷۲/۹۸	۱۷۹/۶۷	۱۴۸/۳۰	۱۶۹/۲۳	۱۲۰/۶۵	۱۴۹/۷۰	۱۸۳/۱۸	۱۷۹/۱۸
Σ 5rings	۱۳۷/۲۸	۱۷۵/۴۱	۱۷۶/۵۵	۱۳۶/۸۵	۱۶۳/۳۳	۱۵۲/۹۱	۱۸۷/۹۸	۱۷۸/۱۷

<sup>a</sup> LMW: Sum of Naph, Acy, Ace, Fl, Ph, An, 3MP, 2MP, 2MA, 9MP and 1MP.

<sup>b</sup> HMW: Sum of Flu, Pyr, Chr, BaA, BkF, BbF, DahA, BeP, BaP, Per, BghiP and IP.

Σ5rings: Sum of BkF, BbF, BeP, BaP and Per.

در ۰۵ ng/g تا ۱۲۴/۶۶ تا ۲۰۴/۴۱ با میانگین (۱۵۹/۹۴)، در رسوبات منطقه B بین (dry weight) ng/g ۸۶/۶۵ تا ۱۴۶/۶۱ (۸۹/۰۲) و در رسوبات منطقه C بین (dry weight) ng/g ۸۸/۲۱ تا ۱۵۱/۱۱ (۱۱۹/۵۴) بدست آمد. همچنین غلظت پربلن برای ۲ نمونه خاک A2 و A3 به ترتیب برابر (dry weight) ng/g ۱۴۴/۴۵ و ۱۰۱/۴۴ بدست آمد (جدول ۲). میانگین غلظت پربلن در نمونه‌های رسوب و خاک منطقه A، B و C نیز به ترتیب معادل ۱/۷۵، ۱/۸۶ و ۱/۸۵ TOC بدست آمد.

– مقایسه غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک مقایسه غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH نتایج آزمون ANOVA نشان داد، که بین غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH در نمونه‌های رسوب و خاک ۳ ایستگاه مورد بررسی رابطه معنی‌دار در سطح اعتماد ۹۵٪ وجود دارد ( $F=۲۵/۴۸$  و  $p\text{-value}=۰/۰۰$ ). آزمون LSD سطوح مختلف مقادیر کلی ترکیبات PAH را در ۲ گروه قرار داد. در مجموع غلظت کلی ترکیبات PAH در نمونه‌های اخذ شده از

### غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH

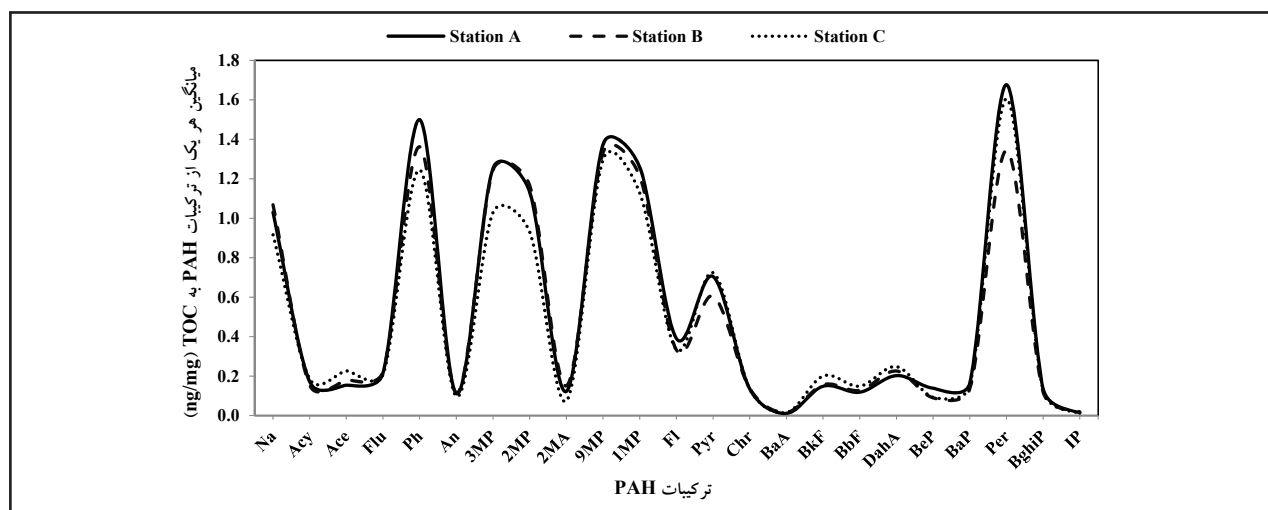
غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH (بدون در نظر گرفتن پربلن) برای تمامی نمونه‌ها در محدوده (dry weight) ng/g ۳۱/۸۰ تا ۵۶۰/۰۵ و مقدار TOC بین ۱۰۵۱/۹۳ تا ۳۱/۸۰ mg/g در نمونه‌های رسوب و خاک منطقه قلم‌گوده (A) بین (dry weight) ng/g ۷۹۸/۴۰ تا ۱۰۵۱/۹۳ با میانگین (۹۴۲/۸۲)، در رسوبات منطقه سیاه‌کشیم (B) بین (dry weight) ng/g ۵۶۰/۰۵ تا ۸۳۳/۶۶ (۶۷۴/۴۵) و در رسوبات منطقه تالاب مرکزی (C) بین (dry weight) ng/g ۵۹۹/۰۲ تا ۸۰۸/۸۳ (۷۰۹/۵۱) بدست آمد (جدول ۲). همچنین میانگین مجموع غلظت ۲۲ ترکیب PAH در منطقه A، B و C به ترتیب معادل ۱۱/۲۲، ۱۱/۲۷ و ۱۰/۶۸ TOC بدست آمد.

