

محیط شناسی، سال سی و نهم، شماره ۲، تابستان ۹۲، صفحه ۱۰۱-۱۱۲

کاربرد توأم هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) و آلکان‌های نرمال در تعیین منشاء مواد آلی رسوبات مانگرویی جزیره قشم

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

۱- کارشناسی ارشد محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس sanaz_gh64@yahoo.com

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

۳- کارشناسی ارشد محیط زیست دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس zohrehebrahimi12@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۱/۹/۲۸

چکیده

هیدروکربن‌های موجود در محیط، می‌تواند مدرکی مستدل از شدت آلودگی نفتی و همچنین وضعیت ژئوشیمیایی محیط رسوبگذاری را در اختیار ما قرار دهند. جنگل‌های مانگرو به دلیل خصوصیات طبیعی ویژه‌ای که دارند، در میان محیط‌های ساحلی بیشترین حساسیت را در برابر آلودگی نفتی نشان می‌دهند. در تحقیق حاضر هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) و آلکان‌های نرمال (*n*-alkanes) به عنوان دو دسته از نشان‌دهنده زیستی مولکولی معمول و پرکاربرد برای تعیین منشاء مواد آلی ۱۸ نمونه رسوبات سطحی جمع‌آوری شده از جنگل‌های حرای مجاور جزیره قشم، بررسی شد. توزیع آلکان‌های نرمال و نسبت‌های هیدروکربنی تعیین منشاء مورد استفاده، همگی حاکی از وجود منشاء غالب زیستی برای آلکان‌های نرمال در اکثر نمونه‌های رسوبات پهنه‌های مانگرویی مجاور جزیره قشم بوده است که از درختان مانگرو نشأت یافته‌اند. این در حالی است که نسبت‌های مورد استفاده در منشاء‌یابی ترکیبات PAHs منشاء غالب نفتی را در همان نمونه‌های رسوبات به وضوح نشان داده‌اند. نتایج تعیین منشاء آلکان‌های نرمال با نتایج حاصل از بررسی PAHs در رسوبات سطحی منطقه مطالعاتی تأییدکننده نبوده است به این علت PAHs برخلاف آلکان‌های نرمال توانایی شناسایی منشاء طبیعی (بیوژنیک) برای مواد آلی نمونه‌های محیطی را ندارند در نتیجه، استفاده توأم از نشانگرهای زیستی مولکولی می‌تواند ما را در دستیابی به نتایج موثق‌تر و قابل اطمینان‌تری در مطالعات تعیین منشاء مواد آلی یاری کند.

کلید واژه

جنگل‌های مانگرو، رسوبات سطحی، نشانگرهای زیستی، آلکان‌های نرمال، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

سر آغاز

عنوان بستری جالب توجه برای انجام مطالعات تعیین منشاء در سرتاسر دنیا شناخته شده‌اند (Naidoo, et al., 2010). ترکیبات هیدروکربنی در رسوبات سطحی تمامی محیط‌های دریایی یافت می‌شوند (Gogou, et al., 2000; Louati, et al., 2001). از آن جا که آلاینده‌های آلی نظیر هیدروکربن‌ها، امکان ایجاد پیوندهای قوی با سطح ذرات رسوب را دارا هستند، معمولاً در رسوبات ساحل محیط‌های دریایی با غلظت‌های بالا یافت می‌شوند (Jeng and Chen, 1995; Wang, et al., 2006).

در نتیجه ورود هیدروکربن‌ها از منابع متنوع، مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها در اکثر رسوبات آبی وجود دارد. از این‌رو انجام تجزیه و تحلیل‌های تفصیلی برای روشن شدن ترکیب دقیق و منشاء

