Environment and
Water Engineering
ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب
شابک : ۲۴۷۶-۳۶۸۳

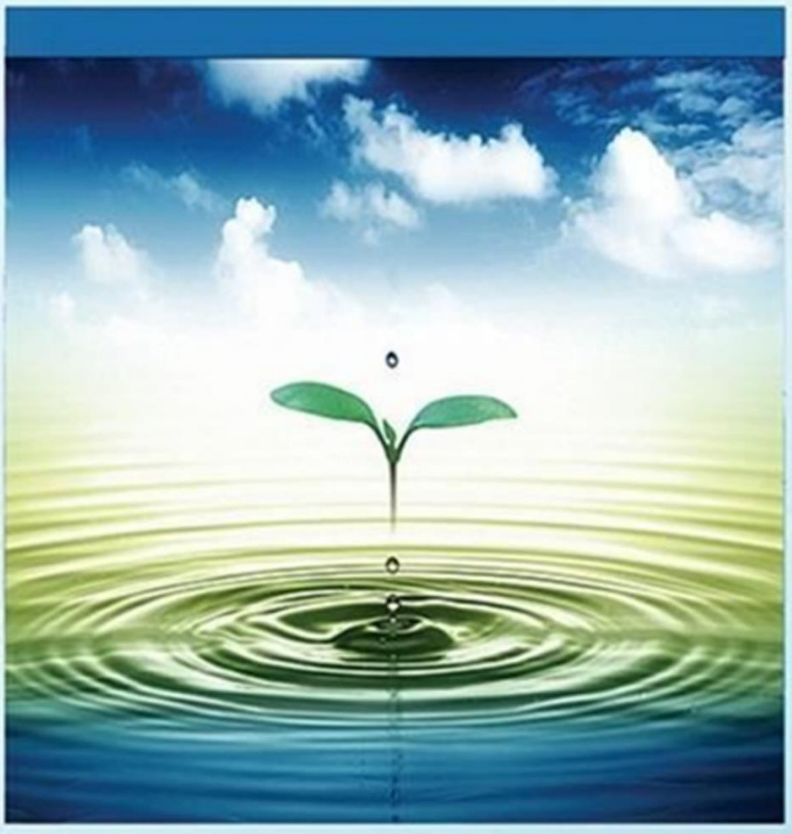
بررسی پراکنش و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه چالوس

آزیتا بهبهانی‌نیا، علیرضا مشایخی آهنگری و علی عظیمی

دوره ۷، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰، صفحات ۴۵۳- ۴۴۴

Vol. 7(3), Autumn 2021, 444-453

DOI: 10.22034/JEWE.2021.267103.1500



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

Investigation of Distribution and Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chalous River Surface Sediments

Behbahaninia, A., Mashayekhi Ahangari, A. and Azimi, A.

ارجاع به این مقاله:

بهبهانی‌نیا، آ.، مشایخی آهنگری، ع. و عظیمی، ع. (۱۴۰۰). بررسی پراکنش و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه چالوس. محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۷، شماره ۳، صفحات: ۴۵۳-۴۴۴.

Citing this paper: Behbahaninia, A., Mashayekhi Ahangari, A. and Azimi, A. (2021). Investigation of distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chalous River surface sediments. Environ. Water Eng., 7(3), 444–453. DOI: 10.22034/JEWE.2021.267103.1500

مقاله پژوهشی

بررسی پراکنش و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه چالوس

آزیتا بهبهانی‌نیا[1*]، علیرضا مشایخی آهنگری[2] و علی عظیمی[3]

[1]استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رودهن، رودهن، ایران
[2]کارشناس‌ارشد، گروه علوم محیط‌زیست دانشکده محیط‌زیست و منابع طبیعی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
[3]کارشناس ارزیابی اکوسیستم‌ها و محیط‌زیست سازمان شیلات ایران، تهران، ایران

[*]**نویسنده مسئول:** behbahani@riau.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۹/۱۰/۲۳] **تاریخ بازنگری:** [۱۳۹۹/۱۲/۲۳] **تاریخ پذیرش:** [۱۴۰۰/۰۱/۲۸]

چکیده

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی از آلاینده‌های آلی مهم بوم‌سازگان آبی به شمار می‌روند و از فرآیندهای طبیعی و انسانی تولید می‌شوند. هدف از انجام این پژوهش تعیین غلظت و پراکنش هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و منشأ این ترکیبات در رسوبات سطحی رودخانه حفاظت‌شده چالوس در استان مازندران است. نمونه‌برداری رسوبات سطحی بستر رودخانه از چهار ایستگاه واقع در مسیر رودخانه (دارکلا، پل رینگ اول، پل آب‌نمای چالوس و مصب رودخانه) صورت گرفت. استخراج و آنالیز ترکیبات PAHs با روش استاندارد سوکسله، طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی انجام شد. بیش‌ترین میزان کل این ترکیبات (∑PAH) در رسوبات سطحی بستر رودخانه در مصب رودخانه با غلظت ng/g ۱۴۴/۳۰ ± ۹۰۳/۸ و کم‌ترین غلظت، در ایستگاه دارکلا با غلظت ng/g ۱۹/۳۵ ± ۵۱/۷۱ مشاهده شد. روند تجمع ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی رودخانه نشان داد که از بالادست رودخانه به پایین‌دست غلظت ∑PAHs افزایش می‌یابد. تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه با استفاده از نسبت‌های تشخیصی ایزومری نشان داد منشأ ترکیبات PAHs در رودخانه، اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک با غالبیت پتروژنیک بود. رسوبات سطحی رودخانه بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA، به‌استثنای ایستگاه دارکلا که در بالادست رودخانه چالوس واقع‌شده و دارای آلودگی کم بود، در سایر ایستگاه‌های موردمطالعه در رودخانه در محدوده آلودگی متوسط قرار داشتند. ورود پساب‌های کشاورزی مزارع اطراف، افزایش جمعیت و وسایط نقلیه در منطقه باعث افزایش ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه شده است.

