

Integrated Use of *n*-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Source Identification Petroleum Hydrocarbons at 5, 15 and 30 m Depths in Noshahr and Amir Abad Ports, Caspian Sea

Rezvan Freydoni¹,
Zahra Farhadi¹,
Alireza Riahi Bakhtiari²,
Hasan Nasrollahzadeh Saravi³

¹ MSc Student in Environment, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

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

³ Assistant Professor, Caspian Sea Ecology Research Center, Sari, Iran

(Received February 13, 2013 ; Accepted May 4, 2013)

Abstract

Background and purpose: Petroleum hydrocarbons might have a natural origin, but human activity is the main source of these pollutants in the environment. This study was done to determine the origin of *n*-alkanes and PAHs in surface sediments of the southeastern coast of the Caspian Sea.

Materials and methods: A total of 12 sediment samples from six stations in Noshahr and Amir Abad ports were collected from 5, 15 and 30 meters depths. The samples were analyzed using gas chromatography.

Results: In order to determine the origin of the *n*-alkanes we used CPI index (0.40-1.20), and biomarkers such as U/R (1.20-5.40), LMW / HMW (1.90-24.00), Pristane and Phytane (0.13-0.65). Also, to identify the source of PAHs the ratios of LMW / HMW (1.31-3.31), Phenanthrene / Anthracene (10.35-12.88), Fluoranthene/Fl (0-0/43) + Pyrene, Benzo (a) anthracene / Chrysene (0.18-0/39), Fluoranthene / Pyrene (0.002-0.77) and An / An + Phe (0.01-0.09) were used. The results showed that *n*-alkanes and PAHs in the region both had petrogenic origins. This could be due to the reason that the studied regions are commercial ports with high rate of shipping activities.

Conclusion: According to this study oil extraction in the country of Azerbaijan was the main source of oil pollution in the region which polluted the water by anticyclonic flow.

Keywords: *n*-alkanes, PAHs, origin, Noshahr, Amir Abad, Caspian Sea

استفاده توأم از آلکان های نرمال و هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) در منشأیابی هیدروکربن های نفتی در رسوبات سطحی اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متری از بنادر نوشهر و امیرآباد، دریای خزر

رضوان فریدونی^۱
زهرا فرهادی^۱
علیرضا ریاحی بختیاری^۲
حسن نصراله زاده ساروی^۳

چکیده

سابقه و هدف: هیدروکربن های نفتی ممکن است منشأ طبیعی داشته باشند، اما منبع اصلی ورود این آلاینده ها به محیط فعالیت های انسانی می باشد. این مطالعه به منظور تعیین منشأ آلکان های نرمال و PAHs در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر انجام شد.

مواد و روش ها: تعداد ۱۲ نمونه رسوب از ۶ ایستگاه در بنادر نوشهر و امیرآباد در اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متر در سواحل جنوبی خزر جمع آوری گردید. نمونه ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته ها: جهت تعیین منشأ آلکان های نرمال از شاخص های (CPI (۰/۴۰-۱/۲۰) و بیومارکرهایی نظیر (۵/۴۰-۱/۲۰) U/R (۱/۲۰-۲۴/۰۰)، LMW/HMW (۱/۹۰-۲۴/۰۰)، پرستان و فیتان (۰/۱۳-۰/۶۵) استفاده شد. همچنین از ۶ نسبت تشخیصی LMW/HMW (۱/۳۱-۳/۳۱)، Phenanthrene/Anthracene (۱۰/۳۵-۱۲/۸۸)، Fluoranthene/Fl+Pyrene (۰-۰/۴۳)، Benzo(a)anthracene/Chrysene (۰/۱۸-۰/۳۹) و Fluoranthene/Pyrene (۰/۰۰۲-۰/۷۷) و An/An+Phe (۰/۰۱-۰/۰۹) جهت تعیین منشأ PAHs استفاده شد. نتایج نشان داد که آلکان های نرمال و PAHs موجود در منطقه هر دو منشأ پتروژنیک را دارند. که از جمله عوامل می توان به وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتیرانی در این بنادر اشاره کرد.

استنتاج: بر اساس نتایج مطالعه حاضر آلودگی حاصل از استخراج و استحصال نفت در کشور آذربایجان یکی از دلایل آلودگی نفتی در این منطقه است که این ترکیبات به دلیل حرکت توده آب های آلوده منطقه باکوی آذربایجان از طریق جریان های پاد ساعت گرد به این مناطق وارد می شوند.

واژه های کلیدی: آلکان های نرمال، PAHs، منشأ، نوشهر، امیرآباد، دریای خزر

مقدمه

دریای خزر به عنوان بزرگ ترین آب شور محصور شده است که با کشورهای روسیه، جمهوری آذربایجان، قزاقستان، ترکمنستان و ایران هم مرز است (۱). آلودگی یکی از مهم ترین مسائلی است که دریای خزر با آن

مؤلف مسئول: علیرضا ریاحی بختیاری - نور: بلوار امام رضا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، کد پستی: ۳۵۶-۶۴۴۱۴ E-mail: riahi@modares.ac.ir

۱. دانشجوی کارشناس ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس مازندران، نور، ایران

۲. استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس مازندران، نور، ایران

۳. استادیار، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۲۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۲/۲۴