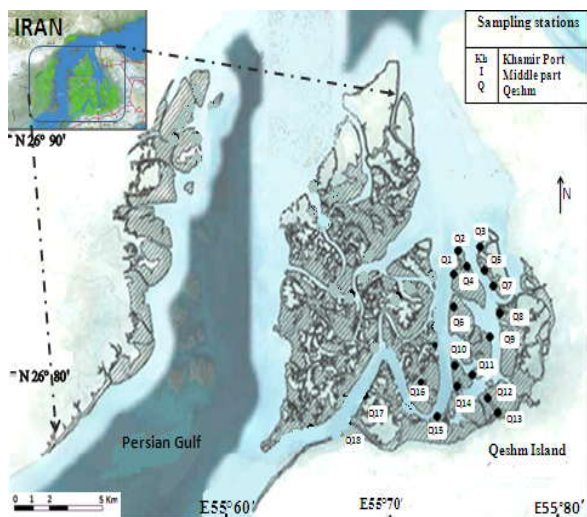
ویژگی‌های فیزیکی خلیج فارس (انرژی پایین هیدرودینامیک، زمان بازچرخش طولانی، عمق نسبتاً کم، نرخ بالای تبخیر و شوری بالا) به انضمام محیط نیمه بسته آن شرایط آرمانی را برای ترسیب مواد ذره‌ای و سایر آلاینده‌ها فراهم کرده است (Khan and AL- (Ajmi, 1998; Braulik, et al., 2010). از سویی، جنگل‌های مانگرو به دلیل شرایط اکولوژیک ویژه نظیر تولید اولیه چشمگیر، درصد بالای کربن آلی در رسوبات، مواد آلی فرسایشی فراوان و شرایط کم اکسیژن و احیایی رسوبات بستتر، محیط مناسبی برای دریافت، ذخیره و تجمع هیدروکربن‌ها محسوب می‌شوند (Zhang et al., 2004; Mille, et al., 2006). از این‌رو این جنگل‌ها به

(Zahed, et al., 2010). بر اساس داده‌های ماهواره‌ای سال ۲۰۰۴ با وضوح ۵/۸ متر، مساحت جنگل‌های حرای قشم، ۶۴۸۴/۷ هکتار تخمین زده شده است (Ghasemi, et al., 2010). جزیره قشم به عنوان بزرگترین جزیره خلیج فارس با ۱۲۰ کیلومتر طول و ۳۰ کیلومتر عرض که از طریق تنگه خوران از سواحل جنوبی ایران جدا شده، در مرز شرقی جنگل‌های حرای استان هرمزگان واقع شده است (Braulik, et al., 2010).

جمع آوری نمونه

پس از مطالعه مقدماتی منطقه مطالعاتی، نمونه برداری از رسوبات سطحی ۱۸ ایستگاه صورت پذیرفت (شکل شماره ۱). نمونه برداری با قایق در شرایط جزر پایین، با بیلچه استیل ضد زنگ با عبور از میان کانال‌های آبی جنگل حرا انجام شده و رسوبات در تماس با ریشه‌های هوایی درختان حرا از عمق ۵-۰ سانتیمتری برداشت شد.

در ضمن، موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه برداری توسط GPS ثبت شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده در پوشش‌های آلومینیومی قرار داده شده و با کلمن حاوی یخ به آزمایشگاه انتقال داده شده و تا زمان انجام کارهای آزمایشگاهی در دمای 20°C نگهداری شد.



شکل شماره (۱): منطقه مورد مطالعه و ایستگاه‌های نمونه برداری رسوبات سطحی جنگل‌های حرای سواحل شمالی قشم - خلیج فارس

هیدروکربن‌ها در اکوسیستم‌های آبی آسیب پذیر و ارزشمند نظیر جنگل‌های مانگرویی، امری ضروری به نظر می‌رسد (Gogou, et al., 2000)؛ چرا که مقدار و ترکیب هیدروکربن‌های موجود در محیط، می‌تواند مدرکی مستدل از وضعیت ژئوشیمیایی محیط رسوب گذاری و شدت آلودگی نفتی را فراهم کند (Eganhouse, 1997; Gogou, et al., 2000; Leschine, 2002; Scholz-Bottcher, et al., 2009). در میان نشانگرهای زیستی، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) که به دلیل خواص سرطان‌زایی، جهش‌زایی و سمیت در لیست اولویت آلاینده‌های آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) قرار گرفته‌اند از اجزای هدف مطالعات آلودگی زیست‌محیطی در محیط‌های آلوده به نفت بشمار می‌آیند (Ke, et al., 2002).

همچنین، آلکان‌های نرمال (n - alkanes) که بیشتر به مقدار فراوان در مواد آلی رسوبی یافت می‌شوند نیز به دلیل داشتن ساختاری پایدار و منشاء اختصاصی امروزه به عنوان بیومارکرهای معمول و پرکاربرد در مطالعات تعیین منشاء شناخته شده‌اند (Hernandez, et al., 2001; Sikes, et al., 2009; Tarozo, et al., 2010).

