

تعیین منشاء هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر در رسوبات رودخانه‌ها و

سواحل جنوب غربی دریای خزر (استان گیلان) با استفاده از PCA

محمد نعمتی ورنوسفادرانی^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، Zhaoyan GU^۳، Guoqiang Chu^۴

۱- دانش‌آموخته دکتری آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران.

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

۳- استادیار، انستیتوی زمین‌شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین، پکن، چین.

۴- استادیار، انستیتوی زمین‌شناسی و ژئوفیزیک، آکادمی علوم چین، پکن، چین.

چکیده

به منظور بررسی منشاء، مسیرهای ورودی و میزان آلودگی ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر (استان گیلان) تعداد ۱۲۹ نمونه رسوب سطحی از ۲۸ رودخانه و ۵ نیم‌خط عمود بر ساحل استان گیلان (از آستارا تا لاهیجان، از اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری) در بهار و تابستان ۱۳۹۱ جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها پس از استخراج به روش سوکسله، بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-MS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و غلظت ۳۰ ترکیب PAH اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین منشاء ترکیبات PAH از آزمون مولفه‌های اصلی (PCA) استفاده شد. میانگین غلظت کلی ۳۰ ترکیب PAH (TPAH₃₀) در رسوبات ساحلی ($1.266 \pm 0.565 \text{ ng g}^{-1}$) اختلاف معنی‌داری ($p < 0.01$) را نسبت به رسوبات رودخانه‌ها ($1.95 \pm 0.30 \text{ ng g}^{-1}$) نشان داد. نتایج حاصل از PCA ضمن توافق کلی با اکثر نتایج روش‌های دیگر جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH، توانست بخوبی ترکیبات منسوب به ۳ منشاء اصلی ترکیبات PAH (پتروژنیک، پایروژنیک و زیستی) را گروه‌بندی کرده و میزان اثرپذیری هر نمونه را از آنها مشخص سازد. منشاء غالب ترکیبات PAH در رسوبات مورد مطالعه پتروژنیک بدست آمد، به جز برخی رودخانه‌های آلوده‌تر منطقه همچون شفارود، کرگانرود و لوندویل جای که عمدتاً منشاء پایروژنیک نشان دادند. در مقایسه با استانداردهای NOAA و کانادا تنها برخی از ترکیبات PAH پتروژنیک که عمدتاً مربوط به ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم (۲ تا ۳ حلقه‌ای) و دارای گروه آلکیل هستند، غلظت بیش از حد استاندارد نشان دادند.

واژگان کلیدی: ترکیبات آروماتیک، تعیین منشاء، رسوبات، دریای خزر، استان گیلان

PAH، شامل الگوی ترکیبی ترکیبات PAH (Yunker et al., 2003)، نسبت‌های تشخیصی^۷ (Yunker et al., 2002)، روش‌های آماری چندمتغیره (Mudge, 2007)، روش نسبت ایزوتوپ‌های کربن^۸ بر روی ترکیبات PAH (O'Mally et al., 1994) و روش مدل‌های پذیرنده^۹ (Chen et al., 2012) پیشنهاد شده‌است. از بین روش‌های مذکور، مطالعات گسترده‌ای در زمینه تعیین منشأ ترکیبات PAH در نقاط مختلف جهان با استفاده از روش‌های آماری چندمتغیره و بخصوص آزمون مولفه‌های اصلی^{۱۰} صورت گرفته‌است (Yunker & Burns et al., 1997; Liu et al., 2009; & Macdonald, 2003; Massone et al., 2013). قابلیت این روش در کاهش ابعاد داده‌ها، مشخص کردن عوامل دارای بیشترین تأثیر بر پراکنش داده‌ها و در نهایت آشکارسازی روابط درونی بین ترکیبات PAH می‌باشد (Mudge, 2007).

دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه دنیا دریافت کننده آلودگی‌های بسیار زیادی از پنج کشور اطراف آن است. با گسترش برداشت نفت از این پهنه آبی در قرن اخیر، مشکلات آن روز به روز در حال افزایش است (Bagirov et al., 1999; Efendiyeva, 2000). مهمترین و جامع‌ترین مطالعه انجام شده در زمینه هیدروکربن‌های نفتی دریای خزر، تحقیق صورت گرفته توسط Tolosa و همکاران (2004) در رسوبات سطحی جمع‌آوری شده از پنج کشور حاشیه دریای خزر (در سال ۲۰۰۰) و بویژه تعیین منشأ ۳۹ ترکیب PAH با استفاده از روش

هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر^۱ (ترکیبات PAH) ترکیبات آلی با دو یا چند حلقه بنزنی متصل به هم هستند که 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 بوده و در نهایت در رسوبات ته‌نشین می‌شوند. ترکیبات PAH جزء آلاینده‌های آلی پایدار^۲ (POPs) هستند و به دلیل پایداری بالا، قابلیت انتقال به مناطق دوردست و مخاطراتی که برای سلامتی انسان (پتانسیل سرطان‌زایی، جهش‌زایی و سمیت) دارند، جزء مهمترین آلاینده‌ها در مقیاس منطقه‌ای و جهانی بشمار می‌روند. تعیین منشأ یک آلاینده گام اول در مدیریت زیست محیطی آن بشمار می‌رود. عدم وجود گروه عملکردی^۳ در ترکیبات PAH و پایداری آنها نسبت به شرایط محیطی، باعث شده به عنوان نشانگرهای زیستی پایدار در تعیین منشأ استفاده شوند (Douben, 2003). منشأ ترکیبات PAH را می‌توان به دو گروه عمده طبیعی (مثل رتن^۴ ناشی از سوزنی برگان) و ناشی از فعالیت‌های انسانی تقسیم‌بندی کرد. ترکیبات PAH ناشی از فعالیت‌های بشر به دو گروه پتروژنیک^۵ (ناشی از آلودگی‌های نفتی) و پایروژنیک^۶ (ناشی از احتراق ناقص) تقسیم‌بندی می‌شوند (Zakaria et al., 2002; Douben, 2003). بطور کلی در مطالعات مختلف، روش‌های مختلفی جهت تعیین منشأ ترکیبات

7 Diagnostic ratios

8 Compound Specific Isotop Analysis (CSIA)

9 Receptor models

10 Principal Component Analysis (PCA)

1 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

2 Persistent organic pollutants (POPs)

3 Functional Group

4 Reten

5 Petrogenic

6 Pyrogenic

گیلان)، عدم وجود سیستم تصفیه فاضلاب و همچنین ورود مستقیم پساب‌های کشاورزی باعث ورود مقادیر زیادی از آلاینده‌های مختلف به رودخانه‌ها شده که در نهایت به دریا تخلیه می‌شوند (Afshin, 1994؛ Karimi *et al.*, 2007). اهمیت تعیین منشاء ترکیبات PAH در سواحل و شناخت مسیرهای ورودی آنها بسیار محسوس است ولی مطالعات در این زمینه در کشور بسیار محدود است. در مطالعات قبلی نویسندگان این مقاله، به بررسی پراکنش و تعیین منشاء ترکیبات PAH در رسوبات سطحی رودخانه‌ها (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014a) و سواحل (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014c) استان گیلان و نیز تعیین منشاء پیریلن (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014b) با استفاده از دو روش الگوی ترکیبی ترکیبات PAH و نسبت‌های تشخیصی پرداخته شده‌است. با توجه به اهمیت تعیین منشاء و شناخت مسیرهای ورودی ترکیبات PAH به سواحل جنوبی دریای خزر، تحقیق حاضر در ادامه تحقیقات قبلی و در جهت تکمیل آنها، به تعیین منشاء ۳۰ ترکیب PAH در رسوبات سطحی رودخانه‌ها (۲۸ رودخانه) و سواحل استان گیلان (از آستارا تا لاهیجان، در امتداد نیم‌خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متر) با استفاده از روش PCA پرداخته‌است. در نهایت به منظور تعیین میزان آلودگی، غلظت‌های اندازه‌گیری شده با مقادیر رهنمودهای کیفیت رسوب^۲ آمریکا و کانادا (Long *et al.*, 1995؛ CCME, 1999) مقایسه شده‌است.

نسبت‌های تشخیصی می‌باشد. نتایج تحقیق ایشان بیانگر آلودگی کم با منشاء پایروژنیک در رسوبات سواحل کم‌عمق 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 می‌باشد. دیگر مطالعات انجام‌شده در زمینه بررسی ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل خزر (Nemirovskaya *et al.*, 2006؛ Mohammadzadeh *et al.*, 2010؛ Nasrollahzadeh Abesi & Saeedi, 2011؛ Saravi *et al.*, 2012؛ Freydoni *et al.*, 2013) محدود به ۱۶ ترکیب PAH مربوط به لیست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ می‌باشد. در مناطقی مثل سواحل جنوبی دریای خزر که هیدروکربن‌های نفتی منشاء اصلی آلودگی به ترکیبات PAH هستند (Tolosa *et al.*, 2004)، اکتفا به اندازه‌گیری این ۱۶ ترکیب جهت بررسی میزان آلودگی به ترکیبات PAH ناکافی گزارش شده‌است (Neff *et al.*, 2005). چرا که ترکیبات PAH مربوط به آلودگی نفتی بیشتر شامل ترکیبات PAH دارای گروه آلکیل می‌باشند که در لیست EPA جای ندارند. متأسفانه در مطالعات گذشته کمتر به بررسی غلظت ترکیبات PAH در رودخانه‌های حوزه جنوبی دریای خزر پرداخته شده‌است. در حالیکه رودخانه‌های حوزه جنوبی خزر، که غالباً مربوط به کشور ایران می‌شوند، ۶۰٪ بار رسوبی خزر را تامین می‌کنند و اهمیت بسزایی در انتقال آلودگی‌های حوزه آبخیز به سواحل خزر دارند (Voropaev *et al.*, 1998؛ Lahijani *et al.*, 2005). فعالیتهای مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی در حوزه آبخیز جنوب غربی خزر (استان

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه در جنوب غربی دریای خزر در محدوده استان گیلان از آستارا تا لاهیجان بین طول‌های جغرافیایی $48^{\circ}51'57''$ و $50^{\circ}15'23''$ و عرض‌های جغرافیایی $38^{\circ}25'41''$ و $37^{\circ}13'50''$ 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 (Lahijani et al., 2009). رودخانه‌های این محدوده عموماً به علت گذر از کوهستان‌های پرشیب (۷-۱۳٪)، طول کم و پوشش گیاهی کم، بار رسوبی بالایی دارند (Afshin, 1994; Lahijani et al., 2009). رودخانه‌های مورد مطالعه از نظر تقسیم‌بندی هیدرولوژیکی کشور مربوط به دو زیر حوزه طالش-انزلی و سفیدرود می‌شوند که در ارتفاعات عموماً از سازندهای بی‌کربناته و سولفات و در مناطق پست از مناطق بی‌کربناته، کلروره و سولفات عبور می‌کنند (Afshin, 1994).

