تحقیقات منابع آب ایران
Iran-Water Resources Research

سال شانزدهم، شماره ۳، پائیز ۱۳۹۹
Volume 16, No. 3, Fall 2020 (IR-WRR)
۳۳۴-۳۴۳

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات رودخانه حفاظت‌شده سرد آبرود استان مازندران

علیرضا مشایخی آهنگرانی[۱]، آزیتا بهبهانی‌نیا[۲*]، مصطفی خضری[۳] و آزاده نکویی[۴]

چکیده

با افزایش جمعیت، پیشرفت تکنولوژی و توسعه صنایع مختلف، توسعه کشاورزی، استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی موجب گردیده است تا میزان زیادی از فاضلاب‌های صنعتی و شهری که دارای ترکیبات شیمیایی مختلف هستند، وارد اکوسیستم‌های آبی گردند. هدف از انجام این تحقیق تعیین غلظت و پراکنش هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و منشأ این ترکیبات در رودخانه حفاظت‌شده سرد آبرود در استان مازندران است. نمونه‌برداری رسوبات سطحی بستر رودخانه توسط گرب ون‌وین در ۴ ایستگاه (کریم آباد، گیل‌کلا، عباس‌کلا و مصب‌رود سردآبرود) انجام شد. استخراج و آنالیز ترکیبات PAHs، باروش استاندارد سوکسله، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی انجام شد. بیشترین میزان کل این ترکیبات در مصب رودخانه با غلظت ۱۰۵۹/۸۹±۱۷۳/۴۰ ng.g^{-1} و کمترین، در ایستگاه کریم‌آباد در بالادست رودخانه با غلظت ۳۹/۲۲ ± ۱۴۱/۴۲ ng.g^{-1} مشاهده شد. روند تجمع ترکیبات PAH در رسوبات نشان داد که از بالادست رودخانه به پایین‌دست، غلظت ترکیبات PAHs افزایش می‌یابد. تعیین منشأ ترکیبات در رسوبات با استفاده از نسبتهای تشخیصی ایزومری نشان داد که ترکیبات PAHs عمدتاً اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک هستند. رسوبات سطحی رودخانه سردآبرود بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA از نظر غلظت هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک در سطح متوسط آلودگی قرار دارند. برداشت شن و ماسه در مسیر رودخانه، ورود پسابهای کشاورزی مزارع اطراف، افزایش شهرنشینی، تردد و ترافیک اتومبیل‌ها در منطقه و میزان نسبتاً بالای بارندگی و رواناب‌های شهری باعث ایجاد آلودگی حاصل از ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک در رسوبات رودخانه شده است.

کلمات کلیدی: منشأیابی، رودخانه سردآبرود، رسوب سطحی، هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی.

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۷/۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۹/۲۵

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیطزیست، گروه آلودگی‌های محیطزیست، دانشکده منابع طبیعی و محیطزیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیات تهران، تهران، ایران.
۲- استادیار گروه محیطزیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد روهن، رودهن، ایران.
۳- دانشیار گروه مهندسی محیطزیست، دانشکده منابع طبیعی و محیطزیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیات تهران، تهران، ایران.
۴- استادیار گروه مهندسی محیطزیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.
*- نویسنده مسئول
بحث و مناظره (Discussion) در مورد این مقاله تا پایان زمستان ۱۳۹۹ امکانپذیر است.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sardabroud Protected River Sediments of Mazandaran Province

A. Mashayekhi Ahangarani [1], A. Behbahaninia[2], M. Khezri[3], and A. Nekoee [4]*

Abstract

This study aimed at determining the concentration and distribution of cyclic aromatic hydrocarbons and their origin in the protected river Sardabrood in Mazandaran province. Sampling of surface sediments from the riverbed was performed in four stations (Karimabad, Gil Kola, Abbas Kola and the estuary of Sardabroud). To extract and analyze PAH compounds by Soxhlet method, two stages were performed using column chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The highest total amount of compounds was observed in the river estuary as 1059.89 ± 173.40 ng.g^{-1} and the lowest concentration was obtained in Karimabad station as 141.42 ± 39.22 ng.g^{-1}. The trend of accumulation of PAH in sediments showed that PAH concentration increases from upstream to downstream. Determining the origin of compounds in sediments using isomeric diagnostic ratios showed that PAH are mainly from a mixture of petrogenic and pyrogenic sources. In terms of polyaromatic hydrocarbon concentration, surface sediments have an average level of pollution according to NOAA sediment quality guidelines. The presence of a sand factory along the river, the entry of agricultural effluents into the surrounding fields, increased urbanization, car traffic and the relatively high amount of rainfall and urban runoff have caused the pollution of aromatic hydrocarbon compounds in the river sediments.

Keywords: Origin, Sardabroud River, Surface Sediment, PAH.

Received: September 29, 2020
Accepted: December 15, 2020

1- M.Sc. Graduate of Environmental Engineering, Department of Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.
2- Assistant Professor, Department of Environment, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Rouhen Branch, Roudehen, Iran. Email: behbahani@riau.ac.ir
3- Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.
4- Assistant Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
*- Corresponding Author

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت، پیشرفت تکنولوژی و توسعه صنایع مختلف، توسعه کشاورزی و استفاده از انواع کودها و سموم دفع آفات، استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی و مواد رادیواکتیو موجب گردیده تا میزان زیادی از فاضلاب‌های صنعتی و شهری که دارای ترکیبات شیمیایی مختلف می‌باشند، وارد اکوسیستم‌های آبی بخصوص رودخانه‌ها گردند. آلودگی آب‌های سطحی در اثر عوامل مختلف یک مسأله جهانی است. منابع آلودگی غیرنقطه‌ای به‌دلیل نامشخص بودن نوع، مقدار و چگونگی ورود آلاینده‌ها به محیط‌های آبی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (Kakoei Dinaki, 2020). وظایف و اختیارات در رابطه با منابع آب، در سازمانها و نهادهای مختلف از جمله سازمان حفاظت محیط زیست، وزارت نیرو، وزارت جهاد کشاورزی توزیع شده است. در حالی که بخش آب از موازی کاری یا عدم همکاری و تفاهم آنها آسیب می‌بینند و همین عامل باعث آسیب‌پذیری حفاظت کیفی آب توسط وزارت نیرو می‌گردد (Badisar et al., 2017).