روبروست، یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی در دریای خزر هیدروکربن‌های نفتی مخصوصاً آلکان‌های نرمال و PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) است (۲). که در این راستا فعالیت‌های کشتیرانی، حمل و نقل نفتی و فعالیت‌های دیگر بندری اهمیت به سزایی در افزایش آلودگی نفتی دارا می‌باشند. افزایش روز افزون فعالیت‌های استخراج، پالایش مواد نفتی در کشور آذربایجان به دلیل آسیب به تنوع زیستی کل دریای خزر به ویژه سواحل ایران نگرانی کارشناسان محیط زیست را به همراه داشته است به علاوه افزایش ناوگان حمل و نقل دریایی بر آلودگی آب دریا در محل تخلیه و بارگیری می‌افزاید (۳). در سواحل ایران با وجود آن که در حال حاضر فعالیت استخراج نفت وجود ندارد ولی فعالیت‌های واردات مواد نفتی در دو دهه اخیر در این مناطق در دست انجام بوده است و سالانه حدود ۱۲۲ هزار تن مواد نفتی از طرق مختلف وارد سواحل دریای خزر می‌شوند. این سواحل به ویژه در مناطق بندری در معرض آلودگی نفتی ناشی از نشت نفت در پایانه‌های نفتی و نیز تخلیه غیر مجاز مواد زائد نفتی شناورهای مختلف بوده‌اند (۴).

هیدروکربن‌ها ترکیباتی واکنش‌پذیر با مواد آلی هستند که به دلیل خاصیت آب‌گریزی بالا و حلالیت پایین به محض ورود به محیط آبی، جذب مواد آلی در رسوب می‌شوند. هر چه رسوبات دانه ریزتر و دارای کربن آلی (Total Organic Carbon) TOC بیشتر باشد غلظت این ترکیبات در آن‌ها بیشتر است (۵). در میان آلاینده‌های آلی، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک چند حلقوی توجه بسیاری را بدلیل توزیع گسترده‌شان در رسوبات به خود معطوف کرده‌اند (۶). منشأهای متفاوت هیدروکربن‌ها و خواص فیزیکوشیمیایی‌شان، سرنوشت‌شان را در محیط دریایی تعیین می‌کند. واکنش‌های گیاهی، فیتوپلانکتون‌های گیاهی، فوران‌های آتشفشانی، احتراق بیوماس و تراوش‌های طبیعی نفت در ورودی‌های طبیعی

هیدروکربن‌ها شامل آلیفاتیک و آروماتیک سهمیم هستند (۷). ورودی‌های ناشی از فعالیت‌های انسانی هیدروکربن‌ها مشتمل بر ریزش‌های نفتی، تردد کشتی‌ها، رواناب شهری، فاضلاب و تخلیه صنایع و نیز ریزش‌های اتمسفری مربوط به آگزوز وسایل نقلیه و خروجی دودکش‌های صنعتی می‌باشند (۸).

آلکان‌های نرمال با زنجیره مستقیم ترکیبات منحصراً به فرد نسبتاً پایداری در رسوبات آب شیرین، مصبی و دریایی هستند که معمولاً برای شناسایی منشأ هیدروکربنی استفاده شده‌اند (۹). فراوانی بالای آلکان‌های نرمال نشان‌دهنده آلودگی است که می‌تواند موجب آثار مضر بر حیات دریایی شود. علاوه بر منابع انسانی، این هیدروکربن‌ها همچنین چندین منبع طبیعی همچون واکنش گیاهان خشکی، فیتوپلانکتون و باکتری‌های دریایی دارند (۱۰). به طور کلی آلکان‌های نرمال بلند زنجیره ($n-C_{27}$ ، $n-C_{29}$ و $n-C_{31}$) شاخص حضور گیاهان آوندی خشکی زی و آلکان‌های نرمال کوتاه زنجیره ($n-C_{15}$ ، $n-C_{17}$ و $n-C_{19}$) شاخص حضور جلبک‌های دریایی، پلانکتون‌ها و باکتری‌ها محسوب می‌شوند (۱۱). طبق تحقیقات انجام شده آلکان‌های نرمال مشتق شده از نفت، آگزوز اتومبیل و احتراق سوخت‌های فسیلی دارای غلظت در کربن‌های $n-C_{20}$ یا $n-C_{21}$ می‌باشند (۱۲). همچنین برای شناسایی منشأ آلکان‌های نرمال در نمونه‌های زیست محیطی از شاخص‌های UCM (Unresolved Complex Mixture)، CPI، $n-C_{17}$ /Pristane، (Carbon Preference Index)، $n-C_{18}$ /Pristane و... استفاده می‌شود (۱۳). هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقوی (PAHs) ترکیبات آلی با دو یا چند حلقه بنزنی متصل به هم، با آرایش متفاوت هستند (۱۴). این ترکیبات چربی دوست بوده و عموماً منشأ انسانی دارند و از پراکنش بسیار وسیعی در محیط زیست برخوردار می‌باشند (۱۵). PAHs به دلیل خواص پایداری، انتقال به مناطق دوردست و مخاطرات سلامتی (پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی)، جزء نگران

پرداختند (۱۹) و همچنین محمدی زاده و همکاران در سال ۲۰۱۰، در رسوبات معلق سواحل شرقی دریای خزر با استفاده از نسبت های تشخیصی تعیین منشأ PAHs را مورد بررسی قرار دادند (۲۰).