واژه‌های کلیدی: رودخانه چالوس؛ رسوبات سطحی؛ منشأیابی؛ هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی

۱-مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)[1] گروهی از مواد آلی هستند که از دو یا چند حلقه بنزن تشکیل‌شده و به حالت خطی، خوشه‌ای یا زاویه‌دار به یکدیگر متصل شده‌اند. PAHs دارای وزن مولکولی پایین که دارای دو یا سه حلقه بنزن هستند، بسیار سمی بوده و خاصیت سرطان‌زایی کم‌تری دارند. ولی PAHs دارای وزن مولکولی بالا که از چهار، پنج یا شش حلقه تشکیل‌شده‌اند سمیت کمتر و سرطان‌زایی بالاتر دارند. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) از کل PAHs، فهرستی شامل ۱۶ ترکیب از آن‌ها را که دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی در حیوانات و انسان می‌باشند، تهیه‌کرده است. PAHs از چند منبع به محیط‌زیست وارد می‌شوند. گازهای خروجی از موتورهای بنزین سوز و دیزلی، قطران، دود سیگار، دود ناشی از سوختن چوب یا زغال‌سنگ، سطح غذای سوخته و سایر فرآیندهای احتراق که در آن‌ها کربن موجود در سوخت به‌طور کامل به دی‌اکسید کربن تبدیل نمی‌شود (Baird 2010). منابع طبیعی این ترکیبات شامل سوخت ناقص مواد آلی بوده و در هنگام آتش‌سوزی‌های طبیعی مثل آتش‌سوزی جنگل‌ها و فوران‌های آتش‌فشانی تولید می‌شوند (Grova et al. 2002). این ترکیبات همچنین یکی از مهم‌ترین طبقه‌های آلودگی‌های آلی با منشأ انسانی می‌باشند. در اثر حمل‌ونقل و از طریق فاضلاب و رواناب مقادیر قابل‌توجهی از این ترکیبات به محیط‌های آبی وارد می‌شوند. تولیدات نفتی، صنایع پتروشیمی و صادرات و واردات این صنایع نیز مقادیر وسیعی از این ترکیبات را به محیط آبی وارد می‌کنند. در آب‌های سطحی PAHs می‌توانند، 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 می‌توانند تجزیه یا در موجودات آبزی تجمع نمایند. PAHs بزرگ‌تر در بافت‌های چربی بعضی موجودات دریایی تجمع زیستی دارند. ضایعات کبدی و غده در بعضی ماهی‌ها به این ترکیبات نسبت داده‌شده است. (Mohammadi and Ebrahimi 2017). غلظت آلاینده‌ها در رسوبات می‌تواند با غلظت‌های بالای ثبت‌شده آن‌ها در موجودات زنده پیوند داشته باشد. رسوبات آلوده یک خطر حقیقی را برای موجودات زنده در آب‌ها و سایر زیستگاه‌ها فراهم می‌کند. (Honda and Suzuki 2020) به‌طورکلی 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 PAHsاست که از احتراق سوخت فسیلی ناشی شده و پتروژنیک به آن دسته از PAHs اطلاق می‌شود که از نفت خام منشأ می‌گیرند (Md Suhaimi et al. 2007). منابع پتروژنیک اغلب شامل PAHs با وزن مولکولی کم با ۲ تا ۳ حلقه بنزنی بوده درحالی‌که منابع پیرولیتیکی به‌وسیله PAH با وزن مولکولی بالا شامل ۴ تا ۶ حلقه بنزنی غالبیت پیداکرده‌اند (Beliaeff et al. 2002). این ترکیبات به‌طور وسیعی در واسطه‌های مختلف محیطی از قبیل اتمسفر آب، خاک، رسوبات (McCready et al. 2000) و موجود زنده (Liang et al. 2007) یافت شده و می‌توانند به‌وسیله راه‌های متفاوتی به محیط آبی وارد شوند که از قبیل ریزش‌های نفتی، رواناب شهری، تخلیه‌ها فاضلاب صنعتی و خانگی می‌باشند (Md Suhaimi et al. 2007). ساده‌ترین و متداول‌ترین روش جهت تعیین منشأ ترکیبات PAHs، روش نسبت‌های تشخیصی است. ترکیبات PAHs ناشی از منابع مختلف، نسبت‌های تشخیصی مشخصی دارند که از طریق مقایسه این نسبت‌های تشخیصی با مقادیر مرجع ارائه‌شده جهت هر منبع، می‌توان آن‌ها را تعیین منشأ نمود (Lang et al. 2013). به‌طورکلی، استفاده از نسبت‌های تشخیصی جهت تعیین منشأ ترکیبات PAH در محیط‌های مختلف همچون آب، هوا، خاک، رسوبات و موجودات شاخص به‌عنوان ابزاری معمول در بسیاری از مطالعات مطرح است (Riyahi Bakhtiari et al. 2009). در پژوهشی محققان منابع اصلی وجود هیدروکربن‌های آروماتیک در نمونه‌های رسوبات بستر رودخانه شهر انزلی به روش انگشت‌نگاری شیمیایی را سوخت بنزین، گازوئیل و گازهای خروجی از اگزوز وسایط نقلیه، روغن‌موتور خودروها و قایق‌ها و آسفالت و تایر اتومبیل‌ها گزارش نمودند. (Azimi et al. 2020). در پژوهشی غلظت این ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه سلانگور مالزی ng/g ۹۶۴ – ۲۰۳ گزارش شد. محققان میزان بالای سطوح رسوب‌گذاری ترکیبات PAHs در فصل پرباران سال را به دلیل 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