بوم‌سازگان‌های آبی به دلیل تجمع غلظت‌های نسبتاً بالای مواد شیمیایی، بی‌نهایت حساس و آسیب‌پذیر شده‌اند و در حقیقت ورود فاضلاب، آنها را به مخزنی برای انواع مواد شیمیایی تبدیل نموده است. در سال‌های اخیرآلودگی اکوسیستم‌های آبی به یک مشکل زیست محیطی مهم در سراسر دنیا تبدیل شده است (Harmsen and Rene., 2018). آلاینده‌های وارده به محیط زیست شامل گستره وسیعی از انواع مواد با ویژگی‌های متفاوت می‌باشند که از جمله می‌توان به هیدروکربن‌های نفتی، فلزات سنگین، مواد آلی ناشی از فاضلاب‌های خانگی، صنعتی، معادن و کشاورزی اشاره نمود. آلودگی رسوبات بستر رودخانه‌ها و دریاها با آلاینده‌های همچون هیدروکربن‌های آروماتیک و فلزات سنگین منجر به مشکلات محیطی جدی می‌شود (Schiff, 2000). رسوبات بستر رودخانه‌ها جایگاهی برای آلاینده‌ها می‌باشد که می‌توانند برای دوره‌های طولانی باقی بمانند. غلظت آلاینده‌ها در رسوبات می‌تواند با غلظت‌های بالای ثبت شده آن‌ها در موجودات زنده پیوند داشته باشد (Honda and Suzuki, 2020). رسوبات آلوده یک خطر حقیقی را برای موجودات زنده در آبها و سایر زیستگاه‌ها فراهم می‌کند. ترکیبات آلی پلی هیدروکربن‌های آروماتیک عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی، سوختن سوخت‌های فسیلی، فعالیت‌های کشتیرانی، اکتشافات نفتی دور از ساحل، ریزش‌های نفتی و نشت‌های طبیعی به محیط‌های آبی وارد می‌شوند (Medeiros et al., 2005). هیدروکربن‌های آروماتیک چندهسته‌ای بزرگتر در بافتهای چربی بعضی از آبزیان تجمع زیستی دارند (Biglari et al., 2019). منشأ ترکیبات هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک را می‌توان به دو گروه عمده طبیعی و ناشی از فعالیت‌های انسانی تقسیم‌بندی کرد. ترکیبات چند حلقه‌ای ناشی از فعالیت‌های انسانی را می‌توان به دو گروه پتروژنیک (ناشی از آلودگی نفتی) و پایروژنیک (ناشی از احتراق ناقص) تقسیم‌بندی نمود (Zakaria et al., 2002).

PAHs[1] از آلاینده‌های آلی معمول بوده و به طور کل از فرآیندهای طبیعی و انسانی تولید می‌شوند (Md Suhaimi et al., 2007). منابع طبیعی این ترکیبات شامل سوخت ناقص مواد آلی بوده و در هنگام آتش‌سوزی‌های طبیعی مثل آتش‌سوزی جنگل‌ها و فوران‌های آتشفشانی تولید می‌شوند (Heidi et al., 2012). این ترکیبات همچنین یکی از مهمترین آلودگی‌های آلی با منشأ انسانی می‌باشند. منابع انسانی مختلفی از PAHs مانند آلودگی نفتی، ریزش آنها از آلودگی‌های هوایی (احتراق سوخت‌ها) و خروجی‌های خشکی (خروجی‌های فاضلاب شهری، فاضلاب آبهای صنعتی) تولیدات صنعتی، حمل و نقل و سوختن زباله‌ها مقادیر قابل توجهی از این ترکیبات را به محیط‌های آبی وارد می‌کنند (Valavanidis et al., 2008). تولیدات نفتی، صنایع پتروشیمی و صادرات و واردات این صنایع نیز مقادیر وسیعی از این ترکیبات را به محیط آبی وارد می‌کنند. به طور کلی از نظر نوع منبع ورودی ناشی از فعالیت‌های انسانی، این منابع را به دو دسته اصلی تقسیم می‌کنند که شامل منابع پیرولیتیک و پتروژنیک می‌باشند. منابع پیرولیتیک شامل PAHsهایی است که از احتراق سوخت فسیلی ناشی شده و پتروژنیک به آن دسته از PAHsهایی اطلاق می‌شود که از نفت خام منشأ می‌گیرند (Fu Liu et al., 2013). منابع پتروژنیک اغلب شامل PAHsهایی با وزن مولکولی کم با ۲ تا۳ حلقه بنزنی بوده در حالی که منابع پیرولیتیکی به وسیله PAHsهایی با وزن ملکولی بالا شامل ۴ تا ۶ حلقه بنزنی غالبیت پیدا کرده‌اند (Commendatore et al., 2012). در آبهای سطحی PAHs می‌تواند، به‌صورت فرار درآمده، فتولیز، اکسید، و تجزیه شود یا به ذرات معلق یا ته‌نشست‌ها متصل شده و یا در ارگانیسم‌های آبزی تجمع نماید. در ته‌نشستها ترکیبات PAHs می‌تواند تجزیه یا در موجودات آبزی تجمع نمایند (Mohamadi and Ebrahimi, 2017). این ترکیبات به طور وسیعی در واسطه‌های مختلف محیطی از قبیل اتمسفر، آب، خاک، رسوبات و موجود زنده یافت شده است و می‌توانند به‌وسیله راه‌های متفاوتی به محیط آبی وارد شوند که از قبیل ریزش‌های نفتی، رواناب شهری، تخلیه‌های فاضلاب صنعتی و خانگی می‌باشند (Hussain et al., 2018). در پژوهشی غلظت این ترکیبات در رسوبات رودخانه سلانگور[2] مالزی $ng.g^{-1}$ ۹۶۴–۲۰۳ گزارش شد. میزان بالای سطوح رسوب‌گذاری ترکیبات PAHs و نیز LABs را در رودخانه سلانگور در فصل پرباران سال مشاهده نمودند که دلیل آن‌را

