

شناسایی منشأ هیدروکربن‌های نفتی به رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرو تنگه خوران - خلیج فارس

زهره ابراهیمی سیریزی^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، ساناز غفاری^۳

۱. کارشناس ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
Zohrehebrahimi12@yahoo.com

۲. استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

۳. دانشجوی دکتری، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس
sanaz.gh64@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۵/۲۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۸/۲۶

چکیده

خلیج فارس یکی از بدنه‌های مهم آبی در دنیا است که در منطقه فلات قاره قرار دارد. این منطقه از نظر تولید و صادرات نفت و فرآورده‌های نفتی به شدت توسعه یافته است. از این رو اکوسیستم‌های منطقه خلیج فارس از قبیل جنگل‌های مانگرو و آب‌سنگ‌های مرجانی همواره در معرض آلودگی ناشی از ریزش‌های نفتی قرار دارند. جنگل‌های مانگرو به علت خصوصیات طبیعی ویژه، در میان محیط‌های ساحلی بیشترین حساسیت را در برابر آلودگی نفتی نشان می‌دهند. هیدروکربن‌های محیط می‌توانند مدرکی مستدل از شدت آلودگی نفتی و وضعیت ژئوشیمیایی محیط رسوب‌گذاری را در اختیار ما قرار دهند. هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) و آلکان‌های نرمال (*n*-alkanes) به‌منزله دو دسته از نشانگرهای زیستی مولکولی معمول و پرکاربرد برای تعیین منشأ مواد آلی به کار می‌روند. در مطالعه حاضر، غلظت و منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک در رسوبات سطحی جمع‌آوری شده از جنگل‌های مانگروی منطقه تنگه خوران ارزیابی شد. در این تحقیق ۱۷ نمونه رسوب سطحی (۰-۵ سانتی‌متری) از منطقه مورد مطالعه جمع‌آوری شد. به منظور استخراج مواد آلی از نمونه‌ها، از دستگاه سوکسله و حلال دی‌کلرو متان استفاده شد و نمونه‌ها پس از استخراج با دستگاه GC-MS آنالیز شدند. در کار حاضر، آلکان‌های نرمال محدوده کربنی ($m-C_{14}-n-C_{33}$) و ۲۳ ترکیب از ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بررسی شدند. غلظت کلی آلکان‌های نرمال در این تحقیق (میانگین \pm خطای استاندارد) $28.02 \pm 33.4 \mu\text{g/g}$ (وزن خشک) و غلظت کلی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، $1.918 \pm 0.267 \mu\text{g/g}$ (وزن خشک) به دست آمد. شماری از نسبت‌های تشخیصی پرکاربرد برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها در منطقه استفاده شد که بر اساس آن ورود هیدروکربن‌ها به منطقه تلفیقی از منابع بیوژنیک و مواد نفتی تشخیص داده شد.

کلیدواژه

آلکان‌های نرمال، PAHs، تنگه خوران، جنگل‌های مانگرو، هیدروکربن.

۱. سرآغاز

سواحل مقادیر زیادی از آلاینده‌های مختلف را به اکوسیستم‌های دریایی وارد کرده است. استخراج نفت فلات قاره از یک طرف و حمل و نقل نفت به وسیله کشتی‌های عظیم از طرف دیگر، آقیانوس‌ها را در معرض

اکوسیستم‌های دریایی و ساحلی از بزرگ‌ترین اکوسیستم‌های زمین شناخته می‌شوند. در دهه‌های اخیر توسعه شهرنشینی و گسترش صنایع مختلف در حاشیه

از تنگه هرمز، وارد محیط نیمه‌بسته خلیج فارس می‌شوند و در طول سواحل ایران جریان می‌یابند (Zahed et al., 2010). همچنین، شایان یادآوری است که آبراهه‌ها و کانال‌های اصلی این بخش، مسیر رفت و آمد گسترده دریایی و حمل غیرقانونی کالا و سوخت از بندرعباس به قشم محسوب می‌شوند که همه این موارد ورود آلاینده‌ها به این محیط را در پی خواهند داشت (Zahed et al., 2010).

از ترکیبات موجود در محیط‌های آبی به خصوص رسوبات می‌توان به هیدروکربن‌ها اشاره کرد. هیدروکربن‌های محیط‌های آبی از دو منشأ کلی ناشی می‌شوند. یکی از این منشأها بیولوژیک است که از گیاهان و پلانکتون‌ها و دیگری از نفت و فرآورده‌های آن منشأ می‌گیرند. هیدروکربن‌ها صرف‌نظر از منشأ خود، پس از ورود به محیط‌های آبی تحت تأثیر فرایندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک قرار می‌گیرند. سرانجام به علت خصوصیت آگریزی که این ترکیبات دارند در رسوبات جذب و ذخیره می‌شوند (Tolosa et al., 2004). به علت پایداری ساختاری هیدروکربن‌ها می‌توان از این ترکیبات به منظور شناسایی منشأ ورودشان به محیط استفاده کرد؛ زیرا شناسایی منشأ ورود هیدروکربن‌ها به محیط می‌تواند ما را در اتخاذ رویکرد مدیریتی صحیح برای حفاظت از اکوسیستم‌های حساس یاری رساند.

در میان روش‌های مطالعاتی، بررسی بیومارکرهای مولکولی و فاکتورهای ژئوشیمیایی متداول در تعیین منشأ مواد آلی، اهمیت فراوانی دارند. از بین بیومارکرها، آلکان‌های نرمال و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)^۱ به طور گسترده‌ای در تعیین منشأ مواد آلی استفاده می‌شوند.

از شاخص‌های پرکاربرد برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها با استفاده از آلکان‌های نرمال می‌توان به شاخص پرستان به فیتان (Pr/Ph)^۲، پرستان به آلکان نرمال ۱۸ کربنه (Pr/n-C₁₈)، فیتان به آلکان نرمال ۱۷ کربنه (Ph/n-C₁₇)، شاخص ارجحیت کربن (CPI)^۳، مقدار مخلوط ترکیبات حل‌نشده (UCM)^۴، نسبت ترکیبات

خطرهای جدی آلودگی نفتی قرار داده است به طوری که در این فعل و انفعالات بسیاری از مواد نفتی به دریاها نشت می‌کنند. در این میان آلودگی خلیج فارس به‌منزله بزرگ‌ترین تولیدکننده نفت جهان و از جمله مهم‌ترین راه ارتباطی جهان در خصوص بهره‌برداری و انتقال نفت شایان توجه است. این منطقه دو سوم ذخایر نفت جهان را دارد و در حال حاضر تولید تقریباً یک چهارم از نفت جهان را عهده‌دار است (Khan et al., 2002). فعالیت‌های اکتشاف، بهره‌برداری و حمل و نقل نفت در این منطقه شدیدترین فعالیت‌ها از نوع خود در دنیا محسوب می‌شوند. روزانه صدها کشتی و نفت‌کش، نفت تولیدی این منطقه را به سراسر دنیا انتقال می‌دهند که ریزش‌های اتفاقی و عمدی این کشتی‌ها به داخل محیط سبب آلودگی نفتی می‌شوند. علاوه بر این، جنگ‌های رخ داده در منطقه و نشت طبیعی نفت، آلودگی این خلیج را دو چندان کرده است. برآوردها به وسیله Hayes و Gundlach در سال ۱۹۸۷ نشان داد که بین سال‌های ۱۹۷۷ تا ۱۹۸۷ به تنهایی ۲۱ میلیون بشکه نفت وارد بخش شمالی خلیج فارس شده است (Khan and Al-Ajmi, 1998). خلیج فارس اکوسیستم‌های ارزشمند فراوانی دارد که یکی از این‌ها، جنگل‌های مانگرو است. مطالعات نشان می‌دهند استفاده بی‌رویه از برگ درختان این جنگل‌ها برای استفاده دام و آلودگی نفتی مهم‌ترین تهدیدات برای این جنگل‌ها به شمار می‌روند (Zahed et al., 2010). این جنگل‌ها از اکوسیستم‌های بسیار حساس به آلودگی نفتی‌اند و شرایط بی‌هوایی بستر آن‌ها سبب می‌شود که نفت واردشده مدت طولانی بدون تغییر باقی بماند و موجودات این اکوسیستم مخصوصاً درختان آن را تحت تأثیر قرار دهد (Zhang et al., 2004).

منطقه حفاظت‌شده حرا واقع در حد فاصل قشم و بندر خمیر، بزرگ‌ترین پهنه مانگرویی خلیج فارس و بزرگ‌ترین منطقه حفاظت‌شده آبی ایران محسوب می‌شود (Braulik et al., 2010; Zahed et al., 2010). جنگل‌های حرای تنگه خوران واقع در بخش مرکزی این منطقه به شدت متأثر از جریان‌های آبی خلیج فارس‌اند که این جریان‌ها پس از ورود

فلئورانتن به فلئورانتن به اضافه پیرن (Flu/(Flu+Pyr))^{۱۲}، بنزو(آ)آنتراسن به بنزو(آ)آنتراسن به اضافه کرایزن (BaA/(BaA+Chr))^{۱۳}، ایندنو (۱،۲،۳-سی‌دی) پیرن به مجموع ایندنو (۱،۲،۳-سی‌دی) پیرن به اضافه بنزو (جی‌اچ‌آی) پرین (IP/(IP+Bghi))^{۱۴}، متیل فنانترن به فنانترن (MP/P)^{۱۵} و همچنین نسبت PAHs سبک وزن به PAHs سنگین وزن (LMW/HMW)^{۱۶} اشاره کرد.