با توجه به موارد ذکر شده و خلاء عمیق اطلاعاتی موجود در رابطه با جنگل‌های مانگروی قشم، به عنوان سطح وسیعی از منطقه حفاظت شده حرا، مطالعه حاضر با برگزیدن رویکرد استفاده از نشان‌دهنده‌های زیستی (PAHs و آلکان‌های نرمال) و با هدف تعیین منشاء مواد آلی در رسوبات سطحی جنگل‌های حرای قشم طرح‌ریزی و انجام شد. آنچه مسلم است، اطلاعات ژئوشیمیایی برای اتخاذ استراتژی‌های مدیریتی قابل اعتماد برای آینده در منطقه مطالعاتی حاضر که برخوردار از عناوین متعدد حفاظتی در سطح ملی و بین‌المللی است، ضروری است.

مواد و روش بررسی

منطقه مطالعاتی

جنگل‌های مانگرو حد فاصل بندر خمیر و جزیره قشم با مساحت ۹۰۲۶ هکتار که به عنوان منطقه حفاظت شده و تالاب ثبت شده در کنوانسیون رامسر به ترتیب در سالهای ۱۹۷۲، ۱۹۷۵ منصوب شده است، وسیع‌ترین جنگل‌های حرای ایران به شمار می‌آید. منطقه حفاظت شده حرا یگانه نمونه تحت حفاظت جنگل‌های مانگروی کشور بوده و بزرگترین منطقه حفاظت شده دریایی ایران نیز محسوب می‌شود (Braulik, et al., 2010).

آماده سازی نمونه‌های رسوبات سطحی

تمامی ظروف و وسایل مورد استفاده ابتدا با آب و صابون و آب دوبار تقطیر شده و سپس به ترتیب با حلال‌های متانول، استون و هگزان نرمال شست‌وشو داده شدند و با پوشش آلومینیومی مناسب در آن 105°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. آماده سازی نمونه‌ها اختصاراً شامل استخراج بخش لیپیدی رسوبات با حلال‌های آلی و به دنبال آن انجام تمیزسازی و جداسازی بخش‌های هیدروکربنی شامل PAHs و آلکان‌های نرمال طی دو مرحله ستون کروماتوگرافی است. ابتدا رسوبات با دستگاه freeze-dryer کاملاً خشک شد، سپس معادل ۱۰ گرم وزن خشک از رسوبات همگن شده هر نمونه جدا شد. برای استخراج مواد آلی از نمونه‌ها، از دستگاه سوکسله استفاده شد. حلال آلی به کار رفته در این مرحله ۳۲۰ ml دی‌کلرومتان^۳ بوده است. پس از استخراج مواد آلی به منظور کنترل کیفیت روش، $100\ \mu\text{l}$ ساروگیت^۴ که شامل ترکیبات دوتریت شده PAHs هستند به نمونه‌ها اضافه شد. در مرحله بعد برای حذف گوگرد از نمونه‌ها، قطعات مس فعال شده با اسید هیدروکلریک به بالن ژوژه‌های حاوی نمونه‌های استخراج شده اضافه شد.

پس از عملیات گوگردزدایی، کاهش حجم نمونه‌های استخراجی توسط تبخیرکننده دوار^۵ تا حدود ۴ میلی لیتر انجام شد. نمونه‌های غلیظ شده بر روی ستون سیلیکاژل ۵٪ غیر فعال شده با آب اضافه شده و توسط ۲۰ میلی لیتر مخلوط دی‌کلرومتان/هگزان نرمال به نسبت حجمی (۳:۱)، بخش‌های غیرقطبی هیدروکربنی شامل آلکان‌ها، PAHs، هویان‌ها و غیره جدا شدند. بخش هیدروکربنی جداسازی شده توسط ستون کروماتوگرافی مرحله اول مجدداً با ستون کروماتوگرافی مرحله دوم تفکیک شد. در این مرحله از ستون سیلیکاژل کاملاً فعال استفاده شد. آلکان‌ها و هویان‌ها با ۴ میلی لیتر هگزان نرمال و PAHs با ۱۴ میلی لیتر مخلوط هگزان نرمال / دی‌کلرومتان (۱:۳ v/v) شست‌وشو داده شدند. در ادامه از دستگاه تبخیرکننده دوار و جریان آرام گاز نیتروژن برای کاهش حجم نمونه‌ها تا ۱ ml استفاده شد.