ناشی از ورود حجم زیاد فاضلاب‌های خانگی و شهری به درون رودخانه و ورود رواناب‌های شهری که آلاینده‌ها را از محیط اطراف به درون رودخانه می‌شوید، عنوان کردند (Masood et al., 2015). در پژوهشی میزان ۱۶ ترکیب هیدروکربن آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی تنگه‌ی هرمز در خلیج فارس اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری این ترکیبات با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا مجهز به دتکتور فلورسانس و UV انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که غلظت کل PAHsها در رسوبات ایستگاه‌های مختلف تنگه هرمز از ۷۲/۱۷ تا ۱۹۱/۷۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب متغیر بود. مقایسه غلظت PAHsها در رسوبات تنگه هرمز با سایر نقاط دنیا نشان داد که رسوبات این منطقه دارای آلودگی کم تا متوسط است و دارای منشأ پایرولیتیک (منبع فسیلی) هستند (Rahamanpoor et al., 2012). در تحقیقی غلظت و منشأ ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا سواحل استان بوشهر مورد بررسی قرار گرفت. دامنه مجموع غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا بین ۱/۵ تا ۵/۹ نانوگرم برلیتر بود. نتایج نشان داد که غلظت ترکیبات PAHs در نمونه‌های آب دریا در مناطق بین جزر و مدی استان بوشهر در مقایسه با دیگر مناطق خلیج فارس و سایر نقاط جهان بسیار پایین است. منشأ ورودی ترکیبات PAHs در آب‌های ساحلی استان بوشهر از هر دو منشأ نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پایرولیتیک) با غالبیت ترکیبات نفتی است. ترکیبات سه و چهار حلقه‌ای فراوان‌ترین ترکیبات بودند (Mirza et al., 2011). سالانه مقادیر عظیمی ترکیبات آلاینده از طرق مختلف وارد دریای خزر می‌شود که بخش اعظمی از این آلایندها از طریق رودخانه‌ها وارد این حوزه می‌شود. با افزایش شهرنشینی و صنعتی شدن شهرهای ساحلی دریای خزر، وضعیت محیط زیست زیستگاههای آبی این مناطق و اکوسیستم دریای خزر به شرایط نگران‌کننده‌ای از نظر آلودگی رسیده است. وضعیت نابسامان دفع فاضلاب‌های خانگی و ورود آن به رودخانه‌های حوزه آبریز دریای خزر علاوه بر آلودگی رودخانه‌ها و دریا، پیامدهای جبران‌ناپذیری درحوزه محیط‌زیست به همراه دارد. بنابراین ضرورت انجـام مطالعات پایش آلاینده‌ها همچون هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی بخصوص در رودخانه‌های حفاظت‌شده غرب مازندران کاملاً محسوس است. در غرب استان مازندران رودخانه سردآبرود، یکی از رودخانه‌های حفاظت‌شده است که از اهمیت به‌سزایی برخورداراست. هدف از انجام این مطالعه تعیین غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه حفاظت‌شده سرد آبرود استان مازندران می‌باشد.

۲- روش انجام پژوهش

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

منطقه حفاظت‌شده رودخانه سردآبرود در استان مازندران واقع است. سردآبرود که سرچشمه آن در بلندترین کوه‌های منطقه البرز مرکزی مانند تخت سلیمان، علم کوه، سیاه کمان، رسم بنیشت، خرسان قرار دارد، دامنه کوه‌های یادشده را تا دریا می‌پیماید و کلاردشت را پشت سر می‌گذارد، رودخانه سردآبرود به دلیل مصارف شرب، کشاورزی و آبزی‌پروری حائز اهمیت است. طبق گزارشات موجود کارشناسی، قزل‌آلای خال قرمز، قزل‌آلای رنگین کمان، ماهی خیاطه (لپه)، سس ماهی (لب پهن یا برزم) و ماهی سر مخروطی سیاه فلس (سگ ماهی، عروس ماهی یا مار ماهی) از جمله ماهیان موجود در رودخانه سردآبرود است (Kazemnezhad et al., 2010). محدوده مورد مطالعه در این پژوهش، رودخانه سردآبرود در طول جغرافیایی ۴۰ درجه و ۵۱ دقیقه و عرض جغرافیایی ۲۲ درجه و ۳۶ دقیقه قرار گرفته است.

در مسیر رودخانه ۴ ایستگاه درنظر گرفته شد که به ترتیب در مناطق کریم آباد، گیل‌کلا، عباس‌کلا، مصب‌رود واقع شدند. علت انتخاب ایستگاهها به‌گونه‌ای درنظر گرفته شد که مصب و پایین‌دست و میان‌دست و بالادست رودخانه را تحت پوشش قرار دهد. علاوه بر آن سهولت دسترسی و تقریباً طول مسیر رودخانه را تا حد ممکن در برگیرد. به همین جهت از مصب رودخانه به عنوان ایستگاه شماره ۱ و میان‌دست رودخانه، قسمتهایی که نزدیک مناطق روستایی سردآبرود و کلاردشت در نزدیکی روستاهای عباس‌کلا و گیل‌کلا به عنوان ایستگاه دوم و سوم و پایین‌دست رودخانه ایستگاه چهارم کریم‌آباد، نمونه‌برداری صورت گرفت. به عبارت دیگر از رسوبات سطحی بستر رودخانه از بالادست، پایین‌دست و میان‌دست رودخانه نمونه‌برداری با ۳ بار تکرار صورت گرفت. نمونه‌های رسوب با استفاده از قایق توسط گرپ ون‌وین[۳] از ۳ نقطه از هر ایستگاه در دو زمان در پاییز ۱۳۹۸ برداشت گردید و تعداد ۲۴ نمونه رسوب جمع آوری گردید. در زمان نمونه‌برداری جریان رودخانه آرام و طبیعی بود و آخرین سیلاب در فروردین ۱۳۹۸ در رودخانه‌های منطقه مشاهده شده است. متوسط بارندگی در منطقه ۷۸۵ میلی‌متر در سال می‌باشد. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در شکل ۱ و مختصات جغرافیایی ایستگاهها در جدول ۱ مشخص شده است.