۲-۲ جمع‌آوری نمونه‌ها و جامعه آماری

به منظور بررسی توزیع سطحی غلظت ترکیبات PAH در سواحل جنوب غربی دریای خزر، نمونه‌برداری از ۵ نیم‌خط عمود بر ساحل، شامل آستارا، رضوانشهر، انزلی و کیاشهر (روبرو و بعد از سفیدرود) صورت گرفت. نمونه‌برداری طی دومین گشت تحقیقاتی مشترک ارگان‌های دریایی کشور در

دریای خزر در خردادماه ۱۳۹۱ انجام شد (جدول ۱). نمونه‌برداری از رسوب سطحی ۳ ایستگاه در هر نیم‌خط شامل اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری با استفاده از نمونه‌بردار چنگکی^۱ رسوب و با ۳ تکرار در هر ایستگاه انجام گرفت. در نیم‌خط کیاشهر (بعد از سفید رود) تنها از ۲ ایستگاه در اعماق ۱۰ و ۲۰ متری نمونه‌برداری انجام پذیرفت. نمونه‌برداری از عمق ۲۰ متری در ایستگاه سنگاچین (حد فاصل انزلی تا رضوانشهر) نیز با ۳ تکرار صورت گرفت. همچنین به منظور بررسی مسیرهای ورودی ترکیبات PAH به سواحل استان گیلان، نمونه‌برداری از رسوب سطحی ۲۸ رودخانه (جدول ۲) انجام گرفت. در هر رودخانه ایستگاه‌هایی در پایین‌دست و قبل از دهانه رودخانه (به گونه‌ای که تحت تأثیر آب دریا قرار نداشته باشد) انتخاب و با استفاده از نمونه‌بردار چنگکی رسوب، نمونه‌برداری با ۳ تکرار در هر رودخانه در شهریورماه ۱۳۹۱ انجام گرفت. نمونه‌های رسوب سطحی (۰-۳ سانتیمتر) در آلومینیوم فویل بسته‌بندی شده و در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس منتقل و سپس در سردخانه در دمای 20°C - تا انجام مراحل بعدی نگهداری شدند (Krishnamoorthy, 2003).

³ Van-Veen Grab Sampler



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات سطحی رودخانه‌ها (R1-R28) و سواحل (T1-T15)، در امتداد نیم‌خط‌های عمود بر ساحل در اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متری) استان گیلان (شماره‌های ۱ تا ۲۸ به ایستگاه‌های رودخانه‌ای به ترتیب از غرب به شرق و شماره‌های ۱ تا ۱۵ به ایستگاه‌های ساحلی به ترتیب از غرب به شرق و با افزایش عمق در هر نیم‌خط اختصاص یافته‌است).

۲-۳ آماده‌سازی نمونه‌ها

سوکسله و حلال دی‌کلرو متان^۲، حذف گوگرد با استفاده از مس و در نهایت دو مرحله کروماتوگرافی ستونی در مقالات اخیر (Nemati (Varnosfaderany *et al.*, 2014a, b, c) نویسندگان این مقاله به تفصیل توضیح داده‌شده است. جهت تزریق به دستگاه GC-MS، ابتدا هر نمونه با جریان آرام گاز نیتروژن خشک و سپس ۱۰۰ میکرولیتر ایزواکتان حاوی استاندارد داخلی^۳ (Para-terphenyl-d₁₄) جهت کمی‌سازی بر اساس روش استاندارد داخلی، به شیشه‌ی محتوی هر نمونه اضافه‌شد (Riyahi؛ Zakaria *et al.*, 2002). جهت تعیین غلظت از مخلوط دو استاندارد شامل استاندارد ۱۶ ترکیب

با توجه به درشت‌تر بودن اندازه ذرات رسوبات رودخانه‌ها نسبت به سواحل و به منظور یکسان‌سازی اندازه ذرات بین نمونه‌های مورد مطالعه قبل از استخراج ترکیبات PAH، کلیه نمونه‌های رسوب سطحی از الک استاندارد ۶۳ عبور داده‌شدند. کلیه مراحل استخراج ترکیبات PAH از نمونه‌های رسوب (هر نمونه، ۵ گرم رسوب خشک) شامل افزودن ساروگیت^۱ ترکیبی حاوی چهار استاندارد داخلی (naphthalene-d₈، anthracene-d₁₀، chrysene-، perylene-d₁₂ و d₁₂) جهت کنترل کیفیت آنالیز ترکیبات PAH، استخراج با استفاده از دستگاه

² Dichloromethane (DCM)

³ Internal Injection Standard (IIS)

¹ Surrogate

نهایت از اعداد حاصل لگاریتم گرفته می‌شود (Mudge, Yunker & Macdonald, 2003). پس از محاسبه ضریب کایزر^۶ (KMO) برای نمونه‌های مورد مطالعه (۰/۶۱۰) و همچنین بررسی معنی‌داری آزمون بارتلت^۷ ($p < 0/01$)، آزمون PCA با داده‌های استاندارد شده و بکارگیری روش چرخش واریماکس^۸ انجام شد (Mudge, 2007). غالباً متغیرهای دارای بار عاملی بیشتر از ۰/۵، به عنوان متغیرهای دارای بیشترین تأثیر در هر مولفه انتخاب شدند (Liu et al., 2003).

۳- نتایج

۳-۱- پراکنش ترکیبات PAH

غلظت ۳۰ ترکیب PAH در ۱۵ ایستگاه واقع در سواحل استان گیلان (اعماق ۱۰، ۲۰ و ۵۰ متر) و ۲۸ ایستگاه در ۲۸ رودخانه استان گیلان اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از محاسبه مجموع غلظت ۳۰ ترکیب PAH (TPAH₃₀)^۹، مجموع غلظت ۷ ترکیب سرطان‌زای PAH (TPAH_{Car})، Jiao et al., 2012) و مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH مربوط به لیست EPA (TPAH₁₆) در ایستگاه‌های مورد مطالعه در جدول ۱ و ۲ آمده است. کمترین و بیشترین میزان TPAH₃₀ در رسوبات سطحی مورد مطالعه به ترتیب در رسوبات رودخانه چوبر ($99/3 \pm 79/4 \text{ ng g}^{-1}$) و عمق ۵۰ متری نیم‌خط رضوانشهر ($1058/5 \pm 112/2 \text{ ng g}^{-1}$) بدست آمد. آزمون تی، اختلاف معنی‌داری ($p < 0/01$) بین

PAH توصیه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و استاندارد ۱۴ ترکیب PAH (شامل ترکیبات PAH آلکیل‌دار)، محصول شرکت چاپرون^۱ (فهرست ترکیبات در جدول ۳)، استفاده شد. در ضمن جهت کنترل کیفی، استخراج چندین نمونه شاهد^۲ و تزریق آنها به دستگاه همزمان با دیگر نمونه‌ها انجام شد.

۲-۴ تجزیه و تحلیل داده‌ها

به منظور بررسی آماری داده‌های غلظت ترکیبات PAH در رسوب سطحی بین ایستگاه‌های مختلف، در نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۵ ابتدا با استفاده از آزمون شاپیرو-ویلک^۳ نرمال بودن داده‌ها بررسی شد. پس از نرمال‌سازی داده‌های غیر نرمال از طریق گرفتن لگاریتم طبیعی، به منظور بررسی اختلاف بین نمونه‌های رودخانه‌ای و ساحلی از آزمون تی^۴ استفاده گردید (Zar, 1999). جهت تعیین روابط بین ترکیبات PAH و منشاء‌یابی آنها از روش تحلیل عاملی و جهت استخراج عوامل از روش PCA استفاده شد (Mudge, 2007). در این روش بدلیل اختلاف غلظت زیاد بین نمونه‌ها، داده‌ها باید ابتدا استانداردسازی شوند. جهت حذف اثر غلظت از روش نسبت-لگاریتم^۵ استفاده شد. در این روش ابتدا داده‌های زیر حد قابل تشخیص تعویض می‌شوند. در ادامه غلظت هر ترکیب PAH در یک نمونه رسوب ابتدا به غلظت کل ترکیبات PAH آن نمونه و سپس میانگین هندسی همان ترکیب در کل نمونه‌ها تقسیم و در

^۶ Kaiser-Meyer-Olkin

^۷ Bartlett's test of sphericity

^۸ Rotation method: Varimax with Kaiser normalisation

^۹ Total of 30 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

^۱ Chiron

^۲ Blank

^۳ Shapiro-Wilk

^۴ Independent samples T-test

^۵ Log-ratio

میانگین غلظت مجموع ترکیبات PAH رسوبات $565/1 \pm 266/1$ ng نشان داد.
 رودخانه‌ها ($30/9 \pm 195/7$ ng g⁻¹) و سواحل (g⁻¹)

جدول ۱: مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در سواحل استان گیلان به همراه مجموع غلظت ۳۰ ترکیب PAH (TPAH₃₀)، مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH مربوط به لیست EPA (TPAH₁₆)، مجموع غلظت ۷ ترکیب سرطان‌زای PAH (TPAH_{Car}) و متوسط خارج قسمت اثرات محدوده پایین (mERLq) ترکیبات PAH در هر ایستگاه

نیم‌خط	کد ایستگاه	عمق آب (متر)	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	TPAH ₃₀ (ng g ⁻¹)	TPAH ₁₆ (ng g ⁻¹)	TPAH _{Car} ^۱ (ng g ⁻¹)	متوسط خارج قسمت اثرات محدوده پایین ^۲
	T1	۱۰	۴۸°۵۸'۲۸"	۳۸°۱۶'۰۲"	۷۸۵/۹	۳۴۶/۳	۵۷/۰	۰/۲۶
آستارا	T2	۲۰	۴۹°۰۰'۵۹"	۳۸°۱۶'۰۷"	۳۶۲/۶	۱۹۲/۶	۳۹/۵	۰/۱۲
	T3	۵۰	۴۹°۰۶'۱۸"	۳۸°۱۶'۱۷"	۴۵۶/۶	۱۷۳/۳	۳۹/۹	۰/۱۳
	T4	۱۰	۴۹°۱۴'۰۰"	۳۷°۳۴'۰۰"	۲۷۸/۷	۱۴۲/۳	۲۷/۴	۰/۱۰
رضوانشهر	T5	۲۰	۴۸°۱۸'۰۰"	۳۷°۳۷'۰۰"	۴۸۸/۷	۲۶۲/۸	۸۶/۰	۰/۱۴
	T6	۵۰	۴۹°۲۳'۰۰"	۳۷°۴۰'۰۰"	۱۰۵۸/۵	۵۱۹/۹	۱۴۲/۳	۰/۳۹
سنگاچین	T7	۲۰	۴۹°۱۸'۵۹"	۳۷°۳۲'۲۹"	۹۵۶/۱	۴۱۰/۳	۱۲۶/۱	۰/۲۷
	T8	۱۰	۴۹°۲۴'۰۲"	۳۷°۳۰'۰۶"	۲۳۳/۴	۱۹۱/۴	۱۴/۰	۰/۱۲
انزلی	T9	۲۰	۴۹°۲۵'۰۵"	۳۷°۳۲'۰۱"	۴۶۳/۳	۲۳۲/۵	۶۰/۱	۰/۱۵
	T10	۵۰	۴۹°۲۹'۰۷"	۳۷°۳۶'۰۷"	۶۶۸/۹	۴۲۶/۸	۱۷۴/۰	۰/۱۸
	T11	۱۰	۴۹°۵۵'۰۰"	۳۷°۲۹'۰۱"	۲۴۵/۳	۱۲۱/۹	۲۲/۶	۰/۰۹
کیاشهر (مقابل سفیدرود)	T12	۲۰	۴۹°۵۴'۰۷"	۳۷°۳۰'۴۴"	۳۲۴/۱	۲۱۲/۰	۲۶/۴	۰/۱۰
	T13	۵۰	۴۹°۵۴'۰۹"	۳۷°۳۱'۰۳"	۸۵۰/۶	۳۶۵/۵	۶۸/۸	۰/۳۲
کیاشهر	T14	۱۰	۴۹°۵۷'۰۲"	۳۷°۲۸'۰۶"	۵۵۹/۴	۲۶۲/۶	۳۶/۴	۰/۲۱
(بعد از سفیدرود)	T15	۲۰	۴۹°۵۷'۳۴"	۳۷°۳۰'۲۵"	۷۴۴/۵	۵۷۱/۵	۹۷/۹	۰/۲۶

