

الگوی پراکنش و تعیین منشاء هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر در رسوبات سواحل جنوب غربی دریای خزر: استان گیلان

محمد نعمتی ورنوسفادرانی^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، ژانویان گو^۳، جوکیانگ چو^۴

پذیرش: ۹۲/۱۱/۰۷

دریافت: ۹۲/۰۸/۱۱

چکیده

زمینه و هدف: تحقیقات انجام شده بر روی هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر (PAHs) در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر محدود و بیانگر آلودگی متوسط تا شدید با منشاء غالب پتروژنیک در مورد ترکیبات PAH است. این مطالعه به منظور بررسی توزیع الگوی پراکنش و تعیین منشاء ترکیبات PAH (۱۶ ترکیب) در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر (استان گیلان) انجام شد. **روش بررسی:** تعداد ۴۵ نمونه رسوب سطحی از ۵ نیم خط عمود بر ساحل در استان گیلان (از آستارا تا لاهیجان) از اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ m جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. جهت تعیین منشاء از نسبت‌های تشخیصی استفاده شد.

یافته‌ها: در محدوده مورد مطالعه به ترتیب سه ترکیب فناترن (۸۷/۶±۷۴/۶ ng/g)، پیرن (۴۳/۱±۲۳/۵ ng/g) و نفتالین (۳۴/۴±۴۰/۴ ng/g) بیشترین مقدار را در بین ترکیبات PAH نشان دادند. با توجه به نتایج نسبت‌های تشخیصی همچون LMW/HMW (۰/۲۵-۰/۷۵)، Ant/178 (۰/۰۲-۰/۱۱)، Flu/202 (۰/۲۰-۰/۴۹) و B(a)Ant/228 (۰/۰۹-۰/۵۴) منشاء غالب ترکیبات PAH در محدوده مورد مطالعه پتروژنیک است.

نتیجه‌گیری: با توجه به نسبت‌های تشخیصی و تشابه بین ترکیبات PAH غالب در منطقه و ترکیبات PAH غالب در پایه نفتی آذربایجان، منشاء اصلی ترکیبات PAH در سواحل استان گیلان به احتمال زیاد مربوط به آلودگی نفتی آذربایجان است.

واژگان کلیدی: PAHs، تعیین منشاء، نسبت‌های تشخیصی، دریای خزر

۱- دانشجوی دکترای آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- نویسنده مسئول: دکترای آلودگی محیط زیست، استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس. riaahi@modares.ac.ir

۳- دکترای شیمی زمین، استاد انستیتوی زمین شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین، پکن.

۴- دکترای شیمی زمین، استادیار انستیتوی زمین شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین، پکن.

دریای خزر به عنوان بزرگ‌ترین دریاچه دنیا دریافت کننده آلودگی‌های بسیار زیادی از پنج کشور اطراف آن است، بخصوص با گسترش برداشت نفت از این پهنه آبی مشکلات آن روز به روز در حال افزایش است. کشور ایران برداشت نفت در دریای خزر ندارد و این در حالی است که بسیاری از چاه‌های نفت آذربایجان، ترکمنستان و قزاقستان در دریا و دور از ساحل قرار دارند (۱). امروزه علیرغم همکاری‌های بین‌المللی جهت حل مشکلات دریای خزر، مثل برنامه محیط زیست خزر (CEP)، این دریاچه همچنان دچار مشکلات روزافزون است. Bagirov و همکاران (۱۹۹۹) ۳۷ پهنه نفتی نزدیک ساحل و ۱۸ پهنه نفتی دور از سواحل خزر را به مالکیت جمهوری آذربایجان گزارش کرده‌اند (۲). Korotenco و همکاران (۳ و ۴) در انتشار آلودگی نفتی باکو در دریای خزر با استفاده از روش مدل‌سازی، بدترین سناریو را برای سواحل شمال غربی ایران پیش‌بینی کرده‌اند که در اثر بادهای غالب منطقه با جهت جنوب غربی و جنوب شرقی ظرف مدت ۱۵ روز (حتی در مواردی ۴ روز) آلودگی‌های نفتی انتشار یافته از باکو به سواحل شمال غربی ایران رسیده و در آنجا تجمع می‌یابند. هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: 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 آب‌گریزشان، در ستون آب بیشتر به صورت کلوئید و پیوسته با مواد آلی محلول و ذرات معلق هستند و در نهایت در رسوبات ته نشین می‌شوند (۵). بر اساس گزارشات این ترکیبات حداکثر ۲/۵۶ درصد وزنی نفت آذربایجان را به خود اختصاص می‌دهند (۶). ترکیبات PAH به دلیل پایداری بالا، قابلیت انتقال به مناطق دوردست و مخاطراتی که برای سلامتی انسان (پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی) دارند، جز مهم‌ترین آلاینده‌ها در مقیاس منطقه‌ای و جهانی هستند (۵). منشاء ترکیبات PAH را می‌توان به دو گروه عمده طبیعی (مثل Reten ناشی از سوزنی برگان) و ناشی از فعالیت‌های انسانی تقسیم‌بندی کرد. ترکیبات PAH ناشی از فعالیت‌های بشر به دو گروه پتروژنیک (ناشی

از آلودگی‌های نفتی (Petrogenic) و پایروژنیک (ناشی از احتراق ناقص: Pyrogenic) تقسیم‌بندی می‌شود (۵ و ۷). دلیل اصلی استفاده از ترکیبات PAH در تعیین منشاء، پایداری آنها نسبت به شرایط محیطی است. چرا که به دلیل نداشتن شاخه فرعی (Functional Group) یکی از نشانگرهای زیستی پایدار بشمار می‌روند (۸).