نمونه‌ها توسط پیپت‌های یکبار مصرف به ویال‌های ۱/۵ میلی لیتری منتقل شده و نمونه‌ها با جریان آرام گاز نیتروژن کاملاً خشک شدند. در آخر پیش از تزریق به دستگاه GC-MS^۶، به ویال نمونه‌های آلکان نرمال میزان ۱۰۰ میکرولیتر ایزواکتان و به ویال‌های محتوی نمونه‌های PAH، ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی

(IIS) به نام پارا ترفنیل d14 (p-terphenyl-d14) اضافه شد (Zakaria, et al., 2008; Riyahi Bakhtiari, et al., 2010).

تجزیه و تحلیل دستگاهی هیدروکربن‌ها

تجزیه و تحلیل PAHs و آلکان‌های نرمال با استفاده از کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی (GC-MS) انجام گرفت. برای تجزیه و تحلیل PAHs نمونه‌های رسوب با دستگاه GC-MS از روش SIM^۷ و برای مطالعه *n*-alkanes از روش اسکن استفاده شد. ستون استفاده شده در دستگاه GC، ستون موئینه‌ای به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و فاز ساکن با ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بوده است و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت استفاده شد. گاز حامل استفاده شده گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد بوده و دمای محل تزریق در 310°C تنظیم شد و نمونه‌ها به صورت splitless به دستگاه تزریق شدند. برای مطالعه ترکیبات PAHs ستون در دمای 70°C به مدت ۲ min نگه داشته شد و افزایش دما به میزان 30°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 150°C و سپس افزایش دما به میزان 4°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به 310°C و در ادامه به مدت ۱۰ min در این دما نگاه داشته شد. برنامه دمایی برای تجزیه و تحلیل آلکان‌های نرمال به صورت زیر بوده است: دمای اولیه ستون 70°C برای مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان 30°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 150°C ، افزایش دما به میزان 5°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 310°C و سرانجام ۱۰ دقیقه ستون در همین دما نگاه داشته شد.

نتایج و بحث

تعیین منشاء ورودی مواد آلی به رسوبات سطحی جنگل‌های

حرای منطقه قشم براساس ترکیبات PAHs

متوسط غلظت PAHs برای رسوبات سطحی جنگل‌های حرای قشم 306 ± 1344 ng/g به دست آمد. به طور کلی یکی از روش‌های تعیین منشاء PAHs استفاده از نسبت‌های موجود بین ترکیبات PAHs است. به علت اختلاف در واکنش پذیری، حلالیت و خصوصیات ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAHs، از آنها برای تعیین منشاء استفاده می‌شود (Gschwend and Hites, 1989; Colombo, et al., 1981). در مطالعه حاضر از نسبت‌های پر کاربرد $(\text{An}/(\text{An}+\text{Ph}))$ ، (BaA/Chr) ، (Flu/Py) ، (Ph/An) ، $(\text{IP}/(\text{IP}+\text{Bghi}))$ ، $(\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr}))$ ، $(\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}))$ و (MP/P) برای تعیین منشاء ترکیبات PAHs رسوبات سطحی جنگل‌های حرای قشم استفاده شد (جدول شماره ۱).

جدول شماره (۱): غلظت ترکیبات PAHs (ngg^{-1}) و مشخصه‌های تعیین منشاء آلکان‌های نرمال، در رسوبات سطحی