به‌رغم منابع عظیم نفتی در خلیج فارس، متأسفانه مطالعات اندکی در زمینه اندازه‌گیری و منشأیابی آلاینده‌های نفتی در این منطقه و مخصوصاً اکوسیستم‌های حساس و باارزش آن صورت گرفته است. با توجه به موارد ذکرشده، مطالعه حاضر با هدف تعیین منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات سطحی جنگل‌های حرای منطقه تنگه خوران (حد فاصل جزیره قشم و بندرخمیر) انجام شد تا منشأ ورود هیدروکربن‌ها به این اکوسیستم باارزش را برای ما فراهم آورد.

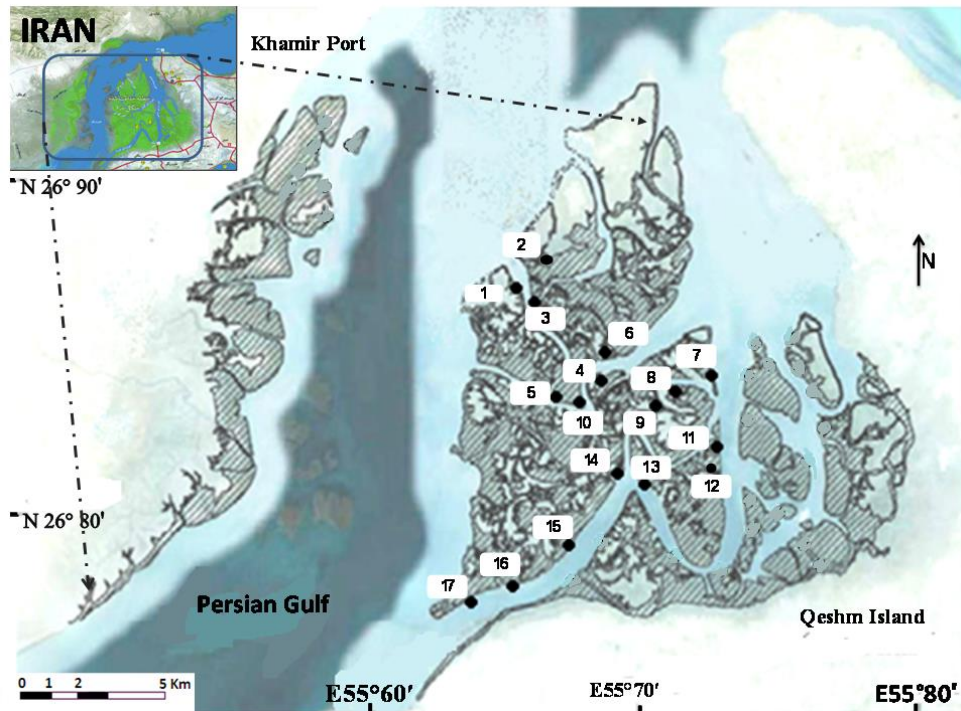
۲. مواد و روش بررسی

جنگل‌های حرای تنگه خوران در سواحل شمالی خلیج فارس و در جنوب استان هرمزگان واقع شده‌اند و از لحاظ تقسیمات کشوری جزء این استان محسوب می‌شوند (Ghasemi et al., 2010). به منظور تعیین منشأ هیدروکربن‌ها، در ۲۹ فروردین ۱۳۸۹ (۱۸ آوریل ۲۰۱۰) نمونه‌برداری از رسوبات سطحی جنگل‌های حرای تنگه خوران صورت گرفت. ۱۷ نمونه رسوب سطحی (۰-۵ سانتی‌متری) به صورت کاملاً تصادفی با بیلچه کوچک استیل ضد زنگ جمع‌آوری شد. نمونه‌ها از رسوبات بین جزر و مدی برداشت شدند. زمان برداشت نمونه‌ها هنگامی بود که جزر پایین قرار داشت و رسوبات کاملاً از آب بیرون بودند. پس از گذاشتن نمونه‌ها در فویل آلومینیومی، با استفاده از کلمن‌های حاوی یخ به آزمایشگاه منتقل و تا انجام آنالیزهای بعدی در سردخانه و دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

حل‌نشده به ترکیبات حل‌شده (U/R)^۵؛ نسبت آلکان‌های نرمال با منشأ گیاهان خشکی به آلکان‌های نرمال با منشأ گیاهان آبی (TAR)^۶ اشاره کرد. در واقع هر یک از این نسبت‌ها با هدف خاصی برای تعیین منشأ مواد آلی به کار می‌روند (Tolosa, et al., 2004).

PAHs، گروه دیگری از ترکیبات موجود در نفت محسوب می‌شوند که کاربرد ویژه آن‌ها در تعیین منشأ ریزش‌های نفتی است. از آنجا که این ترکیبات در برابر تجزیه زیستی مقاوم‌اند، می‌توانند همچون اثر انگشت^۷ برای تعیین ویژگی‌های یک نفت مشخص استفاده شوند (Colombo et al., 1989). PAHs از طریق فرایندهای طبیعی و انسانی وارد محیط می‌شوند؛ اما منابع عمده PAHs در محیط زیست، انسانی‌اند که خود به دو گروه منابع پتروژنیک (Petrogenic) و پایروژنیک (Pyrogenic) تقسیم می‌شوند (Boonyatumanond et al., 2006). منابع پتروژنیک شامل نفت خام و فرآورده‌های نفتی مثل نفت سفید، بنزین، سوخت دیزلی، روغن موتور، آسفالت و غیره می‌شوند که از طریق ریزش‌های نفتی و عملیات معمول تانکرها مثل تخلیه آب توازن و غیره به صورت مستقیم به محیط‌های دریایی راه می‌یابند. اما منابع پایروژنیک از احتراق ناقص مواد آلی مثل زغال، نفت و چوب به وجود می‌آیند و از طریق فرایندهایی مثل بهره‌برداری‌های صنعتی، نیروگاه‌های برق، ذوب‌کاری‌ها، زباله‌سوزها، وسایل نقلیه و آتش‌سوزی جنگل‌ها ابتدا به صورت گاز یا دوده به اتمسفر وارد می‌شوند و سرانجام از طریق ریزش‌های مستقیم اتمسفری و رواناب‌های سطحی به محیط‌های دریایی راه می‌یابند (Boonyatumanond et al., 2006).

برای تعیین منشأ مواد آلی با استفاده از PAHs نیز از یک سری نسبت‌های بین ترکیبات PAHs استفاده می‌شود. از جمله نسبت‌های پرکاربرد در این زمینه می‌توان به نسبت فنانترن به آنتراسن (Phe/Ant)^۸، فلئورانتن به پیرن (Flu/Pyr)^۹، بنزو(آ)آنتراسن به کرایزن (B(a)A/Chr)^{۱۰}، آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانترن (An/(An+Ph))^{۱۱}،



شکل ۱. موقعیت منطقه مورد مطالعه واقع در جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

وضعیت در یخچال نگهداری شدند. سپس، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه حلال‌پران چرخشی^{۱۹} مدل IKA Basic حلال‌پرانی شدند تا حجم آن‌ها به حدود ۲ میلی‌لیتر کاهش یافت. پس از آن نمونه‌ها وارد ستون کروماتوگرافی مرحله اول شدند. در این مرحله از سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال‌شده به‌منزله فاز ساکن و ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط هگزان به دی‌کلرو متان به نسبت حجمی سه به یک به‌منزله فاز متحرک استفاده شد. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۹ سانتی‌متر بود و سیلیکاژل نیز تا ارتفاع ۹ سانتی‌متری داخل ستون ریخته شد. نمونه‌ها پس از خارج شدن از ستون اول دوباره حلال‌پرانی شدند تا حجم آن‌ها به حدود ۱ میلی‌لیتر کاهش یافت. سپس، نمونه‌ها وارد کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم شدند. در این مرحله از سیلیکاژل کاملاً فعال‌شده به‌منزله فاز ساکن استفاده شد و برای جداکردن آلکان‌ها از نمونه‌ها از ۴ میلی‌لیتر حلال هگزان و برای جداکردن ترکیبات PAH از ۱۴ میلی‌لیتر مخلوط هگزان به دی‌کلرو متان به نسبت حجمی سه به یک به‌منزله فاز متحرک استفاده شد. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۴۷ سانتی‌متر بود و سیلیکاژل نیز تا ارتفاع ۱۸

نمونه‌ها پس از بیرون آوردن از سردخانه تا خشک شدن کامل ۷۲ ساعت (Zakaria and Mahat, 2006) در دستگاه فریز درایر^{۱۷} مدل LABCONCO ساخت امریکا قرار گرفتند (ثابت ماندن وزن نمونه‌ها) و پس از آن کاملاً نرم و یکدست شدند. با محاسبه درصد رطوبت نمونه‌ها، برای به دست آوردن ۱۰ گرم وزن خشک نمونه، حدود ۲۵ گرم نمونه تر، خشک شد.