تحقیق حاضر به منظور تعیین منشأ آلکان های نرمال و PAHs موجود در رسوبات سطحی، در امتداد نیم خط های عمود بر ساحل در اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متر در بنادر نوشهر و امیرآباد می باشد. مناطق مورد مطالعه بر مبنای فعالیت های کشتیرانی و حمل و نقل نفتی انتخاب شده اند.

مواد و روش ها

منطقه مورد مطالعه بنادر نوشهر و امیرآباد می باشد که در سواحل جنوبی دریای خزر واقع شده اند. که بین طول های جغرافیایی "۵۱° ۳۴' ۴۲" تا "۵۳° ۰۷' ۴۹" و عرض های جغرافیایی "۳۶° ۳۸' ۴۰" تا "۳۶° ۵۴' ۵۷" واقع شده است. در این محدوده می توان به وجود بنادر نوشهر و امیرآباد که باعث تردد کشتی ها و نفتکش ها در منطقه می شوند، اشاره کرد. علاوه بر این فعالیت های مختلف انسانی مانند حضور گردشگران و به دنبال آن تردد وسایل نقلیه، وجود کارخانه ها در اطراف ساحل از نکات قابل توجه هستند.

به منظور تعیین منشأ آلکان های نرمال و PAHs بخش ساحلی حوزه جنوبی دریای خزر در ۲ نیم خط عمود بر ساحل (نوشهر و امیرآباد)، نمونه برداری از رسوبات سطحی از ۶ ایستگاه در اعماق مختلف ۵، ۱۵ و ۳۰ متری انجام شد. نمونه برداری در سال ۱۳۹۱ انجام گرفت. نمونه رسوبات سطحی (۵-۰ cm) توسط دستگاه گراب جمع آوری و در آلومینیوم فویل قرار داده شد و سپس در کلمن حاوی یخ خشک بلافاصله به آزمایشگاه منتقل گردید. مشخصات و موقعیت ایستگاه های نمونه برداری در جدول شماره ۱ و تصویر شماره ۱ آورده شده است. جهت خشک کردن نمونه های جمع آوری شده از دستگاه فریز درایر و به مدت ۷۲ ساعت استفاده گردید.

کننده ترین آلاینده های در مقیاس های منطقه ای و جهانی هستند (۱۶). ترکیبات PAHs از منابع متعددی وارد محیط می شوند. آن ها می توانند منشأ طبیعی داشته باشند (مانند آتش سوزی جنگل ها، فعالیت های آتش فشانی و مواد آلی در طبیعت) اما منبع اصلی ورود این آلاینده ها به محیط فعالیت های انسانی است. منابع انسانی ورود PAHs به محیط شامل منشأ پتروژنیک و پاپروژنیک است. منابع پتروژنیک شامل نفت خام و فرآورده های نفتی مثل نفت سفید، بنزین، سوخت دیزلی، روغن موتور و آسفالت می شود که از طریق ریزش های نفتی و عملیات معمولی تانکرها مثل تخلیه آب توازن به صورت مستقیم وارد محیط های دریایی می شوند. اما منابع پاپروژنیک از احتراق ناقص مواد آلی مثل زغال، نفت و چوب به وجود می آیند و از طریق فرآیندهایی مثل بهره برداری های صنعتی، نیروگاه های برق، ذوب کاری ها، زباله سوزها، وسایل نقلیه و آتش سوزی جنگل ها ابتدا به صورت گاز یا دوده به اتمسفر وارد می شوند و سرانجام از طریق ریزش های مستقیم اتمسفری و رواناب های سطحی به محیط های دریایی راه می یابند (۱۷).

تنها مطالعات انجام شده در زمینه هیدروکربن های نفتی در دریای خزر می توان به مطالعات Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴، اشاره کرد. که از طریق انجام نمونه برداری های متعدد از رسوبات سطحی دریای خزر علاوه بر بررسی وضعیت آلودگی رسوبات به هیدروکربن های نفتی، منشأ متفاوت هیدروکربن های مشاهده ای در نقاط مختلف این دریا را نیز مورد بررسی قرار داده اند (۷).

Nemirovskaya و همکاران در سال ۲۰۰۸ تعیین منشأ PAHs و آلکان های نرمال در رسوبات سطحی بخش شمالی دریای خزر را مورد بررسی قرار دادند (۱۸). عابسی و همکاران در سال ۲۰۱۱، به بررسی ترکیبات نفتی در رسوبات سطحی سواحل جنوب شرقی دریای خزر (گلستان) به منظور تعیین منشأ و پراکنش مکانی

مخلوط Hexane / Dihalorometane) Hex/DCM به نسبت حجمی (۳:۱)، هیدروکربن‌ها شامل آلکان‌های نرمال و PAHs جدا گردید.