### غلظت پربلن

غلظت پربلن در نمونه‌های رسوب در محدوده (dry weight) ng/g ۷۰/۶۵ تا ۲۰۴/۴۱ تعیین گردید. همچنین غلظت این ترکیب در رسوبات منطقه A بین (dry weight)

آزمون ANOVA نشان داد که، هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین مقادیر نرمالایز شده غلظت کلی ترکیبات PAH به TOC در نمونه‌های مورد بررسی ۳ منطقه مورد بررسی وجود ندارد ( $F=0/06$  و  $p\text{-value}=0/94$ ). شکل ۲ میانگین غلظت هر یک از ترکیبات PAH به TOC (مقادیر نرمالایز شده ترکیبات PAH به TOC) در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی هر ۳ را نشان می‌دهد.

منطقه A به‌طور معنی‌داری بیشتر از ۲ منطقه B و C بدست آمد و این در حالی است که بین ۲ منطقه B و C از نظر غلظت کلی ترکیبات PAH اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. همچنین بیشترین غلظت ۲۲ ترکیب PAH به ترتیب در نمونه‌های A4، A7 و A6 و کمترین غلظت در نمونه‌های B5، B8 و C5 مشاهده شد. نتایج آزمون Levene نیز همگن بودن واریانس خطاها را نشان داد ( $p\text{-value}=0/98$ ). از طرف دیگر نتایج



شکل ۲: میانگین هر یک از ترکیبات PAH به TOC در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی

دیگر بیشترین غلظت پریلن به ترتیب در نمونه‌های رسوب A4، A7 و A6 و کمترین آن در نمونه‌های B1، B6 و B7 مشاهده شد. نتایج حاصل از آزمون Levene نیز همگن بودن واریانس خطاها را نشان داد ( $p\text{-value}=0/18$ ). همچنین نتایج آزمون ANOVA نشان داد که، هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین مقادیر نرمالایز شده پریلن به TOC در رسوبات ۳ منطقه مورد بررسی وجود ندارد ( $F=0/06$  و  $p\text{-value}=0/94$ ).

تعیین منشأ ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک - نتایج حاصل از نسبت‌های تشخیصی مورد استفاده به‌منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک مورد بررسی در این مطالعه، در جدول ۳ نشان داده شده است.

#### مقایسه غلظت ترکیبات پریلن

نتایج آزمون ANOVA، نشان داد که بین غلظت پریلن در نمونه‌های رسوب و خاک ۳ منطقه مورد بررسی رابطه معنی‌دار در سطح اعتماد ۹۵٪ وجود دارد ( $p\text{-value}=0/01$ ) و آزمون LSD سطوح مختلف مقادیر پریلن را در ۲ گروه قرار داد. در مجموع غلظت پریلن در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی منطقه A همانند مقادیر کلی ترکیبات PAH به‌طور معنی‌داری بیشتر از ۲ منطقه B و C بدست آمد و این در حالی است که بین ۲ منطقه B و C از نظر غلظت پریلن اختلاف معنی‌داری بدست نیامد. همچنین غلظت‌های بدست آمده برای پریلن در ۲ نمونه خاک مورد بررسی از منطقه A، در محدوده غلظت‌های بدست آمده برای این ترکیب در نمونه‌های رسوب همین منطقه و ۲ منطقه B و C بدست آمد. از طرف



جدول ۳: نسبت‌های تشخیصی مورد استفاده به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک

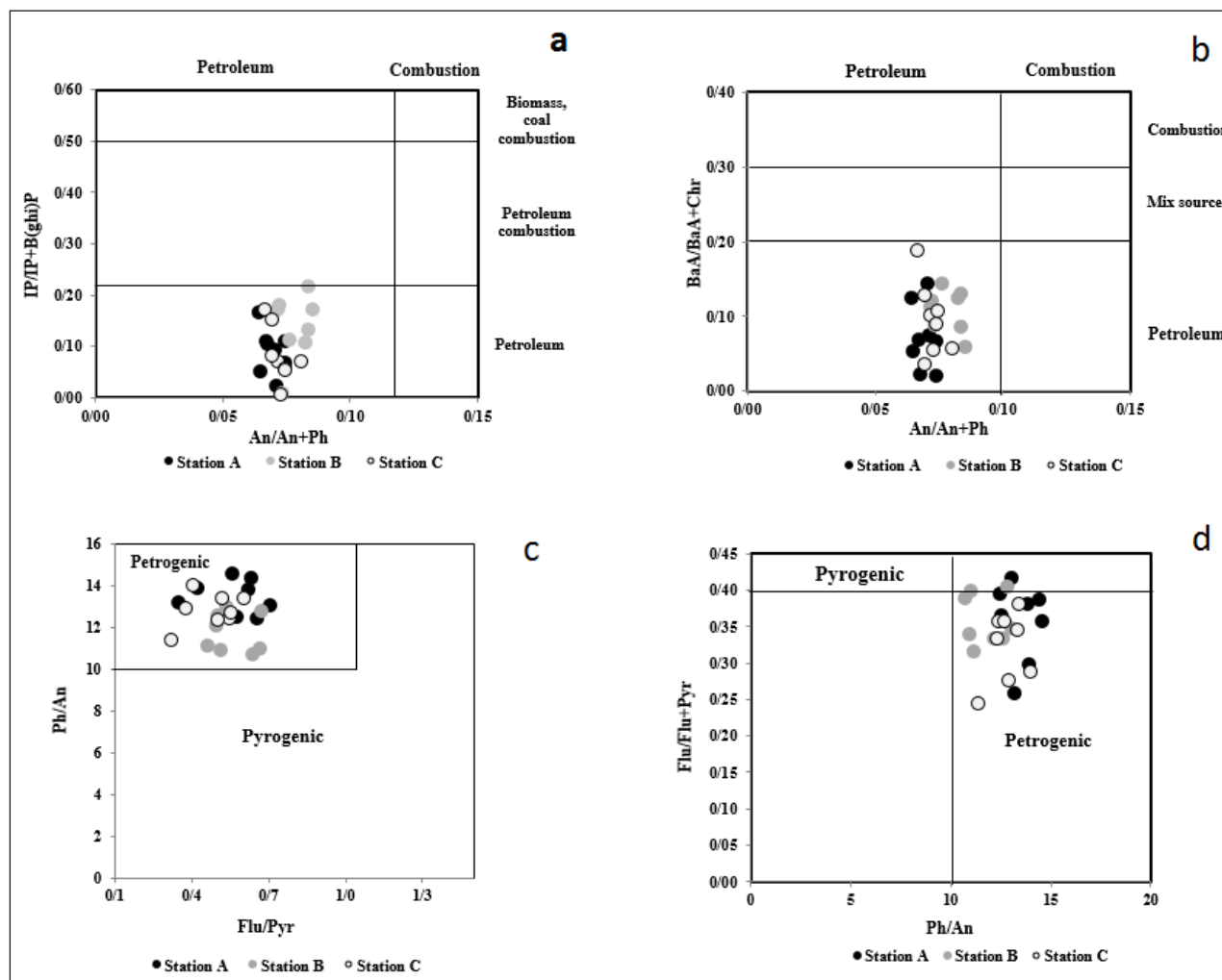
نسبت تشخیصی	منشأ پیروژنیک	منشأ پتروژنیک	تحقیق حاضر		منبع
			محدوده	میانگین	
Ph/An	<۱۰	>۱۰	۱۰/۷۱-۱۴/۵۸	۱۲/۷۰	(۳۳)
Flu/Pyr	>۱	<۱	۰/۳۲-۰/۷۱	۰/۵۳	(۳۳)
Flu/(Flu+Pyr)	>۰/۵	<۰/۴	۰/۲۴-۰/۴۱	۰/۳۵	(۲۴)
IP/(IP+Bghi)	>۰/۵	<۰/۲	۰/۰۱-۰/۲۱	۰/۱	(۲۴)
MP/P	<۱	>۱	۲/۴۵-۴/۲۶	۳/۵۱	(۲۳)
BaA/(BaA+Chr)	>۰/۳۵	<۰/۲	۰/۰۲-۰/۱۹	۰/۰۹	(۲۴)
An/(An+Ph)	>۰/۱	<۰/۱	۰/۰۶-۰/۰۸	۰/۰۷	(۲۴)
LMW/HMW	<۱	>۱	۲/۶۸-۵/۴۳	۳/۸۴	(۹)