برای استخراج مواد آلی از نمونه‌ها از دستگاه سوکسله مدل AVLAB به مدت ۸ ساعت و حلال دی‌کلرو متان به میزان ۳۲۰ میلی‌لیتر و ۱۰ گرم وزن خشک نمونه استفاده شد (Zakaria et al., 2002; Riyahi-Bakhtiari et al., 2009). به منظور به دست آوردن درصد بازیابی ترکیبات PAHs، ۱۰۰ μl ساروگیت^{۱۸} که شامل چهار ترکیب دوتریبت‌شده PAHs به نام‌های naphthalene-d₈، anthracene-d₁₀، chrysene-d₁₂ و perylene-d₁₂ بودند به نمونه‌ها اضافه شد. همچنین، برای از بین بردن گوگرد از نمونه‌ها که سبب ایجاد مزاحمت در پیک کروماتوگرام دستگاه می‌شود چند قطعه مس فعال‌شده به وزن حدود ۲ گرم به نمونه‌ها اضافه شد و به مدت یک شبانه‌روز در این

رسید و پس از آن با میزان ۵/min درجه سانتی‌گراد افزایش یافت تا به ۳۱۰ سانتی‌گراد رسید و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. برای تزریق نمونه‌ها در این بخش از روش Scan استفاده شد.

برنامه دمایی دستگاه برای آنالیز PAHs نیز به این صورت بود که ابتدا ستون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ دقیقه نگه داشته شد، سپس با میزان ۳۰/min درجه سانتی‌گراد دما افزایش یافت تا به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید و پس از آن با میزان ۴/min درجه سانتی‌گراد افزایش یافت تا به ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. برای تزریق نمونه‌ها به دستگاه نیز از روش SIM^{۱۱} استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

در این تحقیق آلکان‌های نرمال از $n-C_{14}$ تا $n-C_{33}$ و ۲۳ ترکیب از ترکیبات PAHs که ۱۶ ترکیب فهرست آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا را نیز شامل می‌شد آنالیز شدند. متوسط غلظت آلکان‌های نرمال و PAHs، (میانگین \pm خطای استاندارد) به ترتیب $280 \pm 334 \mu\text{g/g}$ و $1/918 \pm 0/267 \mu\text{g/g}$ به دست آمد. نتایج آنالیز آلکان‌های نرمال و ترکیبات PAHs به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

سانتی‌متری داخل ستون ریخته شد. نمونه‌ها مجدداً پس از خارج شدن از این ستون کاهش حجم داده شده و به ویال منتقل شدند. سپس، با استفاده از جریان آرام گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد کاملاً خشک شدند. $100 \mu\text{l}$ ایزواکتان به ویال محتوی آلکان‌های نرمال و $100 \mu\text{l}$ استاندارد داخلی به نام (p-terphenyl- d_{14}) به ویال محتوی ترکیبات PAH اضافه شد و نمونه‌ها به دستگاه MS^2 GC تزریق شدند (Zakaria et al., 2002; Riyahi-Bakhtiari et al., 2009).

آنالیز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جرمی (GC-MS) Agilent Technologies مدل ۵۹۷۵C همراه یک کروماتوگراف گازی Agilent مدل ۷۸۹۰A ساخت آمریکا انجام شد. ستون به کاررفته در دستگاه به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و فاز ساکن به ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر و گاز حامل به کاررفته برای دستگاه نیز هلیوم با درصد خلوص بالا در حدود ۹۹/۹۹۹ بود. دمای محل تزریق روی ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد و نمونه‌ها به صورت Splitless به دستگاه تزریق شدند. برنامه دمایی دستگاه نیز برای تزریق آلکان‌های نرمال به این صورت بود که دمای اولیه ستون به مدت ۱ دقیقه ۷۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. سپس، با میزان ۳۰/min سانتی‌گراد دما افزایش یافت تا به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۱. غلظت آلکان‌های نرمال ($\mu\text{g g}^{-1}$) و پارامترهای وابسته، در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

ایستگاه‌ها									
ترکیبات	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹
C ₁₄	۲۰/۳۰	۳۰/۷۲	۱۴/۶۹	۳۱/۰۱	N.D	۲۳/۲۰	۱۳/۸۰	N.D	۳۶/۳۱
C ₁₅	۳۶/۵۴	۶۴/۲۰	۳۳/۵۰	۶۲/۶۲	۶۲/۴۱	۴۱/۶۳	۳۳/۶۳	۵۷/۸۰	۸۳/۶۶
C ₁₆	۴۸/۷۰	۶۸/۵۳	۵۰/۸۱	۸۷/۶۵	۸۷/۷۷	۵۹/۷۷	۴۴/۷۰	۹۵/۵۳	۱۰۳/۱۱
C ₁₇	۹۹/۶۴	۹۶/۱۲	۸۴/۱۲	۱۳۱/۶۶	۱۴۸/۸۱	۹۶/۸۲	۸۸/۱۱	۱۰۷/۸۱	۱۵۸/۷۵
Pristane	۹۶/۰۰	۸۷/۷۳	۸۴/۱۲	۱۲۸/۵۶	۱۴۵/۵۰	۹۴/۶۶	۸۳/۳۶	۹۷/۶۵	۱۰۵/۲۳
C ₁₈	۱۷۹/۵۳	۱۵۵/۶۵	۱۶۰/۲۶	۲۴۴/۴۰	۲۵۴/۸۴	۱۷۵/۸۸	۱۶۰/۶۶	۱۹۳/۷۶	۲۸۳/۲۳
Phytane	۱۶۷/۰۰	۱۴۱/۵۴	۱۴۴/۶۰	۲۲۲/۴۴	۲۴۱/۴۱	۱۶۳/۶۰	۱۵۲/۴۸	۱۶۴/۷۷	۲۸۵/۱۰
C ₁₉	۲۰۳/۴۳	۲۲۹/۴۵	۱۸۹/۵۶	۲۹۱/۶۱	۳۰۲/۶۰	۲۳۵/۹۱	۲۰۰/۸۰	۲۲۸/۹۳	۳۱۳/۴۹

ادامه جدول ۱. غلظت آلکان‌های نرمال ($\mu\text{g g}^{-1}$) و پارامترهای وابسته، در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

ایستگاه‌ها									ترکیبات
۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۲۲۷/۹۷	۲۲۹/۰۰	۱۷۶/۷۳	۲۱۹/۰۷	۲۷۸/۰۰	۲۷۷/۳۴	۱۳۵/۸۰	۲۴۷/۵۲	۱۳۹/۳۸	C ₂₀
۱۳۹/۶۵	۱۵۷/۲۲	۱۲۸/۳۷	۱۵۹/۵۰	۱۸۳/۹۴	۲۰۰/۹۵	۷۷/۲۱	۲۰۸/۹۱	۸۳/۲۰	C ₂₁
۱۲۹/۶۶	۱۶۳/۷۸	۱۱۶/۳۴	۱۵۱/۱۳	۱۶۹/۰۰	۱۷۶/۴۰	۷۱/۲۲	۲۰۶/۵۵	۷۹/۴۰	C ₂₂
۲۰۱/۶۶	۴۵۵/۳۳	۱۴۳/۵۱	۲۲۶/۶۲	۲۲۰/۰۰	۱۸۳/۶۳	۷۵/۱۰	۲۴۳/۴۸	۳۱۴/۱۱	C ₂₃
۱۲۳/۸۳	۱۹۴/۷۲	۸۹/۸۱	۱۲۰/۷۲	۱۸۴/۱۱	۱۱۸/۱۵	۷۵/۵۰	۱۵۳/۶۶	۱۱۱/۴۲	C ₂₄
۳۶۲/۸۵	۱۱۱۲/۱۱	۱۹۸/۴	۵۰۴/۱۳	۳۱۴/۴۰	۲۰۳/۷۱	۸۰/۱۱	۲۹۳/۷۷	۷۳۶/۳۱	C ₂₅
۶۷/۳۱	۱۰۴/۲۴	۴۱/۰۰	۶۲/۴۷	۷۴/۵۶	۹۸/۳۵	۳۰/۲۱	۸۵/۴۲	۶۲/۱۸	C ₂₆
۳۳۴/۹۳	۸۸۱/۳۴	۱۵۵/۱۶	۳۰۹/۹۹	۲۵۲/۰۰	۱۸۷/۷۰	۶۵/۹۰	۲۰۴/۰۰	۵۲۶/۷۱	C ₂₇
۶۶/۴۲	۴۴/۲۵	N.D	۴۹/۸۴	۵/۷۱	N.D	N.D	۶۱/۲۲	N.D	C ₂₈
۳۱۷/۴۵	۳۶۴/۵۳	۱۳۰/۵۷	۲۱۴/۶۶	۱۷۴/۸۴	۱۲۹/۲۸	N.D	۱۶۰/۷۱	۱۸۳/۲۲	C ₂₉
۸۴/۷۷	N.D	۲۹۷/۰۲	۱۲/۲۳	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	C ₃₀
۷۷۸/۶۰	۲۶۶/۱۰	۲۲۸/۵۵	۲۷۶/۶۶	۲۴۹/۱۱	۱۵۳/۹۷	N.D	۱۹۰/۹۹	۱۵۶/۳۸	C ₃₁
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	C ₃₂
۸۵۰/۴۰	N.D	۱۰۶/۳۴	۳۱۴/۵	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	C ₃₃
۳/۲۵	۳/۵۱	۱/۳۹	۲/۶۶	۱/۸۴	۱/۵۱	۱/۱۶	۱/۷۰	۳/۷۴	CPI
۲/۴۵	۳/۸۳	۱/۵۹	۲/۱۴	۳/۱۱	۰/۹۶	۰/۲۱	۱/۴۲	۲/۵۵	TAR
۱/۲۳	۱/۱۰	۱/۰۳	۱/۰۲	۱/۰۱	۱/۰۲	۰/۹۹	۱/۰۹	۱/۰۳	nC ₁₇ /Pr
۱/۰۹	۱/۱۷	۱/۰۵	۱/۰۷	۱/۰۵	۱/۰۹	۱/۱۰	۱/۰۹	۱/۰۷	nC ₁₈ /Ph
۰/۵۸	۰/۵۹	۰/۵۵	۰/۵۷	۰/۶۰	۰/۵۷	۰/۵۸	۰/۶۱	۰/۵۷	Pr/Ph