ساده‌ترین و متداول‌ترین روش تعیین منشاء ترکیبات PAH، روش نسبت‌های تشخیصی (Diagnostic Ratios: DRs) است. ترکیبات PAH ناشی از منابع مختلف، نسبت‌های تشخیصی مشخصی دارند که از طریق مقایسه میزان محاسبه شده نسبت‌های تشخیصی با مقادیر مرجع ارائه شده جهت هر منبع می‌توان آنها را تعیین منشاء نمود (۹).

در خصوص پراکنش ترکیبات PAH در دریای خزر مطالعات متفاوتی انجام شده که مربوط به اندازه‌گیری غلظت تعداد معدودی از ترکیبات PAH در نمونه‌های آب (۱۰)، رسوبات معلق (۱۱) و رسوبات سطحی سواحل جنوب شرقی (۱۲ و ۱۳) و شمالی (۱۴) آن است. در این زمینه مهم‌ترین و جامع‌ترین مطالعه انجام شده، تحقیق صورت گرفته توسط Tolosa و همکاران (۱۵) در رسوبات سطحی جمع‌آوری شده از پنج کشور حاشیه دریای خزر است که متأسفانه به دلیل گستردگی محدوده مورد مطالعه و بررسی آلکان‌های نرمال و هویان‌ها علاوه بر ترکیبات PAH، به تفصیل به پراکنش و تعیین منشاء ترکیبات PAH در سواحل ایران (۲۹ نمونه) پرداخته نشده است. نتایج این تحقیق بیانگر آلودگی کم با منشاء پتروژنیک در رسوبات سواحل کم عمق شمالی دریای خزر و در مقابل آلودگی متوسط تا شدید پتروژنیک، ناشی از برداشت نفت از ذخائر نفتی باکو در کشور آذربایجان، در رسوبات سواحل جنوبی آن است. برخی مطالعات نیز به بررسی اثر شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف جهت بهینه کردن تجزیه ترکیبات PAH حاصل از آلودگی نفتی (بخصوص فناترن) پرداخته‌اند (۱۶ و ۱۷).

با توجه به روند صد و سی ساله برداشت نفت در باکو (۲) و نوع رسوبات بستر در سواحل جنوبی دریای خزر و همچنین

نمونه در آلومینیوم فویل بسته‌بندی شده و در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل و سپس در سردخانه در دمای 20°C تا انجام مراحل بعدی نگهداری شدند (۱۹).

آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت استخراج ترکیبات PAH در هر نمونه ابتدا $100\ \mu\text{L}$ ساروگیت (Surrogate) ترکیبی حاوی چهار استاندارد داخلی (chrysene-, anthracene- d_{10} , naphthalene- d_8) جهت کنترل کیفیت آنالیز ترکیبات PAH به $5\ \text{g}$ رسوب خشک شده (با دستگاه فریز درایر، $72\ \text{h}$) اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم $100\ \text{mL}$ حاوی حلال دی کلرو متان (Dichloromethane) استخراج هر نمونه به مدت $10\ \text{h}$ انجام شد. به منظور از بین بردن گوگرد، به نمونه‌های استخراج شده، مقداری مس فعال شده اضافه گردید. پس از $24\ \text{h}$ جهت کاهش حجم حلال در نمونه‌های موجود در بالن ته گرد از دستگاه تبخیرکننده دوار (Rotary evaporator) استفاده شد. نمونه استخراج شده بر روی ستون سیلیکاژل 5% (غیرفعال شده بوسیله آب) اضافه گردید و سپس شستشوی ستون با استفاده از $20\ \text{mL}$ مخلوط دی کلرو متان/هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) صورت گرفت. خروجی بدست آمده از مرحله اول کروماتوگرافی ستونی پس از کاهش حجم به $3-2\ \text{mL}$ بوسیله دستگاه تبخیرکننده 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 $14\ \text{mL}$ مخلوط دی کلرو متان/هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱) برای شستشوی ستون کروماتوگرافی استفاده شد. خروجی حاصل بوسیله دستگاه تبخیرکننده دوار و سپس جریان آرام گاز نیتروژن حلال پرانی شده تا به حجم $1\ \text{mL}$ برسد. نمونه مربوطه بوسیله پیپت پاستور به ظرف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS با حجم $1/5\ \text{mL}$ منتقل و سپس با جریان آرام گاز نیتروژن خشک شد. در آخر پیش از تزریق به دستگاه GC-MS، $100\ \mu\text{L}$ ایزواکتان حاوی استاندارد داخلی (Injection Standard) Para-terphenyl- d_{14} جهت کمی سازی بر اساس روش استاندارد داخلی، به شیشه محتوی

حرکت و جهت جریان‌های آب در سواحل جنوبی دریای خزر (چرخش‌های سیکلونی و آنتی سیکلونی)، رسوبات بستر در بخش سواحل جنوبی دریای خزر پذیرا و تجمع‌دهنده مقادیر بالایی از هیدروکربن‌های حاصل هستند. تحقیق حاضر در تکمیل مطالعات قبلی، به منظور پایش، بررسی پراکنش و تعیین منشاء ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل استان گیلان (از آستارا تا لاهیجان) در امتداد 5 نیم خط عمود بر ساحل (اعماق 10 ، 20 ، $50\ \text{m}$) صورت گرفت.