An بیشتر از ۱۰ و Flu/Pyr کمتر از ۱ باشد، منشأ پتروژنیک خواهد بود (۶). با توجه به اینکه نسبت Ph/An در محدوده ۱۰/۷۱ تا ۱۴/۵۸ و نسبت Flu/Pyr بین ۰/۳۲ تا ۰/۷۱ بدست آمده است، بنابراین منشأ ترکیبات PAH، در تمامی نمونه‌ها پتروژنیک است (شکل ۳c). همچنین در مطالعات بسیاری از نسبت فناترن به آنتراسن (Ph/An) و فلوئورانتن به فلوئورانتن بعلاوه پیرن (Flu/Flu+Pyr) به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH استفاده شده است. مشخص شده که اگر نسبت Ph/An کمتر از ۱۰ و نسبت Flu/Flu+Pyr بیشتر از ۰/۵ باشد، منشأ پتروژنیک و اگر نسبت Ph/An بیشتر از ۱۰ و Flu/Flu+Pyr کمتر از ۰/۴ باشد، منشأ پتروژنیک خواهد بود (۹، ۲۴). شکل ۳d مقادیر بدست آمده برای نسبت Ph/An در مقابل Flu/Flu+Pyr را به نمایش می‌گذارد، که در آن تمامی نمونه‌های رسوب و خاک دارای منشأ پتروژنیک است. همچنین در مطالعه حاضر، برای نسبت آنتراسن به آنتراسن بعلاوه فناترن (An/An+Ph) مقادیر بین ۰/۰۶ تا ۰/۰۸، برای نسبت بنزو (a) آنتراسن به بنزو (a) آنتراسن بعلاوه کرایزن (BaA/BaA+Chr) بین ۰/۰۲ تا ۰/۱۹ و برای نسبت ایندینو (۱،۲،۳-cd) پیرن به ایندینو (۱،۲،۳-cd) پیرن بعلاوه بنزو (g,h,i) پرین (IP/IP+BghiP) بین ۰/۰۱ تا ۰/۲۱ بدست آمد. Yunker و همکاران (۲۰۰۲) مشخص کردند که اگر

در تمامی نمونه‌های رسوب و خاک مورد بررسی در مطالعه حاضر، نسبت ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی بالا (LMW/HMW) در محدوده ۲/۶۸ تا ۵/۴۳ قرار گرفت. به عبارت دیگر غلظت ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم بیشتر از ترکیبات با وزن مولکولی بالا بدست آمد. در مطالعات بسیاری مشخص شد که اگر نسبت LMW/HMW کمتر از ۱ باشد، منشأ ترکیبات PAH پتروژنیک و اگر بیشتر از ۱ باشد، منشأ پتروژنیک خواهد بود (۹). با توجه به مقادیر بدست آمده برای این نسبت در مطالعه حاضر، منشأ ترکیبات PAH در تمامی نمونه‌های رسوب و خاک، پتروژنیک تشخیص داده شد. همچنین نسبت مجموع ترکیبات متیل فناترن به فناترن (MP/P) در محدوده ۲/۴۵ تا ۴/۲۶ بدست آمد (جدول ۳). در مطالعات متعدد مشخص شده که اگر مقدار این نسبت کمتر از ۱ باشد، منشأ پتروژنیک و برای مقادیر بیشتر از ۱ منشأ پتروژنیک خواهد بود (۲۳). از آنجا که مقادیر بدست آمده برای این نسبت در تمامی نمونه‌ها بیشتر از ۱ بدست آمد، بنابراین منشأ ترکیبات PAH، پتروژنیک خواهد بود. به عنوان یک قاعده کلی در بین محققان مشخص شده که اگر نسبت فناترن به آنتراسن (Ph/An) کمتر از ۱۰ و نسبت فلوئورانتن به پیرن (Flu/Pyr) بیشتر از ۱ باشد، منشأ ترکیبات PAH پتروژنیک و اگر نسبت Ph/

بیشتر از ۰/۵ باشد، منشأ پairoژنیک خواهد بود (۲۳). با توجه به مقادیر بدست آمده برای نسبت‌های فوق، منشأ ترکیبات PAH در تمامی نمونه‌های رسوب و خاک در این مطالعه پtroژنیک است (شکل ۳a و ۳b).