^۱ مجموع غلظت ترکیبات PAH سرطان‌زا شامل فلورانتن، بنزو(آ)آنتراسن، بنزو(بی)فلورانتن، بنزو(کا)فلورانتن، بنزو(ا)پایرن، ایندنو پایرن و دی‌بنزو (آ) - (چ) آنتراسن (Jiao et al., 2012)

^۲ Mean ERL quotient: غلظت هر ترکیب PAH در ایستگاه بر مقادیر مبنای اثرات محدوده پایین (ERL) همان ترکیب تقسیم شده و در نهایت از مقادیر حاصل از محاسبه برای کلیه ترکیبات PAH هر ایستگاه، میانگین گرفته می‌شود (Long et al., 1998).

جدول ۲: مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در رودخانه‌های استان گیلان به همراه مجموع غلظت ۳۰ ترکیب PAH (TPAH₃₀)، مجموع غلظت ۱۶ ترکیب PAH مربوط به لیست EPA (TPAH₁₆)، مجموع غلظت ۷ ترکیب سرطان‌زای PAH (TPAH_{Car}) و متوسط خارج قسمت اثرات محدوده پایین (mERLq) ترکیبات PAH در هر ایستگاه

نام رودخانه	کد ایستگاه	طول (کیلومتر)	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	TPAH ₃₀ (ng g ⁻¹)	TPAH ₁₆ (ng g ⁻¹)	TPAH _{Car} (ng g ⁻¹)	متوسط خارج قسمت اثرات محدوده پایین
خواجه کریم‌چای	R1	۲۰	۴۸°۵۱'۵۶"	۳۸°۲۵'۴۱"	۱۸۹/۴	۶۳/۵	۸/۷	۰/۰۵
خواجه کریم‌چای ۲	R2	*	۴۸°۵۱'۵۸"	۳۸°۲۴'۱۲"	۲۳۸/۲	۸۴/۲	۱۳/۷	۰/۰۶
کانرود	R3	۷	۴۸°۵۱'۴۵"	۳۸°۲۰'۱۴"	۴۷۱/۵	۲۱۳/۰	۴۳/۵	۰/۰۸
لودویل‌چای	R4	۱۸	۴۸°۵۲'۰۹"	۳۸°۱۸'۳۸"	۵۶۲/۹	۴۰۹/۶	۲۲۱/۰	۰/۰۹
چلونند	R5	۱۸	۴۸°۵۲'۲۵"	۳۸°۱۷'۳۴"	۱۸۰/۱	۸۸/۸	۱۱/۸	۰/۰۴
لمیر	R6	۲۰	۴۸°۵۳'۰۴"	۳۸°۱۳'۵۰"	۱۰۷/۰	۵۱/۹	۶/۰	۰/۰۳
چوبر	R7	۲۰	۴۸°۵۳'۳۵"	۳۸°۱۰'۵۵"	۹۹/۳	۶۸/۳	۹/۶	۰/۰۴
حویق	R8	۲۶	۴۸°۵۳'۲۷"	۳۸°۰۸'۵۹"	۱۳۰/۶	۶۸/۵	۱۱/۰	۰/۰۳
شیرآباد	R9	۳۱	۴۸°۵۴'۴۶"	۳۸°۰۶'۰۴"	۱۳۱/۸	۷۲/۰	۹/۳	۰/۰۳
خطبه‌سرا	R10	۱۵	۴۸°۵۳'۳۹"	۳۸°۰۱'۵۱"	۱۸۸/۶	۱۰۳/۹	۹/۲	۰/۰۶
لیسار	R11	۱۷	۴۸°۵۴'۲۱"	۳۷°۵۷'۴۱"	۱۵۴/۲	۸۵/۷	۹/۴	۰/۰۴
جوکنندان	R12	۱۲	۴۸°۵۴'۱۴"	۳۷°۵۳'۱۹"	۲۱۴/۴	۱۲۹/۱	۱۲/۶	۰/۰۷
کرگانرود	R13	۳۸	۴۸°۵۴'۲۸"	۳۷°۴۸'۲۲"	۱۶۱/۸	۱۰۱/۰	۲۱/۳	۰/۰۴
ناورود	R14	۳۳	۴۸°۵۶'۴۲"	۳۷°۴۳'۳۰"	۱۷۴/۹	۱۰۳/۴	۱۳/۰	۰/۰۶
خاله‌سرا	R15	۱۹	۴۸°۵۸'۴۴"	۳۷°۴۱'۲۷"	۲۲۷/۹	۱۲۴/۲	۱۲/۷	۰/۰۸
روستای ۵۷	R16	-	۴۹°۰۰'۵۷"	۳۷°۳۹'۳۸"	۱۵۹/۰	۱۰۷/۷	۹/۸	۰/۰۶
دینچال	R17	۱۱	۴۹°۰۲'۳۷"	۳۷°۳۷'۴۱"	۲۲۴/۱	۱۱۷/۲	۱۶/۷	۰/۰۶
شفارود	R18	۵۵	۴۹°۰۶'۲۷"	۳۷°۳۱'۴۷"	۴۰۵/۶	۲۰۴/۶	۳۹/۷	۰/۱۰
چافرود	R19	۲۸	۴۹°۱۱'۱۶"	۳۷°۳۴'۳۴"	۵۳۷/۳	۳۲۷/۹	۷۵/۳	۰/۱۷
پسیخان (نخاله‌روگاه)	R20	۴۶	۴۹°۲۹'۳۹"	۳۷°۲۱'۴۳"	۷۲۳/۷	۳۷۹/۱	۴۰/۸	۰/۲۶
سیاه‌رود (پیربازار)	R21	۷۴	۴۹°۳۱'۳۶"	۳۷°۲۲'۲۳"	۳۲۵/۳	۱۶۱/۵	۳۴/۰	۰/۰۸
طالب‌آباد	R22	*	۴۹°۳۳'۰۶"	۳۷°۲۷'۴۷"	۲۲۵/۴	۹۲/۹	۱۰/۶	۰/۰۹
خمام‌رود (خشکبیجار)	R23	۵۶	۴۹°۴۴'۰۷"	۳۷°۲۲'۱۳"	۶۰۵/۴	۲۸۴/۸	۳۲/۶	۰/۲۵
اشمک (لشت‌نشاء)	R24	*	۴۹°۵۱'۴۵"	۳۷°۲۱'۴۰"	۳۲۵/۹	۱۹۵/۷	۱۶/۸	۰/۱۵
سفیدرود	R25	۶۷۰	۴۹°۵۴'۳۹"	۳۷°۲۵'۰۵"	۲۸۱/۳	۱۶۲/۵	۱۳/۰	۰/۰۹
اشمک (بندر زیباکنار)	R26	۳۲/۵	۴۹°۵۲'۳۲"	۳۷°۲۶'۰۳"	۸۵۹/۵	۴۷۱/۲	۱۲۲/۴	۰/۲۶
جیرباغ	R27	۲۵	۵۰°۱۰'۵۴"	۳۷°۲۲'۵۹"	۳۰۶/۵	۱۶۲/۱	۲۴/۱	۰/۰۷
سفیدرود کهنه	R28	۳۰	۵۰°۱۵'۲۳"	۳۷°۱۳'۵۰"	۲۴۲/۰	۱۲۰/۱	۲۲/۱	۰/۰۸

*: شاخه فرعی رودخانه

۲-۳ تعیین منشاء ترکیبات PAH

۴- بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱ پراکنش ترکیبات PAH

بیشتر بودن میانگین غلظت ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل نسبت به رسوبات رودخانه‌ها منطقی است، چرا که در دریا شرایط رسوب‌گذاری بهتری وجود دارد و دبی‌های تند و شرایط سیلابی باعث شستشوی رسوبات کف رودخانه و انتقال آلاینده‌ها به دریا می‌گردد. بعلاوه مسیر انتقال ترکیبات PAH با منشاء پیرروژنیک از طریق ته‌نشست اتمسفری به آب و سپس رسوبات دریا (Douben, 2003) را نیز نباید نادیده گرفت. ضمن آنکه حضور پهنه نفتی در غرب محدوده مورد مطالعه (چاه‌های نفتی کشور آذربایجان) و انتقال آلودگی نفتی آن به سواحل ایران (Korotenko *et al.*, 2000؛ Tolosa *et al.*, 2004) را نیز باید در نظر گرفت، که با توجه به الگوی ترکیبی متفاوت ترکیبات PAH در رسوب سطحی سواحل نسبت به رودخانه‌ها (بخش ۲،۴)، وجود منبعی در دریا علاوه بر رودخانه‌های استان، مؤثر بر شکل‌گیری الگوی ترکیبی ترکیبات PAH سواحل استان گیلان مشهود است.

جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مورد مطالعه از روش PCA استفاده شد (Mudge, 2007). نتایج حاصل از محاسبه میزان بار عاملی ترکیبات PAH در مولفه‌هایی که مقدار ویژه^۱ بزرگتر از ۱ داشتند (شامل ۷ مولفه) در جدول ۳ ارائه شده است. متغیرهای دارای بیشترین تأثیر در هر مولفه با قلم مشکی پر مشخص شده‌اند.