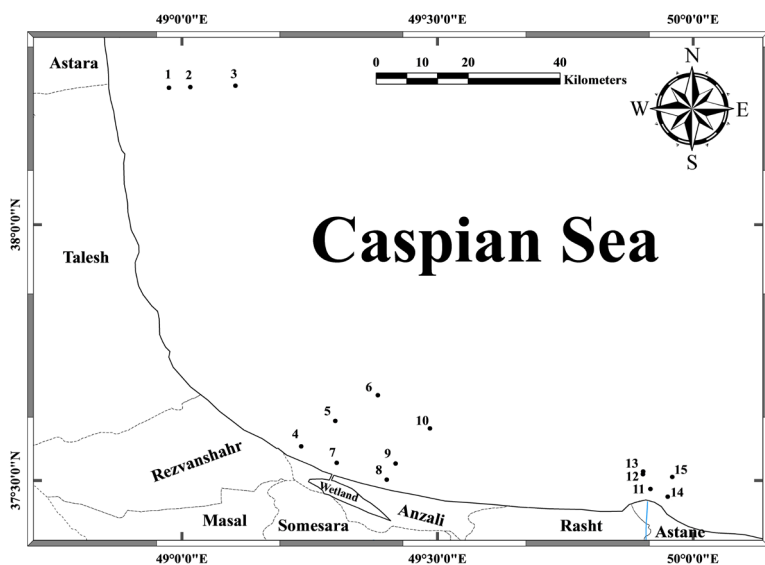
مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در سواحل جنوب غربی دریای خزر در محدوده استان گیلان از آستارا تا لاهیجان بین طول‌های جغرافیایی $38^{\circ}16'17''$ و $49^{\circ}06'17''$ و عرض‌های جغرافیایی $37^{\circ}28'06''$ قرار دارد (شکل ۱). سواحل این منطقه عمدتاً حاصل توزیع رسوبات رودخانه‌ای توسط امواج و جریان‌های حاصل از امواج است (سواحل تخریبی) و از نظر اندازه ذرات جزء سواحل ماسه‌ای هستند (۱۸).

جمع آوری نمونه‌ها و جامعه آماری

به منظور بررسی توزیع سطحی ترکیبات PAH در سواحل جنوب غربی دریای خزر، نمونه‌برداری از رسوب سطحی 5 نیم خط عمود بر ساحل شامل آستارا، رضوانشهر، انزلی، کیشهر (روبروی سفید رود) و بعد از سفید رود صورت گرفت (شکل ۱). نمونه‌برداری طی دومین گشت تحقیقاتی مشترک ارگان‌های دریایی کشور در دریای خزر در خرداد ماه ۱۳۹۱ انجام شد. در هر نیم خط 3 ایستگاه شامل اعماق 10 ، 20 و $50\ \text{m}$ انتخاب شد و با استفاده از نمونه‌بردار چنگکی رسوب (Van-Veen Grab Sampler) با سطح مقطع $0.1\ \text{m}^2$ ، در هر ایستگاه 3 نمونه (تکرار) به صورت تصادفی برداشت گردید. در نیم خط کیشهر (بعد از سفید رود) تنها از 2 ایستگاه (اعماق 10 و $20\ \text{m}$) نمونه‌برداری انجام پذیرفت. نمونه‌برداری از عمق 3 در ایستگاه سنگاچین (حد فاصل انزلی تا رضوانشهر) نیز با 3 تکرار صورت گرفت (جدول ۱). در کل از 15 ایستگاه مورد مطالعه 45 نمونه برداشت گردید و رسوب سطحی ($0-3\ \text{cm}$ بالایی) هر



شکل شماره ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی در امتداد نیم خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ m (شماره‌های ۱ تا ۱۵ به ایستگاه به ترتیب از غرب به شرق و با افزایش عمق در هر نیم خط اختصاص یافته است).

جدول ۱: مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل جنوب غربی دریای خزر

نیم خط	کد ایستگاه	عمق آب (m)	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	فاصله از ساحل (km)
	۱	۱۰	۴۸°۵۸'۲۸"	۳۸°۱۶'۰۲"	۷/۹۹
آستارا	۲	۲۰	۴۹°۰۰'۵۹"	۳۸°۱۶'۰۷"	۱۱/۶۲
	۳	۵۰	۴۹°۰۶'۱۸"	۳۸°۱۶'۱۷"	۱۹/۳۸
	۴	۱۰	۴۹°۱۴'۰۰"	۳۷°۳۴'۰۰"	۱/۱۹
رضوانشهر	۵	۲۰	۴۸°۱۸'۰۰"	۳۷°۳۷'۰۰"	۹/۱۹
	۶	۵۰	۴۹°۲۳'۰۰"	۳۷°۴۰'۰۰"	۱۸/۴۷
سنگاچین	۷	۲۰	۴۹°۱۸'۵۹"	۳۷°۳۲'۲۹"	۲/۳۲
	۸	۱۰	۴۹°۲۴'۰۲"	۳۷°۳۰'۰۶"	۰/۹۸
انزلی	۹	۲۰	۴۹°۲۵'۰۵"	۳۷°۳۲'۰۱"	۴/۶۵
	۱۰	۵۰	۴۹°۲۹'۰۷"	۳۷°۳۶'۰۷"	۱۴/۳۷
	۱۱	۱۰	۴۹°۵۵'۰۰"	۳۷°۲۹'۰۱"	۱/۳۴
کیاشهر (مقابل سفیدرود)	۱۲	۲۰	۴۹°۵۴'۰۷"	۳۷°۳۰'۴۴"	۴/۷۰
	۱۳	۵۰	۴۹°۵۴'۰۹"	۳۷°۳۱'۰۳"	۵/۲۹
کیاشهر	۱۴	۱۰	۴۹°۵۷'۰۲"	۳۷°۲۸'۰۶"	۰/۸
(بعد از سفیدرود)	۱۵	۲۰	۴۹°۵۷'۳۴"	۳۷°۳۰'۲۵"	۵/۱۵