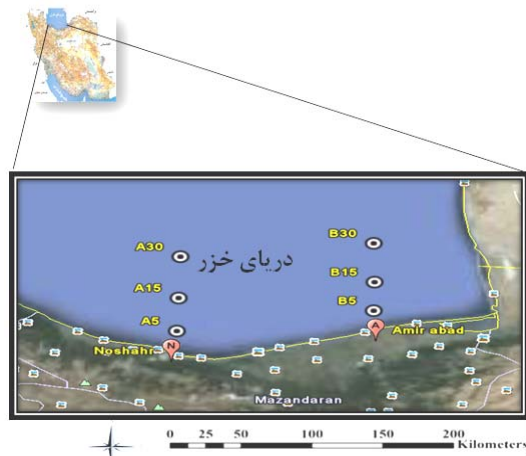
سپس هیدروکربن‌های به دست آمده از مرحله اول کروماتوگرافی به وسیله ستون سیلیکاژل کاملاً فعال شده، به سه بخش مجزا جدا سازی گردید که در این مرحله جهت جداسازی آلکان‌های نرمال از ۴ml هگزان نرمال استفاده گردید. و جهت جداسازی PAHs از مخلوط Hex/DCM به نسبت حجمی (۳:۱) و به میزان ۱۴ml استفاده گردید. بخش جدا شده آلکان‌های نرمال و PAHs به وسیله دستگاه تبخیر کننده چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن، حلال پرانی شد و به حجم ۱ml رسید. سپس نمونه‌ها به وسیله پیت پاستور به ظرف شیشه‌ای مخصوص دستگاه GC-MS ۱/۵ml منتقل گردیدند. در مرحله بعدی نمونه‌ها با جریان نسبتاً آرام گاز نیتروژن تقریباً خشک شدند و قبل از تزریق به دستگاه GC-MS، برای آلکان‌های نرمال ۱۰۰ میکرولیتر حلال ایزواکتان و برای PAHs ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی (Internal Injection Standard) IIS به نام پاراترفیل d_{14} (p-terphenyl- d_{14}) به هر نمونه اضافه گردید (۲۲-۲۱).

یافته‌ها

تعیین منشأ آلکان‌های نرمال و PAHs در نمونه‌های رسوب ۶ ایستگاه در اعماق مختلف ۵، ۱۵ و ۳۰ متری در بنادر نوشهر و امیرآباد انجام شد. جهت تعیین منشأ آلکان‌های نرمال در ایستگاه‌های مورد مطالعه، نسبت‌های Pr/Ph, Ph/nC18 Pr/nC17, CPI, U/R, LMW/HMW مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول شماره ۲ آمده است. سپس به منظور ارزیابی منشأ غالب PAHs در رسوبات مورد مطالعه در بخش ساحلی خزر چندین شاخص توزیعی مختلف شامل: LMW/HMW (ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد)، Phenanthrene/Anthracene (فنانترین به آنتراسن)، Fluoranthene/Fl+Pyrene (فلئورانتن به فلئورانتن به

جدول شماره ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری از رسوبات سطحی در امتداد نیم خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متری

توصیف سایت	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	ایستگاه	نیم خط
منطقه شهری، وجود بندر تجاری	"۳۸° ۱۸'	"۵۱° ۳۴' ۴۵"	A ₅	(A) نوشهر
	"۳۸° ۳۶'	"۵۱° ۳۳' ۴۲"	A ₁₅	
	"۳۶° ۴۱'	"۵۱° ۳۳' ۴۳"	A ₃₀	
وجود بندر تجاری، فعالیت‌های کشتی رانی	"۳۶° ۴۹'	"۵۳° ۰۷' ۵۷"	B ₅	(B) امیرآباد
	"۳۶° ۵۲'	"۵۳° ۰۷' ۴۱"	B ₁₅	
	"۳۶° ۵۴'	"۵۳° ۰۷' ۴۹"	B ₃₀	



تصویر شماره ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری از رسوبات سطحی در امتداد نیم خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۵، ۱۵ و ۳۰ متری

جهت استخراج مواد آلی از دستگاه سوکسوله و به مدت ۸ ساعت استفاده گردید. برای این منظور حدود ۱۰ گرم وزن خشک رسوب و ۲۵۰ میلی لیتر حلال دی کلرومتان استفاده گردید. به منظور فرایند گوگردزایی از نمونه‌ها، چند قطعه مس فعال شده به ظروف حاوی نمونه اضافه شد و نمونه‌ها به مدت یک شبانه روز در این وضعیت در یخچال نگهداری شدند. پس از فرآیند گوگردزایی، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه حلال پران چرخشی (Rotary evaporator) حلال پرانی شدند تا حجم آن‌ها به حدود ۲-۳ml رسید. پس از استخراج مواد آلی به منظور کنترل کیفیت روش ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت (Surrogate) که شامل ترکیبات دوتریت شده PAHs هستند به نمونه‌ها اضافه گردید. نمونه‌های استخراج شده بر روی ستون شیشه‌ای حاوی سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده به وسیله آب، اضافه گردید و سپس به وسیله ۲۰ml