جنگل‌های حرای منطقه قشم

Compounds	Surface sediment (Qeshm part stations), cm								
	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆	Q ₇	Q ₈	Q ₉
Naphtalene	۴۲۸/۱	۲۵۹۱/۳	۱۱۸۶/۰	۴۶۸/۵	۱۱۹۲/۰	۴۷۵۳/۷	۱۱۸/۲	۱۷۰/۹	۳۷۰/۴
Acenaphthylene	۱۱/۷	۸/۰	۱۱/۳	۹/۷	۸/۴	۱۱/۶	۱۲/۳	۱۰/۵	۹/۸
Acenaphthene	۱/۲	۰/۸	۰/۹	۰/۸	۰/۷	۰/۷	۲/۲	۱/۰	۱/۲
Fluorene	۱۰/۰	۶/۶	۸/۴	۶/۵	۴/۷	۵/۷	۱۹/۲	۶/۶	۷/۲
Phenanthrene	۶۳/۴	۶۲/۰	۴۷/۶	۱۹/۸	۳۵/۷	۷۴/۳	۵۲/۲	۵۸/۲	۴۲/۰
Anthracene	۳/۷	۲/۷	۲/۵	۱/۶	۰/۹	۴/۴	۴/۰	۵/۲	۲/۰
3-Methylphenanthrene	۵/۸	۷/۴	۵/۹	۲/۰	۴/۵	۷/۷	۱۲/۲	۴/۹	۴/۹
2-Methylphenanthrene	۷/۴	۹/۶	۷/۲	۲/۶	۵/۸	۱۰/۱	۱۳/۹	۶/۲	۶/۲
2-Methylanthracene	۰/۴	۰/۴	۳/۳	۰/۳	۰/۶	۰/۶	۱/۸	۲/۶	۱/۱
9-Methylphenanthrene	۴۱/۰	۵۲/۲	۴۱/۰	۱۲/۷	۳۲/۱	۵۸/۷	۱۰۰/۷	۳۴/۹	۳۲/۱
1-Methylphenanthrene	۲۸/۸	۳۸/۸	۲۸/۱	۹/۲	۲۳/۱	۳۹/۴	۶۷/۶	۲۴/۲	۲۳/۰
Fluoranthene	۳۶/۳	۲۸/۹	۲۵/۸	۱۴/۰	۱۰/۸	۵۷/۱	۲۲/۱	۳۴/۹	۱۵/۲
Pyrene	۸۴/۴	۶۲/۷	۵۱/۱	۲۶/۶	۲۱/۹	۲۶۷/۸	۵۳/۸	۵۶/۱	۳۰/۱
Benzo (a) anthracene	۰/۸	۰/۸	۱/۴	۰/۳	۰/۶	۱/۳	1/0	۰/۸	۰/۷
Chrysene	۴/۱	۵/۳	۷/۷	۲/۳	۲/۴	۶/۵	۹/۳	۵/۱	۱۴/۰
Benzo[b]fluoranthene	۳/۱	۳/۸	۳/۸	۱/۵	۸/۵	۶/۲	۳/۳	۳/۹	۱/۴
Benzo (k) fluoranthene	۲/۱	۲/۹	۱/۹	۱/۲	۷/۶	۴/۰	۲/۲	۱/۸	۱/۱
Dibenzo[a,h]anthracene	۰/۴	۰/۴	۰/۵	۰/۲	۰/۸	۱/۲	۰/۶	۰/۵	N.D
Benzo(e) pyrene	۶/۲	۸/۱	۸/۳	۸/۷	۱۸/۰	۲۱/۳	۸/۲	۷/۸	۲/۸
Benzo (a) pyrene	۱/۷	۲/۰	۲/۳	۱/۰	۳/۳	۵/۸	۳/۶	۱/۹	۰/۹
Perylene	۴/۲	۶/۸	۱۲/۷	۴/۵	۱۰/۲	۱۱/۹	۸/۳	۵/۰	۲/۷
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	۰/۲	۰/۴	۰/۵	N.D.	۰/۵	۰/۶	۰/۵	۰/۲	N.D
Benzo[ghi]perylene	۳/۲	۳/۱	۳/۵	۱/۵	۲/۹	۲۷/۲	۹/۰	۲/۴	۰/۹
Total PAH	۷۴۸/۲	۲۹۰۴/۸	۱۴۶۱/۶	۵۹۶/۳	۱۹۵۶/۰	۵۳۷۷/۳	۵۲۵/۹	۴۴۵/۲	۵۶۹/۹
CPI	۱/۲۹	۱/۲۷	۲/۳۴	۱/۳۷	۲/۲۵	۱/۴۹	۲/۹۵	۲/۶۰	۱/۶۷
SHC/TOC	۱۱/۸۵	۸/۱۵	۰/۸۰	۳/۷۷	۷/۶۰	۲/۲۵	۳/۶۳	۴/۰۳	۷/۹۱
LHC/TOC	۱۱/۱۰	۴/۳۹	۱/۴۰	۵/۱۷	۱۱/۱۹	N.A	۸/۱۳	۱۳/۷۶	۶/۰۱
HMW>C23	۹۳۸/۲	۵۵۶/۷	۵۶۴/۹	۸۷۳/۰	۲۱۷۶/۸	۱۹۱/۳	۱۵۶۲/۶	۲۲۰۲/۷	۷۹۲/۵
LMW<C23	۱۳۳۹/۸	۱۳۰۶/۱	۳۵۵/۴	۶۱۶/۸	۱۸۶۷/۷	۳۶۱/۲	۹۵۲/۵	۸۱۸/۷	۱۰۶۸/۵
Σ HC	۲۵۹۲/۸	۲۲۳۷/۴	۹۸۵/۵	۱۶۵۸/۵	۴۴۳۹/۱	۶۲۷/۳	۲۸۴۶/۲	۳۲۸۹/۲	۲۱۳۱/۱
Σ HC/TOC	۷۳/۰۰	۳۸/۴۰	۷/۶۰	۲۷/۵۰	۴۷/۳۰	۱۱/۶۰	۲۹/۷۰	۴۴/۰۰	۴۳/۵۰
TAR _{HC}	۰/۹۳	۰/۵۳	۱/۷۴	۱/۳۷	۱/۴۷	N.A	۲/۲۳	۳/۴۱	۰/۷۵
U/R	۳/۵۵	۴/۴۳	۰/۳۴	۴/۴۲	۳/۵۰	۴/۴۴	۰/۷۷	۰/۳۶	۵/۹۲
nC ₁₇ /Pr	۰/۹۵	۰/۹۳	۱/۲۵	۱/۱۸	۱/۸۴	۱/۱۳	۰/۷۸	۱/۰۶	۱/۲۰
nC ₁₈ /Ph	۱/۰۴	۱/۰۶	۱/۳۱	۱/۳۰	۱/۰۷	۱/۱۵	۰/۷۹	۱/۰۶	۱/۱۶
Pr/Ph	۰/۶۰	۰/۵۷	۰/۵۵	۰/۵۷	۰/۵۸	۰/۵۷	۰/۵۹	۰/۶۳	۰/۵۶