یافته‌ها

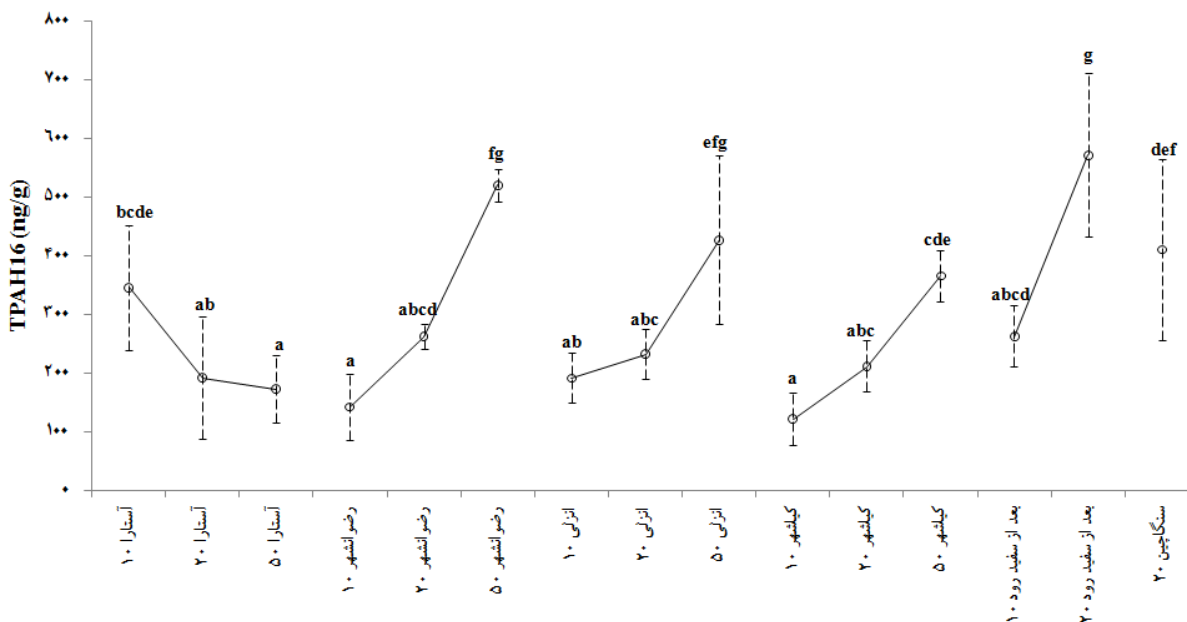
غلظت ۱۶ ترکیب PAH موجود در لیست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در ۱۵ ایستگاه واقع در سواحل استان گیلان (اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ m) اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از مقایسه میانگین‌های مجموع ۱۶ ترکیب PAH (TPAH₁₆) در ایستگاه‌های مورد مطالعه در شکل ۲ آمده است. در اغلب نیم خط‌ها روند افزایش غلظت ترکیبات PAH با افزایش عمق وجود دارد. سه ترکیب فنانترن ($۸۷/۶ \pm ۷۴/۶$ ng/g)، پیرن ($۴۳/۱ \pm ۲۳/۵$ ng/g) و نفتالین ($۳۴/۴ \pm ۴۰/۴$ ng/g) به ترتیب بیشترین فراوانی را در بین ۱۶ ترکیب PAH نشان دادند (شکل ۳).

جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه از نسبت LMW/HMW (ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم (۲-۳ حلقه‌ای) به ترکیبات با وزن مولکولی بالا (۴-۶ حلقه‌ای)) و از نسبت‌های تشخیصی حاصل از ایزومرهای ساختاری شامل: Ant/Ant+Phe (آنتراسن به مجموع آنتراسن

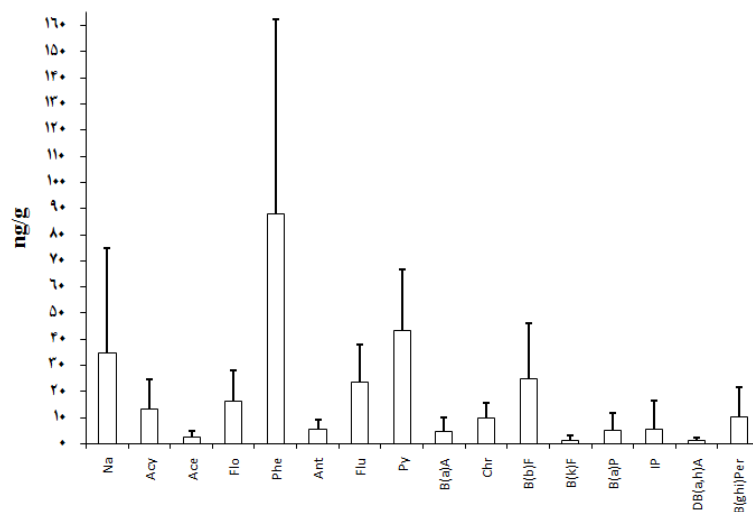
هر نمونه اضافه شد (۷ و ۲۰). جهت تعیین غلظت از استاندارد ۱۶ ترکیب PAH توصیه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا محصول شرکت Chiron (لیست ترکیبات در توضیحات شکل ۳) استفاده شد. غلظت‌های اندازه‌گیری شده در واحد وزن خشک رسوب محاسبه گردید. در ضمن جهت کنترل کیفی، استخراج چندین نمونه شاهد (Blank) و تزریق آن به دستگاه همزمان با دیگر نمونه‌ها انجام شد.