به دست آمده در تحقیقات عابسی و سعیدی در سال ۲۰۱۱ مغایر می باشد. اما با نتایج به دست آمده در تحقیقات Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ در دریای خزر مطابقت دارد که در این تحقیق منشأ آلکان های نرمال پتروژنیک تشخیص داده شده است. نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد (LMW/HMW) به صورت نسبت غلظت مجموع آلکان های نرمال با تعداد اتم کربن کم تر از ۲۰ به کربن بیشتر از ۲۰ تعریف شده است. با توجه به حضور توأمان هیدروکربن های سبک و سنگین در نفت خام، مقدار این پارامتر برای هیدروکربن های با منشأ نفت خام و همچنین گیاهان آبی، (جلبک ها، پلانکتون ها) ≥ 1 ، اما برای گیاهان آوندی خشکی زی، باکتری ها و موجودات دریایی مقادیر ≤ 1 گزارش شده است (۲۴). در این تحقیق در مناطق مورد مطالعه این نسبت بزرگ تر از یک بدست آمد که دلیلی دیگر برای پتروژنیک بودن منشأ این مناطق است. نتایج حاصل از نسبت LMW/HMW با نتایج به دست آمده در تحقیق عابسی و سعیدی در سال ۲۰۱۱ مغایر است و با نتایج به

اضافه پیرن، Benzo(a)anthracene/Chrysene (بنزو (آ) آنتراسن به کرایزن)، Fluoranthene/Pyrene (فلورانتن به پیرن) و An/An+Phe (آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانتین) استفاده شد که نتایج آن در جدول شماره ۳ آورده شده است.

بحث

در مطالعه حاضر جهت تعیین منشأ و سطح تجزیه زیستی آلکان های نرمال در رسوبات سطحی مناطق مورد مطالعه از این معیارها استفاده شد که عبارتند از: شاخص ارجحیت کربن (CPI) که این شاخص را به صورت مجموع غلظت آلکان های نرمال با تعداد کربن های فرد نسبت به مجموع آلکان های نرمال با تعداد کربن های زوج تعریف کرده اند. مقادیر نزدیک به یک (≥ 1) برای این شاخص نشان دهنده منابع پتروژنیک است. مقادیر کم تر از ۱ منشأ میکروبی را نشان می دهند، در حالی که برای گیاهان آوندی و رسوبات غیر آلوده مقدار CPI بیش از ۳ می باشد (۲۳). مقدار محاسبه شده در این مطالعه کم تر از ۳ بوده و بیانگر منشأ پتروژنیک می باشد. میزان CPI به دست آمده در این تحقیق با نتایج

جدول شماره ۲: نسبت های تشخیصی در رسوبات سطحی بخش جنوبی دریای خزر

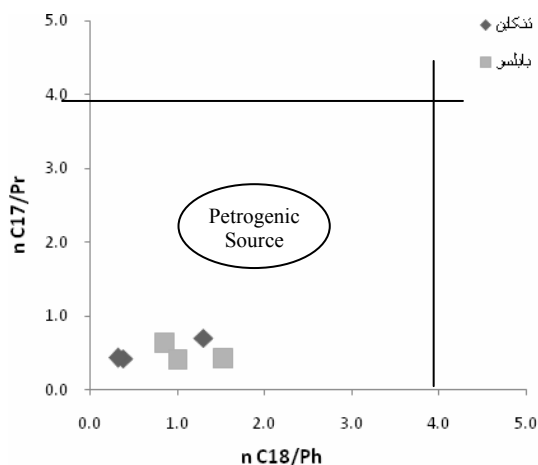
نسبت تشخیصی	تکابن			بالمسر			منشأ نفتی	منشأ زیستی
	m۵	m۱۵	m۳۰	m۵	m۱۵	m۳۰		
CPI	۱/۲۰	۰/۶۶	۰/۸۲	۰/۶۹	۰/۴۰	۰/۴۴	<۳	>۳
LMW/HMW	۳/۲۰	۶/۶۰	۲۴/۰۰	۱/۹۰	۱۰/۶۰	۱۰/۵۰	>۱	<۱
U/R	۴/۵۰	۳/۸۰	۴/۴۰	۱/۲۰	۴/۳۰	۵/۴۰	۲>	-
Pr/nC17	۰/۷۰	۰/۴۲	۰/۴۳	۰/۶۲	۰/۴۱	۰/۳۹	<۴	>۴
Ph/nC18	۱/۳۰	۰/۳۸	۰/۳۱	۰/۸۶	۱/۵۳	۱/۰۰	<۴	>۴
Pr/Ph	۰/۳۰	۰/۵۰	۰/۶۵	۰/۲۲	۰/۱۳	۰/۲۲	<۳	>۳

جدول شماره ۳: نسبت های تشخیصی در رسوبات سطحی بخش جنوبی دریای خزر

نسبت تشخیصی	تکابن			بالمسر			منشأ نفتی	منشأ سوختی
	m۵	m۱۵	m۳۰	m۵	m۱۵	m۳۰		
LMW/HMW	۳/۱۲	۱/۲۳	۱/۳۱	۱/۶۰	۱/۸۴	۳/۳۱	۱>	۱<
Phenanthrene/Anthracene	۱۲/۵۸	۱۱/۴۹	۱۱/۶۱	۱۲/۸۸	۱۲/۱۰	۱۰/۳۵	۱۰>	۱۰<
Fluoranthene/Fl+Pyrene	۰/۴۳	۰	۰/۳۹	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۲۷	۰/۴<	۰/۵>
Benzo(a)anthracene/Chrysene	۰/۲۷	۰/۳۹	۰/۱۸	۰/۳۱	۰/۱۹	۰/۳۲	۰/۴<	۰/۴>
Fluoranthene/Pyrene	۰/۷۷	۰/۰۲	۰/۶۴	۰/۴۳	۰/۲۵	۰/۳۶	۱<	۱>
An/An+Phe	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۱<	۰/۱>

گویای منشأ بایوژنیک ترکیبات آلکان‌های نرمال می‌باشند (تصویر شماره ۲) (۲۸). نتایج به دست آمده در این تحقیق با نتایج تحقیقات Oyo-Ita و همکاران در سال ۲۰۱۰ مطابقت دارد و آن‌ها نیز منشأ را پتروژنیک به دست آوردند، اما با نتایج تحقیق عابسی و سعیدی در سال ۲۰۱۱ مغایر می‌باشد.