CPI= Carbon Preference Index TAR= $n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} / n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}$. U/R= ratio of Unresolved compounds Resolved compounds in gas chromatography. $n\text{-C}_{17}/\text{Pr} = n\text{-C}_{17}/\text{Pristane}$. $n\text{-C}_{18}/\text{Ph} = n\text{-C}_{18}/\text{Phytane}$. Pr/Ph= Pristane/ Phytane. N.D= Non Detected.

ایستگاه‌ها								ترکیبات
۱۷	۱۶	۱۵	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	
۵/۴۷	۱۴/۰۰	۱۹/۳۵	۰/۱۱	۸/۲۲	N.D	۲۲/۱۰	۲۴/۸۲	C ₁₄
۱۰/۳۰	۳۴/۰۴	۳۴/۶۵	۳۵/۵۰	۱۷/۵۳	۱۵/۰۴	۱۹/۵۲	۴۱/۸۲	C ₁₅
۱۲/۳۴	۴۱/۰۵	۴۵/۰۰	۴۱/۳۳	۲۳/۸	۱۷/۷۷	۲۳/۶۵	۷۷/۴۲	C ₁₆
۲۰/۹۰	۵۵/۰۰	۶۷/۹۸	۵۹/۸۰	۳۹/۰۰	۳۰/۰۰	۴۸/۶۷	۸۷/۵۵	C ₁₇
۲۰/۰۰	۵۶/۳۸	۷۰/۵۰	۵۵/۶۰	۳۸/۹۲	۲۹/۸۵	۴۹/۰۰	۷۰/۵۰	Pr
۴۲/۰۰	۱۰۹/۵۵	۱۴۰/۷۱	۱۰۵/۱۲	۸۳/۷۱	۵۵/۶۷	۸۲/۷۸	۱۳۷/۰۰	C ₁₈
۳۷/۱۱	۹۷/۵۳	۱۲۷/۳۴	۹۴/۴۹	۷۳/۳۳	۴۸/۸۱	۸۵/۸۲	۱۲۶/۵۵	Ph
۵۵/۸۲	۱۶۰/۰۴	۱۸۴/۲۴	۱۵۱/۱۰	۱۱۲/۴۰	۷۰/۸۰	۹۶/۱۰	۱۸۳/۶۶	C ₁₉
۴۹/۶۶	۱۹۷/۹۰	۱۸۱/۲۰	۱۶۶/۹	۱۰۵/۹۷	۶۶/۹۱	۸۸/۲۳	۱۷۲/۴	C ₂₀

ایستگاه‌ها

ترکیبات	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷
C ₂₁	۱۲۴/۳	۴۴/۰۰	۴۵/۳۳	۶۸/۵۲	۱۵۰/۳	۱۳۴/۹۵	۱۷۷/۹۴	۳۹/۲۲
C ₂₂	۱۱۷/۴	۴۰/۵۳	۴۲/۶۳	۶۶/۲۱	۱۵۸/۹	۱۳۸/۹۰	۲۰۵/۲۲	۳۸/۰۰
C ₂₃	۱۷۱/۰	۳۳۷/۴۵	۳۹/۹۱	۶۴/۹۴	۲۱۱/۰	۱۶۲/۶۲	۲۴۳/۰۱	۳۹/۰۰
C ₂₄	۹۲/۶	۸۷/۹۳	۲۹/۴۵	۴۳/۰۴	۲۲۲/۹	۹۵/۳۳	۱۷۰/۵۰	۲۵/۶۷
C ₂₅	۲۴۲/۶	۷۶۸/۷۰	۳۵/۰۰	۶۰/۴۰	۳۰۲/۵	۱۶۷/۵۲	۲۳۰/۶۴	۴۲/۶۶
C ₂₆	۴۳/۶	۴۶/۶۷	۱۲/۲۲	N.D	۲۴۵/۳	۳۴/۹۶	۸۰/۶۸	۱۱/۴۰
C ₂₇	۱۸۶/۶	۴۹۳/۰۰	۲۳/۵۵	۴۵/۶۷	۲۸۹/۹	۱۲۳/۷۶	۱۵۳/۳۱	۵۳/۰۰
C ₂₈	N.D	۴۵/۳۰	N.D	N.D	۲۳۶/۴	۲۵/۲۰	۴۹/۷۷	N.D
C ₂₉	۱۱۵/۵	۲۳۵/۵۰	N.D	N.D	۲۶۴/۰	۱۳۶/۲۱	۱۲۶/۲۹	N.D
C ₃₀	N.D	۲۴۵/۲۰	N.D	N.D	۱۶۷/۸	۴۴/۲۰	N.D	N.D
C ₃₁	N.D	۲۲۵/۰۰	N.D	N.D	۲۱۶/۷	۶۲۴/۱۱	۲۵۱/۱۱	N.D
C ₃₂	N.D	N.D	N.D	N.D	۱۱۰/۳	N.D	N.D	N.D
C ₃₃	N.D	۲۱۳/۱۱	N.D	N.D	N.D	۱۰۴۶/۲۳	N.D	N.D
CPI	۱/۸۶	۴/۴۶	۱/۱۲	۱/۲۴	۱/۱۴	۳/۷۸	۱/۶۵	۱/۴۳
TAR	۰/۹۶	۶/۹۷	۰/۲۰	۰/۲۶	۳/۱۲	۳/۰۸	۲/۱۳	۰/۶۰
nC ₁₇ /Pr	۱/۲۴	۰/۹۹	۱/۰۰	۱/۰۰	۱/۰۷	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۴
nC ₁₈ /Ph	۱/۰۸	۰/۹۶	۱/۱۳	۱/۱۴	۱/۱۱	۱/۱۰	۱/۱۲	۱/۱۳
Pr/Ph	۰/۵۵	۰/۵۷	۰/۶۱	۰/۵۳	۰/۵۸	۰/۵۵	۰/۵۷	۰/۵۳

جدول ۲. غلظت PAHs (ng g⁻¹) در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

ایستگاه‌ها

ترکیبات	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
Naphtalene	۱۷۰۴/۰	۷۵۸/۹	۱۱۹/۴	۶۰۹/۵	۶۳۲/۲	۱۶۰/۲	۲۰۳۷/۵	۹۲۶/۶	۷۴۶/۰	۱۸۲۴/۱
Acenaphthylene	۷/۶	۹/۶	۱۲/۶	۷/۸	۱۴/۰	۹/۰	۷/۳	۱۰/۷	۹/۲	۴/۳
Acenaphthene	۰/۹	۱/۲	۱/۳	۰/۶	۱/۶	۱/۱	۰/۶	۱/۲	۱/۲	۰/۳
Fluorene	۸/۱	۸/۴	۱۰/۱	۷/۱	۱۳/۰	۸/۹	۷/۰	۹/۶	۹/۹	۱/۵
Phenanthrene	۵۳/۷	۷۰/۱	۳۸/۸	۵۳/۵	۶۷/۲	۴۷/۵	۶۹/۱	۷۷/۹	۵۹/۳	۶۲/۴
Anthracene	۲/۷	۴/۵	۱/۳	۲/۵	۳/۲	۲/۳	۳/۰	۳/۸	۲/۴	۲/۵
3-Methylphenanthrene	۶/۹	۶/۹	۴/۷	۶/۵	۷/۹	۵/۸	۸/۵	۹/۸	۷/۰	۶/۷
2-Methylphenanthrene	۸/۷	۸/۶	۶/۱	۸/۳	۹/۹	۷/۳	۱۰/۶	۱۱/۸	۹/۸	۸/۳
2-Methylanthracene	۳/۹	۰/۷	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۱/۴	۱/۷	۳/۱	۲/۲	۱/۴
9-Methylphenanthrene	۵۱/۱	۴۸/۷	۳۲/۵	۴۶/۰	۵۷/۷	۴۲/۸	۵۹/۹	۶۷/۳	۵۱/۶	۴۶/۵
1-Methylphenanthrene	۳۵/۳	۳۳/۹	۲۲/۵	۳۲/۱	۳۹/۶	۳۰/۷	۴۲/۱	۴۶/۷	۳۶/۵	۳۱/۱