تجزیه و تحلیل داده‌ها

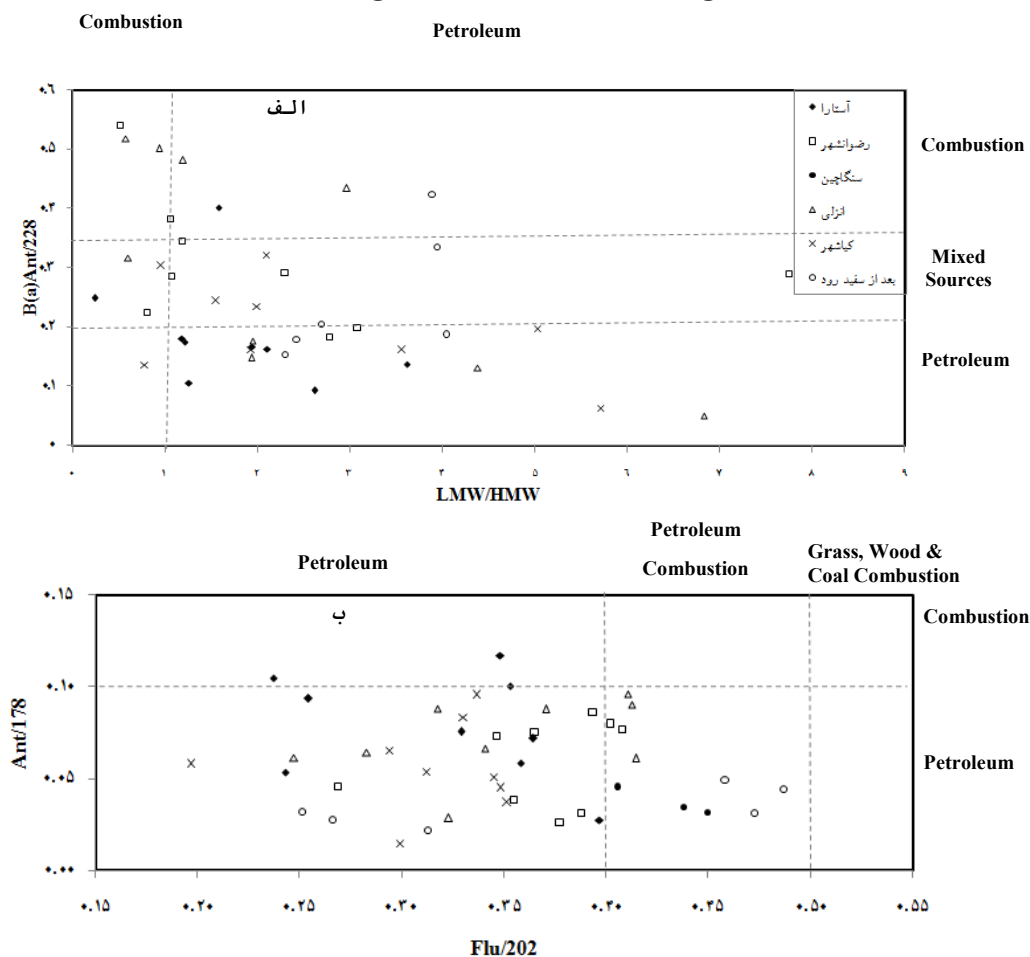
به منظور بررسی آماری داده‌های غلظت ترکیبات PAH در رسوب سطحی نیم خط‌های مختلف و همچنین بین ایستگاه‌های مختلف هر نیم خط، در نرم افزار SPSS 15 ابتدا با استفاده از آزمون کلموگروف - اسمیرنوف (Kolmogorov-Smirnov -) نرمال بودن داده‌ها بررسی شد. بدلیل نرمال بودن داده‌ها به منظور بررسی اختلاف بین ایستگاه‌های مختلف از آنالیز تجزیه واریانس (ANOVA) استفاده شد و در ادامه از آزمون مقایسه میانگین‌ها به روش دانکن (Duncan) استفاده گردید (۲۱).



شکل شماره ۲: نتایج حاصل از مقایسه میانگین‌های TPAH₁₆ در ایستگاه‌های مورد مطالعه به همراه فواصل اطمینان ۹۵٪.



شکل شماره ۳: نتایج حاصل از میانگین غلظت ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه به همراه انحراف معیار. (علائم اختصاری ترکیبات: Na (نفتالین)، Acy (اسه نفتیلن)، Ace (اسه نفتن)، Flo (فلورن)، Phe (فنانترن)، Ant (آنتراسن)، Flu (فلورانتن)، Py (پایرن)، B(a)Ant (بنزو (آ) بنزو)، B(a)P (دی آنتراسن)، Chr (کرایزن)، B(b)F (بنزو (بی) فلورانتن)، B(k)F (بنزو (کا) فلورانتن)، B(a)P (بنزو (آ) پایرن)، IP (ایندنوپایرن)، DB(a,h)A (دی آنتراسن)، B(ghi)Per (بنزو (جی اچ آی) پرینلن).



شکل شماره ۴: نتایج حاصل از محاسبه نسبت‌های تشخیصی جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه (به همراه سطوح مبنای تقسیم بندی) (۹).

اختلاف معنی دار با بقیه ایستگاه‌ها دارد. در عمق ۵۰ m ایستگاه آستارا دارای کمترین مقدار غلظت $TPAH_{16}$ و دارای اختلاف معنی دار با بقیه ایستگاه‌ها است (شکل ۲).

کاهش اندازه ذرات رسوب سواحل با افزایش عمق آب می‌تواند یکی از دلایل افزایش مشاهده شده در غلظت ترکیبات PAH رسوبات ایستگاه‌های هر نیم خط با افزایش عمق آب باشد، چرا که با کاهش اندازه ذرات رسوب میزان سطح تماس جهت جذب مواد آلی افزایش می‌یابد (۲۳). روند کاهشی غلظت $TPAH_{16}$ با افزایش عمق آب در نیم خط آستارا را می‌توان به شرایط خاص رسوب‌گذاری آن نسبت داد. بستر دریا (در محدوده ساحل تا تراز عمق ۱۰ m) در منطقه غربی استان گیلان در مقایسه با سواحل مرکزی حوضه جنوبی خزر شیب کمتری دارد (۲۴ و ۲۵). همین امر باعث شده که فاصله از ساحل در ایستگاه مربوط به عمق ۱۰ m نیم خط آستارا ۶/۷ تا ۹/۹ برابر فاصله دیگر ایستگاه‌ها (در عمق عمق ۱۰ m) از ساحل باشد (جدول ۱). احتمالاً کمترین شیب منطقه در عمق ۱۰ m در نیم خط آستارا باعث تجمع بیشتر ترکیبات PAH در عمق ۱۰ m شده است.