۲-۲- روش آزمایشگاهی

برای استخراج و آنالیز ترکیبات PAHs، در رسوبات بستر رودخانه از روش استاندارد سوکسله، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی استفاده شد (Riyahi

Bakhtiari et al., 2009). برای استخراج ترکیبات PAHs در هر نمونه ابتدا ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت[۴] ترکیبی حاوی ۴ استاندارد داخلی (naphthalene-d_8، anthracene-d_{10}، chrysene-d_{12} و perylene-d_{12}) به ۵ گرم رسوبات بستر رودخانه (خشک شده با دستگاه خشک‌کن انجمادی به مدت ۷۲ ساعت)، اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم ۸۵ میلی‌لیتر حاوی حلال دی‌کلرومتان، استخراج هر نمونه انجام گردید. جهت کاهش حجم حلال در نمونه‌های موجود در بالن ته‌گرد از دستگاه تبخیرکننده دوار استفاده گردید. آنالیز ترکیبات PAHs در نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از یک طیف‌سنج جرمی Agilent technologies مدل C5975 در کنار یک کروماتوگراف گازی با مدل A7890 ساخت کشور امریکا انجام گرفت.

Table 1- Geographical location of stations for sampling from surface sediments of Sardabroud riverbed

جدول ۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود

Station	Longitude	latitude
River Estuary	51°21'51.21"E	36°38'39.54"N
Abbaskola	51°22'21.57"E	36°39'35.27"N
Gilkola	51°23'23.78"E	36°40'25.04"N
Karimabad	51°23' 58.51"E	36°41'14.73"N

Fig. 1- The study area and location of sampling stations from surface sediments of Sardabroud Riverbed

شکل ۱- محدوده مطالعاتی و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود

ستون به کار رفته در دستگاه GC-MS، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و فاز ساکن با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بوده است و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون‌ولت استفاده گردید. گاز حامل به‌کار رفته، گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ با جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به‌کار رفت. نمونه‌ها به‌صورت Splitless به دستگاه تزریق شدند. دمای دتکتور (Model 5975C MSD) نیز روی ۲۸۰ درجه سلسیوس تنظیم شد.

۳- نتایج و تحلیل

۳-۱- غلظت ترکیبات PAH در رسوبات سطحی رودخانه سردآبرود

غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در نمونه‌های رسوبات سطحی مربوط به ۴ ایستگاه واقع در مسیر رودخانه سردآبرود (کریم آباد، گیل‌کلا، عباس‌کلا و مصب‌رود سردآبرود) اندازه‌گیری شد. بیشترین میزان کل این ترکیبات (∑PAH) در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود در مصب رودخانه با غلظت ۱۷۳/۴۰ ng.g^{-1} ± ۱۰۵۹/۸۹ و کمترین غلظت این ترکیبات، در ایستگاه کریم‌آباد در بالادست رودخانه با غلظت ۳۹/۲۲ ng.g^{-1} ± ۱۴۱/۴۲ مشاهده شد (شکل ۲).

روند تجمع ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود نشان داد که از بالادست رودخانه به پایین‌دست، غلظت ∑PAH افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از سنجش غلظت و نسبت‌های ایزومری ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی رودخانه سردآبرود در جدول ۲ ارائه گردیده است.

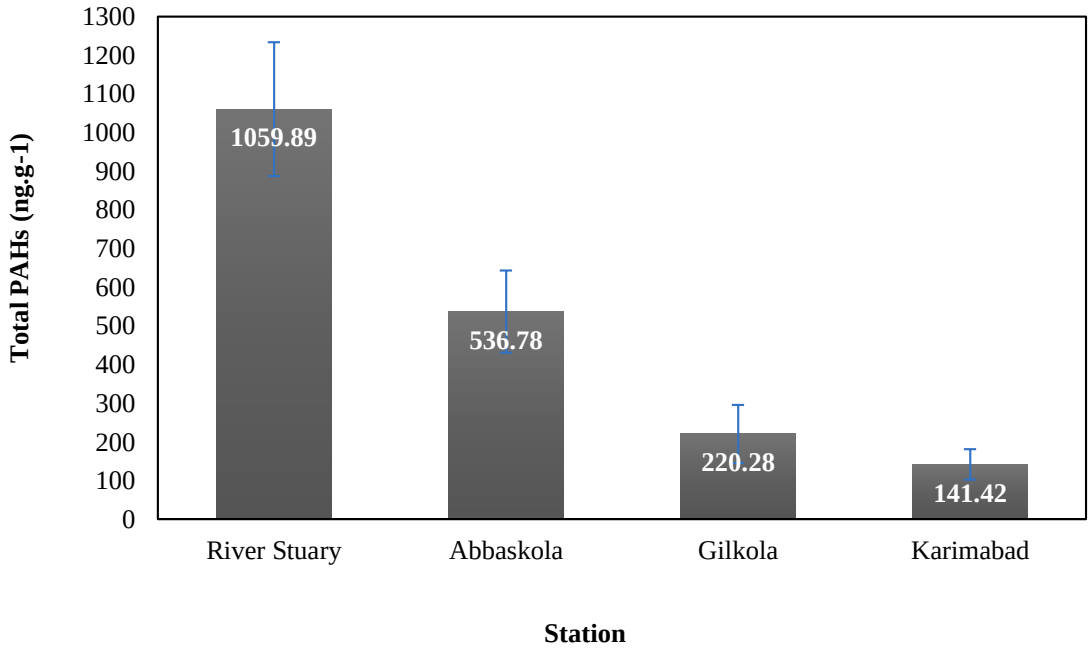

Fig. 2- The Concentration of PAH compounds in surface sediments in studied stations in Sardabroud river