ادامه جدول ۲. غلظت PAHs (ng g^{-1}) در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

ایستگاه‌ها										ترکیبات
۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۲۷/۰	۳۴/۳	۲۹/۳	۳۷/۸	۲۷/۲	۴۹/۷	۲۶/۴	۱۴/۰	۵۴/۰	۳۰/۵	Fluoranthene
۵۰/۵	۷۷/۹	۸۶/۱	۶۶/۸	۶۳/۷	۹۹/۸	۵۶/۴	۲۸/۳	۱۱۲/۱	۸۷/۹	Pyrene
۲/۱	۱/۳	۲/۳	۲/۱	۰/۹	۲/۲	۱/۴	۱/۸	۲/۳	۱/۶	Benzo (a) anthracene
۶/۸	۹/۴	۷/۶	۸/۴	۵/۵	۱۱/۵	۶/۱	۱۱/۸	۸/۵	۶/۴	Chrysene
۸/۸	۳/۶	۴/۹	۶/۷	۳/۲	۵/۲	۲/۷	۱/۴	۵/۵	۳/۳	Benzo[b]fluoranthene
۶/۲	۱/۶	۳/۰	۳/۹	۲/۳	۳/۳	۱/۲	۱/۱	۳/۰	۱/۹	Benzo (k) fluoranthene
۲/۳	۰/۹	۰/۹	۱/۰	۰/۳	۰/۶	۰/۷	۰/۳	۱/۱	۰/۹	Dibenzo[a,h]anthracene
۲۱/۵	۱۰/۷	۱۰/۱	۱۱/۳	۷/۰	۱۲/۵	۹/۲	۳/۳	۱۶/۷	۵/۸	Benzo(e) pyrene
۵/۲	۳/۱	۲/۶	۳/۳	۱/۹	۴/۱	۲/۲	۰/۸	۸/۱	۲/۰	Benzo (a) pyrene
۱۶/۴	۸/۵	۱۵/۶	۱۰/۷	۷/۶	۱۲/۵	۵/۶	۳/۲	۱۱/۹	۱۸/۰	Perylene
۲/۰	۰/۶	۰/۲	۰/۹	۰/۲	۰/۵	۰/۴	N.D.	۰/۴	۰/۷	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
۷/۸	۵/۳	۴/۸	۵/۱	۲/۵	۳/۴	۶/۸	۰/۸	۲۵/۵	۳/۰	Benzo[ghi]perylene
۲۱۴۵/۵	۱۰۹۲/۳	۱۳۳۵/۸	۲۴۰۵/۱	۴۳۹/۲	۱۰۵۲/۴	۸۹۳/۶	۳۱۶/۲	۱۲۰۰/۶	۲۰۴۴/۶	Total PAH

ایستگاه‌ها							ترکیبات
۱۷	۱۶	۱۵	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	
۲۷۹۹/۶	۳۱۳/۰	۲۴۰۶/۹	۲۹۱۸/۷	۲۸۴۱/۳	۳۲۸۶/۸	۲۶۵۷/۳	Naphtalene
۹/۹	۳/۶	۶/۱	۹/۶	۵/۹	۵/۱	۴/۸	Acenaphthylene
۱/۸	۰/۵	۰/۷	۰/۷	۰/۷	۰/۵	۰/۵	Acenaphthene
۶/۴	۴/۶	۶/۳	۵/۹	۴/۶	۴/۵	۳/۲	Fluorene
۷۱/۲	۷۴/۹	۵۳/۲	۵۴/۲	۶۹/۹	۶۷/۳	۶۶/۲	Phenanthrene
۵/۶	۴/۳	۲/۲	۲/۶	۲/۰	۲/۳	۲/۴	Anthracene
۷/۶	۸/۱	۶/۸	۶/۵	۸/۷	۸/۱	۷/۸	3-Methylphenanthrene
۹/۴	۹/۹	۸/۳	۸/۰	۱۰/۸	۱۰/۳	۹/۹	2-Methylphenanthrene
۰/۵	۰/۸	۱/۰	۲۳/۲	۰/۸	۰/۵	۰/۷	2-Methylanthracene
۵۶/۱	۶۱/۹	۴۹/۶	۴۴/۹	۵۹/۳	۵۴/۷	۵۲/۹	9-Methylphenanthrene
۳۶/۸	۴۴/۵	۳۵/۱	۳۲/۹	۴۰/۹	۴۱/۳	۳۹/۱	1-Methylphenanthrene
۲۴/۶	۵۴/۱	۲۵/۹	۲۴/۶	۲۹/۷	۳۰/۶	۲۹/۹	Fluoranthene
۷۸/۳	۱۱۴/۷	۵۴/۶	۵۰/۰	۷۳/۲	۶۲/۹	۶۰/۵	Pyrene
۰/۵	۱/۸	۱/۲	۱/۶	۰/۸	۰/۸	۵/۲	Benzo (a) anthracene
۲/۰	۷/۹	۵/۵	۶/۶	۴/۳	۴/۹	۲۲/۳	Chrysene

ادامه جدول ۲. غلظت PAHs (ng g^{-1}) در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

ایستگاه‌ها							ترکیبات
۱۷	۱۶	۱۵	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	
۱۹/۵	۲/۷	۳/۳	۳/۲	۲/۸	۳/۸	۴/۹	Benzo[b]fluoranthene
۱۸/۳	۱/۳	۲/۲	۲/۲	۱/۹	۲/۷	۳/۴	Benzo (k) fluoranthene
۱۳/۲	۰/۵	۰/۸	۰/۳	۰/۶	۰/۵	۰/۹	Dibenzo[a,h]anthracene
۵/۸	۷/۱	۵/۵	۶/۴	۶/۷	۸/۵	۱۱/۳	Benzo(e) pyrene
۹/۳	۳/۱	۱/۵	۱/۹	۱/۷	۱/۷	۲/۵	Benzo (a) pyrene
۱۷/۱	۲۶/۱	۷/۴	۱۰/۱	۵/۹	۷/۰	۹/۱	Perylene
۱۰/۹	۰/۲	۰/۶	۰/۳	۰/۵	۰/۳	۲/۸	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
۳۸/۰	۶/۰	۲/۷	۲/۴	۴/۴	۳/۱	۱۱/۱	Benzo[ghi]perylene
۳۲۴۲/۵	۷۵۱/۶	۲۶۸۷/۳	۳۲۱۶/۹	۳۱۷۷/۳	۳۶۰۸/۵	۳۰۰۸/۳	Total PAH

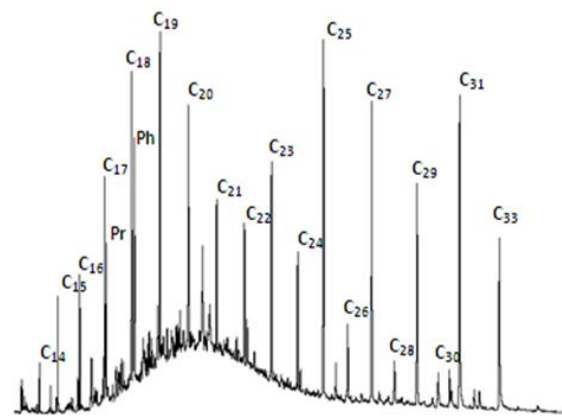
کروماتوگرام اغلب نمونه‌ها حضور یافته‌اند.

شاخص ارجحیت کربن (CPI)، شاخص کلیدی بسیار ارزشمند در تعیین منشأ مواد آلی است. این شاخص از تقسیم آلکان‌های نرمال فردزنجیر به زوج‌زنجیرها به دست می‌آید. مقدار این شاخص در محدوده ۱/۱۲ - ۴/۴۶ به دست آمد. به طور کلی، CPI نزدیک به ۱ منشأ پتروژنیک و در مقابل مقادیر بالاتر از ۴ منشأ طبیعی (بیوژنیک) را برای مواد آلی استخراج‌یافته از رسوبات متذکر می‌شود (Wu et al., 2001). در مواردی که این شاخص بین ۱ و ۴ محاسبه شود ($1 < \text{CPI} < 4$)، به طور دقیق نمی‌توان در خصوص منشأ مواد آلی اظهار نظر کرد.