بیشتر بودن غلظت سه ترکیب فناترن، پیرن و نفتالین نسبت به دیگر ترکیبات اندازه‌گیری شده از نظر هوازدهگی فیزیکی قابل توجیح نیست. به عبارت دیگر اگر فرایند هوازدهگی فیزیکی به عنوان عامل اصلی موثر بر سرنوشت ترکیبات PAH در نظر گرفته شود، می‌بایست غلظت دو ترکیب فناترن و نفتالین نسبت به دیگر ترکیبات کمتر باشد. Wang و همکاران (۲۶) پایداری بیشتر کرایزن نسبت به فناترن را در مقابل هوازدهگی فیزیکی گزارش کرده و این در حالی است که در نتایج حاصل کرایزن در مرتبه هشتم از نظر بیشتر بودن در بین ۱۶ ترکیب PAH قرار می‌گیرد. پس باید علت را در جای دیگری جستجو کرد و آن منشاء ترکیبات PAH است که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. Tolosa و همکاران نیز بیشتر بودن فناترن در بین ۱۶ ترکیب PAH مورد نظر را در نمونه‌های معرف خلیج باکو و سواحل ایران گزارش کرده‌اند (۱۵).

منابع پتروژنیک همچون نفت خام و محصولات نفتی تصفیه شده سبک مملو از ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم هستند و نسبت LMW/HMW بالاتر از ۱ دارند (۲۷). در اغلب

و فناترن یا آنتراسن به مجموع ایزومرهای ساختاری دارای جرم مولکولی (۱۷۸)، Flu/Flu+Py (فلورانتن به مجموع فلورانتن و پیرن یا فلورانتن به مجموع ایزومرهای ساختاری دارای جرم مولکولی ۲۰۲) و B(a)Ant/B(a)Ant+Chr (بنزو (آ) آنتراسن به مجموع بنزو (آ) آنتراسن و کرایزن یا بنزو (آ) آنتراسن به مجموع ایزومرهای ساختاری دارای جرم مولکولی ۲۲۸)، استفاده شد (۹) که نتایج آن در شکل ۴ آمده است.

بحث

حداقل و حداکثر $TPAH_{16}$ به ترتیب در عمق ۱۰ m نیم خط کیشهر ($۱۲۱/۹ \pm ۴۵/۱$ ng/g) و در عمق ۲۰ m نیم خط بعد از سفید رود ($۵۷۱/۵ \pm ۱۳۶/۷$ ng/g) مشاهده شد (شکل ۲) که با توجه به تقسیم‌بندی Baumard و همکاران در سال ۱۹۹۸ (۲۲) منطقه مورد مطالعه در محدوده بین مناطق با آلودگی کم (< ۱۰۰ ng/g) و مناطق صنعتی شدیداً آلوده (> ۱۰۰۰ ng/g) قرار می‌گیرد. Tolosa و همکاران (۱۵) میزان $TPAH_{16}$ در ۲۹ ایستگاه سواحل ایران مربوط به سال ۲۰۰۰ را در محدوده ۲۲ تا ۲۸۲ ng/g گزارش کرده‌اند. نتایج حاصل، افزایش ۲ تا ۵ برابری میزان $TPAH_{16}$ نسبت به ۱۲ سال گذشته را در ایستگاه‌های مشابه نشان می‌دهد. Abesi و همکاران (۱۲) مجموع غلظت ترکیبات PAH در سواحل استان‌های مازندران و گلستان را در محدوده ۱۵۰ تا ng/g ۱۶۰۰ گزارش کرده‌اند ولی در مقاله ایشان اشاره‌ای به نام ترکیبات و یا حتی تعداد ترکیبات PAH مورد اندازه‌گیری نشده است. Mohammadi Zadeh و همکاران (۱۱) مجموع غلظت ۸ ترکیب PAH (ترکیبات با وزن مولکولی بیش از ۲۰۲) اندازه‌گیری شده در رسوبات معلق سواحل شرقی خزر را در محدوده ۱۲ تا ۴۵۳ ng/g گزارش کرده‌اند.

برعکس نیم خط آستارا، روند افزایش غلظت $TPAH_{16}$ در نمونه‌های رسوب ۴ نیم خط دیگر با افزایش عمق آب بدست آمد. از نظر غلظت $TPAH_{16}$ در هر نیم خط تنها اختلاف معنی‌داری ($p < ۰/۰۵$) بین ایستگاه‌های اعماق ۱۰ m و ۵۰ m وجود دارد. در عمق ۱۰ m تنها اختلاف معنی‌دار بین ایستگاه‌های آستارا و کیشهر وجود دارد. در عمق ۲۰ m نیم خط‌ها تنها ایستگاه بعد از سفیدرود (حداکثر $TPAH_{16}$)

ترکیبات PAH هستند که با سرعت بیشتری نسبت به دیگر ترکیبات PAH تحت تاثیر هوازدگی فیزیکی قرار گرفته و تجزیه می‌شوند. همین امر باعث شده تا در عین بیشتر بودن در پایه نفتی آذربایجان (۳۷٪)، در سواحل استان گیلان در مرتبه سوم بیشتر بودن در بین دیگر ترکیبات PAH قرار گیرد. Tolosa و همکاران (۱۵) نیز با استفاده از بیومارکرهای نفتی (مثل هوپان‌ها)، منشاء یکسان آلودگی نفتی سواحل غربی ایران و سواحل آذربایجان را گزارش کرده‌اند. با توجه به بیشتر بودن منشاء پتروژنیک ترکیبات PAH در سواحل استان گیلان پیشنهاد می‌شود اندازه‌گیری غلظت ترکیبات PAH دارای گروه آلکیل (مثل متیل فنانترن‌ها) که ترکیبات PAH مقاوم و شاخص آلودگی نفتی هستند، جهت بررسی روند تغییرات تجزیه آلودگی‌های نفتی صورت پذیرد.