جهت نمایش بهتر و دسته‌بندی منشاء ترکیبات PAH، نتایج حاصل از محاسبه میزان بار عاملی اولین و دومین مولفه اصلی در شکل ۲ آمده است. همچنین به منظور مشخص شدن سهم نسبی هر منشاء در شکل‌گیری الگوی ترکیبی ترکیبات PAH هر ایستگاه، نمره‌های هر ایستگاه مرتبط با دو مولفه اصلی اول در مقابل یکدیگر رسم شدند (شکل ۳). با توجه به منشاء زیستی پرلین (بخش ۲،۴)، نمره‌های هر ایستگاه مرتبط با مولفه‌های اصلی اول و ششم نیز در مقابل یکدیگر رسم شدند (شکل ۴). نمودار مثلثی شکل ۵، سهم سه منشاء اصلی ترکیبات PAH، که بر مبنای گروه‌بندی ترکیبات PAH بر اساس آزمون PCA حاصل شده است را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل منشاء پترروژنیک (مجموع درصد نسبی ترکیبات مربوط به گروه دوم و سوم آزمون PCA) در نمونه‌های مورد مطالعه غالبیت دارد (شکل ۵)، بطوریکه در رسوبات رودخانه‌ای ۱۵/۷-۷۳٪ و در رسوبات ساحلی ۲۳/۴-۶۳/۲٪ از منشاء ترکیبات PAH را به خود اختصاص داده‌اند.

¹ Eigenvalue

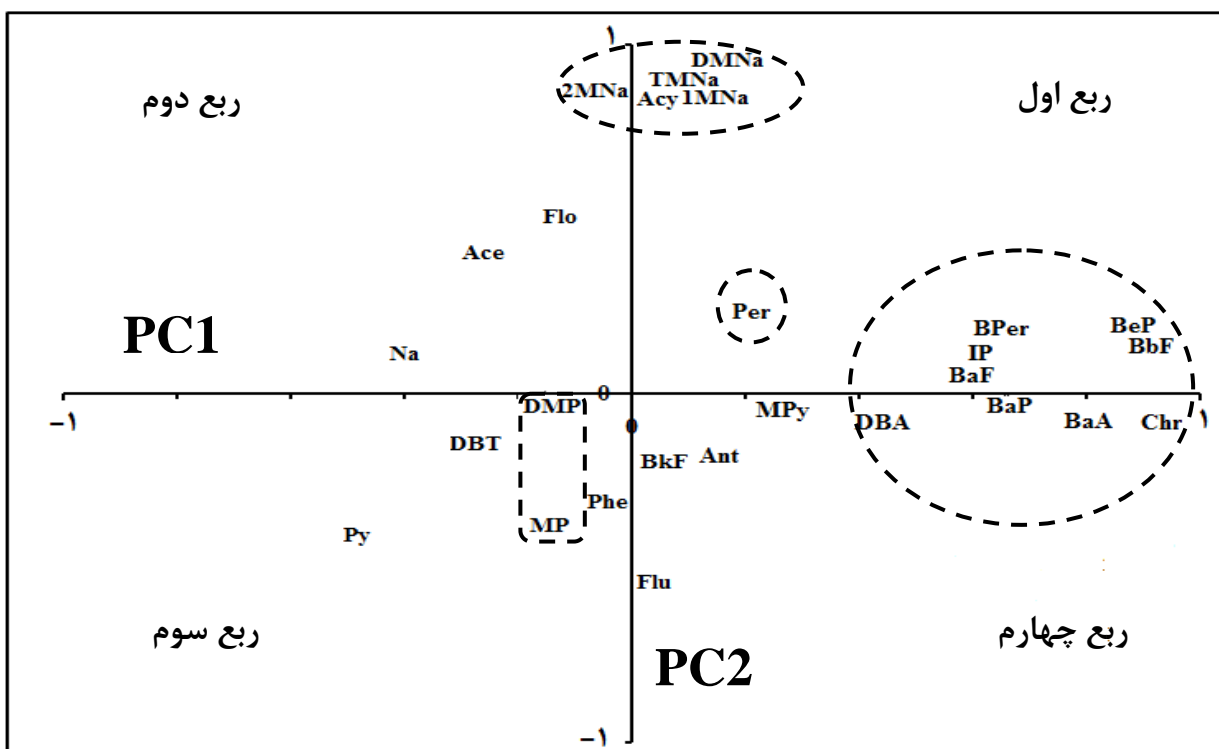
جدول ۳: روابط بین ترکیبات PAH رسوبات سطحی رودخانه‌ها و سواحل استان گیلان در ماتریس مولفه‌های دوران یافته آزمون PCA (متغیرهای دارای بیشترین تأثیر در هر مولفه با قلم مشکی پر مشخص شده‌اند)

PC7	PC6	PC5	PC4	PC3	PC2	PC1	مولفه‌ها	نام ترکیب [مخفف]
۴/۳۱	۴/۶۷	۵/۹۹	۷/۶۴	۱۰/۷۵	۲۱/۹۶	۲۷/۰۳	درصد واریانس	
-۰/۱۲	-۰/۵۴	-۰/۱۰	۰/۱۷	-۰/۲۶	۰/۱۱	-۰/۴۱		[Nph] Naphthalene ⁺
-۰/۲۶	-۰/۲۲	-۰/۱۶	۰/۲۲	-۰/۰۷	۰/۸۷	-۰/۰۱		[2MN] 2-Methylnaphthalene
-۰/۲۹	-۰/۱۱	۰/۰۱	۰/۱۲	-۰/۱۱	۰/۸۶	۰/۱۲		[1MN] 1-Methylnaphthalene
۰/۰۰	۰/۰۷	-۰/۰۵	۰/۱۰	-۰/۱۰	۰/۹۴	۰/۱۴		[DMN] 2,6-Dimethylnaphthalene
۰/۲۶	۰/۱۶	۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۱۱	۰/۸۵	۰/۰۵		[Acy] Acenaphthylene ⁺
۰/۲۳	-۰/۴۰	۰/۳۰	-۰/۲۴	-۰/۳۹	۰/۴۰	-۰/۲۶		[Ace] Acenaphthene ⁺
۰/۰۹	۰/۲۲	-۰/۱۹	-۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۹۰	۰/۰۸		[TMN] 2,3,5-Trimethylnaphthalene
۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۲۰	-۰/۵۳	-۰/۳۸	۰/۵۱	-۰/۱۳		[Fl] Fluorene ⁺
-۰/۰۷	۰/۱۷	-۰/۷۳	-۰/۰۳	۰/۴۳	-۰/۱۴	-۰/۲۸		[DBT] Dibenzothiophene
-۰/۰۲	-۰/۰۲	۰/۱۱	-۰/۸۳	۰/۱۸	-۰/۳۱	-۰/۰۴		[Phe] Phenanthrene ⁺
-۰/۰۱	۰/۱۴	۰/۸۶	-۰/۰۵	۰/۰۲	-۰/۱۸	۰/۱۶		[Ant] Anthracene ⁺
-۰/۰۷	-۰/۱۷	۰/۰۱	-۰/۲۶	۰/۷۳	-۰/۳۸	-۰/۱۲		[MP] C1-Phenanthrenes
-۰/۱۰	۰/۰۹	-۰/۲۰	-۰/۰۲	۰/۸۴	۰/۰۰	-۰/۱۵		[DMP] 3,6-Dimethylphenanthrene
۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۵۱	۰/۰۳	۰/۱۲	-۰/۵۳	۰/۰۳		[Flu] Fluoranthene ⁺
۰/۳۳	-۰/۱۳	۰/۲۲	۰/۰۰	۰/۳۵	-۰/۴۰	-۰/۴۸		[Py] Pyrene ⁺
-۰/۲۶	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۴	۰/۵۴	۰/۰۸	۰/۶۰		[BaF] Benzo[a]fluorene
۰/۱۳	۰/۰۶	۰/۱۱	۰/۵۲	۰/۵۹	-۰/۰۳	۰/۲۶		[MPy] 1-Methylpyrene
۰/۰۷	۰/۲۰	۰/۲۶	۰/۱۶	۰/۱۷	-۰/۰۷	۰/۸۱		[BaA] Benzo[a]anthracene ⁺
۰/۰۴	-۰/۰۸	۰/۱۹	-۰/۰۴	۰/۲۱	-۰/۰۸	۰/۹۳		[Chr] Chrysene ⁺
۰/۰۵	۰/۲۰	-۰/۰۵	-۰/۰۶	-۰/۱۳	۰/۱۴	۰/۹۱		[Bbf] Benzo[b]fluoranthene ⁺
۰/۳۹	۰/۱۵	۰/۳۶	۰/۵۰	۰/۲۰	-۰/۲۰	۰/۰۶		[Bkf] Benzo[k]fluoranthene ⁺
۰/۱۶	۰/۱۲	-۰/۰۲	۰/۰۲	-۰/۰۲	۰/۲۰	۰/۸۸		[BeP] Benzo[e]pyrene
۰/۰۴	۰/۲۶	۰/۲۸	۰/۴۸	-۰/۱۸	-۰/۰۱	۰/۶۶		[BaP] Benzo[a]pyrene ⁺
-۰/۰۷	۰/۷۳	۰/۰۷	۰/۲۶	-۰/۱۴	۰/۲۳	۰/۲۱		[Per] Perylene
۰/۳۹	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۴۳	-۰/۲۵	۰/۱۲	۰/۶۱		[IP] Indeno[123-cd]pyrene ⁺
۰/۲۱	-۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۰۰	-۰/۰۹	۰/۴۴		[DBA] Dibenzo[ah]anthracene ⁺
۰/۱۵	۰/۱۹	۰/۰۸	۰/۳۸	-۰/۲۸	۰/۱۸	۰/۶۴		[BP] Benzo[ghi]perylene ⁺

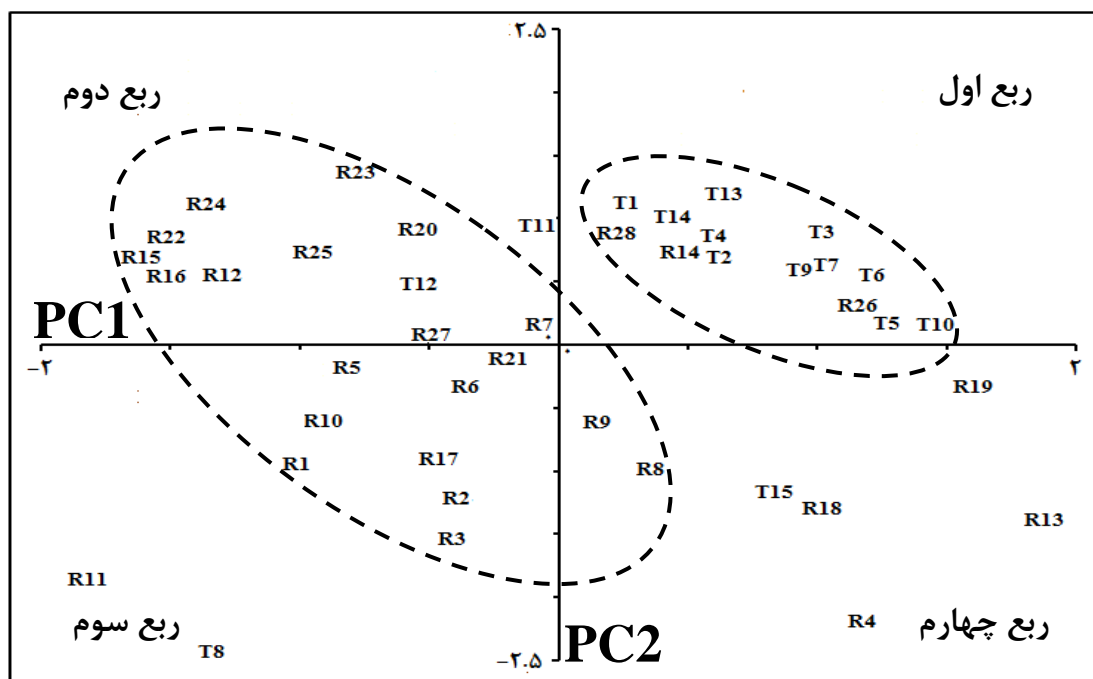
⁺ مربوط به ۱۶ ترکیب لیست EPA

* متیل فنانترن‌ها: مجموع غلظت ایزومرهای فنانترن دارای یک شاخه متیل (شامل 2-methylphenanthrene, 3-methylphenanthrene)