مخلوط ترکیبات حل‌نشده UCM در نمونه‌ها می‌تواند یکی از متقاعدکننده‌ترین دلایل آلودگی نفتی در محیط باشد. UCM، در کروماتوگرام دستگاه به صورت یک خیز از خط مبنا خود را نشان می‌دهد. حضور UCM را می‌توان شاخص مطمئنی از بقایای نفتی تجزیه‌شده یا هوازده در رسوبات سطحی محیط‌های دریایی دانست (Tam et al., 2005; Simoneit, 1986; Zhu et al., 2005). کروماتوگرام اغلب نمونه‌های این بخش UCM را به وضوح نمایش داده، اما تعدادی از نمونه‌ها UCM به مراتب محدودتری را دارا بوده‌اند.

۳. ۱. تعیین منشأ هیدروکربن‌ها با استفاده از آلکان‌های نرمال

توزیع آلکان‌های نرمال در کروماتوگرام همه ایستگاه‌ها از الگوهای متنوعی تبعیت کرد. شکل ۲، نشان‌دهنده کروماتوگرامی شاخص از نمونه‌های رسوب این منطقه است.



شکل ۲. یک نمونه از کروماتوگرام شاخص دستگاه GC-MS در آنالیز آلکان‌های نرمال

همان‌طور که از کروماتوگرام دستگاه پیداست آلکان‌های نرمال بلندزنجیر، شاخص واکس گیاهان عالی خشکی و آلکان‌های نرمال کوتاه‌زنجیر شاخص نفت و بیومس باکتریایی، فیتوپلانکتون‌ها و گیاهان آبی‌زی توأم در

جمع‌آوری شده از تنگه خوران از هر دو منشأ بیوژنیک و پتروژنیک به محیط وارد شده‌اند و به بیانی دیگر آلکان‌های نرمال وجود توأم دو منشأ بیوژنیک و پتروژنیک را به وضوح نشان داده‌اند. ایستگاه‌های نشان‌دهنده منشأ غالب نفتی عموماً در مسیر آبراهه‌ها و کانال‌های اصلی گسترش‌یافته در بستر جنگل‌های مطالعاتی و در مسیر رفت و آمد قایق‌ها قرار دارند. بنابراین، منشأ غالب نفتی در چنین ایستگاه‌هایی را می‌توان به دریافت آلاینده‌ها از رفت و آمدهای دریایی و آلودگی نفتی زمینه‌ای خلیج فارس در این رسوبات ناشی از جزر و مد نسبت داد. در واقع ایستگاه‌های غربی بخش میانی که در مجاورت تنگه خوران و متمایل به بخش خمیر واقع شده‌اند، منشأ غالب نفتی را نشان داده‌اند. در مقابل ایستگاه‌هایی که غالبیت آلکان‌های بیوژنیک را دارا بوده‌اند، اغلب در پهنه‌های گلی دور از آبراهه‌های اصلی قرار داشته و بیشتر تحت تأثیر جریان‌های جزر و مدی خلیج‌اند و آلکان‌های نشأت‌یافته از درختان مانگرو (به ویژه برگ این درختان)، آلکان‌های نرمال غالب این رسوبات را تشکیل می‌دهند. در کل، طیف گسترده محاسبه‌شده برای شاخص‌های CPI، TAR و U/R در نمونه‌های بخش میانی، بر منشأ ترکیبی (بیوژنیک و پتروژنیک) برای آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی این منطقه دلالت می‌کنند. شرایط توپوگرافی متنوع در بستر جنگل‌های بخش میانی را می‌توان از عوامل ایجاد چنین شرایطی دانست.

۲.۳. تعیین منشأ هیدروکربن‌ها با استفاده از

ترکیبات PAHs

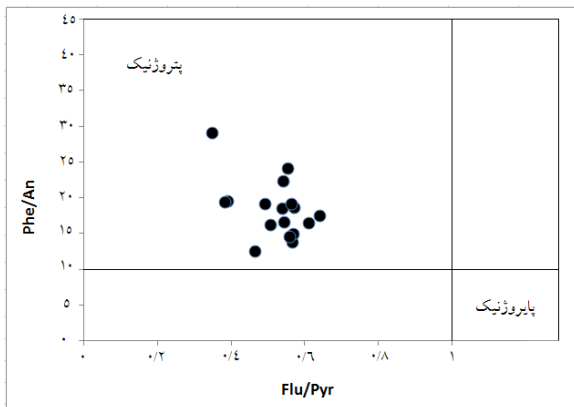
به طور کلی یکی از روش‌های تعیین منشأ ترکیبات PAH استفاده از نسبت‌های بین ترکیبات PAH است. به علت اختلاف در واکنش‌پذیری، حلالیت و خصوصیات ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAH، از آن‌ها برای تعیین منشأ بهره برده می‌شود (Colombo et al., 1981; Gschwend and Hites, 1989).

مقدار عددی نسبت مخلوط ترکیبات حل‌نشده به حل‌شده (U/R) می‌تواند معیاری نسبی از میزان UCM در نمونه‌ها باشد. مقدار این نسبت در محدوده ۰/۴۴ تا ۵/۸۶ به دست آمد. بر اساس منابع، مشاهده U/R بزرگ‌تر از ۲ در رسوبات را می‌توان دلیل محکمی بر آلودگی قابل توجه منطقه به نفت یا محصولات نفتی عنوان کرد (Simoneit, 1986; Burns et al., 2000; Wu et al., 2001).

نسبت آلکان‌های نرمال با منشأ گیاهان خشکی به آلکان‌های نرمال با منشأ گیاهان آبی (TAR) شاخص پرکاربرد دیگری در تعیین منشأ مواد آلی است. در رسوبات این منطقه مقدار عددی این شاخص دامنه تغییرات وسیعی را شامل شده است و در محدوده ۰/۲ تا ۶/۹۷ به دست آمد. طیف وسیع به‌دست‌آمده برای این نسبت نیز نشان می‌دهد که منشأ آلکان‌ها در این منطقه از نفت و گیاهان است.

استفاده از نسبت آلکان‌های نرمال به ترکیبات ایزوپرنوئیدهای غیرحلقوی (*n*-acyclic isoprenoid) اغلب برای تعیین منشأ هیدروکربن‌های نمونه‌های محیطی بر اساس این واقعیت که مقدار این نسبت‌ها در نفت خام اصولاً کمتر از ۱ و در نمونه‌های غیرآلوده بزرگ‌تر از ۱ است، معمول است (Jeng, 2006; Pavlova and Papazova, 2003). از این بین، دو نسبت *n*-C₁₈/Ph و C₁₇/Pr در تشخیص نمونه‌های آلوده به نفت در طبیعت کاربرد گسترده‌ای یافته است. مقادیر این دو نسبت به ترتیب در دامنه ۰/۹۶-۱/۲۴ و ۰/۹۶-۱/۱۷ محاسبه شدند که آلودگی نفتی در رسوبات سطحی سراسر این منطقه را نشان می‌دهند. همچنین، نسبت Pr/Ph در نمونه‌های این بخش مقادیر ۰/۵۳-۰/۶۱ را به خود اختصاص داده‌اند که به خوبی نماینده شرایط هالومورفیک و کم‌اکسیژن و آلوده به نفت حاکم بر رسوبات این رویشگاه مانگرویی است (Jeng and Huh, 2008).

از مجموع نسبت‌های استفاده‌شده برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها با استفاده از آلکان‌های نرمال چنین نتیجه‌گیری می‌شود که هیدروکربن‌های رسوبات سطحی



شکل ۳. پلات نسبت‌های Flu/Pyr و Ph/An به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH

نسبت بنزو(آ)آنتراسن به کرایزن (BaA/Chr)، نسبت دیگری است که برای تعیین منشأ استفاده می‌شود. مقدار این نسبت در رسوبات با افزایش آلودگی پتروژنیک کاهش می‌یابد (Colombo et al., 1989). در تحقیق حاضر متوسط ۰/۲۲ برای این نسبت به دست آمد. PAHs، با جرم مولکولی ۱۷۸ و ۲۰۲ از دیگر ترکیبات معمول برای منشأیابی است (Gschwend and Hites, 1981; Budzinski et al., 1997; Soclo et al., 2000). برای جرم مولکولی ۱۷۸، از نسبت آنتراسن به آنتراسن به اضافه فنانترن (An/(An+Ph)) استفاده می‌شود. مقادیر کمتر و بیشتر از ۰/۱ برای این نسبت به ترتیب اشاره به منشأ پتروژنیک و پایروژنیک دارد (Budzinski et al., 1997). در مطالعه حاضر متوسط میزان این نسبت حدود ۰/۰۵ به دست آمد که تأییدی دیگر بر پتروژنیک بودن منشأ ترکیبات PAH در منطقه است.