شکل ۲- غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی ایستگاه‌های مورد مطالعه در رودخانه سردآبرود

Table 2- Isomeric ratios in surface sediments of Sardabroud river bed

جدول ۲- نسبت‌های ایزومری در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود

PAHs	Station			
	River Estuary	Abbaskola	Gilkola	Karimabad
Naphthalene	773.92	193.97	59.53	35.41
Acenaphthylen	ND	ND	ND	0.68
Acenaphthene	ND	ND	1.39	0.55
Fluorene	53.34	100.72	67.69	45.2
Phenanthrene	91.43	134.1	53.4	33.15
Anthracene	5.4	8.54	3.47	1.75
Fluoranthene	1.34	0.33	ND	0.85
Pyrene	21.29	6.79	8	5.34
Benzo(a)anthracene	15.32	3.64	4.34	2.17
Chrysene	63.83	9.17	12.27	9.61
Benzo(b)fluoranthene	5.05	13.71	1.31	2.11
Benzo[k]fluoranthene	3.03	0.36	0.63	0.41
Benzo(a)pyrene	8.47	55.49	2.32	1.15
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6.79	ND	2.21	1.03
Dibenzo[a,h]anthracene	2.7	ND	1.05	ND
Benzo[ghi]perylene	7.98	9.96	2.67	2.01
∑PAHs	1059.89	536.78	220.28	141.42
LMW.HMW	20.98	19.36	42.15	37.46
Ant.Ant+Phe	0.06	0.06	0.06	0.05
Flt.Flt+Pyr	0.06	0.05	ND	ND
BaA.BaA+Chr	0.19	0.28	0.26	0.23
Phe.Ant	16.93	15.71	15.37	14.41
BaA.Chr	0.24	0.39	0.35	0.28
Flt.Pyr	0.06	0.05	ND	0.05
Chr.BaA	4.17	1.14	2.82	2.35

ND: Non-detect > 0.05; PHE- Phenanthrene; ANT- Anthracene; BaA- Benzo [a] Anthracene; CHR- Chrysene; FLU-Fluoranthene; PYR- Pyrene; MP- Methyl Phenanthrene

۳-۲- الگوی ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود

الگوی ترکیبات PAHs با توجه به تعداد حلقه‌های آروماتیک در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود در شکل ۳ نشان داده شده است. با یک نگاه کلی به شکل مشخص می‌شود که بخش اعظم ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه را ترکیبات دو و سه حلقه‌ای تشکیل داده‌اند. به این صورت که در ایستگاه مصب رودخانه ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای ٪۸۷/۱۹، در حالی که ترکیبات سنگین‌تر ٪۱۲/۸۱ از کل ترکیبات را به خود اختصاص دادند. در ایستگاه عباس‌کلا نیز ٪۸۱/۴۷ ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای بوده و ٪۱۸/۵۳ دیگر را ترکیبات سنگین‌تر (۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای) تشکیل می‌دهند. در ایستگاه گیل‌کلا نیز وضعیت مشابه ایستگاه‌های دیگر است. به طوری که ٪۸۴/۲۰ از ترکیبات PAH را ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای تشکیل داده‌اند. در ایستگاه کریم‌آباد نیز سهم ترکیبات سبک ۲ و ۳ حلقه‌ای PAH بسیار بیشتر از ترکیبات سنگین بوده است. به طوری که ٪۸۲/۵۵ از ترکیبات PAH در این ایستگاه را ترکیبات دو و سه حلقه‌ای تشکیل داده‌اند.

۳-۳- تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه سردآبرود به روش نسبت‌های تشخیصی ایزومری

تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود با استفاده از نسبتهای تشخیصی ایزومری نشان داد که در نمونه‌های مربوط به رودخانه سردآبرود، ترکیبات PAHs عمدتاً اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک هستند. پلات‌های نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAHs نمونه‌های رسوبات رودخانه سردآبرود در شکل ۴ نشان داده شده است.

برای تعیین منشأ غالب ترکیبات PAH در نمونه‌های مورد مطالعه رسوبات سطحی رودخانه سردآبرود از روابط حاکم بین برخی از ترکیبات و ایزومرهای آن‌ها استفاده گردید. در جدول ۳ به برخی از نسبت‌ها اشاره شده است. درصورتی که نسبت وزن مولکولی ترکیبات سبک به سنگین بیشتر از یک به دست آمد، غالبیت ترکیبات با منابع پتروژنیک است (Azimi et al., 2019).

اندازه‌گیری غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در نمونه‌های رسوبات سطحی مربوط به ۴ ایستگاه واقع در مسیر رودخانه سردآبرود (کریم‌آباد، گیل‌کلا، عباس‌کلا و مصب‌رود سردآبرود) نشان داد که بیشترین میزان کل این ترکیبات (∑PAH) در این رودخانه در مصب رودخانه و کمترین غلظت این ترکیبات، در ایستگاه بالادست رودخانه (کریم‌آباد) مشاهده شد. بنابراین روند تجمع ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود نشان داد که از بالادست رودخانه به سمت پایین‌دست، غلظت ∑PAH افزایش می‌یابد.