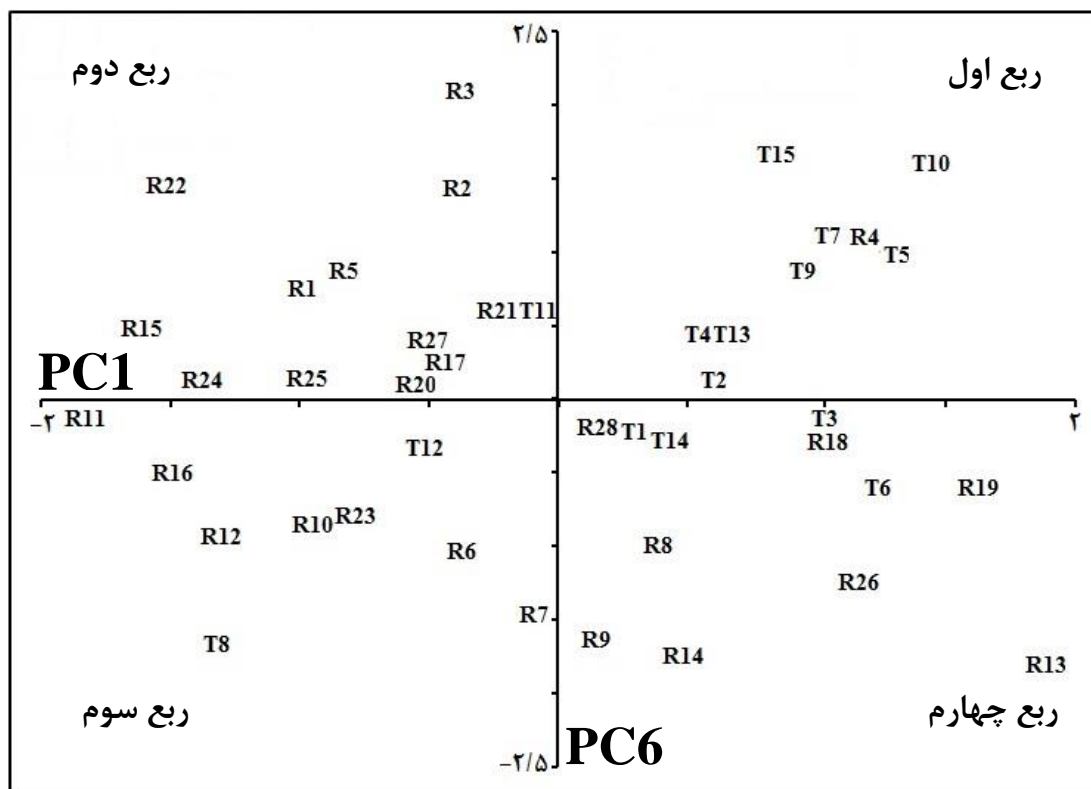
(1-methylphenanthrene و 9-methylphenanthrene)



شکل ۲: نتایج حاصل از محاسبه میزان بارعاملی اولین (محور افقی) و دومین (محور عمودی) مولفه اصلی آزمون مولفه‌های اصلی برای ترکیبات PAH (خطوط منقطع نشان‌دهنده ۴ گروه اصلی ترکیبات PAH است. جهت علائم اختصاری ترکیبات PAH به جدول ۳ مراجعه شود).



شکل ۳: نتایج حاصل از محاسبه میزان نمره‌های اولین (محور افقی) و دومین (محور عمودی) مولفه اصلی آزمون مولفه‌های اصلی برای ایستگاه‌های نمونه‌برداری (خطوط منقطع جهت بهتر نشان دادن جدایش ایستگاه‌ها ساحلی و رودخانه‌ای در ۲ گروه کلی رسم شده است. جهت علائم اختصاری ایستگاه‌ها به جداول ۱ و ۲ مراجعه شود).



شکل ۴: نتایج حاصل از محاسبه میزان نمره‌های اولین (محور افقی) و ششمین (محور عمودی) مولفه اصلی آزمون مولفه‌های اصلی برای ایستگاه‌های نمونه‌برداری (جهت علائم اختصاری ایستگاه‌ها به جدول ۱ و ۲ مراجعه شود).

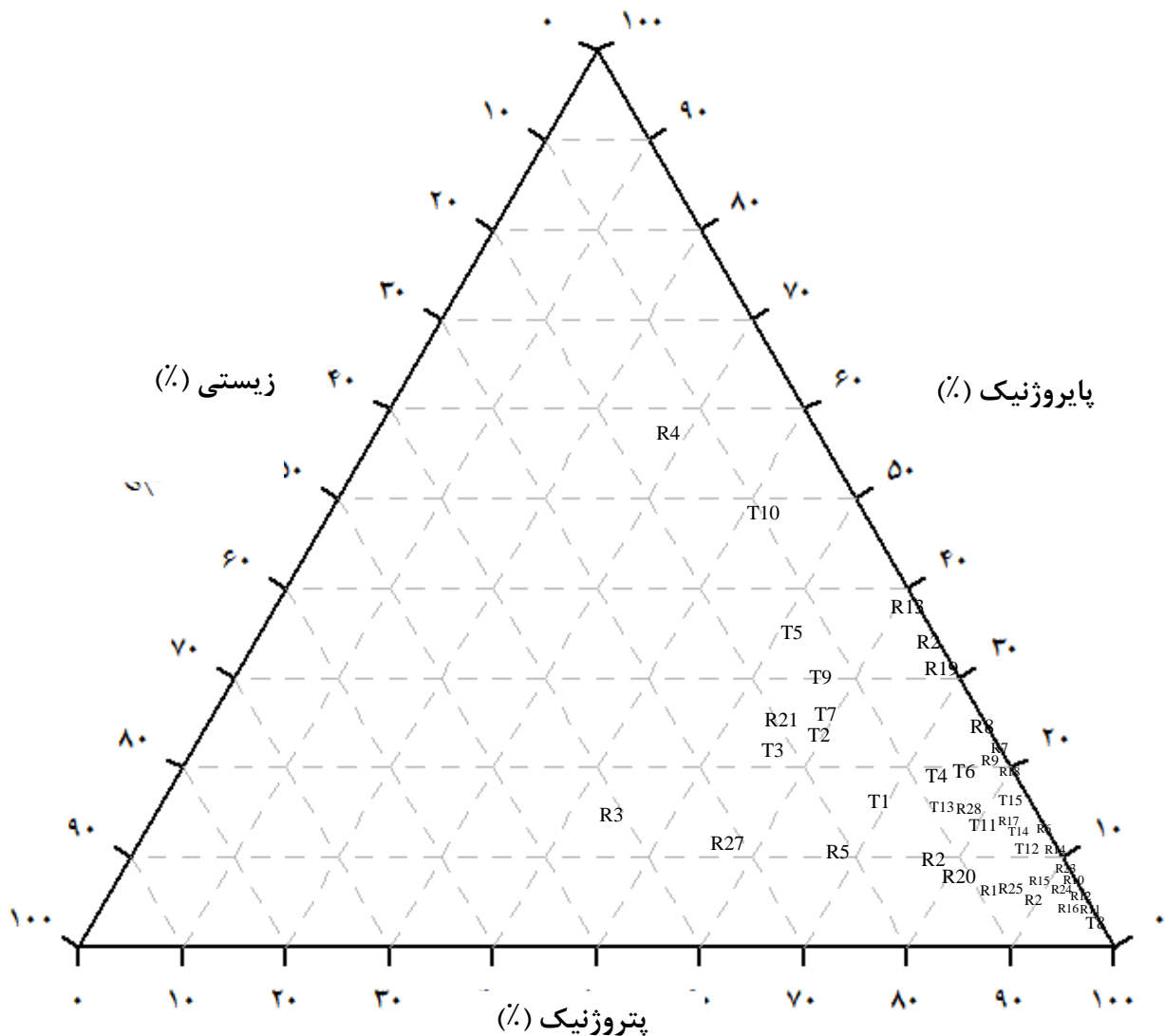
۴-۲ تعیین منشاء ترکیبات PAH

محور عمودی (مولفه دوم) قرار گرفته‌اند. ترکیباتی شامل نفتالین، اسه‌نفتیلین و فلورن نیز بیشتر منشاء پتروژنیک داشته (Steinhauer et al., 1994) و در نتایج حاصل بیشترین نزدیکی را به گروه دوم دارند. احتمالاً بدلیل قابلیت تجزیه بیشتر در مقایسه با ترکیبات پتروژنیک دارای گروه متیل (Sauer et al., 1998)، از این گروه فاصله گرفته‌اند. گروه سوم شامل ترکیبات متیله فنانترن است که در ربع سوم نمودار شکل ۲ قرار گرفته‌اند. ترکیبات ترکیبات متیله فنانترن بیشتر در منابع پتروژنیک گزارش شده‌اند (Steinhauer et al., 1994)، ولی میزان مقاومت آنها به تجزیه حتی در مقایسه با فنانترن و ترکیبات متیله نفتالین بیشتر است (Sauer et al., 1998). بیشترین بار عاملی این ترکیبات مربوط به مولفه سوم است و به نوعی می‌توانند منشاء مواد پتروژنیک

نتایج حاصل از PCA منشاء ترکیبات PAH را در چهار گروه کلی قرار می‌دهد. مولفه اول و دوم که مجموعاً حدود نیمی از واریانس داده‌ها را به خود اختصاص داده‌اند، دو منشاء عمده ترکیبات PAH یعنی پایروژنیک و پتروژنیک را بخوبی از یکدیگر جدا کرده‌اند (شکل ۲). گروه اول شامل ترکیبات PAH ۴ تا ۶ حلقه‌ای هستند که بیشتر منشاء پایروژنیک و خاصیت سرطان‌زایی دارند (Douben, 2003) و در سمت راست محور افقی (مولفه اول) قرار گرفته‌اند. گروه دوم شامل ترکیبات متیله نفتالین و اسه‌نفتیلین می‌باشد که بیشتر در منابع پتروژنیک همچون نفت خام و محصولات نفتی تصفیه‌شده سبک یافت می‌شوند (Massone et al., 2013) و در بالای

جدایش آنها از دو گروه اصلی پتروژنیک و پایروژنیک احتمالاً ناشی از منشأ متفاوت (مثلاً ناشی از فرآورده خاص نفتی) یا مسیر ورود متفاوت آنها است. اطلاعات کمی از الگوی ترکیبی منشأ‌های مختلف ترکیبات PAH در منطقه (مثل سوخت مصرفی، پایه‌های نفتی، آتش زدن کاه و کلش برنج و ...) می‌تواند به تعیین منشأ آنها کمک کند، ولی متأسفانه در این زمینه مطالعاتی تا کنون صورت نگرفته است.