برای جرم مولکولی ۲۰۲، نسبت فلئورانتن به فلئورانتن به اضافه پایرن ((Flu/(Flu+Pyr)) برای منشأیابی استفاده می‌شود. مقدار ۰/۴۰ برای این نسبت، به منزله مرز بین منشأ پتروژنیک و پایروژنیک در نظر گرفته می‌شود (Yunker et al., 2002). مقدار این نسبت برای نمونه‌ها با منشأ نفتی زیر ۰/۴۰ است در صورتی که این مقدار در آلودگی با منشأ پایروژنیک بیشتر از ۰/۴۰ است. در این تحقیق متوسط مقدار این نسبت حدود ۰/۳۵ به دست آمد که منشأ نفتی را تأیید می‌کند.

یکی از نسبت‌هایی که به طور وسیع برای این منظور استفاده می‌شود؛ فنانترن به آنتراسن (Ph/An) است. فنانترن و آنتراسن هر دو ایزومرهای یکدیگرند. نفت اغلب فنانترن بیشتری نسبت به آنتراسن دارد. بنابراین، در آلودگی پتروژنیک این نسبت به طور قابل ملاحظه‌ای بالاست، اما در دماهای بالا که در پروسه سوختن رخ می‌دهد به تشکیل آنتراسن کمک می‌کند و این نسبت کاهش می‌یابد؛ بنابراین، منشأ پایروژنیک PAHs با مقادیر کم این نسبت مشخص می‌شود (Benlahcen et al., 1997; Baumard et al., 1998). به طور کلی نسبت Ph/An بیشتر و کمتر از ۱۰، به ترتیب اشاره به منشأ پتروژنیک و پایروژنیک ترکیبات PAH دارد (Budzinski et al., 1997). در مطالعه حاضر متوسط مقدار این نسبت حدود ۱۹ به دست آمد که به منشأ پتروژنیک برای ورود این ترکیبات اشاره دارد.

نسبت فلئورانتن به پایرن (Flu/Py) یکی دیگر از نسبت‌هایی است که به طور گسترده برای این منظور استفاده می‌شود. مقادیر بالای این نسبت (بالتر از ۱) اشاره به منشأ پایروژنیک دارد، در حالی که مقادیر پایین آن (کمتر از ۱) به منشأ پتروژنیک اشاره می‌کند (Benlahcen et al., 1997; Baumard et al., 1998). در این تحقیق متوسط مقدار این نسبت در حدود ۰/۴۸ به دست آمد که به ورود ترکیبات PAH از یک منبع پتروژنیک اشاره می‌کند.

برای فراهم کردن تخمین درست از منشأ ترکیبات PAH، Budzinski و همکاران، دو نسبت ذکر شده در بالا، یعنی Ph/An و Flu/Py را با هم پلات و در آن دو ناحیه تعریف کردند؛ ناحیه‌ای که در آن نسبت‌های $Ph/An < 10$ و $Flu/Py > 1$ باشد به طور قوی منشأ پتروژنیک را تأیید و از طرف دیگر ناحیه دارای نسبت $Ph/An > 10$ و $Flu/Py < 1$ به طور حتم منشأ پایروژنیک را مشخص می‌کند. در مطالعه حاضر نیز این دو نسبت با هم پلات شدند، به طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود همه ایستگاه‌ها منشأ پتروژنیک را تأیید می‌کنند.

بیشتر از ۱ ناشی از منشأ نفتی است (Zakaria and Mahat, 2006). در این مطالعه مقدار ۲ برای این نسبت به دست آمد.

نسبت LMW/HMW نیز برای تعیین منشأ PAHs استفاده می‌شود. هر چه این نسبت بالاتر باشد نفتی بودن منشأ PAHs به طور قوی تری تأیید می‌شود. متوسط این نسبت در این مطالعه ۱۹/۷۸ به دست آمد که این مقدار نسبتاً بالاست. جدول ۳ نتایج منشأیابی ترکیبات آلی با استفاده از ترکیبات PAH را نشان می‌دهد.

بسیاری از محققان به منظور فراهم آوردن دید بهتری از منشأ PAHs، نسبت‌های مختلف این ترکیبات را دو به دو با یکدیگر پلات کرده‌اند که در این پلات‌ها زون‌های مختلفی تعریف شده است. هر یک از زون‌ها، نشان‌دهنده منشأ خاصی از PAHs است (Yunker et al., 2002). در ادامه ۶ مورد از این پلات‌ها که به طور وسیع استفاده می‌شوند، آورده شده است (شکل ۴). همان‌گونه که از پلات‌ها به خوبی نمایان است پتروژنیک بودن منشأ PAHs تأیید می‌شود.

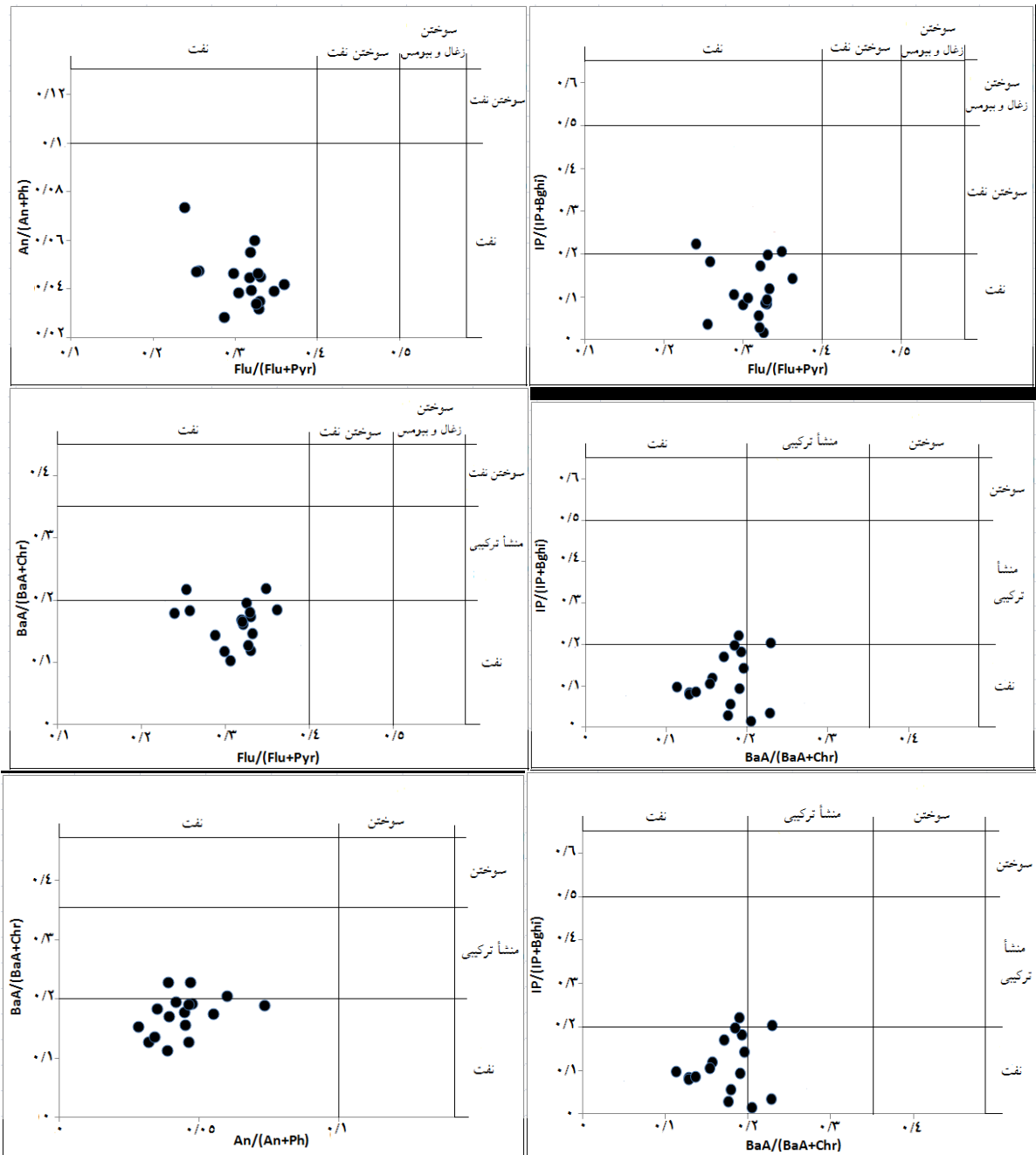
از میان PAHs با جرم مولکولی ۲۲۸، نسبت بنزو(آ)آنتراسن به بنزو(آ)آنتراسن به اضافه کرایزن ((BaA/(BaA+Chr)) برای منشأیابی کاربرد دارد. مقادیر زیر ۰/۲۰ این نسبت اشاره به منشأ نفتی، بین ۰/۲۰ تا ۰/۳۵ اشاره به هر دو منشأ و بزرگ‌تر از ۰/۳۵ اشاره به منشأ سوختی دارد (Chen et al., 2005). برای مطالعه حاضر متوسط مقدار ۰/۱۶ برای این نسبت به دست آمد.