[1]Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

et al. 2015. دریای خزر به‌دلیل دارا بودن خط ساحلی بسیار طویل و وجود مناطق جمعیتی، شهری، صنعتی و کشاورزی بسیار در مجاورت خود، همواره از نظر زیست‌محیطی با مشکلات شدیدی مواجه است. با توجه به وجود منابع آلودگی متعدد و آثار نامطلوب آلاینده‌ها بر کیفیت زندگی و حیات گونه‌های آبزی ساکن دریا و سلامتی حاشیه‌نشینان دریا و با توجه به اینکه بخش اعظم آلاینده‌ها از طریق رودخانه‌ها وارد دریای خزر می‌شود، بررسی وضعیت آلودگی رسوبات رودخانه‌های خزر به‌عنوان تغذیه‌کنندگان مهم آلودگی حوضه جنوبی دریای خزر بسیار حائز اهمیت است. در غرب استان مازندران رودخانه چالوس، یکی از رودخانه‌های حفاظت‌شده است که از اهمیت بسزایی برخورداراست. هدف از انجام این پژوهش تعیین غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه حفاظت‌شده چالوس در استان مازندران می‌باشد.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه موردمطالعه و ایستگاه‌های نمونه‌برداری

رودخانه چالوس در طول جغرافیایی ´۳۹ و °۵۱ و عرض جغرافیایی °۲۷ و ´۳۶ واقع‌شده است. طول رودخانه چالوس ۷۳ کیلومتر است. ازآنجاکه رودخانه عموماً در کوهستان و دره‌های تنگ و باریک جریان دارد بنابراین چندان عریض نبوده و عمق آن از ۱/۵ تا ۳ m می‌باشد. میانگین آبدهی سالانه آن ۳۷۲ Mm^3 و دبی آن ۴/۱۳ m^3/s اندازه‌گیری شده است شهرستان چالوس با مساحتی بالغ بر ۱۵۹۷ km^2 پرجمعیت‌ترین شهر در غرب استان مازندران در سواحل دریای خزر است که دربرگیرنده رودخانه‌های حفاظت‌شده چالوس و سرداب رود است که از مهم‌ترین و ارزشمندترین بوم‌سازگان طبیعی ایران می‌باشند. میزان بارندگی سالیانه چالوس طبق آمار ۷۸۵ mm/yr و دارای آب و هوایی مرطوب است. در مسیر رودخانه ۴ ایستگاه در مناطق دارکلا، پل رینگ اول، پل آب‌نمای چالوس و مصب رودخانه در نظر گرفته شد. علت انتخاب ایستگاه‌ها به‌گونه‌ای در نظر گرفته شد که مصب و پایین‌دست و میان دست و بالادست رودخانه را تحت پوشش قرار دهد. علاوه بر آن سهولت دسترسی و تقریباً طول مسیر رودخانه را تا حد ممکن در برگیرد. از رسوبات سطحی نمونه‌برداری با ۳ بار تکرار صورت گرفت. نمونه‌های رسوب با استفاده از قایق توسط نمونه‌بردار ون‌وین گراب از ۳ نقطه از هر ایستگاه در دو زمان در پاییز ۱۳۹۸ برداشت گردید و تعداد ۲۴ نمونه رسوب جمع‌آوری شد. در زمان نمونه‌برداری جریان رودخانه آرام و طبیعی بود. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در شکل (۱) و مختصات جغرافیایی ایستگاه‌ها در جدول (۱) مشخص‌شده است.

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

Fig. 1 Study area and location of sampling stations from surface sediments of Chalous River

جدول ۱- موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری رودخانه چالوس

Table 1 Geographical coordinates of sampling stations in Chalous River

Station	Longitude	Latitude
River estuary	36° 37' 0062"N	51°23'1770"E
Chalous fountain bridge	36° 38' 4580"N	51°24'4230"E
First ring bridge	36° 39' 3007"N	51°26'0860"E
Darkola	36° 40' 1871"N	51°27' 2184"E

۲-۲- استخراج و آنالیز ترکیبات PAHs

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. (Azimi et et al. 2009 al. 2020; Riyahi Bakhtiari. جهت استخراج ترکیبات PAHs در هر نمونه ابتدا یک ساروگیت[1] ۱۰۰ µl ترکیبی حاوی ۴ استاندارد داخلی (naphthalene-d_8، anthracene-d_{10}، chrysene-d_{12} و perylene-d_{12}) به ۵ g رسوبات بستر رودخانه (خشک‌شده با دستگاه خشک‌کن انجمادی به‌مدت ۷۲ hr)، اضافه شد. با استفاده از دستگاه سوکسله با حجم ۸۵ ml 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 موردمطالعه با استفاده از یک طیف‌سنج جرمیAgilent technologies مدل C5975 در کنار یک کروماتوگراف گازی با مدل A7890 ساخت کشور امریکا انجام گرفت. ستون به‌کاررفته در دستگاه GC-MS، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۲۵ ml و فاز ساکن با ضخامتµm ۰/۲۵ بوده است و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ ev استفاده شد. گاز حامل به‌کاررفته، گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹ ٪ با جریان ۱ ml /min به‌کاررفت. نمونه‌ها به‌صورت Splitless به دستگاه تزریق شدند. دمای دتکتور (Model 5975C MSD) نیز روی °C ۲۸۰ تنظیم شد. شناسایی ترکیبات انفرادی از طریق مقایسه زمان‌ماند و نسبت فراوانی یونی ترکیبات (M/Z) با استاندارد خارجی صورت گرفت. جهت کمی‌سازی، ابتدا تعیین غلظت از مخلوط ۵ استاندارد شامل استاندارد ۱۶ ترکیب PAH توصیه‌شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا و استاندارد ۱۳ ترکیب PAH (شامل ترکیبات PAH آلکیل-دار)، محصول شرکت Chiron، استفاده شد. غلظت‌های مختلف استاندارد (ترکیب ۲ استاندارد به‌همراه ساروگیت) شامل ۰/۱، ۱۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ng/g آماده‌سازی و جهت بررسی گستره دینامیکی (محدوده خطی بودن) و به‌دست آوردن منحنی درجه‌بندی به‌منظور تعیین غلظت بر اساس روش استاندارد به دستگاه GC-MS تزریق شد.