نسبت  $An/An+Ph$  کمتر از ۰/۱،  $BaA/BaA+Chr$  و  $IP/IP+BghiP$  کمتر از ۰/۲ باشد، منشأ ترکیبات PAH پtroژنیک و در صورتی که نسبت  $An/An+Ph$  بیشتر از ۰/۱،  $BaA/BaA+Chr$  بیشتر از ۰/۳۵ و نسبت  $IP/IP+BghiP$



شکل ۳: نسبت‌های تشخیصی مورد استفاده به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی: (a) نسبت  $An/An+Ph$  در برابر  $IP/IP+B(ghi)P$ ؛ (b) نسبت  $An/An+Ph$  در برابر  $BaA/BaA+Chr$ ؛ (c) نسبت  $Flu/Pyr$  در برابر  $Ph/An$ ؛ (d) نسبت  $Ph/An$  در برابر  $Flu/Flu+Pyr$

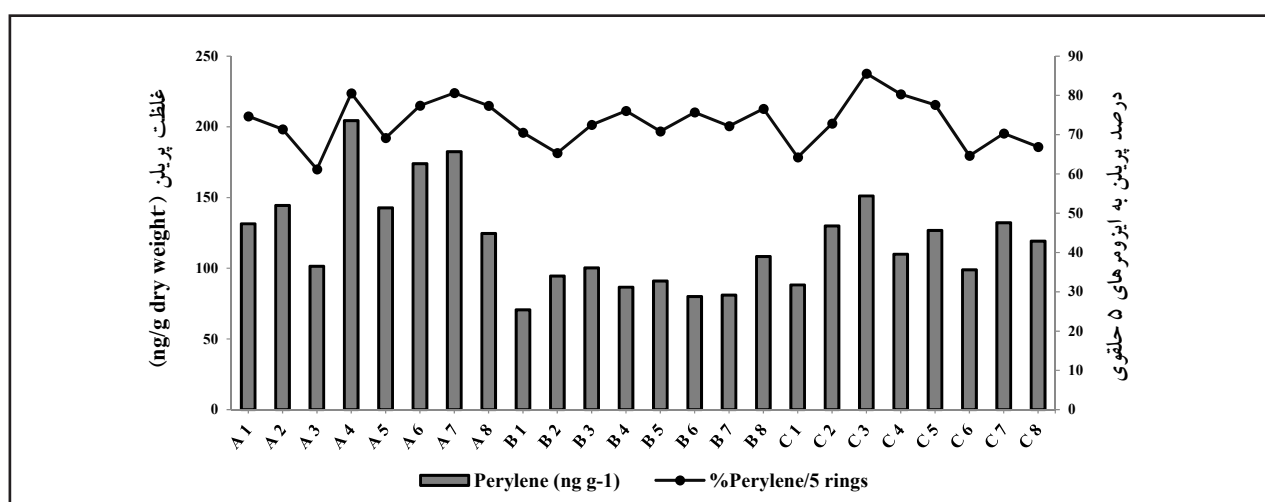
خود  $(Per/\sum PAI)$  و نسبت پایرن به پرین ( $Pyr/Per$ ) حاصل شود. در مطالعات بسیاری مشخص شده که اگر درصد  $Per/\sum PAH$  بین ۴-۱٪ باشد، منشأ پairoژنیک و یا به عبارت دیگر انسانی خواهد بود (۱۰). همچنین اگر درصد

#### تعیین منشأ پرین

نگرش کلی جهت تمایز بین منشأ انسانی و طبیعی پرین می‌تواند بوسیله درصد پرین به مجموع ترکیبات PAH ( $Pre/\sum PAH$ )، درصد پرین به ایزومرهای ۵ حلقوی

۴ غلظت پیریلن در مقابل درصد پیریلن به ایزومرهای ۵ حلقوی آن را در تمامی نمونه‌های رسوب و خاک نشان می‌دهد. بیشترین مقدار درصد  $Per/\sum PAI$  در نمونه‌های رسوب نزدیک خروجی تالاب (A4 و A7) و شمال منطقه C (C3 و C4) مشاهده شد. همچنین در تمامی نمونه‌ها میزان غلظت پیریلن نسبت به ایزومرهای ۵ حلقوی خود بیش از ۱۰٪ (بین ۶۱/۲۱ تا ۸۶/۵۹٪) بدست آمد، که نشان می‌دهد این ترکیب دارای منشا طبیعی غالب در نمونه‌های رسوب و خاک‌اند.

$Per/\sum PAI$  بیشتر از ۱۰٪ باشد، منشا پیریلن طبیعی و در صورتی که کمتر از ۱۰٪ باشد، منشا پایروژنیک است (۳، ۴، ۹ و ۱۱). از طرف دیگر اگر نسبت  $Pyr/Per$  کمتر از ۹ باشد، منشا پیریلن بیوژنیک یا طبیعی و اگر بیشتر از ۹ باشد، منشا این ترکیب، پایروژنیک است (۱۷). در تمامی نمونه‌های مورد بررسی در مطالعه حاضر، نسبت  $Per/\sum PAH$  در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۷ و درصد  $Pyr/Per$  بین ۱۱ تا ۲۴٪ بدست آمد، بدین معنی که پیریلن منشا بیوژنیک داشته و عمدتاً در اثر فرآیندهای طبیعی تولید شده است. شکل



شکل ۴: نمودار غلظت پیریلن نسبت به درصد پیریلن به ایزومرهای ۵ حلقوی در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی

(۲۸)، دریای چین شرقی (۲۶۲-۲۲ ng/g) (۲۹) و خلیج Ushuaia (۳۶۰-ND ng/g) (۳۰) و کمتر از برخی نواحی آلوده جهان همچون دریای مدیترانه غربی (۲۰۴۴۰-۱ ng/g) (۱۰)، خلیج Fos (۱۳۷۸۰-۳۴ ng/g) (۳۱) و ناحیه ساحلی Sfax-Kerkennah (۱۰۷۲۰-۱۱۳ ng/g) (۳۲) قرار گرفت. همچنین Baumard و همکاران (۱۹۹۸)، برای طبقه‌بندی وضعیت آلودگی رسوبات به ترکیبات PAH، نمونه‌های با غلظت (۱۰۰-۱۰۰ ng/g) (۰-) را در دسته رسوبات با آلودگی کم، (۱۰۰۰-۱۰۰۰) متوسط، (۵۰۰۰-۱۰۰۰۰) بالا و (بیشتر از ۵۰۰۰) را در دسته رسوبات با آلودگی بسیار بالا قرار دادند (۳۳). بر مبنای این طبقه‌بندی، رسوبات مورد بررسی در این مطالعه

## بحث

از مقایسه غلظت‌های بدست آمده برای ۲۲ ترکیب PAH مورد بررسی در این مطالعه با سایر مطالعات صورت گرفته در دنیا، می‌توان نتیجه گرفت که سطوح آلودگی در این تالاب در گستره کم تا متوسط قرار می‌گیرد. غلظت‌های بدست آمده در مطالعه حاضر، در محدوده مقادیر حاصل از مطالعات انجام شده روی رسوبات سواحل شمالی دریای خزر (۴-۴۸۰۰ ng/g) (۲۵)، خلیج Jiaozhou (۲۰-۲۱۶۴ ng/g) (۲۶) و سواحل جنوبی دریای خزر (۱۶۰۰-۱۵۰ ng/g) (۲۷) بدست آمد. اما غلظت کلی ترکیبات PAH در این مطالعه بالاتر از برخی نواحی ساحلی جهان همچون دریای Bohai (۵۳۷-۳۷ ng/g)

دارای سطح آلودگی متوسطاند، که این موضوع می تواند در رابطه با حلالیت کم، ویژگی آبگریز بودن و پایداری زیاد ترکیبات PAH باشد که باعث می شود به سرعت جذب رسوبات و ذرات معلق شوند (۴).

بررسی نتایج حاصل از مقایسه غلظت کلی ترکیبات PAH در نمونه های رسوب و خاک ۳ منطقه مورد مطالعه نشان می دهد، که بیشترین غلظت در منطقه قلم گوده (A) و در نمونه های نزدیک به خروجی تالاب انزلی یعنی A4، A7 و A6 مشاهده می شود. علت بالا بودن غلظت ترکیبات PAH در این بخش از تالاب را می توان به دلایل متعددی همچون تخلیه فاضلاب خانگی و صنعتی، فعالیت های بندری و کشتیرانی، تردد قایق های صیادی و گردشگری، نزدیکی به مناطق شهری، روستایی و صنعتی مرتبط دانست. منطقه قلم گوده به سبب موقعیت مکانی که در تالاب انزلی دارد (مجاورت با کانال خروجی تالاب انزلی)، حجم وسیعی از آلاینده های آورده شده به تالاب را دریافت می کند، که این عامل باعث افزایش میزان ترکیبات PAH در آن می شود. همچنین در مطالعات متعددی مشخص شده که جریان های آلوده بخش شرقی و غربی تالاب انزلی در نهایت وارد بخش مرکزی شده (۳۴) و پس از عبور از منطقه قلم گوده از طریق کانال کشتیرانی انزلی وارد دریای خزر می شود. علاوه بر موارد ذکر شده نفوذ آب دریای خزر به تالاب انزلی در مواقع طوفانی، بخشی از مواد نفتی را از طریق کانال کشتیرانی به داخل تالاب انزلی حمل می نماید (۵)، که این خود باعث آلودگی بیشتر این بخش از تالاب به مواد نفتی همچون ترکیبات PAH نیز شده است.

منشأ ترکیبات PAH در نمونه های مورد بررسی در این مطالعه، پتروژنیک بدست آمد. در مطالعات بسیاری مشخص شده که منشأ پتروژنیک ترکیبات PAH در نتیجه ورود نفت خام، نفت تصفیه شده و فرآورده های نفتی احتراق نیافته از طریق ریزش مستقیم نفت، تردد نفت کش ها و رواناب های شهری است (۴). تخلیه انواع فاضلاب های خانگی و صنعتی، استقرار صنایع در اطراف تالاب، فعالیت های بندری و کشتیرانی، فعالیت های استخراج، اکتشاف و پالایش نفت خام در مناطق فراساحلی و

تردد قایق های صیادی و گردشگری را می توان به عنوان منابع عمده ورود این گروه از آلاینده ها به رسوبات تالاب انزلی در نظر گرفت.

در بررسی های به عمل آمده در خصوص میزان آب ورودی به تالاب انزلی مشخص شده است، که سالانه حدود  $2000000 \text{ m}^3$  آب از طریق ۲۲ رودخانه و زه کش به این تالاب وارد می شود (۳۵). اکثر جریان های وارد شده به این تالاب پس از عبور از مناطق جنگلی، صنعتی، روستایی و شهرهایی مثل رشت، انزلی، فومن و صومعه سرا انواع آلاینده های آلی از جمله ترکیبات نفتی، مواد رسوبی و فاضلاب های خانگی و صنعتی را حمل و در نهایت بوسیله ۲ کانال خروجی انزلی و غازیان (۳۶) وارد دریای خزر می نمایند. در رابطه با این مسئله می توان به رودخانه پیربازار اشاره کرد که به عنوان آلوده ترین روخانه وارد شده به تالاب انزلی از آن یاد می شود. این رودخانه که از دو جویبار کوچکتر زرچوب و گوهررود از شهر رشت سرچشمه می گیرد در مسیر خود فاضلاب های شهری و صناعی از قبیل فولادسازی، لاستیک سازی، سرامیک سازی، پلاستیک سازی و کارخانه پارس خزر مستقر در شهر رشت را دریافت و به تالاب انزلی تخلیه می کند. همچنین با توجه به بارندگی های شدید و فراوانی که در سطح حوضه آبخیز تالاب انزلی و بالاخص نواحی ساحلی این تالاب به وقوع می پیوندد، مقادیر قابل توجهی از مشتقات نفتی از قبیل روغن، گازوئیل و امثالهم در طی بارندگی از سطح راه ها و معابر آسفالت شسته شده و از طریق رواناب ها و رودخانه ها وارد تالاب انزلی می گردد.