برای تفکیک مطمئن بین منشأ پتروژنیک و پایروژنیک PAHs استفاده از نشانگرهای مولکولی یا ژئوشیمیایی مورد نیاز است. این نشانگرها ترکیبات آلی هستند که با حفظ ساختارشان در زمان‌های نسبتاً طولانی، نشانگر منشأ انتشارشان می‌باشند (۲۹).

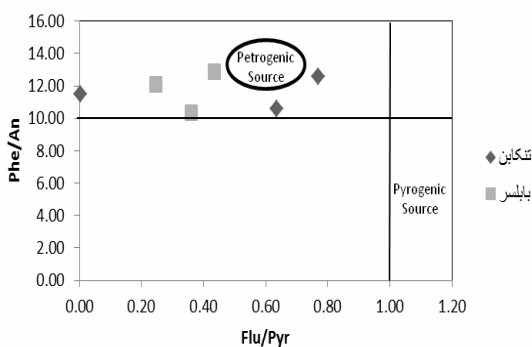


تصویر شماره ۲: منشأ آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی بخش جنوبی دریای خزر بر اساس نسبت $n-C_{17}/Pr$ و $n-C_{18}/Ph$

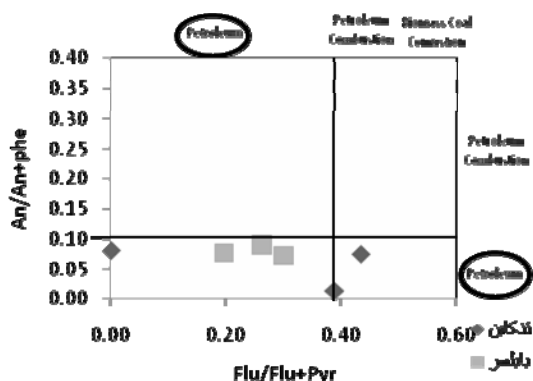
تعدادی از PAHs ثبات ترمودینامیکی و سیر تکاملی قابل مقایسه‌ای را در محیط نشان می‌دهند. بنابراین نسبت غلظت ایزومرها، روش مناسبی برای مشخص کردن منشأهای احتمالی PAHs موجود در رسوب می‌باشد (۳۰). جهت تعیین منشأ غالب PAHs از روابط حاکم بین برخی از ترکیبات و ایزومرهای آن از جمله ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی بالا، فنانتین به آنتراسن، فلورانتین به پیرن، بنزو (آ) آنتراسن به کرایزن، فلئورانتین به فلئورانتین به اضافه پیرن، آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانتین و ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد استفاده شد (۲۲-۲۱).

دست آمده در تحقیقات Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ در دریای خزر، مطابقت دارد که مقادیر بیش‌تر از یک و با توجه به آن منشأ پتروژنیک شناسایی شد (۱۹،۷). نسبت مجموع ترکیبات نامحلول آلیفاتیک به ترکیبات محلول آلیفاتیک (U/R) که عموماً به عنوان معیار تشخیصی برای شناسایی حضور هیدروکربن‌های تجزیه شده به کار رفته است. مقادیر بالاتر از ۲ بیانگر عدم تجزیه نفت، تازگی آن و ورود منابع جدید هیدروکربن‌های نفتی به منطقه می‌باشد (۲۵). در این مطالعه در اکثر ایستگاه‌ها این نسبت اعداد بزرگ‌تر از یک را نشان داد که ناشی از ورود منابع نفتی در منطقه است. در تأیید این نتیجه Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ نسبت U/R را در رسوبات سواحل دریای خزر نسبت به سواحل آذربایجان و همچنین سواحل غربی ایران بالا نشان دادند که نشان‌دهنده آلودگی مزمن نفت گزارش شد (۷). پرستان (Pr) و فیتان (Ph) به عنوان اجزای عمده نفت خام در همه نمونه‌ها شاخص خوبی از آلودگی نفتی رسوبات مناطق مورد مطالعه است. در نمونه‌های آلوده نفتی غلظت‌های پرستان و فیتان تقریباً برابر هستند. نسبت Pr/Ph در محدوده بالا (>3) شاخص وجود هیدروکربن‌های با منشأ بیوژنیک است در حالی که این نسبت در محدوده پایین (<3) شاخص وجود هیدروکربن‌های با منشأ پتروژنیک است (۲۶). نتایج به دست آمده از نسبت پرستان به فیتان بیانگر غالبیت منشأ پتروژنیک در منطقه مورد مطالعه می‌باشد. میزان نسبت Pr/Ph به دست آمده در تحقیق حاضر با نتایج تحقیق عابسی و سعیدی در سال ۲۰۱۱ مغایر می‌باشد و با نتایج تحقیقات Oyo-Ita و همکاران در سال ۲۰۱۰ در مصب رودخانه Cross (نیجریه) مطابقت دارد، نتایج این تحقیق نیز مقادیر کم‌تر از ۳ و منشأ پتروژنیک را نشان داد (۲۷). نسبت‌های $n-C_{17}/Pr$ و $n-C_{18}/Ph$ شاخصی مناسب جهت تجزیه زیستی هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات دریایی است. مقادیر پایین این نسبت‌ها عمدتاً بیانگر منشأ پتروژنیک است در حالی که مقادیر بالا