[1]Surrogate

۳-یافته‌ها و بحث

تغییرات غلظت پلی آروماتیک هیدروکربن‌ها در رسوبات رودخانه در بازه زمانی موردمطالعه بر اساس نتایج آزمایشگاهی قابل بررسی است. نتایج حاصل از سنجش غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی رودخانه چالوس در جدول (۲) ارائه شده است. بیش‌ترین میزان کل این ترکیبات (∑PAH) در رسوبات سطحی بستر رودخانه در ایستگاه مصب رودخانه با غلظت ng/g ۱۴۴/۳۰ ± ۹۰۳/۸ و کم‌ترین غلظت این ترکیبات، در ایستگاه دارکلا با غلظت ng/g ۱۹/۳۵ ± ۵۱/۷۱ مشاهده شد. روند تجمع ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه نشان داد که از بالادست رودخانه به پایین‌دست غلظت ∑PAH افزایش می‌یابد. الگوی ترکیبات PAHs با توجه به تعداد حلقه‌های آروماتیک در رسوبات سطحی بستر رودخانه چالوس در شکل (۲) نشان داده‌شده است. همان‌طور که در شکل (۲) قابل‌مشاهده است، در ایستگاه مصب رودخانه چالوس، حدوداً نیمی از ترکیبات PAHs در رسوبات بستر رودخانه، ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای بوده و نیمی دیگر را ترکیبات سنگین‌تر (PAH ۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای) تشکیل می‌دهند؛ یعنی در این ایستگاه ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای ۴۹٪/۹۸ و ترکیبات سنگین‌تر ۵۰/۰۲٪ از کل ترکیبات را به خود اختصاص دادند. در ایستگاه پل آب‌نمای چالوس نیز حدوداً نیمی از ترکیبات PAH (۴۹/۰۶ ٪) ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای بوده و ۵۰/۹۴٪ دیگر را ترکیبات سنگین‌تر (۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای) تشکیل می-دهند. در ایستگاه پل رینگ اول چالوس وضعیت متفاوت است. طوری‌که ۳۲/۷۵٪ از ترکیبات PAHs را ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای و ۶۷/۲۵٪ دیگر را ترکیبات سنگین‌تر تشکیل داده‌اند. در ایستگاه دارکلا سهم ترکیبات سبک ۲ و ۳ حلقه‌ای PAHs بیشتر از ترکیبات سنگین بوده است.

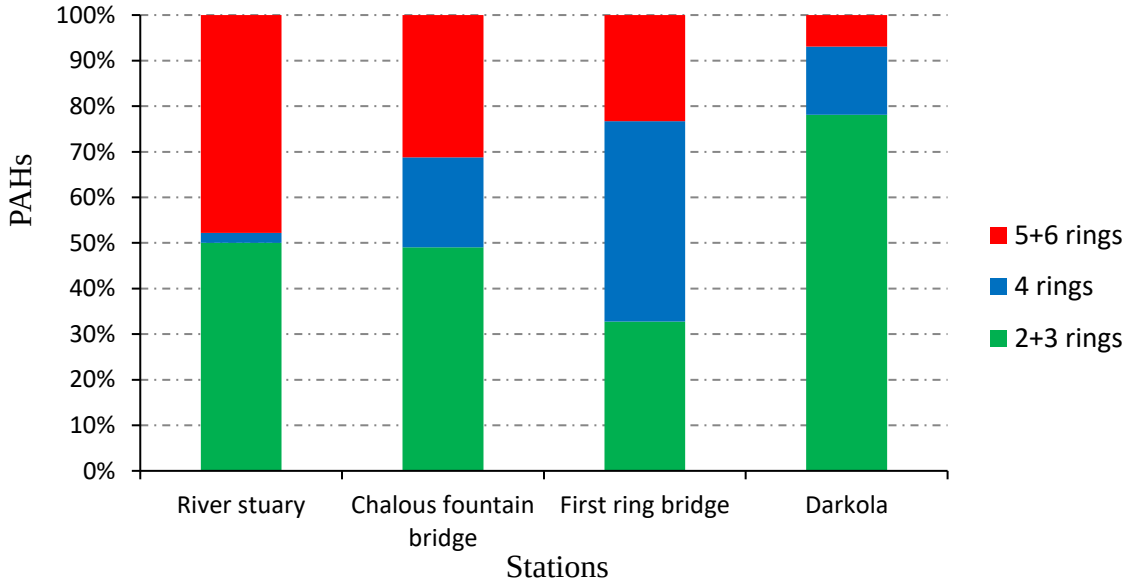
به‌طوری‌که ۷۸/۱٪ از ترکیبات PAHs در این ایستگاه را ۱۲ ٪ از ترکیبات، PAHs ۴ تا ۶ حلقه‌ای بودند (شکل ۲). ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای تشکیل داده‌اند، درحالی‌که کم‌تر از