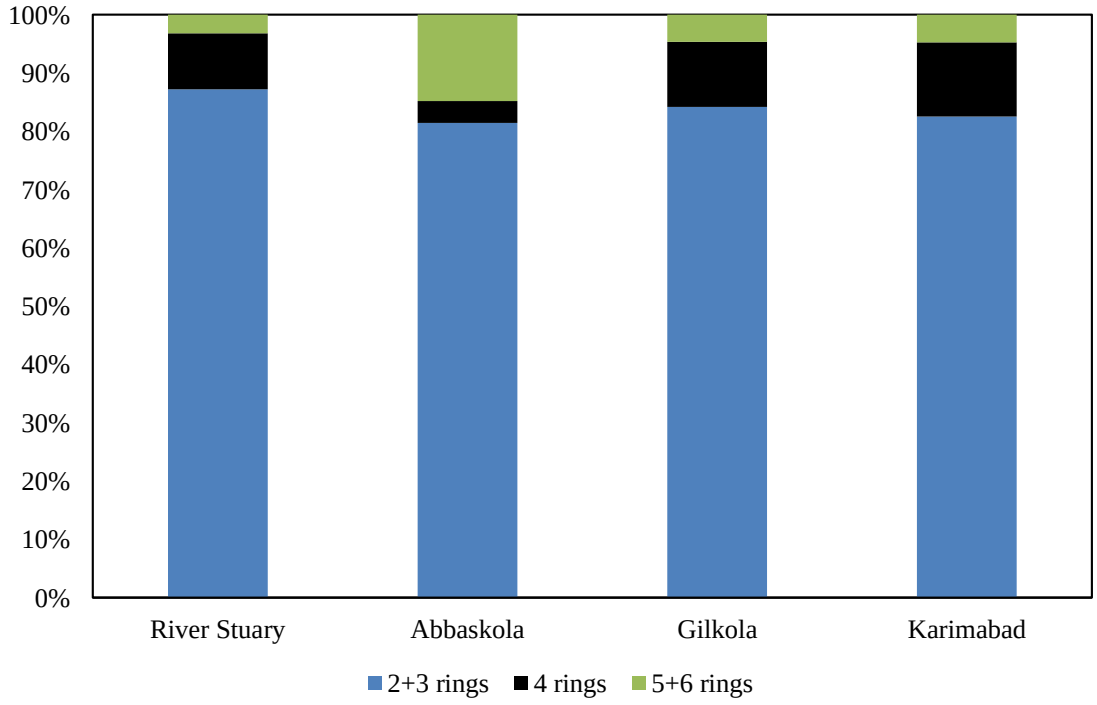

Fig. 3- The pattern of PAH compounds based on the number of rings in surface sediments

شکل ۳- الگوی ترکیبات PAH بر اساس تعداد حلقه‌های آروماتیک در رسوبات سطحی بستر رودخانه سردآبرود

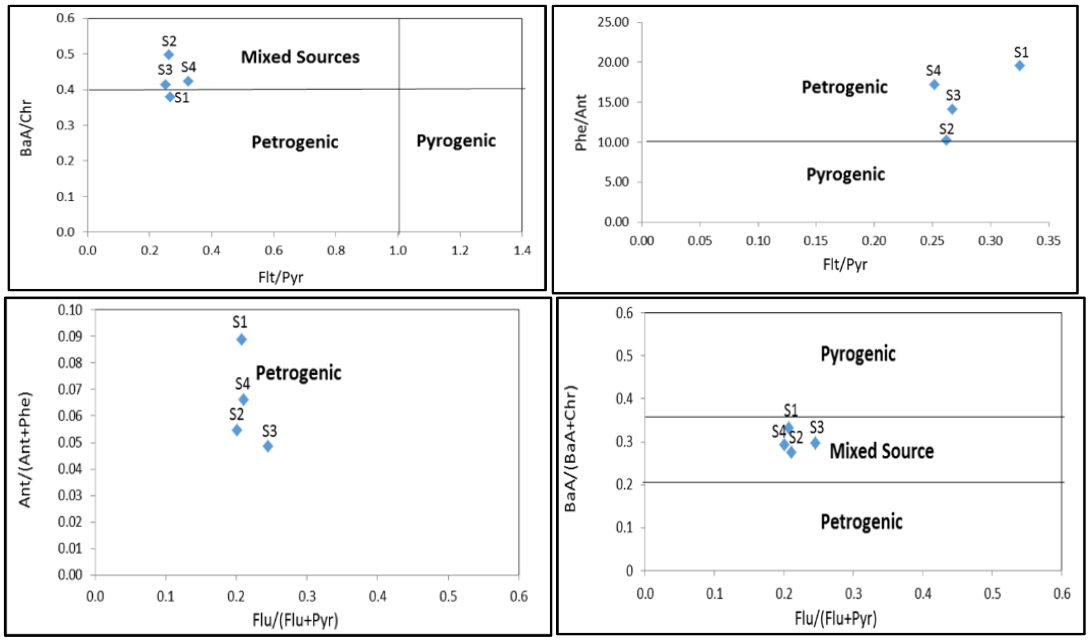

Fig. 4- Diagrams of isomeric diagnostic ratios of PAH in sediment samples of Sardabroud river bed

شکل ۴- نمودارهای نسبتهای تشخیصی ایزومری ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوبات بستر رودخانه سردآبرود

Table 3- Values of diagnostic ratios for determining the emission sources of PAH compounds

جدول ۳- مقادیر نسبت‌های تشخیصی برای تعیین منابع انتشار ترکیبات PAH

Diagnostic ratio	Petrogenic	Pyrogenic	Mixed Sources
PHE/ANT	> 10	< 10	-
FLU/PYR	< 1	> 1	-
ANT/(ANT + PHE)	< 0/1	> 0/1	-
FLU/(FLU + PYR)	< 0/4	0/4 – 0/5	> 0/5
BaA/CHR	< 0/4	> 0/4	-
BaA/(BaA + CHR)	<0/2	> 0/35	0/2 – 0/35
MP/P	2-6	< 1	1-2

PHE– Phenantrene; ANT– Anthracene; BaA– Benzo [a] Anthracene; CHR– Chrysene; FLU– Fluoranthene; PHE– Phenanthrene; PYR– Pyrene (Scolo et al., 2000; De Luca et al., 2005; Bin et al., 2007; Heidi et al., 2018)