به طور مشابهی منشأ PAHs با نسبت ایندنو(۳،۲،۱) سی‌دی(پایرن به مجموع ایندنو(۳،۲،۱) سی‌دی) پایرن به اضافه بنزو (جی‌اچ‌آی) پرینلن ((IP/(IP+Bghi)) نیز تعیین می‌شود. مقادیر کمتر از ۰/۲۰ این نسبت حاکی از منشأ نفتی است. مقادیر بین ۰/۲۰ تا ۰/۵۰ اشاره به سوختن سوخت‌های فسیلی مایع مثل نفت دارد، اما مقادیر بالاتر از ۰/۵۰ اشاره به سوختن چوب و زغال می‌کند (Chen et al., 2005). در اینجا مقدار ۰/۱۷ برای آن به دست آمد.

همچنین، نمونه‌ها می‌توانند با نسبت متیل فناترن به فناترن (MP/P) منشأیابی شوند. مقادیر کمتر از ۱ این نسبت از منشأ سوختی ناشی می‌شود در حالی که مقادیر

جدول ۳. خلاصه‌ای از نسبت‌های استفاده شده برای منشأیابی با استفاده از ترکیبات PAH

منابع	مطالعه حاضر		منشأ نفتی	منشأ سوختی	نسبت‌ها
	محدوده (ng/g)	میانگین (ng/g)			
Baumard, et al., 1998	۱۷/۱۳-۲۱/۴۸	۱۹/۴۹	>۱۵	<۱۰	Phe/An
Soclo, et al., 1999	۳/۳۷-۱۳/۰۰	۵/۸۸	>۱	<۱	Chr/BaA
Baumard, et al., 1998	۰/۴۳-۰/۵۶	۰/۴۸	<۱	>۱	Flu/Pyr
Yunker, et al., 2002	۰/۳۳-۰/۳۷	۰/۳۵	<۰/۴	>۰/۵	Flu/(Flu+Pyr)
Gschwend & Hites, 1981	۰/۰۷-۰/۳۰	۰/۲۲	<۰/۴	>۰/۴	BaA/Chr
Yunker, et al., 2002	۰/۰۸-۰/۳۳	۰/۱۷	<۰/۲	>۰/۵	IP/(IP+Bghi)
Zakaria & Mahat, 2006	۱-۳	۲	>۱	<۱	MP/P
Yunker, et al., 2002	۰/۰۷-۰/۲۵	۰/۱۶	<۰/۲	>۰/۳۵	BaA/(BaA+Chr)
Yunker, et al., 2002	۰/۰۴-۰/۰۷	۰/۰۵	<۰/۱	>۰/۱	An/(An+Ph)
Budzinski, et al., 1997	۴/۴۳-۳۹/۹۴	۱۹/۷۸	زیاد	کم	LMW/HMW



شکل ۴. شماری از پلات‌های استفاده‌شده به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی جنگل‌های مانگرویی تنگه خوران

۴. نتیجه‌گیری

وجود منشأ ترکیبی (نفتی و گیاهی) برای هیدروکربن‌ها را نشان دادند. این در حالی است که نسبت‌های استفاده‌شده در منشأیابی ترکیبات PAHs به روشنی منشأ غالب نفتی را نشان دادند.

در واقع به کارگیری همزمان آلکان‌های نرمال و PAHs برای تعیین منشأ مواد آلی می‌تواند سبب به دست آوردن

در این تحقیق دو دسته از مهم‌ترین بیومارکرهای مولکولی، برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات جنگل‌های حرای تنگه خوران استفاده شد. نتایج این تحقیق ورود هیدروکربن‌ها را از هر دو منشأ بیوژنیک و پتروژنیک تأیید کرد. بر اساس الگوی کلی توزیع آلکان‌های نرمال و شاخص‌های تعیین منشأ CPI، TAR و U/R اغلب نمونه‌ها

5. Ratio of unresolved compounds to resolved compounds in gas chromatography (U/R)
6. Terrigenous /Aquatic Ratio (TAR)
7. Finger print
8. Phenanthrene/ Anthracene (Ph/An)
9. Fluoranthene/ Pyrene (Flu/Pyr)
10. Benzo [a] anthracene/ Chrysene (B(a)A/Chr)
11. Anthracene/ (Anthracene + Phenanthrene) (An/An+Ph)
12. Fluoranthene/ (Fluoranthene + Pyrene) (Flu/Flu+Pyr)
13. Benzo[a]anthracene/ (Benzo[a]anthracene + Chrysene) (BaA/BaA+Chr)
14. Indeno [1,2,3-cd] pyrene/ (Indeno [1,2,3-cd] pyrene + Benzo [ghi] perylene) (IP/IP+Bghi)
15. Methylphenanthrene/ Phenanthrene (MP/P)
16. Lower Molecular Weight/ Higher Molecular Weight (LMW/HMW)
17. Freeze dryer
18. Sorugate (naphthalene-d₈, anthracene-d₁₀, chrysene-d₁₂ and erylene-d₁₂)
19. Rotary evaporator
20. Gas chromatography-Mass spectrometry (Gc-Ms)
21. Selected Ion Monitoring (SIM)

نتایج قابل اعتمادتری از تعیین منشأ شود، زیرا PAHs بر خلاف آلکان‌های نرمال قابلیت شناسایی منشأ طبیعی (بیوژنیک) را برای مواد آلی نمونه‌های محیطی دارا نیستند، از این رو کاربرد توأم این دو بیومارکر برای منشأیابی هیدروکربن‌های نفتی توصیه می‌شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از خانم‌ها شیرنشان و مرتضوی، از دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس به دلیل همکاری در نمونه‌برداری از منطقه، و از سرکار خانم حق‌دوست مسئول آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه تربیت مدرس به دلیل همکاری در مراحل آزمایشگاهی تحقیق سپاسگزارند.

یادداشت‌ها

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)
2. Ratio of Pristane to Phytane (Pr/Ph)
3. Carbon Preference Index (CPI)
4. Unresolved Complex Mixture (UCM)

منابع

- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediment records. *Estuarine Coastal Shelf Science* 47, 77-90.
- Benlahcen, K. T., Chaoui, A., Budzinski, H., Bellocq, J., Garrigues, P. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34, 298 - 316.
- Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A., Takada, H. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin* 52, 942-95.
- Braulik, G. T., Ranjbar, S., Owfi, F., Aminrad, T., Dakhteh, S. M. H., Kamrani, E., Mohsenizade, F. 2010. Marine mammal records from Iran. *Journal of Cetacean Research and Management* 11(1), 49-63.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in The Gironde Estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Burns, K. A., Codi, S., Duke, N. C. 2000. Gladstone, Australia field studies: weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh sediments with and without the application of an experimental bioremediation protocol. *Marine Pollution Bulletin* 41, 392-402.
- Chen, L. G., Ran, Y., Xing, B. S. 2005. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere* 60, 879-890.
- Colombo, J. C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- Ghasemi, S., Zakaria, M., Abdul-Hamid, H., Yusof, E., Danehkar, A. 2010. A review of mangrove value and conservation strategy by local communities in Hormozgan province, Iran. *Journal of American Science* 6(10), 329-338.
- Gschwend, P. M., Hites, R. A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2359-2367.

- Jeng, W. L. 2006. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. *Marine Chemistry* 102, 242–251.
- Jeng, W. L., Huh, C. A. 2008. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between East China Sea and southern Okinawa Trough. *Continental Shelf Research* 28, 582–592.
- Khan, N. Y., Al-Ajmi, D. 1998. Post-War Imperatives for the sustainable management of the Gulf Ecosystem. *Environment International* 24, 239- 248.
- Khan, N. Y., Munawar, M., Price, A. R. G. 2002. Physical and human geography In *The Gulf Ecosystem. Health and Sustainability*, Bakhuis Publishers, Leiden.
- Pavlova, A., Papazova, D. 2003. Oil-spill identification by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science* 41(5), 271-273.
- Riyahi-Bakhtiari, A., Zakaria, M. P., Yaziz, M. I., Lajis, M. N. H., Bi, 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, 1777-1877.
- Simoneit, B. R. T. 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review. *International journal of environmental analytical chemistry* 23(2), 207–237.
- Soclo, H., Garrigues, H., 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, 387–396.
- Tam, N. F. Y., Wong, T. W. Y., Wong, Y. S. 2005. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 51, 1092–1100.
- Tolosa, I., Mora, S., Sheikholeslami, M. R. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, 44–60.
- Wu, Y., Zhang, J., Mi, T., Li, B. 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry* 76, 1-15.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515.
- Zahed, M. A., Ruhani, F., Mohajeri, S. 2010. An overview of Iranian Mangrove ecosystem, northern part of the Persian Gulf and Oman Sea. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 9(2), 411-417.
- Zakaria, M. P., Mahat, A. A. 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Langat Estuary. *Coastal Marine Science*, 30(1): 387-395.
- Zakaria, M. P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology* 36, 1907–1918.
- Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Yu, G. 2004. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 49 (5-6), 479–486.
- Zhu, Y., Liu, H., Cheng, H., Xi, Z., Liu, X., Xu, X. 2005. The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing. *Organic Geochemistry* 36(3), 475–483.