جدول ۲- غلظت ترکیبات PAH (ng/g d.w) و نسبت‌های ایزومری آن‌ها در رسوبات سطحی بستر رودخانه چالوس

Table 2 The Concentration of PAH compounds (ng/g d.w) and their isomeric ratios in surface sediments of Chalous riverbed

	Stations			
PAHs	River Estuary	Chalous fountain bridge	First ring bridge	Darkola
Naphthalene	164.25	14.75	4.40	18.76
Acenaphthylene	ND	1.32	0.47	2.36
Acenaphthene	3.52	1.11	ND	0.67
Fluorene	99.21	18.20	5.17	7.55
Phenanthrene	152.64	87.15	32.18	10.29
Anthracene	32.26	13.23	3.01	0.75
Fluoranthene	ND	1.35	0.35	0.13
Pyrene	10.70	5.84	8.25	1.44
Benzo(a)anthracene	2.58	11.22	9.74	1.43
Chrysene	6/84	36.12	42.34	4.75
Benzo(b)fluoranthene	ND	4.95	11.31	1.82
Benzo[k]fluoranthene	3.51	2.29	1.18	0.18
Benzo(a)pyrene	23.14	13.70	3.57	0.64
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ND	3.13	7.18	ND
Dibenzo[a,h]anthracene	ND	0.86	1.97	ND
Benzo[ghi]perylene	405.15	61.56	6.97	0.94
PAHs∑	903.8	276.78	138.09	51.71
LMW/HMW	4.62	5.32	1.06	8.73
Ant/Ant+Phe	0.08	0.08	0.09	0.07
Flt/Flt+Pyr	ND	0.03	0.04	0.08
BaA/BaA+Chr	0.35	0.25	0.19	0.23
Phe/Ant	11.49	12.21	10.68	13.69
BaA/Chr	0.37	0.27	0.23	0.3
Flt/Pyr	0.00	0.03	0.04	0.09
Chr/BaA	1.88	2.21	4.35	3.32

ND: Non-detect; PHE– phenanthrene; ANT – anthracene; BaA – benzo[a]anthracene; CHR – chrysene; FLU – fluoranthene; PYR – pyrene; MP– methyl phenanthrene



شکل ۲- مقایسه الگوی ترکیبات PAH بر اساس تعداد حلقه‌های آروماتیک در رسوبات سطحی بستر رودخانه چالوس

Fig. 2 The Comparison of PAH compounds pattern based on the number of aromatic rings in surface sediments of Chalous River

جهت تعیین منشأ غالب ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوبات سطحی رودخانه‌های چالوس از روابط حاکم بین برخی از ترکیبات و ایزومرهای آن‌ها استفاده گردید (جدول ۳)، که در جدول (۳) به برخی از آن نسبت‌ها اشاره‌شده است.

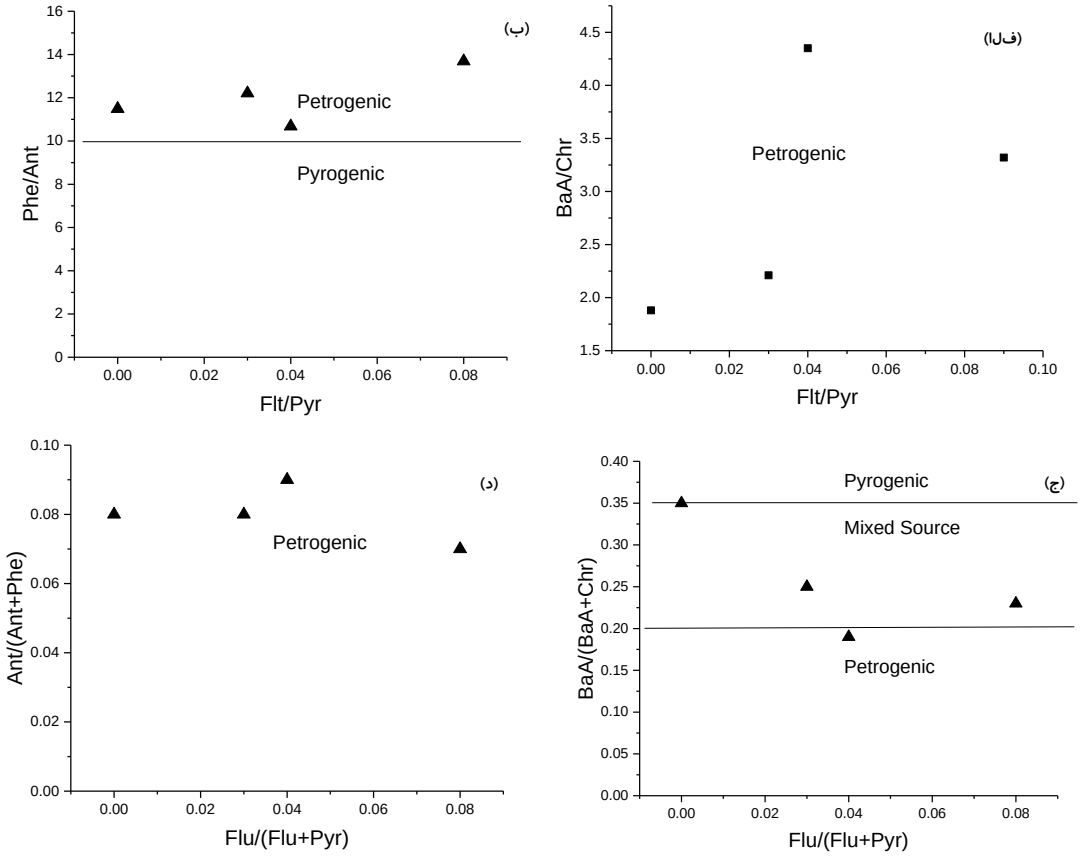
جدول ۳- مقادیر نسبت‌های تشخیصی برای تعیین منابع انتشار ترکیبات PAH