ادامه جدول شماره (۱):

Surface sediment (Qeshm part stations), cm									
Compounds	Q ₁₀	Q ₁₁	Q ₁₂	Q ₁₃	Q ₁₄	Q ₁₅	Q ₁₆	Q ₁₇	Q ₁₈
Naphtalene	۳۷۷۰/۰	۴۸۹/۰	۹۱۵/۳	۱۶۸/۶	۴۳۲/۱	۳۳۲/۱	۱۶۱/۸	۱۸۸۵/۴	۳۹۶/۱
Acenaphthylene	۷/۲	۱۳/۳	۸/۹	۳/۲	۸/۳	۵/۵	۸/۴	۵/۸	۸/۵
Acenaphthene	۰/۷	۱/۱	۰/۸	۰/۳	۰/۶	۰/۶	۱/۰	۰/۸	۰/۸
Fluorene	۶/۸	۱۰/۵	۸/۰	۲/۲	۴/۶	۵/۳	۶/۴	۶/۸	۷/۴
Phenanthrene	۵۷/۵	۶۲/۷	۶۱/۷	۶۶/۴	۵۱/۰	۶۲/۹	۳۷/۹	۵۴/۳	۵۱/۱
Anthracene	۳/۶	۲/۲	۳/۴	۴/۷	۲/۷	۴/۰	۱/۹	۲/۰	۲/۷
3-Methylphenanthrene	۷/۹	۷/۵	۷/۸	۷/۱	۴/۲	۸/۱	۵/۱	۷/۲	۵/۸
2-Methylphenanthrene	۸/۷	۹/۱	۹/۵	۹/۲	۵/۰	۹/۹	۶/۴	۹/۲	۷/۴
2-Methylanthracene	۱۲/۵	۴/۸	۳/۷	۱/۹	۴/۹	۱/۶	۰/۹	۱/۴	۱/۳
9-Methylphenanthrene	۵۴/۸	۵۲/۲	۵۷/۹	۵۵/۴	۲۶/۶	۶۱/۳	۳۷/۸	۵۲/۵	۴۲/۶
1-Methylphenanthrene	۳۹/۲	۳۵/۸	۴۰/۸	۳۸/۶	۲۰/۱	۴۴/۱	۲۸/۰	۳۵/۰	۳۰/۱
Fluoranthene	۲۰/۹	۲۶/۰	۲۶/۹	۳۰/۵	۳۹/۳	۳۶/۴	۱۵/۴	۲۱/۵	۲۴/۴
Pyrene	۴۶/۶	۱۰۰/۲	۶۰/۰	۸۵/۷	۱۱۶/۰	۷۹/۱	۳۶/۸	۴۰/۴	۷۹/۵
Benzo (a) anthracene	۱/۷	۰/۶	۲/۳	۱/۹	۰/۶	۲/۶	۰/۵	۱/۳	۱/۱
Chrysene	۵/۹	۲/۹	۶/۴	۷/۸	۴/۳	۱۱/۱	۵/۲	۴/۱	۴/۳
Benzo[b]fluoranthene	۳/۴	۲/۲	۳/۵	۷/۲	۴/۸	۶/۲	۲/۱	۱/۵	۲/۱
Benzo (k) fluoranthene	۲/۱	۱/۳	۲/۰	۵/۵	۳/۰	۴/۲	۱/۷	۰/۹	۱/۵