با وجود اینکه در حال حاضر فعالیت های استخراج نفت در سواحل دریای خزر وجود ندارد، ولی واردات فرآورده های نفتی از قبیل گازوئیل، روغن و بنزین در دو دهه قبل در اسکله بندر انزلی در دست انجام بوده است (۵). بنابراین مقادیر زیادی از مواد نفتی از جمله ترکیبات PAH می تواند از طریق تخلیه مواد زاید نفتی به هنگام شستشوی تانکرهای نفت کش، تخلیه آب توازن آلوده به مواد نفتی و نشست مواد نفتی در زمان بارگیری و یا تخلیه به تالاب انزلی راه یابد.

علاوه بر موارد ذکر شده نشست مواد نفتی به دریای خزر و به

دنبال آن تالاب انزلی در اثر افزایش روزافزون فعالیت‌هایی از قبیل استخراج و پالایش مواد نفتی و همچنین فعالیت شناورهای دریایی در نواحی فراساحلی از سوی کشورهای قزاقستان، آذربایجان و ترکمنستان، صورت گرفته است (۳۵). نفوذ آب دریای خزر به تالاب انزلی از طریق کانال کشتیرانی در مواقع طوفانی، بخشی از این مواد نفتی را به داخل تالاب حمل می‌نماید، که این خود می‌تواند به‌عنوان یکی دیگر از منابع احتمالی ورود ترکیبات PAH به محیط تالاب در نظر گرفته شود. همچنین یکی دیگر از منابع احتمالی ورود ترکیبات PAH به تالاب انزلی را می‌توان در رابطه با ریزش تصادفی و یا عمدی پساب‌های روغنی و نفتی از قایق‌هایی که به‌منظور صید ماهی و گردشگری در سرتاسر تالاب تردد می‌کنند، دانست. یکی دیگر از منابع ورودی احتمالی ترکیبات نفتی به تالاب انزلی وجود ایستگاه پمپ بنزین در ساحل نهنگ روگا (شمال منطقه قلم‌گوده) است که کلیه شناورهای کوچک و متوسط از این ایستگاه سوخت مورد نیاز خود را تامین می‌کنند. عدم توجه به ریزش مواد نفتی در هنگام پمپاژ، ناحیه خروجی نهنگ روگا را آلوده نموده به‌طوری که در بیشتر مواقع لایه نازکی از مواد نفتی سطح آب را می‌پوشاند (۳۵).

به‌طور کلی در بین محققان این اعتقاد وجود دارد که پریلن تحت شرایط بی‌هوازی و از تجزیه پریلن‌کوینون‌ها و مشتقات آنها بوجود می‌آید (۱۲-۱۰)، بنابراین با افزایش عمق در رسوبات غلظت پریلن افزایش خواهد یافت (۱۰). بررسی غلظت پریلن در نمونه‌های رسوب و خاک سطحی مورد بررسی در مطالعه نشان می‌دهد، که مقادیر قابل توجهی از این ترکیب بالانخص در رسوبات منطقه قلم‌گوده (همانند سایر ترکیبات PAH مورد بررسی) و در نمونه‌های نزدیک به خروجی یا مصب تالاب انزلی (A4، A7 و A6) مشاهده می‌شود. گونه‌های جوجه‌آور زیادی از پرندگان تالاب انزلی، منطقه قلم‌گوده را به‌سبب ویژگی‌های محیطی از جمله درختان متعدد و بکر بودن آن، به‌منظور آشیانه‌گذاری و جوجه‌آوری انتخاب کرده‌اند. این عوامل باعث شده که سازمان حفاظت محیط زیست ایستگاهی را به‌منظور حفاظت از این گونه‌ها احداث کند که باعث شده

رفت و آمد افراد به این منطقه محدود گردد. به‌دنبال این موضوع حجم زیادی از لاشبرگ و مواد چوبی و سلولزی در طی سال‌ها در این منطقه روی هم انباشته شده و شرایط مناسبی را برای تجزیه این مواد توسط قارچ‌ها و دیگر میکروارگانیسم‌ها فراهم آورده است. فعالیت قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها در این منطقه می‌تواند مقادیر زیادی از پریلن را تولید کند که در نهایت به‌وسیله جریانات و رواناب‌ها به رسوبات سطحی اطراف منطقه قلم‌گوده راه یافته و باعث شده تا غلظت پریلن در رسوبات سطحی اطراف منطقه قلم‌گوده نسبت به ۲ منطقه سیاه‌کشیم و تالاب مرکزی به‌طور معنی‌داری افزایش یابد. غلظت‌های بدست آمده برای پریلن در ۲ نمونه خاک اخذ شده از منطقه قلم‌گوده، می‌تواند به اثبات این موضوع که پریلن در پی فعالیت قارچ‌ها و دیگر میکروارگانیسم‌ها تولید و پس از آن بوسیله جریانات و رواناب‌ها به رسوبات اطراف منتقل شده باشد، کمک کند. همچنین نتایج این مطالعه با سایر مطالعات صورت گرفته در رسوبات سطحی مصبی در مناطق حاره‌ای و نیمه‌حاره‌ای همخوانی دارد که غلظت بالای پریلن در این نقاط را در رابطه با فرایند بیوژنیک پیش‌سازهای موجود در خشکی دانسته‌اند که از طریق رودخانه‌ها و باران‌های شدید و فراوان به این نقاط آورده می‌شوند (۴). در واقع می‌توان گفت که پریلن در اثر فرایندهای بیوژنیک در سایر نقاط تالاب انزلی (در خشکی) تولید و پس از آن توسط جریانات به این رسوبات آورده شده‌اند. از طرف دیگر نتایج این مطالعه با دیگر مطالعات انجام شده در سایر عرض‌های جغرافیایی که در رسوبات سطحی آن‌ها پریلن در غلظت‌های کم مشاهده می‌شود، مغایرت دارد (۱۰، ۱۷).