بیشتر از ۰/۴ است (۳۶). در مطالعه حاضر این نسبت‌ها تأییدی دیگر بر غالبیت منشأ پتروژنیک در مناطق مورد مطالعه است. به منظور تعیین منشأ غالب PAHs دو نسبت (Flu/Flu+Pyr) و (An/An+Ph) با هم در نظر گرفته شده است (تصویر شماره ۴).



تصویر شماره ۳: پلات نسبت های Phe/An و Flu/Pyr به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی مناطق مورد مطالعه



تصویر شماره ۴: پلات نسبت های (Flu/Flu+Pyr) و (An/An+Ph) به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی مناطق مورد مطالعه

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که در مجموع نسبت های تشخیصی به کار رفته جهت تعیین منشأ آلکان های نرمال و PAHs در این مطالعه توافق خوبی داشتند، که غلبه منشأ پتروژنیک را در ایستگاه های بنادر نوشهر و امیرآباد مور تأیید قرار دادند. با احتمال زیاد آلودگی حاصل از استخراج و استحصال نفت در کشور آذربایجان یکی از دلایل آلودگی نفتی در این منطقه

نگرش کلی جهت تمایز بین منشأ پتروژنیک و پیروژنیک PAHs می تواند به وسیله مقایسه میان ترکیبات با وزن مولکولی کم و ترکیبات با وزن مولکولی بالا حاصل شود. منابع پتروژنیک همچون نفت سوختی یا محصولات نفتی تصفیه شده سبک مملو از ترکیبات با وزن مولکولی کم هستند و نسبت LMW/HMW بالاتر از یک دارند (۳۱). برای همه ایستگاه های مطالعه شده این نسبت بالاتر از یک و نمایانگر منشأ غالب پتروژنیک بود. مواد نفتی اغلب دارای فنانترین، پایرن و کرایزن بیش تری نسبت به ایزومرهای خود یعنی آنتراسن، فلورانتن و بنزو (آ) آنتراسن هستند. بنابر این نسبت های $Phe/An < 10$ و $Flu/Pyr > 1$ و $BaA/Chr > 0.4$ عموماً نشان دهنده منشأ پتروژنیک برای این ترکیبات است (۳۲-۳۴). در مطالعه حاضر نسبت Phe/An و Flu/Pyr برای همه ایستگاه ها بالاتر از ۱۰ و کم تر از یک گزارش شد که نشان دهنده منشأ غالب پتروژنیک برای این ترکیبات است. همچنین نمودار Phe/An در مقابل Flu/Pyr دو ناحیه را مجزا می نماید (تصویر شماره ۳). یک ناحیه مشخصه منشأ پتروژنیک و دیگری منشأ پیروژنیک را نشان می دهد. که نمودار گویای منشأ پتروژنیک در این مناطق است. هم چنین مقادیر نسبت BaA/Chr کم تر از ۰/۴، در تمامی ایستگاه ها منشأ غالب پتروژنیک را برای نواحی مورد مطالعه تأیید کرد. نسبت آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانترین (An/An+Phe) از دیگر نسبت هایی است که برای تعیین منشأ استفاده می شود. مقادیر کم تر از ۰/۱ برای این نسبت اشاره به منبع پتروژنیک دارد در صورتی که مقادیر بالاتر از این مقدار منشأ پیروژنیک را نشان می دهد (۳۲). نسبت فلئورانتن به فلئورانتن به اضافه پایرن (Flu/Flu+Pyr) برای منشأ یابی مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار ۰/۴ برای این نسبت به عنوان مرز بین منشأ پتروژنیک و پیروژنیک در نظر گرفته می شود (۳۵). مقدار این نسبت برای نمونه ها با منشأ نفتی زیر ۰/۴ است در صورتی که این مقدار در آلودگی با منشأ پیروژنیک

وجود بندر تجاری، فعالیت های کشتیرانی، تخلیه و بارگیری کشتی ها در این بنادر از جمله عوامل آلودگی نفتی در این مناطق است.

است که این ترکیبات به دلیل حرکت توده آب های آلوده منطقه باکوی آذربایجان از طریق جریان های پادساعتگرد به این مناطق وارد می شوند. از دیگر عوامل