Table 3. Values of diagnostic ratios for determining the PAHs sources

Diagnostic ratio	Petrogenic	Pyrogenic	Mixed Sources	Refrence
PHE/ANT	> 10	< 10	-	Boitsov et al. 2009
FLU/PYR	< 1	> 1	-	De Luca et al. 2005
ANT/(ANT + PHE)	< 0.1	> 0.1	-	Leite et al. 2011; Bin et al. 2007
FLU/(FLU + PYR)	< 0.4	0.4 – 0.5	> 0.5	Soclo et al. 2000
BaA/CHR	< 0.4	> 0.4	-	Readman et al. 2002
BaA/(BaA + CHR)	<0.2	> 0.35	0.2 – 0.35	Boitsov et al. 2009
MP/P	2-6	< 1	1-2	Soclo et al. 2000, Wu et al. 2001

PHE– phenantrene; ANT– anthracene; BaA– benzo[a]anthracene; CHR– chrysene; FLU– fluoranthene; PHE– phenanthrene; PYR– pyrene.

تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بستر رودخانه چالوس با استفاده از نسبت‌های تشخیصی ایزومری نشان داد که ترکیبات PAHs در رسوبات ایستگاه‌های موردمطالعه عمدتاً منشأ پتروژنیک دارند. پلات‌های نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAHs نمونه‌های رسوبات رودخانه چالوس در شکل (۴) نشان داده‌شده است.



شکل ۴- نمودارهای نسبت‌های تشخیصی ایزومری ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوبات بستر رودخانه چالوس. الف- پلات متقابل Flu/Pyr و Phe/Ant. ب- پلات متقابل Flu/Pyr و BaA/Chr، ج- پلات متقابل Flu/(Flu + Pyr) و Ant/(Ant + Phe)، و د- پلات متقابل Flu/(Flu + Pyr) و BaA/(BaA + Chr)

Fig. 4 Diagrams of PAHs isomeric diagnostic ratios in sediments of Chalous River: a) Reciprocal plot Flu/Pyr & Phe/Ant, b) Reciprocal plot Flu/Pyr & BaA/Chr, c) Reciprocal plot Flu/(Flu + Pyr) & Ant/(Ant + Phe), D) Reciprocal plot Flu/(Flu + Pyr) & BaA/(BaA + Chr)

با بررسی الگوی ترکیبات PAHs بر اساس تعداد حلقه‌های آروماتیک در رسوبات سطحی بستر رودخانه چالوس مشاهده شد که در برخی ایستگاه‌ها ترکیبات سبک و در برخی ترکیبات سنگین PAHs غالب بود. بنابراین در این رودخانه

هر دو منبع پتروژنیک و پایروژنیک مشاهده شد. همچنین مطالعه نسبت‌های تشخیصی ایزومری ترکیبات PAHs شامل ANT/(ANT+PHE)، FLU/PYR، PHE/ANT، BaA/(BaA + CHR)، FLU/(FLU + PYR)، BaA/CHR و MP/P در نمونه‌های مختلف موردمطالعه بیانگر این است که به‌طورکلی ترکیبات PAH در رسوبات رودخانه چالوس دارای اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک با غالبیت منشأ پتروژنیک هستند. ورود مشتقات و فراورده‌های حاصل از نفت همچون بنزین، گازوئیل، روغن‌موتور، 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. بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA[1] آمریکا غلظت ترکیبات PAHs بیش از مقدار ng/g ۴۰۰۰ وزن خشک بیانگر آلودگی شدید و وضعیت سمی محیط رسوبی است. درحالی‌که مقادیر کمتر از ۱۰۰ نانوگرم بر گرم وزن خشک مبین آلودگی کم منطقه به ترکیبات PAHs است (Long et al., 1995). با این وجود می‌توان گفت که به‌استثنای ایستگاه دارکلا که در بالادست رودخانه چالوس واقع‌شده است و دارای آلودگی کم (کم‌تر از ng/g ۱۰۰ وزن خشک) است سایر ایستگاه‌های موردمطالعه در رودخانه چالوس در محدوده آلودگی متوسط (بین ۱۰۰ تا ng/g ۴۰۰۰ وزن خشک) قرار دارند. سنگ و سایر فرایندهای پایرولیتیک سهم کمتری در آلودگی ترکیبات PAHs در این رودخانه دارند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که به‌طورکلی رسوبات سطحی رودخانه چالوس در مقایسه با رسوبات دیگر مناطق مشابه خود در جهان و بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA آمریکا از نظر غلظت هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک در سطح متوسط آلودگی قرار دارند. ترکیبات PAHs از طریق وسایل نقلیه موتوری همچون انتشار از دوده اگزوز، تراوشات سوختی و روغن‌موتور و فرسایش تایر خودروها و همچنین آسفالت سطح خیابان‌ها در ذرات غبار خیابانی مناطق شهری تجمع می‌یابند و با بارندگی و ایجاد رواناب‌ها این ترکیبات وارد رودخانه‌ها می‌شوند (Peng et al. 2009؛ Azimi et al. 2018; Loganathan et al. 2013).