منشا پریلن در نمونه‌های رسوب و خاک مورد بررسی در این مطالعه برخلاف سایر ترکیبات PAH، طبیعی تشخیص داده شد، بدین معنی که این ترکیب عمدتاً در اثر فرایندهای بیوژنیک تولید شده است و فرایندهای انسانی در تولید آن نقشی نداشته‌اند. فعالیت موربانه‌ها و قارچ‌ها روی مواد سلولزی کف جنگل، چوب‌های در حال فساد و باقی‌مانده فسیل آنها را می‌توان به‌عنوان منابع عمده ورودی پریلن به

معنی داری بالاتر از سایر مناطق بدست آمد. منشأ غالب ترکیبات PAH نیز پتروژنیک و ناشی از ریزش مستقیم مواد نفتی و مشتقات آن از طریق جریانات وارد شده به تالاب، تردد قایق‌ها و واردات فرآورده‌های نفتی به اسکله انزلی تعیین گردید. ضمن اینکه منشأ پریلن نیز در نمونه‌های رسوب سطحی و خاک، طبیعی تشخیص داده شد، بدین معنی که این ترکیب عمدتاً در اثر فرایندهای بیوژنیک تولید شده است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخش از پایان‌نامه با عنوان "استفاده از رسوبات و تخم پرندگان مقیم کنارآبزی به‌عنوان پایشگر زیستی ترکیبات PAH در تالاب انزلی" در مقطع کارشناسی ارشد رشته محیط زیست دانشگاه تهران در سال ۱۳۹۲ است که با حمایت مالی آب منطقه‌ای گرگان اجرا شده است.

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از آقای مهندس رنجبر کارشناس محترم آزمایشگاه مرکزی دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران، خانم طاهره بطیاری دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات تهران و جناب آقای معین‌الدینی دانشجوی دکترای دانشگاه تربیت مدرس به خاطر همکاری در مراحل مختلف این تحقیق تشکر و قدردانی نمایند.

رسوبات سطحی تالاب انزلی در نظر گرفت. مناطق جنگلی سطح وسیعی از حوضه آبخیز تالاب انزلی را تشکیل می‌دهند. از طرفی بارندگی‌های فراوان و شدیدی که در طی سال در این حوضه و بویژه نواحی ساحلی و اطراف تالاب انزلی به‌وقوع می‌پیوندد، باعث شده که مقدار رطوبت در این آبخیز زیاد و در نتیجه تجزیه مواد چوبی و سلولزی توسط قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها به وفور روی دهد. در مطالعات مختلف مشخص شده که تجزیه مواد چوبی توسط قارچ‌ها در مناطق مرطوب (۱۱)، میکروارگانیسم‌ها (۱۰، ۱۵ و ۱۷) و ریزوبیوها (۱۸) منجر به تولید مقادیر بسیاری از پریلن می‌شود. بنابراین با توجه به ماهیت حوضه آبخیز انزلی بویژه نواحی اطراف تالاب انزلی این منابع را می‌توان به‌عنوان یکی دیگر از منابع احتمالی تولید پریلن در نظر گرفت، به‌طوری که این ترکیب در حوضه آبخیز انزلی و در مناطق جنگلی داخل محدوده تالاب از جمله منطقه قلم‌گوده تولید و از طریق رودخانه و رواناب‌ها به تالاب حمل و در رسوبات سطحی قرار می‌گیرد.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، میزان غلظت ترکیبات PAH در رسوبات مورد بررسی در گستره کم تا متوسط قرار گرفت. همچنین غلظت‌های مشاهده شده در رسوبات منطقه قلم‌گوده به‌طور

### منابع

- 1- Eisler R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. Laurel, MD: United States Department of the Interior; 1987.
- 2- Stevenson RW. Development and application of a model describing the bioaccumulation and metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine benthic food web [dissertation]. Burnaby: Simon Fraser University; 2003.
- 3- Hites RA, Laflamme RE, Windsor Jr JG, Farrington JW, Deuser WG. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1980;44(6):873-78.
- 4- Tolosa I, De Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2004;48(1-2):44-60.
- 5- Hajizade Zaker N, Rahmani I, Moghadam M, Shadi R, Abessei A. Concentration and origin of petroleum hydrocarbons in sediments Bandar Anzali. *Journal of Environmental Studies*. 2011;60:99-106 (in Persian).
- 6- Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998;47(1):77-90.
- 7- Aizenshtat Z. Perylene and its geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973;37(3):559-67.
- 8- Soma Y, Tanaka A, Soma M, Kawai T. Photosynthetic pigments and perylene in the sediments of southern basin of Lake Baikal. *Organic Geochemistry*. 1996;24(5):553-61.
- 9- Ebrahimi-Sirizi Z, Riyahi-Bakhtiyari A. Petroleum pollution in mangrove forests sediments from Qeshm Island and Khamir Port—Persian Gulf, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2013;185(5):4019-32.
- 10- Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi X, Rahim MCA. 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*. 2009;24(9):1777-87.
- 11- Fan CW, Shiue J, Wu CY, Wu CY. Perylene dominance in sediments from a subtropical high mountain lake. *Organic Geochemistry*. 2011;42(1):116-19.
- 12- Itoh N, Hanari N. Possible precursor of perylene in sediments of Lake Biwa elucidated by stable carbon isotope composition. *Journal of Geochemistry*. 2010;44(3):161-66.
- 13- Havelcová M, Melegy A, Rapant, S. Geochemical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments of El-Tabbin, Egypt. *Chemosphere*. 2014;95:63-74.
- 14- Wilcke W, Krauss M, Amelung W. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Evidence for different sources in tropical and temperate environments? *Environmental Science and Technology*. 2002;36(16):3530-35.