ایستگاه‌های مورد مطالعه این نسبت بیشتر از ۱ بدست آمد که منشاء غالب پتروژنیک را نشان می‌دهد. در برخی ایستگاه‌ها منشاء مخلوط پتروژنیک و پاپروژنیک مشاهده می‌شود که توسط نسبت B(a)Ant/228 (< 0.2) نیز تایید شده است (شکل ۴-الف).

نمودار نسبت Ant/178 (> 0.1) در مقابل Flu/202 (> 0.4) نیز منشاء غالب پتروژنیک را نشان می‌دهد. تنها در تعدادی از ایستگاه‌ها شامل عمق ۲۰ m بعد از سفید رود، عمق ۲۰ m سنگاچین و عمق ۵۰ m انزلی نسبت Flu/202 (۰/۴-۰/۵) منشاء پاپروژنیک (احتراق مواد نفتی) را نشان می‌دهد (شکل ۴-ب). نتایج حاصل از تعیین منشاء با نتایج Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ مطابقت دارد (۱۵). در این مقاله سهم منشاء پتروژنیک در ایستگاه‌های ایران را ۵۰٪ و حتی در برخی ایستگاه‌ها تا ۹۰٪ گزارش کرده‌اند. Mohammadi Zadeh و همکاران (۱۱) نیز با استفاده از نسبت‌های تشخیصی منشاء غالب ترکیبات PAH در بندر امیرآباد بهشهر را پتروژنیک گزارش کرده‌اند. Freydoni و همکاران (۱۳) نیز منشاء پتروژنیک را برای ترکیبات PAH بنادر امیرآباد و نوشهر گزارش کرده‌اند.

با توجه به منشاء غالب پتروژنیک در منطقه، علت بیشتر بودن غلظت سه ترکیب فنانترن، پیرن و نفتالین را باید در الگوی ترکیبی ترکیبات PAH نفت آذربایجان جستجو کرد. Samedova و همکاران در سال ۲۰۰۹ (۶) بیشترین میزان ترکیبات معطر در نفت تقطیر شده ($150-450^{\circ}C$) آذربایجان را مربوط به هیدروکربن‌های بنزنی (۵۴٪)، هیدروکربن‌های دارای نفتالین (۳۷٪) و ترکیبات PAH ۲ تا ۴ حلقه‌ای (۸/۵٪) گزارش کرده‌اند. ایشان از بین ترکیبات PAH (بیش از دو حلقه‌ای) بیشترین میزان را به ترتیب ترکیبات فنانترن (۴٪)، ترکیبات نفتوفنانترن (۳٪)، ترکیبات پیرن (۱٪) و ترکیبات کرایزن (۰/۵٪) گزارش کرده‌اند. هماهنگی بین بیشتر بودن فنانترن، پیرن و نفتالین و پایین بودن نسبی میزان کرایزن ترکیبات PAH، بین نمونه‌های مورد مطالعه و پایه نفتی آذربایجان روند منطقی را نشان می‌دهد و تایید دیگری بر انتقال آلودگی‌های نفتی از سواحل کشور آذربایجان به سواحل استان گیلان در اثر جریان پادساعتگرد دریای خزر در این منطقه است. البته ترکیبات نفتالین (دو حلقه‌ای) جز سبک‌ترین

نتیجه گیری

در مجموع نسبت‌های تشخیصی بکار رفته جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH ضمن توافق کامل، همگی منشاء غالب پتروژنیک در منطقه مورد مطالعه را نشان دادند. هماهنگی بین الگوی ترکیبی ترکیبات PAH اندازه‌گیری شده در سواحل استان گیلان (بیشتر بودن فنانترن، پایرن و نفتالین) و میزان نسبی آنها در پایه نفتی آذربایجان، در کنار افزایش غلظت ترکیبات PAH با افزایش عمق در ایستگاه‌های مورد مطالعه تایید دیگری بر انتقال آلودگی‌های نفتی ناشی از استحصال و بهره‌برداری از چاه‌های نفتی کشور آذربایجان به سواحل ایران در اثر جریان پادساعتگرد دریای خزر در سواحل استان گیلان است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "منشاء و تحلیل تاریخیچه ورود هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر بویژه پریلن در رسوبات سواحل و رودخانه‌های جنوب غربی دریای خزر" در مقطع دکترای آلودگی محیط زیست در سال ۱۳۹۲ است که با حمایت مالی دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس و همچنین با حمایت مالی سازمان حفاظت محیط زیست (شماره طرح: ۹۲/۵۵۲) اجرا شده است.