باقیمانده مقاوم به تجزیه را نشان دهند. بیشترین بار عاملی مولفه چهارم مربوط به فنانترن است که در هر ۳ منبع پتروژنیک، پایروژنیک و زیستی گزارش شده است (Douben, 2003). بیشترین بار عاملی مولفه پنجم مربوط به دی‌بنزوتیوفن و آنتراسن است که در منابع پتروژنیک و پایروژنیک گزارش شده‌اند (Douben, 2003). قرار گرفتن فنانترن، دی‌بنزوتیوفن و آنتراسن در مولفه‌هایی مجزا و



شکل ۵: نتایج حاصل از محاسبه میزان سهم ۳ منشأ اصلی ترکیبات PAH در ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر اساس درصد نسبی ترکیبات مربوط به ۳ گروه حاصل از PCA (جهت علائم اختصاری ایستگاه‌ها به جداول ۱ و ۲ رجوع شود).

آن گزارش شده است (Aizenshtat, 1973)؛
در تحقیقات اخیر تاکید بر (Venkatesan, 1988).

بیشترین بار عاملی مولفه ششم مربوط به پیریلن (۰/۷۳۲) است که دو منشأ زیستی و پایروژنیک برای

ساحلی دسته‌بندی شده‌اند، که نشان‌دهنده الگوی ترکیبی مشابه در ترکیبات PAH آنهاست. الگوی ترکیبی متفاوت ترکیبات PAH در رودخانه‌های مورد مطالعه (شکل ۳) قابل توجه است، چرا که شرایط حوزه آبخیز و منابع ورودی آلاینده در هر رودخانه شرایط خاص خود را دارد. ایستگاه‌هایی که در سمت راست محور افقی (نمره‌های اولین مولفه اصلی) قرار گرفته‌اند بیشتر متأثر از ترکیبات PAH ۴ تا ۶ حلقه‌ای هستند که بیشتر منشأ پتروژنیک دارند. ایستگاه‌هایی که در بالای محور عمودی (نمره‌های دومین مولفه اصلی) قرار گرفته‌اند بیشتر متأثر از ترکیبات متیله نفتالین و اسه نفتیلین می‌باشند و بیشتر منشأ پتروژنیک دارند. اکثر ایستگاه‌های ساحلی در ربع اول نمودار شکل ۲ قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده تأثیر هر دو منشأ پتروژنیک و پتروژنیک بر آنها و الگوی ترکیبی متفاوت از اکثر رودخانه‌های مورد مطالعه است. ایستگاه‌هایی که در ربع چهارم قرار گرفته‌اند تنها منشأ پتروژنیک را نشان می‌دهند و کمتر تحت تأثیر منشأ پتروژنیک قرار دارند. بسیاری از رودخانه‌ها در ربع دوم قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده کمترین تأثیر از منشأ پتروژنیک و بیشترین تأثیر از ترکیبات PAH پتروژنیک است که کمتر در معرض تجزیه قرار گرفته‌اند. به بیان دیگر می‌توان آلودگی‌های نقطه‌ای با فاصله کمی را در بالادست ایستگاه‌های انتخابی این رودخانه‌ها نتیجه‌گیری کرد. ایستگاه‌هایی که در ربع سوم هستند بیشتر شامل رودخانه‌هایی است که غالباً تحت تأثیر ترکیبات PAH پتروژنیک مقاوم به تجزیه‌اند. احتمالاً دوری منبع آلاینده نفتی به ایستگاه‌های نمونه‌برداری یا مناسب بودن شرایط تجزیه در آنها می‌تواند از عوامل تأثیرگذار بوده باشد. نتایج حاصل الگوی

منشأ زیستی پرلین ناشی از تولید توسط قارچ‌ها (Itoh *et al.*, 2012)، در انتهای دستگاه گوارش موریانه (Riyahi Bakhtiari *et al.*, 2009) و یا به صورت دیازنیک در شرایط بی‌هوازی (Riyahi Bakhtiari *et al.*, 2010) از پیش‌ماده‌های گیاهی شده است و بحث و جدل علمی در مورد آن همچنان ادامه دارد. نتایج حاصل از تعیین منشأ پرلین با استفاده از نسبت‌های تشخیصی در رسوبات سطحی و عمقی محدوده مورد مطالعه (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014b) منشأ زیستی پرلین در سواحل جنوب غربی دریای خزر (Tolosa *et al.*, 2004) را تایید کرده‌است. در واقع نتایج حاصل از PCA توانسته منشأ متمایز پرلین از دیگر ترکیبات PAH مورد مطالعه را نشان دهد و در نتیجه گروه چهارم مربوط به منشأ زیستی ترکیبات PAH می‌باشد و پرلین به عنوان تنها نماینده این گروه (گوشه میانی سمت راست شکل ۴) است. مولفه هفتم دارای ترکیبی با بار عاملی بیش از ۰/۴ (مقدار بحرانی بار عاملی) نبود، لذا قابل تفسیر نیست. دیگر ترکیبات PAH کمترین میزان بار عاملی را در بین ۷ مولفه اصلی داشته و کمترین تغییرات را در الگوی ترکیبی ترکیبات PAH نمونه‌ها باعث شده‌اند. در نتیجه منشأ ناشناخته دارند که می‌تواند ناشی از اثر زمینه‌ای یا تجزیه شدید آنها باشد.

نتایج حاصل از محاسبه نمره‌های اولین و دومین مولفه اصلی آزمون مولفه‌های اصلی برای کلیه ایستگاه‌های نمونه‌برداری (شکل ۳) بخوبی ایستگاه‌های سواحل را از رودخانه‌ها جدا کرده‌است. البته برخی رودخانه‌ها همچون سفیدرود کهنه (R28)، ناورود (R14) و رودخانه اشک (در محل بندر زیباکنار، R26) بسیار نزدیک به ایستگاه‌های

نشان‌دهنده کمترین تأثیر منشاء زیستی پریلن در این ایستگاه است. این امر نقش تالاب انزلی به عنوان مانعی در برابر رسیدن پریلن از حوزه آبخیز به نوار ساحلی را نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از تعیین منشاء (شکل ۵) با دو روش الگوی ترکیبی و نسبت‌های تشخیصی (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014a, c) نیز غالبیت منشاء پتروژنیک را در نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق نشان داده‌اند. نتایج حاصل از تعیین منشاء ترکیبات PAH با نتایج Tolosa و همکاران (2004) نیز مطابقت مناسبی دارد. ایشان سهم منشاء پتروژنیک در ایستگاه‌های ساحلی ایران را ۵۰٪ و حتی در برخی ایستگاه‌ها تا ۹۰٪ گزارش کرده‌اند. Mohammadizadeh و همکاران (2010) نیز منشاء غالب ترکیبات PAH در بندر امیرآباد را پتروژنیک گزارش کرده‌اند. Freydoni و همکاران (2013) نیز منشاء پتروژنیک را برای ترکیبات PAH بنادر امیرآباد و نوشهر گزارش کرده‌اند. تنها Nasrollahzadeh Saravi و همکاران (2012) منشاء غالب پتروژنیک را در رسوبات عمق ۱۰ متری سواحل ایران در دریای خزر گزارش کرده‌اند که با نتایج حاصل از این تحقیق مغایرت دارد.

۳-۴ غربال‌گری سطح آلودگی رسوبات به

ترکیبات PAH

با توجه به تقسیم‌بندی Baumard و همکاران (1998) منطقه مورد مطالعه از نظر غلظت کل ۳۰ ترکیب PAH مورد بررسی اکثراً در محدوده بین مناطق با آلودگی کم (کوچکتر از 100 ng g^{-1}) و

ترکیبی بسیار متفاوت از دیگر ایستگاه‌های ساحلی را در عمق ۱۰ متری نیم‌خط انزلی (T8) نشان می‌دهد (شکل ۳) که می‌تواند ناشی از حضور تالاب انزلی باشد. احتمالاً تالاب انزلی به عنوان سدی در برابر ورود ترکیبات PAH از حوزه آبخیز به نوار ساحلی عمل می‌کند.

در شکل ۴ نتایج حاصل از محاسبه نمره‌های اولین و ششمین مولفه اصلی آزمون مولفه‌های اصلی جهت تفکیک بهتر ایستگاه‌های ساحلی و رودخانه‌ای که بیشتر تحت تأثیر منشاء زیستی پریلن هستند، ارائه شده است. ایستگاه‌هایی که در ربع دوم نمودار شکل ۴ هستند، بیشتر متأثر از منشاء زیستی پریلن هستند و کمتر تحت تأثیر منشاء پتروژنیک دیگر ترکیبات PAH قرار دارند. اکثر رودخانه‌های شهرستان آستارا و برخی رودخانه‌های شرقی استان گیلان در این دسته قرار می‌گیرند که توافقی نتایج این روش را با نتایج حاصل از نسبت‌های تشخیصی در تعیین منشاء پریلن (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014b) نشان می‌دهد. بعلاوه نتایج حاصل نشان می‌دهد که اکثر رودخانه‌های میانی استان (در ربع سوم و چهارم نمودار شکل ۴)، مشابه با نتایج حاصل از نسبت‌های تشخیصی (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014b)، کمتر از منشاء زیستی پریلن تأثیر می‌گیرند. اکثر ایستگاه‌های ساحلی در ربع اول قرار گرفته‌اند، که تأثیر توأم منشاء زیستی پریلن و منشاء پتروژنیک دیگر ترکیبات PAH را در سواحل استان گیلان نشان می‌دهد. ایستگاه عمق ۱۰ m نیم‌خط انزلی (T8) جدا از بقیه ایستگاه‌های ساحلی و در گوشه پایینی ربع سوم نمودار شکل ۴ قرار گرفته است، که مشابه با نتایج حاصل از نسبت‌های تشخیصی (Nemati

مناطق صنعتی شدیداً آلوده (بزرگتر از 1000 ng g^{-1}) قرار می‌گیرد. تنها دو ایستگاه شامل رودخانه چوبر و عمق ۵۰ متری نیم‌خط رضوانشهر به ترتیب در دسته مناطق با آلودگی کم و مناطق صنعتی شدیداً آلوده قرار می‌گیرند.