در رسوبات رودخانه سردآبرود در کلیه ایستگاه‌های مورد مطالعه، ترکیبات سبک ۲ و ۳ حلقه‌ای PAHs غالب بودند و منبع اصلی پتروژنیک بود. همچنین مطالعه نسبت‌های تشخیصی ایزومری ترکیبات PAH شامل PHE/ANT، FLU/PYR، ANT/(ANT + PHE)، FLU/(FLU + PYR)، BaA/CHR، BaA/(BaA + CHR) و MP/P (Wu et al., 2001; Leite, 2011; Bin et al., 2007) در نمونه‌های مختلف مورد مطالعه حاکی از این بود که به طور کلی ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه سردآبرود دارای اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک با غالبیت منشأ پتروژنیک هستند. لذا ورود مشتقات و فراورده‌های حاصل از نفت همچون بنزین، گازوئیل، روغن موتور، آسفالت سطح خیابانها و جاده‌ها، تایر اتومبیل‌ها، از طریق روانابهای شهری و همچنین ورود مشتقات نفتی مختلف از طریق فاضلابهای شهری، صنعتی و روستایی به درون این رودخانه عوامل اصلی آلودگی این رودخانه به ترکیبات PAHs هستند. پس از منابع پتروژنیک، انتشار ناشی از فرایندهای احتراقی، ذغال سنگ، و سایر فرایندهای پایرولیتیک سهم کمتری در آلودگی ترکیبات PAHs در این رودخانه دارند. در تحقیقی دامنه غلظت کل ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه توهای- ماجیا چین ۳۱۱/۶۹ تا ۳۷۳۶/۳۲ $ng.g^{-1}$ اندازه‌گیری شد (Liu et al., 2012). مقادیر مطالعه شده ترکیبات PAHs در این رودخانه چین بیشتر از غلظت این ترکیبات در رسوبات رودخانه‌های سردآبرود بوده است که این امر به دلیل تراکم جمعیت بالا و به تبع آن انتشار بیشتر ترکیبات PAHs از طریق وسائل نقلیه، فعالیت‌های شهری، صنعتی می‌باشد. در پژوهشی الگوی پراکنش و تعیین منشأ هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک در رسوبات سطحی رودخانه‌های استان گیلان را مورد بررسی قرار گرفت (Nemati et al., 2013). در این تحقیق رودخانه چوبر (۹۸/۸ ng/g) و رودخانه

اشمک (۸۵۵/۸ ng/g) به ترتیب کمترین و بیشترین میزان مجموع غلظت ترکیبات را به خود اختصاص دادند. از این مقایسه می‌توان نتیجه گرفت رودخانه سردآبرود نسبت به رودخانه چوبر از غلظت بیشتری از ترکیبات PAHs و نسبت به رودخانه اشمک از غلظت کمتری برخوردار هستند. نتایج تحقیقی به‌منظور تعیین منشأ و شناسایی منابع ورودی پریلن و برخی ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی ۳ منطقه از تالاب انزلی نشان داد در تمامی نمونه‌های رسوب منشأ پریلن طبیعی و منشأ سایر ترکیبات PAHs پتروژنیک بدست آمد. با توجه به منشأ پتروژنیک ترکیبات PAHs 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 PAHs مطرح نمود اما تشخیص منشأ طبیعی پریلن در نمونه‌های رسوب سطحی و خاک دلالت بر تولید این ترکیب در بخش خشکی بواسطه فعالیت موریانه‌ها و قارچ‌ها روی مواد سلولزی و چوبی کف جنگل، چوب‌های در حال فساد و باقی‌مانده فسیل آن‌ها و انتقال به تالاب است (Zamani et al., 2015). نتایج این تحقیق با تحقیق حاضر از نظر پتروژنیک بودن منشأ اغلب ترکیبات پلی اروماتیک هیدروکربن مشابه می‌باشد. نتایج پژوهشی بر روی رسوبات منطقه سیسنگان نشان داد رسوبات دارای آلودگی کم تا متوسط بوده و منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات این منطقه بخشی پایروژنیک (منبع فسیلی) و بخشی نیز پتروژنیک می‌باشد. از مقایسه مقادیر PAHs به‌دست آمده در این منطقه با مقادیراستاندارد (ISQGs, NOAA) مشخص گردید آلودگی رسوبات در حال حاضر اثر سویی برای موجودات ندارد (Bagheri et al., 2019). نتایج این تحقیق با مطالعه حاضر از نظر آلودگی کم تا متوسط مطابقت دارد.

۴- خلاصه و جمع‌بندی

در این مطالعه دامنه غلظت کل ۱۶ ترکیب PAH مورد اولویت آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در رسوبات رودخانه سردآبرود ۱۰۵۹/۸۹ – ۱۴۱/۴۲ نانوگرم بر گرم به دست آمد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که به طور کلی رسوبات سطحی رودخانه سردآبرود بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA[5] آمریکا از نظر غلظت هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک در سطح متوسط آلودگی قرار دارد. بر اساس رهنمود کیفیت رسوب مریکا غلظت ترکیبات PAH بیش از مقدار ۴۰۰۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک بیانگر آلودگی شدید و وضعیت سمی محیط رسوبی است. در حالی که مقادیر کمتر از ۱۰۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک مبین آلودگی کم منطقه به ترکیبات PAH است (Long et al., 1995). ایستگاههای مورد مطالعه در رودخانه سردآبرود در محدوده آلودگی متوسط (بین ۱۰۰ تا ۴۰۰۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک) قرار دارند. انتشار این ترکیبات از طریق ورود فاضلابهای شهری و روستایی و ورود مشتقات نفتی همچون آسفالت، بنزین، گازوئیل، روغن موتور، دوده اگزوز اتومبیل‌ها و موتورسیکلت‌ها و تایر وسایل نقلیه منابع اصلی آن‌ها در رواناب‌های شهری و رودخانه‌ها است. برداشت شن و ماسه در مسیر رودخانه سردآبرود در منطقه کلاردشت و همچنین ورود روانابهای شهری و کشاورزی مختلف به درون رودخانه می‌تواند از جمله عوامل بالا بودن غلظت ترکیبات PAH در این رودخانه باشد. به‌نظر می‌رسد افزایش شهرنشینی، تراکم بالای جمعیت و ترافیک اتومبیل‌ها در شهر چالوس و میزان نسبتاً بالای بارندگی در این شهر باعث ورود این هیدروکربن‌ها به سطح خیابانها و رواناب‌های شهری و نهایتاً رودخانه سردآبرود گردیده و منجر به بروز آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک در این رودخانه گردیده است. برای کنترل و کاهش این آلاینده‌ها، پایش این ترکیبات در رودخانه‌های حفاظت‌شده و همچنین عدم ورود فاضلاب‌های شهری و صنعتی به این رودخانه‌ها ضروری می‌باشد.