References

1. Kroonenberg SB, Rusakov GV, Svitoch AA. The wandering of the Volga delta: a response to rapid Caspian sea-level change. *Sedimentary Geol* 1997; 107(3): 189-209.
2. Qiu YW, Zhang G, Liu GQ, Guo LL, Li X. D, Wai O. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuar, Coast Shelf Sci* 2009; 83(1): 60-66.
3. Babaei H, Khodaparast SH. Study on the total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and Heavy Metals (Zn, Cu, Fe, Pb, Cr, Cd and Hg) Concentrations in Anzali Wetland Outlets. *Islamic Azad University Ahvaz, Talab* 2008; 1(1): 33-45.
4. Korotenko K, Mamedov RM, Kontar AE, Korotenko LA. Particle tracking method in the approach for prediction of oil slick transport in the sea: Modelling oil pollution resulting from river input. *J Marine Syst* 2004; 48(1-4): 159-170.
5. Eghtesadi Araghi P, Salimi L. Investigation on Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Anzali lagoon (Siah-Kashim) by HPLC: role of octanol-water Partition coefficient. *Journal of Marine Science and Technology Research* 2009; 4(2): 1-11.
6. Wang XC, Sun S, Ma HQ, Liu Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Mar Pollut Bull* 2006; 52(2): 129-138.
7. Tolosa I, de Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar Pollut Bull* 2004; 48(1-2): 44-60.
8. Tam NFY, Ke L, Wang XH, Wong YS. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environ Pollut* 2001; 114(2): 255-263.
9. Ahad JME, Ganeshram RS, Bryant CL, Cisneros-Dozal LM, Ascough PL, Fallick AE, et al. Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes. *Mar Chem* 2011; 126(1-4): 239-249.
10. Lima MB, Feitosa EA, Emidio ES, Dorea, HS, Alexandra MR. Distribution and source of aliphatic hydrocarbon in surface sediment of Sergipe River estuarine system. *Mar Pollut Bull* 2012; 64(8): 1721-1725.
11. Ficken KJ, Li B, Swain DL, Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org Geochem* 2000; 31(7-8): 745-749.
12. Lu B, Pan JM, Wang ZP. The composition indexes of n-alkanes in sediments and study on paleoenvironment in the Arctic. *Acta Oceanologica Sinica* 2002; 24(6): 34-48.
13. Wang C, Wang W, He S, Du J, Sun Z. Sources and Distribution of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China. *Appl Geochem* 2011; 26(8): 1330-1336.

14. Blumer M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Sci Am* 1976; 234(3): 34-45.
15. Bixian M, Jiamo F, Gam Z, Zing L, Yushun M, Guoying S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Appl Geochem* 2001; 16(11-12): 1429-1445.
16. Ke L, Wong TW, Wong YS, Tam NF. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill. *Mar Pollut Bull* 2002; 45(1-12): 339-347.
17. Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, Takada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Mar Pollut Bull* 2006; 52(8): 942-956.
18. Nemirovskaya IA, 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.
19. Abessi A, Saeedi M. The Origin of Oil hydrocarbons in Southern Coastal sediments of the Caspian Sea in vicinity Golestan and Mazandaran province. *Journal of Ecology* 2011; 36(55): 43-58 (Persian).
20. Mohammadi Zadeh C, Saify A, Shalika H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) along the Eastern Caspian Sea Coast. *J Environ Res* 2010; 4(2): 59-63.
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. *Environ Sci Technol* 2002; 36(9): 1907-1918.
22. Riyahi Bakhtiari A, Pauzi Zakaria M, Yaziz IM, Hj Lajis MN, Bi X, Abd Rahim MC. 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. *Appl geochem* 2009; 24(9): 1777-1787.
23. Guo JX, Fang J. The distribution of *n*-alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water of Taihu lake. *Procedia Environ Sci* 2012; 12(1): 258-264.
24. Gearing P, Gearing JN, Lytle TF, Lytle JS. Hydrocarbons in 60 northeast gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochim Cosmochim Acta* 1976; 40(9): 1005-1017.
25. Mazurek MA, Simoneit BRT. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air*. Keith LH. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1984. p. 353-370.
26. Ou S, Zheng J, Zheng J, Richardson BJ, Lam PK. Petroleum hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen harbour and Yuan Dan lake, China. *Chemosphere* 2004; 56(2): 107-112.
27. Oyo-ita OE, Ekpo BO, Oros DR, Simoneit BRT. Distributions and sources of Aliphatic Hydrocarbons and Ketones in surface sediments from the Cross river estuary, SE Niger delta, Nigeria. *J Appl Sci in Environ Sanit* 2010; 5(1): 1-11.
28. Díez S, Jover E, Bayona JM, Albaigés J. Prestige oil spill. III. Fate of a heavy oil in the marine environment. *Environ Sci Technol* 2007; 41(9): 3075-3082.
29. Medeiros PM, Bicego MC, Castela RM, Del Rosso C, Fillmann G, Zamboni AJ. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil.

- Environ Int 2005; 31(1), 77-87.
30. Leite NF, Peralta-Zamora P, Grassi MT. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. *J Environ Sci* 2011; 23(6): 904-911.
 31. Giuliani S, Sprovieri M, Frignani M, Cu NH, Mugnai C, Bellucci LG. Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam. *Mar Pollut Bull* 2008; 56(8): 1504-1512.
 32. Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khalil M, Catoggio JA. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ Sci Technol* 1989; 23(7): 888-894.
 33. Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in The Gironde Estuary. *Mar Chem* 1997; 58(1-2): 85-97.
 34. 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. *Est Coast and Shel Sci* 1998; 47(1): 77-90.
 35. 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. *Org Geochem* 2002; 33(4): 489-515.
 36. Zhang P, Song J, Fang J, Liu Z, Li X, Yuan H. One century record of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in core sediments from the southern Yellow Sea. *J Environ Sci* 2009; 21(8): 1080-1088.