مجموع غلظت کل ترکیبات PAH تنها در عمق ۵۰ متری نیم‌خط رضوانشهر بالاتر از حد آستانه اثرات (1000 ng g^{-1}) ارائه شده جهت حفاظت از جمعیت‌های ماهیان مصیبتی است (Johnson *et al.*, 2002). خوشبختانه در اکثر رودخانه‌های مورد مطالعه میزان غلظت کل ترکیبات PAH کمتر از نصف حد آستانه فوق می‌باشد (جدول ۲).

Long و همکاران (1995) اثرات محدوده پایین (ERL^۱) و اثرات محدوده میانه (ERM^۲) را برای آلاینده‌های مختلف رسوب از جمله ۲۰ ترکیبات PAH در قالب مقادیر راهنمای سازمان ملی مطالعات اقیانوس‌شناسی و جوی آمریکا (NOAA^۳) ارائه کرده‌اند (جدول ۴). نتایج حاصل پایین‌تر بودن غلظت کل ترکیبات PAH را نسبت به ERL و ERM نشان می‌دهد. البته مقادیر ERL به معنی حد آستانه اثرات منفی یک آلاینده نیست، بلکه بیان‌کننده غلظتی است که در آن اثرات منفی یک آلاینده به ندرت دیده می‌شود (Long *et al.*, 1995). O'Connor (2004) میزان اثرات منفی ناشی از مقادیر غلظت پایین‌تر از میزان ERL را ۵-۸٪ برآورد کرده‌است. برخی از ترکیبات PAH همچون نفتالین، ۲-متیل نفتالین، فلورن، فنانترن و

متیل فنانترن‌ها در برخی از ایستگاه‌های مورد مطالعه مقادیر غلظت بالاتر از ERL داشته‌اند (جدول ۴) که باعث اثرات سمی خواهند شد. در برنامه‌های مدیریتی جهت کاهش آلاینده‌های دریای خزر بایستی توجه به این ترکیبات در درجه اول اهمیت قرار گیرد. با توجه به منشاء پتروژنیک این ترکیبات که در تحقیق حاضر بدست آمد (بخش ۲،۴)، به نظر می‌رسد از علل اصلی ورود بیش از اندازه این ترکیبات به رسوبات رودخانه‌های استان (بویژه چافرود، نخاله‌روگاه، خشکبیجار و اشمک)، شستشوی آسفالت جاده‌ها توسط باران و انتقال سوخت‌های فسیلی نسوخته‌ای باشد که وسایل نقلیه مختلف بر سطح جاده‌ها به جای گذاشته‌اند. البته نقش آلودگی نفتی حاصل از برداشت نفت در دریای خزر و انتقال آن به سواحل استان گیلان را نباید در افزایش سطح غلظت این ترکیبات در سواحل، نادیده گرفت. چنانچه الگوی ترکیبی متفاوت ترکیبات PAH در سواحل نسبت به اکثر رودخانه‌های مورد مطالعه (بخش ۲،۴) نیز منشاء دریایی آلودگی نفتی را در سواحل استان گیلان نشان داد.

مقادیر حاصل از محاسبه شاخص متوسط خارج قسمت اثرات محدوده پایین^۴ (Long *et al.*, 1998) در اکثر ایستگاه‌های مورد مطالعه مقادیر کمتر از ۰/۲ دارند (جدول ۱ و ۲) که نشان‌دهنده آلودگی نسبی کمتر آنها به ترکیبات PAH می‌باشد. میزان بالاتر این شاخص در برخی ایستگاه‌های ساحلی (جدول ۱) و رودخانه‌های پسیخان، اشمک (در محل بندر زیباکنار) و خم‌ام‌رود (جدول ۲) نشان‌دهنده آلودگی نسبی بیشتر آنها است. ضرورت پایش و کنترل

¹ Effects range low (ERL)

² Effects range median (ERM)

³ National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

⁴ Mean effects range low quotient

ورودی ترکیبات PAH به رودخانه‌های فوق بایستی در دستور کار مسئولین محیط زیست استان گیلان قرار گیرد.

استانداردهای کیفیت رسوب کانادا (CCME, 1999) شامل مقادیر راهنمای کیفیت رسوب داخلی (ISQGs)¹ و سطوح احتمالی اثرات (PELs)²، محدوده غلظتی محدودتری را در مورد ۱۳ ترکیب PAH نسبت به استانداردهای NOAA ارائه کرده‌اند (جدول ۴). چنانچه علاوه بر نفتالین، ۲-متیل نفتالین، فلورن و فنانترن ترکیبات دیگری شامل اسه‌نفتیلن و اسه‌نفتن نیز در بسیاری از ایستگاه‌های مورد مطالعه مقادیر غلظت بالاتر از حد استاندارد (ISQGs) داشته‌اند و حتی تعداد ایستگاه‌های خارج از حد استاندارد افزایش یافته‌است (جدول ۴).

نتایج حاصل از PCA ضمن توافق کلی با اکثر نتایج روش‌های دیگر جهت تعیین منشاء ترکیبات PAH (Nemati Varnosfaderany *et al.*, 2014a, b, c)، توانست بخوبی ترکیبات منسوب به ۳ منشاء اصلی ترکیبات PAH (پتروژنیک، پایروژنیک و زیستی) را گروه‌بندی کرده و میزان اثرپذیری هر نمونه را از آنها مشخص سازد. همچنین این روش الگوی ترکیبی متنوع‌تر ترکیبات PAH در رودخانه‌های استان نسبت به رسوبات ساحلی و نیز الگوی ترکیبی بسیار متفاوت آنها نسبت به رسوبات ساحلی را نشان داد که نشان‌دهنده وجود منبعی در دریا، علاوه بر رودخانه‌های استان، مؤثر بر شکل‌گیری الگوی ترکیبی ترکیبات PAH سواحل است. در رسوبات مورد مطالعه منشاء غالب ترکیبات PAH

پتروژنیک بدست آمد، به جز برخی رودخانه‌های آلوده‌تر منطقه همچون شفارود، کرگانرود و لوندویل‌چای که عمدتاً منشاء پایروژنیک دارند. در مقایسه با استانداردهای آمریکا و کانادا تنها برخی از ترکیبات PAH پتروژنیک که عمدتاً مربوط به ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم (۲ تا ۳ حلقه‌ای) و دارای گروه آلکیل هستند، غلظت بیش از حد استاندارد نشان دادند. بدلیل اثرات سمی شدیدی که این ترکیبات بر موجودات کفزی اکوسیستم‌های آبی دارند، لازم است تا در برنامه‌های کنترل و کاهش آلودگی‌های استان گیلان توجه خاصی به این ترکیبات صورت پذیرد.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه دکتری آلودگی محیط زیست با عنوان "منشاء و تحلیل تاریخچه ورود هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای معطر بویژه پیریلن در رسوبات سواحل و رودخانه‌های جنوب غربی دریای خزر" در دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس و همچنین با حمایت مالی سازمان حفاظت محیط زیست (شماره طرح: ۹۲/۵۵۲) می‌باشد. از آقای مهندس خدام‌محمدی، رئیس بخش آبنگاری سازمان نقشه‌برداری کشور و خانم دکتر لک، مدیریت زمین‌شناسی دریایی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور به خاطر هماهنگی‌های انجام‌شده جهت نمونه‌برداری بسیار سپاسگزاریم.

¹ Interim sediment quality guidelines (ISQGs)

² Probable effect levels (PELs)

جدول ۴: محدوده تغییرات غلظت ترکیبات PAH (ng g^{-1}) در نمونه‌های رسوب سطحی رودخانه‌ها و سواحل استان گیلان به همراه محدوده غلظت (ng g^{-1}) رهنمودهای کیفیت رسوب آمریکا (Long et al., 1995) و کانادا (CCME, 1999) و تعیین ایستگاه‌های خارج از حدود استاندارد (جهت علائم اختصاری به متن و جداول ۱ و ۲ مراجعه شود)

نام ترکیب	غلظت در رسوب رودخانه		غلظت در رسوب ساحل				ایستگاه‌های خارج از حد استاندارد		
	انحراف استاندارد	انحراف استاندارد	انحراف استاندارد	ERM	ERL	ISQG	PEL	>ERL	>ISQG
Naphthalene	۳۴/۳±۳۹/۷	۳۷/۵±۳۷/۹	۲۱۰۰	۱۶۰	۲۱۰۰	۳۴/۶	۳۹۱	R20	R20; R23-27; T1; T2; T6; T8; T12; T13; T14
2-Methylnaphthalene	۹/۲±۱۷/۳	۲۳/۶±۲۸/۳	۶۷۰	۷۰	۶۷۰	۲۰/۲	۲۰۱	R23; T6; T13	R20; R23; T1; T2; T3; T6; T13; T14; T7
1-Methylnaphthalene	۳/۵±۶/۱	۲۰/۸±۲۴/۱	۸۰۰	۸۵	۸۰۰	-	-	-	-
C2-Naphthalenes	۱۶/۵±۲۲/۶	۵۱/۶±۴/۱	۱۴۵۰	۱۵۰	۱۴۵۰	-	-	-	-
Acenaphthylene	۴/۶±۶/۰	۱۳/۵±۸/۶	۶۴۰	۴۴	۶۴۰	۵/۸۷	۱۲۸	-	R20; R23-26; ;R28 ایستگاه‌های ساحلی (بجز T8)
Acenaphthene	۱/۱±۱/۰	۲/۴±۲/۱	۵۰۰	۱۶	۵۰۰	۶/۷۱	۸۸/۹	-	T8; T13; T15; T7
Fluorene	۶/۲±۵/۸	۱۶/۳±۹/۳	۵۴۰	۱۹	۵۴۰	۲۱/۲	۱۴۴	R19; R20; T6; T7; T13; T14, T15	R20; T6
Dibenzothiophene	۲۰/۵±۱۸/۹	۹/۹±۶/۸	۱۲۰۰	۱۹۰	۱۲۰۰	-	-	-	-
Phenanthrene	۴۰/۴±۲۴/۷	۸۵/۸±۷۳/۶	۱۵۰۰	۲۴۰	۱۵۰۰	۸۶/۷	۵۴۴	T15	R18; R19; T6; T7; T13; T14; T15
Anthracene	۱/۷±۱/۶	۵/۴±۳/۷	۱۱۰۰	۸۵	۱۱۰۰	۴۶/۹	۲۴۵	-	-
C1-Phenanthrenes	۵۲/۵±۳۱/۱	۷۸/۹±۳۱/۶	۲۰۰۰	۱۷۰	۲۰۰۰	-	-	R26	-
C2-Phenanthrenes	۵/۰±۳/۸	۴/۴±۲/۵	۲۵۰۰	۲۰۰	۲۵۰۰	-	-	-	-
Fluoranthene	۱۳/۸±۱۵/۰	۲۳/۹±۱۲/۷	۵۱۰۰	۶۰۰	۵۱۰۰	۱۱۳	۱۴۹۴	-	-
Pyrene	۳۴/۸±۱۸/۷	۴۴/۰±۱۴/۸	۲۶۰۰	۶۶۵	۲۶۰۰	۱۵۳	۱۳۹۸	-	-
Benzo(a)anthracene	۲/۶±۷/۶	۴/۶±۴/۵	۱۶۰۰	۲۶۰	۱۶۰۰	۷۴/۸	۶۹۳	-	-
Chrysene	۴/۱±۴/۳	۱۰/۱±۵/۴	۲۸۰۰	۳۸۰	۲۸۰۰	۱۰۸	۸۴۶	-	-
Benzo(a)pyrene	۱/۹±۴/۴	۵/۳±۶/۴	۲۸۰۰	۴۳۰	۲۸۰۰	۸۸/۸	۷۶۳	-	-
Indeno(123-cd)pyrene	۲/۸±۷/۰	۵/۹±۹/۵	۹۵۰	۲۴۰	۹۵۰	-	-	-	-
Dibenzo(ah)anthracene	۰/۵±۰/۹	۱/۰±۱/۱	۲۶۰	۶۳	۲۶۰	۶/۲۲	۱۳۵	-	-
Benzo(ghi)perylene	۴/۲±۹/۳	۱۰/۹±۹/۹	۳۳۰	۸۵	۳۳۰	-	-	-	-
مجموع غلظت ۳۰ ترکیب PAH	۳۰۱/۹±۱۹۵/۷	۵۶۵/۱±۲۶۶/۱	۴۴۷۹۲	۴۰۲۲	۴۴۷۹۲	-	-	-	-