- 15- Riyahi Bakhtiari AR, Zakaria MP, Rahin M, Yasis MI, Lajis MNH. Bi x. Characterization of perylene in tropical environment: Comparison of new and old fungus comb for identifying perylene precursor in *Macrotermes gilvus* termite nests of peninsular Malaysia. *Environment Asia*. 2010;3(1):13-19.
- 16- Otto A, Simoneit BRT, Rember WC. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry*. 2005;36(6):907-22.
- 17- Silliman JE, Meyers P, Eadie B, Klump J. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology*. 2001;177(3-4):309-22.
- 18- Itoh N, Hashimoto B, Sakagami N, Watanabe M. The structure of a perylene-containing fossilized sclerotium is maintained by original silica. *Organic Geochemistry*. 2013;63:37-39.
- 19- Vesali Naseh MR, Karbasi AR, Ghazban F, Baghvand A. Relationship between Heavy Metal Concentration in Water and Sediments in Anzali Wetland, Iran. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;8(1):114-23 (in Persian).
- 20- Karimi A, Yazdandad H, Esmaceli A. Investigate the accumulation of heavy metals cadmium, chromium, copper, zinc and iron in some organs of great cormorant *Phalacrocorax Carbo* in the Lagoon. *Journal of Environmental Studied*. 2007;43:83-92 (in Persian).
- 21- Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*. 2002;36(9):1907-18.
- 22- Heiri O, Lotter AF, Lemcke G. Loss-on-ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: Reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*. 2001;25:101-10.
- 23- Zakaria MP, Mahat AA. Distribution of polycyclic aromatic hydro carbons (PAHs) in sediments in the Langat Estuary. *Coastal Marine Science*. 2006;30(1):387-95.
- 24- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 2002;33(4):489-15.
- 25- Nemirovskaya Inna A, Brekhovskikh VF. Origin of hydrocarbons in the particulate matter and bottom sediments of the northern shelf of the Caspian Sea. *Oceanology*. 2008;48(1):43-53.
- 26- Wang XC, Sun S, Ma HQ, Liu Y. Sources and distribution of aliphatic and poly aromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2006;52(2):129-38.
- 27- Abessei A, Saeedi M. The origin of hydrocarbons in sediments of the southern coast of the Caspian Sea province of Golestan and Mazandaran. *Journal of Environmental Studies*. 2010;55:43-58 (in Persian).
- 28- Lin T, Hu L, Guo Z, Qin Y, Yung Z, Zhang G et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to sediments of the Bohai and Yellow Seas in East Asia. *Journal of Geophysical Research*. 2011;116(16):148-56.
- 29- Hung CC, Gong GC, Ko FC, Lee HJ, Chen HY, Wu JM, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the East China Sea and their relationship with carbonaceous materials. *Marine Pollution Bulletin*. 2011;63(5-12):464-70.
- 30- Commendatore MG, Nievasa ML, Amin O, Esteves JL. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research*. 2012;74:20-31.
- 31- Mille G, Asia L, Guiliano M, Malleret L, Doumenq P. Hydrocarbons in coastalsediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin*. 2007;54(5):566-75.
- 32- Zaghden H, Kallel M, Elleuch B, Oudot J, Saliot A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*. 2007;105(1-2):70-89.
- 33- Baumard PH, Budzinski P, Garrigues. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1998;17(5):765-76.



- 34- Khosravi M, Bahramfar N, Ghasempouri M. Survey of heavy metals (Cd, Pb, Hg, Zn and Cu) contamination in sediment of three sites Anzali wetland. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;4(2):223-32 (in Persian).
- 35- Babaei H, Khodaparast H. Evaluation of the concentration of total petroleum hydrocarbons and heavy metals (Zn, Pb, Fe, Hg, Cu, Cd, Cr) output Anzali. Wetland. 2009;1(1):33-45 (in Persian).
- 36- Nezami Baloochi ShA, Khara H, Jamalzadeh F, Akbarzadeh A. Survey factors of water physical and chemical in Anzali wetland, its inlet and outlet rivers. Pajouhesh and Sazandegi. 2007;19(3):76-83 (in Persian).

# The Origin Determination and Identification of Perylene Entry Source and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Anzali Wetland

M. Zamani<sup>1</sup>, N. Khorasani<sup>2</sup>, A. R. Riahi Bakhtiari\*<sup>3</sup>, K. Rezaei<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Research, University of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Research, University of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

<sup>4</sup>Department of Food Science, Faculty of Agriculture, University of Tehran, Karaj, Alborz, Iran

Received: 25 Jan 2014 ; Accepted: 22 Apr 2014

## ABSTRACT

**Background and Objectives:** This study was performed to determine and identify the origin, concentration and source of perylene entry and some PAH compounds in surface sediments of Ghalam Goodeh (A), Siyah Kashim (B), and Talab Markazi (C) in Anzali wetland.

**Materials and methods:** We collected 22 samples of sediments (from each region) and 2 samples of soils (from A region) in April of 2012. Sampling was performed from soil for proving the condition of concentration and origin of perylene in under investigating sediments. GC-MS was applied for extraction of PAH compounds using organic solvents and 2-phase column chromatography. Diagnostic ratios of Ph/An, Flu/Pyr, Flu/Flu+Pyr, BaA/BaA+Chr and IP/IP+BghiP were used to determine the origin of PAH compounds.

**Results:** In all sediment samples, the origin of perylene and PAH compounds were found to be natural and petrogenic, respectively. The total concentration of PAH compounds were ranged between 560.05 to 1051.93 ng/g dry weight and perylene concentration were obtained between 70.65 to 204.41 ng/g dry weight. Total concentration of PAHs and perylene was significantly more in area A compared with other two area, whereas no relationship was found between normalized values of PAHs and TOC in sediments of all areas.

**Conclusion:** With respect to the petrogenic source of PAHs in the surface sediments, the main sources of the PAH compounds entry are the discharge of domestic and industrial wastewater, the port and shipping activities, the exploration, excavation and refining activities of crude oil in offshore region and transportation of fishing and tourism boat but diagnosis of natural origin of perylene in the samples of surface sediment and soil implicated that this compound can be produced in terrestrial section due to activity of termites and fungi on the woody and cellulosic materials of forest floor, decaying wood and their fossilized remains and then their discharge to the wetland.

**Keywords:** PAH Compounds, TOC, Petrogenic, Surface Sediments.

---

\*Corresponding Author: [riahi@modares.ac.ir](mailto:riahi@modares.ac.ir)

Mob: +989126798768