منابع

- 1-Efendiyeva I. Ecological problems of oil exploitation in the Caspian Sea area. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2000;28(4):227-31.
- 2-Bagirov E, Bagirov B, Lerche I, Mamedova S. South Caspian oil fields: Onshore and offshore reservoir properties. *Natural Resources Research*. 1999;8(4):299-313.
- 3-Korotenko K, Mamedov R, Mooers C. Prediction of the dispersal of oil transport in the Caspian Sea resulting from a continuous release. *Spill Science & Technology Bulletin*. 2000;6(5):323-39.
- 4-Korotenko K, Mamedov R, Mooers C. Prediction of the transport and dispersal of oil in the south Caspian Sea resulting from blowouts. *Environmental Fluid Mechanics*. 2001;1(4):383-414.
- 5-Douben PET. PAH: An Ecotoxicological Perspective. 1st ed. West Sussex, UK: John Wiley and Sons; 2003.
- 6-Samedova F, Guseinova B, Alieva F. Specifics of the group and homological compositions of aromatic hydrocarbons in some Azerbaijani crude oils. *Petroleum Chemistry*. 2009;49(6):466-72.
- 7-Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAH. *Environmental Science and Technology*. 2002;36:1907-18.
- 8-Venkatesan MI. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments: A review. *Marine Chemistry*. 1988;25:1-27.
- 9-Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell H, Goyette D, Sylvestre S. PAH in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH. *Organic Geochemistry*. 2002;33:489-515.
- 10-Habibi MH, Hadjmohammadi MR. Determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in the Caspian seawater by HPLC following preconcentration with solid-phase extraction. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*. 2008;27(4):91-96.
- 11-Mohammadi Zadeh C, Saify A, Shalihar H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) along the eastern Caspian sea coast. *Global Journal of Environmental Research*. 2010;4(2):59-63.
- 12-Abesi A, Saeedi M. Origin of hydrocarbons in the sediments of Golestan and Mazandaran province in the south Caspian Sea. *Journal of Environmental Studies*. 2010;36(55):43-58 (in Persian).
- 13-Freydoni R, Farhadi Z, Riahi Bakhtiari A, Nasrollahzadeh Saravi H. Integrated use of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in source identification petroleum hydrocarbons at 5, 15 and 30 m depths in Noshahr and Amirabad ports, Caspian sea. *Journal of Mazandaran University Medical Science*. 2013;23(101):62-71 (in Persian).
- 14-Nemirovskaya IA, Brekhovskikh VF, Kazmiruk VD. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in bottom sediments of offshore mouth area of the Volga. *Water Research*. 2006;33(3):274-84.
- 15-Tolosa I, Mora SD, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2004;48:44-60.
- 16-Rashid Ashmagh F, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Joneidy Jafari A, Nabizadeh R. Survey of Phenanthrene biodegradation's model in contaminated soils by *Acinetobacter* Sp. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(3):196-203 (in Persian).
- 17-Ravanipour M, Rezaei Kalantary R, Farzadkia M, Hashemi-Najafabadi S, Esrafiy A. Comparison of nutrients and salinity on Phenanthrene removal from polluted soil. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;5(4):411-22 (in Persian).
- 18-Lahijani HAK, Rahimpour-Bonab H, Tavakoli V, Hosseindoost M. Evidence for late Holocene highstands in central Guilan–East Mazandaran, south Caspian coast, Iran. *Quaternary International*. 2009;197(1):55-71.
- 19-Krishnamoorthy TM. Collection and preparation of lake sediments for dating and trace element analysis by nuclear techniques. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency; 2003.
- 20-Riyahi Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi XH, 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;24:1777-87.
- 21-Zar JH. *Biostatistical Analysis*. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall; 1999.
- 22-Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology & Chemistry*. 1998;17:765-76.
- 23-Law R, Andrulowicz E. Hydrocarbons in water, sediment and mussels from the southern Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 1983;14:289-93.
- 24-Khoshrovan H, Rohanzadeh S, Malek J, Nejadgholi G. Caspian Sea southern coasts zoning on the basis of sedimentary morphodynamic indicators. *Journal of the Earth and Space Physics*. 2011;37(3):1-15 (in Persian).

- 25-Afshari Azad MR, Pouraki H. Classification and analysis of geomorphic phenomena in the west coast of the Caspian with approach to water level fluctuations. *Journal of Geography and Regional Development*. 2012;19:177-94 (in Persian).
- 26-Wang Z, Fingas M, Blenkinsopp S, Sergy G, Landriault M, Sigouin L, et al. Study of the 25-year-old Nipisi oil spill: Persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments. *Environmental Science & Technology*. 1998;32(15):2222-32.
- 27-Giuliani S, Sprovieri M, Frignani M, Cu NH, Mugnai C, Bellucci LG, et al. Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*. 2008;56(8):1504-12.

Distribution and Source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Sediments of the Southwest Caspian Sea Coasts: Gillan Province

M. Nemati Varnosfaderany¹, A. Riyahi Bbakhtiari^{2*}, Z. GU³, G. Chu⁴

¹ Ph.D Student in Environmental Pollution, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran.

² Assistant Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran.

³ Professor, Institute of Geology and Geophysics– Chinese Academy of Science, No.19 Beitucheng West Road, Chaoyang District, Beijing, China.

⁴ Assistant Professor, Institute of Geology and Geophysics–Chinese Academy of Science, No.19 Beitucheng West Road, Chaoyang District, Beijing, China.

Received; 6 August 2013

Accepted; 3 November 2013

Abstract

Background and Objectives: Few investigations on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments have reported medium to high petrogenic contamination at the southwest coasts of the Caspian Sea. The aim of this study was to investigate distribution and potential sources of 16 PAH compounds in surface sediments of the southwest coasts of the Caspian Sea (Gillan province).

Materials and methods: A total of 45 sediment samples from 15 stations at coasts of the Gillan province (from Astara to Lahijan) were collected from 10, 20, and 50 meters depths. Each sample was analyzed using Gas chromatography – Mass spectrometry. Diagnostic ratios were used for source identification.

Results: The main PAH compounds in the study area were phenanthrene (87.6 ± 74.6 ng/g), pyrene (43.1 ± 23.5 ng/g), and naphthalene (34.4 ± 40.4 ng/g) respectively. According to the calculated diagnostic ratios such as LMW/HMW (0.25-7.75), Ant/178 (0.02-0.11), Flu/202 (0.20-0.49), and B(a)Ant/228 (0.09-0.54) the main source of PAHs is petrogenic in this study area.

Conclusion: According to PAH diagnostic ratios and similarity of dominant PAH compounds in study area with dominant PAH compounds of Azerbaijan oil field, main probable source of PAH compounds in Gillan province coasts is Azerbaijan oil pollution.

Keywords: PAHs, Source Identification, Diagnostic Ratio, Caspian Sea

*Corresponding Author: riahi@modares.ac.ir
Tel: 09126798768