بنابراین با توجه به آنکه رودخانه در طول مسیر خود رواناب‌های حاوی آلاینده‌های مختلف که از سطح خیابان‌ها شسته می‌شوند و نیز فاضلاب‌های مختلفی را دریافت می‌کند که این آلاینده‌ها در مسیر رودخانه با جریان آب به سمت پایین‌دست منتقل می‌گردند و در محل مصب رودخانه که محل تلاقی رودخانه با دریا است و جریان آب ملایم می‌گردد بخشی از ذرات آلاینده متصل با ذرات معلق در بستر رودخانه ته‌نشین می‌شوند و بخش دیگر نیز وارد دریا شده و در بستر دریا ته‌نشین می‌شوند. از این رو تجمع ترکیبات PAHs در رسوبات بستر مصب رودخانه نسبت به نواحی بالادست بیشتر می‌باشد. از طرف دیگر رسوبات بستر مصب رودخانه نسبت به نواحی بالادست که جریان آب شدیدتر است، دارای سایز کوچک‌تری می‌باشد و رسوبات دانه‌ریز ظرفیت تجمع بیشتر آلاینده نسبت به رسوبات دانه‌درشت دارند (Bouloubassi et al. 2001). در این مطالعه میانگین غلظت کل ۱۶ ترکیب PAHs مورد اولویت آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا در رسوبات رودخانه چالوس ng/g ۳۴۲/۶۱ به‌دست آمد. در پژوهشی مجموع غلظت ترکیبات PAH در رواناب‌های شهری هانگژو چین ng/l ۸۳۰۰ گزارش شد (Zhou et al. 2004). مجموع غلظت ترکیبات PAH در رواناب‌های شهری، در حوزه آبریز رودخانه سن فرانسه، ۴۷۵ تا ng/l ۴۱۴۵۵ با میانگین ng/l ۴۹۵۹ گزارش شد (Motelay-Massei et al. 2006). مقادیر مطالعه شده توسط این محققین در شهرهای پرجمعیت دو کشور چین و فرانسه، میزان بالای ترکیبات PAHs را در رواناب‌های شهری نشان می‌دهد که این ترکیبات در اثر فعالیت‌های شهری، آلودگی‌های ناشی از حمل‌ونقل وسایل نقلیه، فعالیت کارخانجات و صنایع می‌باشند وارد رودخانه‌ها گردیده و در نهایت در رسوبات بستر رودخانه‌ها و دریا انباشته می‌شوند. به نظر می‌رسد افزایش جمعیت و وسایط نقلیه در شهر چالوس و میزان نسبتاً بالای بارندگی در این شهر باعث ورود این هیدروکربن‌های نفتی به سطح خیابان‌ها و رواناب‌های شهری و نهایتاً رودخانه چالوس گردیده و منجر به بروز آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک در رودخانه چالوس شده است. تخلیه فاضلاب‌های شهری و نبود سیستم تصفیه فاضلاب شهری، ورود پساب‌های صنعتی و روستایی، زهاب زمین‌های کشاورزی، برداشت بی‌رویه شن و ماسه از بستر رودخانه‌ها، ریختن زباله در رودخانه‌ها، تخریب پوشش گیاهی حاشیه رودخانه‌ها، عدم رعایت حریم رودها و بالاخره نبود

[1]National Oceanic and Atmospheric Administration

مدیریت واحد از جمله معضلاتی است که حیات رودخانه‌های استان‌های مازندران را تحت تأثیر خود قرار داده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- مطالعه نسبت‌های تشخیصی ایزومری ترکیبات PAHs در نمونه‌های مختلف موردمطالعه بیانگر این است که ترکیبات PAHs در رسوبات رودخانه چالوس دارای اختلاطی از منابع پتروژنیک و پایروژنیک با غالبیت منشأ پتروژنیک هستند.

۲- رسوبات سطحی رودخانه چالوس در مقایسه با رسوبات دیگر مناطق مشابه خود در جهان و بر اساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA آمریکا از نظر غلظت هیدروکربن‌های پلی-آروماتیک در سطح متوسط آلودگی قرار دارند.

۳- تراکم بالای جمعیت، افزایش وسایط نقلیه، تخلیه فاضلاب‌های شهری و نبود سیستم تصفیه فاضلاب شهری، ورود پساب‌های صنعتی و روستایی، زهآب زمین‌های کشاورزی، باعث ورود هیدروکربن‌های نفتی به رواناب‌های شهری و نهایتاً رودخانه شده و منجر به بروز آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک در رودخانه چالوس شده است

دسترسی به داده‌ها

تمامی داده‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش به‌صورت جدول و نمودار در مقاله مشخص‌شده است.

References

Azimi, A., Riahi Bakhtiari, A. and Tauler, R. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbon source fingerprints in the environmental samples of Anzali-South of Caspian Sea. Environ. Sci. Pollut. Res., 27(26), 32719-32731.

Azimi, A., Riahi Bakhtiari, A. and Tauler, R. (2018). Chemometrics analysis of petroleum hydrocarbons sources in the street dust, runoff and sediment of urban rivers in Anzali port – South of Caspian Sea. Environ. Pollut., 243, 374-382.

Baird, C. (2010). Environmental Chemistry. Freeman company publication. Third edition. London National University Environment Association. 248 pp.

Beliaeff, B., O'Connor, T., Munschy, C., Raffin, B. and Claisse, D. (2002). Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon levels in mussels and oysters in France and United states. Environ. Toxicol. Chem., 21(9), 1783–1787.