پی‌نوشت‌ها

1- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2- Selangor
3- Van Veen Grab
4- Surrogate
5- National Oceanic and Atmospheric Administration

۵- مراجع

Azimi A, Riahi Bakhtiari A, Tauler R (2020) Polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprints in the environmental samples of Anzali-South of Caspian Sea. Environmental Science and Pollution Research 27(26):32719-32731

Badisar S N, Ahmadi S M S, Raee M (2012) Legal system of water resources pollution in Iran. Iran-Water Resources Research 13(1):545-554 (In Persian)

Bagheri H, Darvish Bastami K, Hamzepour A (2019) The study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) contamination in sediments of Sisangan Coastal sediments in South Caspian Sea. Quarterly Journal of Environmental Science and Technology 21(10):55-66 (In Persian)

Bin J, Hai-long Z, Guo-qiang H, Hui D, Xin-gang L, Hong-tu S, Rui L (2007) Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of Haihe River, Tianjin, China. Journal of Environmental Sciences 19:306–311

Chongqing, Southwest China. Chemosphere 89(7):893-899

Md Suhaimi E, Khalik W, Zaleha H, Wee Boon S, Mohd Suhaimi H, Shamsiah Abd R, Nazaratul A A S, Ariffin T (2007) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination in the sediments of east coast Peninsular Malaysia. The Malaysian Journal of Analytical Sciences 11(1):70-75

Masood N, Zakaria M P, Halimoon N, Aris A Z, Magam S M, Kannan M, Ali M M, et al. (2015) Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. Marine Pollution Bulletin 102(1):160-175

Medeiros P M, Bicego M C, Castelao R M, Del Rosso C, Fillmann G, Zamboni A J (2005) Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary. Brazil Environment International 31(1):77-87

Mirza R, Mohamadi M, Dadollahi S A, Abedi E, Fakhri A (2011) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in sea water intertidal areas of Boushehr province (Persian Gulf). Journal of Oceanography 2(7):21-29 (In Persian)

Mohammadi M, Ebrahimi Z (2017) Source identification and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment of Caspian Sea; Guilan Province. Journal of Mazandaran University Medical Science 27(155):128-140 (In Persian)

Nemati Varnosfaderany M, Riyahi Bakhtiari A, Zhaoyan G, Guoqiang C (2015) Distribution and characteristic of PAHs in sediments from the southwest Caspian Sea, Guilan Province, Iran. Water Science and Technology 71(11):1587-1596 (In Persian)

Rahmanpoor S, Ghafourian H, Hashtroudi S M, Rabani M, Mehdinia A, Darvish Bastami K, Azimi A (2012) The study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) contamination in sediments of Hormoz Straight-Persian Gulf. Journal of Oceanography 3(10):37-44 (In Persian)

Riyahi Bakhtiari A, Zakaria M P, Yaziz M I, Lajis M, Bi XH, Rahim M (2009) Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chinilake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. Applied Geochemistry 24(9):1777-1787

Schiff K C (2000) Sediment chemistry on the mainland shelf of the Southern California Bight. Marine Pollution Bulletin 40(3):268–270

Biglari M R, Sima S, Saadatpour M (2019) Modeling and management of the river water quality for aquatic habitat health using a source control approach (Case Study: Zarrineh-rud River). Iran-Water Resources Research 14(5):54-70 (In Persian)

Commendatore M G, Nievas M L, Amin O, Esteves J L (2012) Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). Marine Environmental Research 74:20-31

De Luca G, Furesi A, Micera G, Panzanelli A, Piu P C, Pilo M I, Spano N, Sanna G, Sanna G (2005) Nature, distribution and origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). Marine Pollution Bulletin 50(11):1223-1232

Fu-Liu X, Jorgensen S E, Shimizu Y, Silow E (2013) Persistent organic pollutants in fresh water ecosystems. The Scientific World Journal 2013:2010-2023

Harmsen J, Rjetra R (2018) 25 years monitoring of PAHs and petroleum hydrocarbons biodegradation in soil. Chemosphere 207:229-238

Hussain K (2018) Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment. Handbook of Environmental Materials Management 1-35

Honda M, Suzuki N (2020) Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals. Environmental Research and Public Health 7(4):1363-1378

Heidi EM S, Aherne G, Metcalfe C (2018) Fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in upland Irish headwater lake catchments. The Scientific World Journal 2012:2011-2020

Kakoei Dinaki F (2020) Evaluation and estimation of non-point contaminants in Jajrood and Lar catchments. Iran- Water Resources Research 16(3) (In Persian)

Kazemnejad F, Safaee H, Pasha M (2010) Investigation of pollutant sources of Sardabroud River. Science and Natural Resource Techniques 5(2):101-110 (In Persian)

Leite N, Peralta Zamora P, Grassi M T (2011) Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. Journal of Environmental Sciences 23(6):904-911

Liu Y, Yu N, Li Z, Wei Y, Ma L, Zhao J F (2012) Sedimentary record of PAHs in the Liangtan River and its relation to socio-economic development of

core sediments of the Yellow Sea. Marine Chemistry 76(1):1-15

Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAH. Environmental Science and technology 36(21):1907-1918

Zamani M, Khorasani N, Riahi Bakhtiari A, Rezaei K (2015) The origin determination and identification of perylene entry source and other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Anzali wetland. Iranian Journal of Health and Environment 7(4):437-454 (In Persian)

Soclo H H, Garrigues P H, and Ewald M (2000) Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. Marine Pollution Bulletin 40(5):387-396

Valavanidis A, Vlachogianni T, Triantafillaki S, Dassenakis M, Androutsos F, Scoullos M (2008) Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussel (Mytilus galloprovincialis) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). Estuarian Coastal and Shelf Science 79(4):733-739

Wu Y, Zhang J, Mi T Z, Li B (2001) Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the