REFERENCES

- Abesi, A., Saeedi, M. 2011. The origin of oil hydrocarbons in southern coastal sediments of the Caspian Sea in vicinity of Golestan and Mazandran province. *Journal of Environmental Studies* 36(55): 43-58 (in Persian).
- Afshin, Y. 1994. Iranian Rivers. Iranian Ministry of Energy Jamab; part 2, 2: 15-24 (in Persian).
- Aizenshtat, Z., 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 559-567.
- Bagirov, E., Bagirov, B., Lerche, I., Mamedova, S., 1999. South Caspian oil fields: onshore and offshore reservoir properties. *Natural Resources Research*, 8(4): 299-313.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., 1998. Origin and bioavailability of PAH in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47: 77-90.
- Burns, W.A., Mankiewicz, P., Bence, A.E., Page, D.S., Parker, K.R., 1997. A principal-component and least-squares method for allocating polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment to multiple sources. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(6): 1119-1131.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: *Canadian environmental quality guidelines*, Canadian Council of Ministers of the Environment: Winnipeg, pp. 1-16.
- Chen, H.Y., Teng, Y.G., Wang, J.S., 2012. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. *Science of the Total Environment*, 414: 293-300.
- Douben P.E.T., 2003. *PAH: An ecotoxicological perspective*, first ed. West Sussex, UK: John Wiley and Sons.
- Efendiyeva, I.M., 2000. Ecological problems of oil exploitation in the Caspian Sea area. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28: 227-231.
- Freydoni, R., Farhadi, Z., Riahi Bakhtiari A., Nasrollahzadeh Saravi, H. 2013. 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 of Medical Science*; 23(101): 62-71 (in Persian).
- Itoh, N., Sakagami, N., Torimura, M., Watanabe, M., 2012. Perylene in Lake Biwa sediments originating from *Cenococcum geophilum* in its catchment area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 241-251.
- Jiao, W., Wang, T., Khim, J.S., Luo, W., Hu, W., Naile, J.E., Giesy, J.P., Lu, Y., 2012. PAHs in surface sediments from coastal and estuarine areas of the northern Bohai and Yellow Seas, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(4): 445-456.
- Johnson, L.L., Collier, T.K., Stein, J.E. 2002. An analysis in support of sediment quality thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to protect estuarine fish. *Aquatic Conservation*, 12(5): 517-538.
- Karimi, A., Yazdan Dad, H., Esmaeeli Sari, A. 2007. Accumulation of heavy metals Cd, Cr, Cu, Zn and Fe in some organs of *Phalacrocorax carbo* in Anzali Lagoon. *Journal of Environmental Studies*; 43: 83-92 (in Persian).
- Krishnamoorthy T.M., 2003. Collection and preparation of lake sediments for dating and trace element analysis by nuclear techniques. In: *Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements*. International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, July 2003, 63-82.
- Korotenko, K.A., Mamedov, R.M., Mooers, C.N.K., 2000. Prediction of the dispersal of oil transport in the Caspian Sea resulting from continuous release. *Spill Science & Technology Bulletin*, 6(5/6): 323-329.

- Lahijani, H.A.K., Kamranpuri, A.R., Amini, A.H. 2005. Heavy metal pollution in the sediments of the Sefid rud River delta. *Journal of Marine Science*; 3: 43-52 (in Persian).
- Lahijani, H.A.K., Rahimpour-Bonab, H., Tavakoli, V., Hosseindoost, M., 2009. Evidence for late Holocene highstands in central Guilan-east Mazandaran, south Caspian coast, Iran. *Quaternary International*, 197: 55-71.
- Liu, C., Lin, K., Kuo, Y., 2003. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a Blackfoot disease area in Taiwan. *Science of Total Environment*, 313: 77-89.
- Liu, Y., Chen, L., Huang, Q.H., Li, W.Y., Tang, Y.J., Zhao, J.F., 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407(8): 2931-2938.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19 (1): 81-97.
- Long, E.R., Field, L.J., Macdonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4): 714-727.
- Massone, C.G., Wagener, A.L.R., Abreu, H.M., Veiga, A., 2013. Revisiting hydrocarbons source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1): 345-354.
- Mohammadzadeh, C., Saify, A., Shalika, H., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) along the eastern Caspian Sea coast. *Global Journal of Environmental Research*, 4(2): 59-63.
- Mudge, S.M., 2007. Multivariate statistical methods in environmental forensics. *Environmental Forensics*, 8: 155-163.
- Nasrollahzadeh Saravi, H., Pourgholam, R., Unesipour, H., Makhloogh, A. 2012. Polyaromatic Hydrocarbons (16PAHs) at the Sediments and Edible Tissue of *Liza Saliens* and *Rutilus Frisii Kutum* in Caspian Sea. *Journal of Mazandaran University of Medical Science*; 22(94): 79-90 (in Persian).
- Neff, J.M., Stout, S.A., Gunster, D.G., 2005. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(1): 22-33.
- Nemati Varnosfaderany, M., Riyahi Bakhtiari, A.R., Gu, Z., Chu, G., 2014a. Distribution and source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Guilan Province rivers. *Environmental Science and Engineering*, 1(1): 1-12 (in Persian).
- Nemati Varnosfaderany, M., Riyahi Bakhtiari, A.R., Gu, Z., Chu, G. 2014b. Perylene as indicator of land based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 80(1-2). 124-131.
- Nemati Varnosfaderany, M., Riyahi Bakhtiari, A.R., Gu, Z., Chu, G., 2014c. Distribution and source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the sediments of the Southwest Caspian Sea coasts: Gillan Province. *Iranian Journal of Health and Environment*, in press (in Persian).
- Nemirovskaya, I.A., Brekhovskikh, V.F., Kazmiruk, V.D., 2006. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in bottom sediments of offshore mouth area of the Volga. *Water Resources*, 33(3): 274-284.
- O'Connor, T.P., 2004. The sediment quality guideline, ERL, is not a chemical concentration at the threshold of sediment toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 383-385.
- O'Malley, V.P., Abrajano, T.A., Hellou, J., 1994. Determination of the ¹³C/¹²C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned. *Organic Geochemistry*, 21 (6/7): 809-822.
- Riyahi Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X.H., Rahim, M.C.A., 2009. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of

- Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 24: 1777-1787.
- Riyahi Bakhtiari, A.R., Zakaria, M.P., Ramin, M., Yaziz, M.I., Lajis, M.N.H., Bi, X., 2010. 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. *Environmen Asia*, 3 (1): 15-23.
- Sauer, T, Michel, J., Hayes, M.O., Aurand, D.V., 1998. Hydrocarbon characterization and weathering of oiled intertidal sediments along the Saudi Arabian coast two years after the Gulf war oil spill. *Environment International*, 4 (1/2): 43-60.
- Steinhauer, M., Crecelius, E.M., Steinhauer, W., 1994. Temporal and spatial changes in the concentrations of hydrocarbons and trace metals in the vicinity of an offshore oil-production platform. *Marine Environmental Research*, 37: 129-163.
- Tolosa, I., de Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 44-60.
- Venkatesan, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments, a review. *Marine Chemistry*, 25: 1-27.
- Voropaev, G.V., Krasnozhon, G.F., Lahijani H., 1998. Caspian river deltas. *Caspian Bulletin*, 1: 23-27.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAH in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, 34: 1429-1454.
- Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAH. *Environmental Science and Technology*, 36: 1907-1918.
- Zar, J.H., 1999. *Biostatistical analysis*, 4nd edition, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments from the Rivers and Coasts of the Southwest Caspian Sea (Guilan Province) Using PCA

Mohammad Nemati Varnosfaderany¹, Alireza Riyahi Bakhtiari^{2*}, Zhaoyan GU³, Guoqiang Chu⁴

1. Ph.D of 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, 100029, China.

4. Assistant Professor, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, No.19 Beitucheng West Road, Chaoyang District, Beijing, 100029, China.

Abstract

To assess the sources, entry routes and degree of contamination of PAH compounds in surface sediments of the southwestern Caspian Sea coasts (Guilan province) total of 129 surface sediment samples from 28 rivers and 5 transect across the Guilan province coasts (from Astara to Lahijan; 10, 20 and 50 m depth) were collected in the spring and summer of 2012. After extraction using Soxhlet method, the samples were analysed using Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS) and concentrations of 30 PAH compounds were determined. The mean of total 30 PAH compounds (TPAH₃₀) in the coastal sediments (565.1 ± 266.1 ng g⁻¹) have shown significant difference ($p < 0.01$) with the river sediments (301.9 ± 195.7 ng g⁻¹). The PCA results beside the general agreement with the other source identification methods were well able to classify compounds attributed to the three main sources of PAHs (petrogenic, pyrogenic and biogenic) and to identify taking effect of each sample from them. Dominant source of the PAHs in the studied sediments was petrogenic, except at some more contaminated rivers such as Shafaroud, Karganroud and Lavandevil Chay Rivers that mainly presented pyrogenic source. The concentration of most PAHs was lower than critical level (NOAA and CCME guidelines), except of some petrogenic PAHs with lower molecular weight (2-3 rings) and alkyl group.

Keywords: PAHs, Source Identification, Sediments, Caspian Sea, Guilan Province

* Corresponding Author: E.mail: riah@modares.ac.ir,

Phone: +98-1144553101