Boitsov, S., Jensen, H. K. B. and Klungsøyr, J. (2009). Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of the South-Western Barents Sea. Marine Environ. Res., 68, 236-245.

Bouloubassi, I., Fillaux, J. and Saliot, A. (2001). Hydrocarbons in surface sediments from the Changiang (Yangtze river) estuary, east China Sea. Marine Pollut. Bull., 42,1335-1346.

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

De Luca G., Furesi A., Micera G., Panzanelli A., Piu P. C., Pilo M., Spano, N., Sanna, G. and Sanna, G. (2005). Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). Marine pollut. Bull., 50, 1223-1232.

Grova, N., Feidt, C., Crepineau, C., Laurent, C., Lafargue, P. E., Hachimi, A., Rychen, G. and Agric, J. (2002). Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. J. Agric. Food Chem., 50(16), 4640-4652.

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

Lang, Y. H., Yang, X., Wang, H., Yang, W., Li, G. L. (2013). Diagnostic ratios and positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in sediments of the Rizhao Offshore, China. Polycyc. Arom. Compound., 33, 161–172.

Leite, N. F., Peralta Zamora, P. and 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. J. Environ. Sci., 23, 904-911.

Liang, Y., Tse, M. F., Young, L. and Wong, M. H. (2007). Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. Water. Res., 41, 1303–1311.

Loganathan, P., Vigneswaran, S. and Kandasamy, J. (2013). Road deposited sediments; a critical review of their characteristics, source apportionment and management, Crit. Rev. Environ. Sci. Tech., 43, 1315-1348.

Masood, N., Zakaria, M. P., Halimoon, N., Aris, A. Z., Magam, S. M., Kannan, Mustafa, N. S., Ali, M. M., Keshavarzifard, M., Vaezzadeh, V., Alkhadher, A. S. A. and Al-Odaini, N. A. (2015). Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: Application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. Marine Pollut. Bull., 23, 243-255.

McCready, S., Slee, D. J., Birch, G. F. and Taylor, S. (2000). The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. Mar. Pollut. Bull., 40, 999–1006.

Md Suhaimi, E., Ab. Khalik, W., Zaleha, H., Wee Boon, S., Mohd Suhaimi, H., Shamsiah Abd, R., Nazaratul, A. A. S. and Ariffin, T. (2007). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination in the sediments of east coast Peninsular Malaysia. Malaysia. J. Anal. Sci., 11(1), 70-75.

Mohammadi, M. and Ebrahimi, Z. (2017) Source identification and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment of Caspian Sea; Guilan Province. J. Mazandaran Uni. Med. Sci., 27(155),128-140 [In Persian].

Motelay-Massei, A., Garban, B., Tiphagne-larcher, K., Chevreuil, M. and Ollivon, D. (2006). Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. Water Res., 40, 1995– 2006.

Peng, Z., Jinming, S., Jie, F., Zhigang, L., Xuegang, L. and Huamao, Y. (2009). One century record of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons and 169 polychlorinated biphenyls in core sediments from the southern Yellow Sea. J. Environ. Sci., 21, 1080-1088.

Readman J. W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J. P., Catinni C. and Mee, L. D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine. Pollut. Bull., 44(1), 48-62.

Riyahi Bakhtiari, A. R., Zakaria, M. P., Yaziz, M. I., Lajis M. N. H., Bi, X. H. and Rahim, M. C. A. (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. Appl. Geochem., 24(9), 1777-1787

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 Pollut. Bull., 40(5), 387-396.

Wu Y., Zhang J., Mi T. Z. and Li, B. (2001). Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. Marine Chem., 76(1), 1-15.

Research Paper

Investigation of Distribution and Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chalous River Surface Sediments

Azita Behbahaninia[1*], Alireza Mashayekhi Ahangari[2] and Ali Azimi[3]

[1]Assist. Professor, Department of Environment, Faculty of Agriculture, Islamic Azad University, Roudhan Branch, Roudhan, Iran
[2]M.Sc., Department of Environment, Faculty of Environment and Natural Resource, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran
[3]PhD Alumni, Iran Fisheries Organization, Tehran, Iran

*****Corresponding author: behbahani@riau.ac.ir

Received: January 12, 2021 **Revised:** March 13, 2021 **Accepted:** April 17, 2021

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are among the important organic pollutants in the aquatic ecosystems generally generated by natural and human processes. The purpose of this study was to determine the concentration and distribution of PAHs and the origin of these compounds in the surface sediments of the Protected Chalous River in Mazandaran Province. Sampling of surface sediments of the riverbed was performed at four stations located along the river (Darkala, first ring bridge, Chalous fountain bridge and estuary). The extraction and analysis of PAHs was performed using standard Soxhlet method in two stages: column chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. The highest and lowest total amount of these compounds (∑PAHs) was observed in the surface sediments of the riverbed at the estuary and Darkala stations (903.8±144.30 and 51.71±19.33 ng/g) respectively. The trend of accumulation of PAHs in the surface sediments showed that the ∑PAHs concentration increased from the upstream to downstream in the river. Determining the origin of PAHs in surface sediments of the riverbed using isomeric diagnostic ratios showed that the origin of PAHs in the river was a mixture of petrogenic and pyrogenic sources with petrogenic dominance. According to the NOAA sediment quality standard, the sediments samples were in the range of moderate pollution in the studied stations, except at Darkala station, located upstream of Chalous river and had low pollution. The influx of agricultural effluents from the surrounding farms, the increase in population and vehicles in the area has led to an increase in the composition of PAHs in river sediments.

Keywords: Chalous River; Surface Sediment; Origin; PAHs