Dibenzo[a,h]anthracene	۰/۸	۰/۳	۰/۴	۰/۹	۰/۴	۰/۸	۰/۴	۰/۲	۰/۳
Benzo(e) pyrene	۵/۰	۵/۵	۵/۹	۱۲/۰	۱۰/۲	۱۲/۴	۴/۵	۲/۶	۴/۶
Benzo (a) pyrene	۱/۷	۱/۱	۱/۷	۳/۷	۱/۷	۳/۲	۱/۹	۰/۶	۱/۴
Perylene	۲۳	۹/۸	۲۳/۴	۱۲/۹	۸/۵	۱۲/۳	۵/۹	۴/۵	۸/۴
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	۰/۵	۰/۳	۰/۲	۰/۷	۰/۲	۰/۴	۰/۲	N.D	۰/۲
Benzo[ghi]perylene	۲/۸	۲/۹	۳/۷	۴/۱	۴/۶	۳/۳	۲/۶	۱/۰	۲/۳
Total PAH	۳۰۸۳/۲	۸۴۲/۲	۱۲۵۴/۲	۵۳۳/۵	۷۵۳/۷	۶۰۷/۱	۳۷۲/۵	۲۱۳۸/۸	۵۸۳/۷
CPI	۳/۹۹	۳/۴۰	۴/۰۵	۶/۳۸	۲/۸۱	۱/۷۴	۱/۷۸	۱/۳۵	۴/۰۱
SHC/TOC	۵/۹۲	۴/۳۲	۳/۶۱	۰/۷۶	۲/۱۱	۲/۹۱	۳/۵۰	۸/۴۱	۱/۸۹
LHC/TOC	۸۵/۲۵	۱۸/۴۸	۲۰/۶۵	۷/۸۲	۷/۳۰	۲/۵۱	۲/۱۸	۵/۱۸	۵/۵۲
HMW>C23	۴۹۷۵/۴	۴۸۳۱/۸	۳۸۶۱/۹	۳۰۶۰/۷	۱۲۰۰/۸	۵۹۹/۴۰	۲۹۵/۹	۹۱۴/۰۰	۸۸۳/۳۰
LMW<C23	۱۳۲۱/۳	۹۹۱/۸۰	۱۰۲۳/۲	۴۴۷/۷۰	۴۰۷/۹۰	۵۷۳/۸۰	۳۶۹/۱	۱۳۴۳/۹۰	۳۳۰/۴۰
ΣHC	۶۵۹۶/۷	۶۱۲۲/۰	۵۰۷۸/۶	۳۵۸۵/۶	۱۷۰۲/۲	۱۲۷۵/۸	۷۷۴/۵	۲۵۵۵/۲	۱۲۹۷/۵
ΣHC/TOC	۸۷/۰۰	۶۶/۵۰	۶۲/۳۰	۲۳/۶۰	۲۵/۲۰	۲۳/۳۰	۱۹/۴۰	۵۲/۰۰	۲۰/۴۰
TAR _{HC}	۴/۳۶	۴/۲۷	۵/۷۲	۱۰/۱۷	۳/۴۵	۰/۸۶	۰/۶۲	۰/۶۱	۲/۹۱
U/R	۰/۷۳	۱/۲۴	۰/۳۵	۰/۱۲	۰/۸۵	۲/۶۲	۴/۳۹	۵/۴۷	۰/۱۰
nC ₁₇ /Pr	۱/۲۲	۱/۱۹	۱/۰۹	۱/۰۵	۱/۳۳	۱/۰۴	۰/۹۴	۰/۹۲	۱/۰۱
nC ₁₈ /Ph	۱/۰۹	۱/۰۹	۱/۰۵	۱/۰۹	۱/۳۶	۱/۰۵	۱/۰۷	۱/۰۶	۱/۰۲
Pr/Ph	۰/۵۸	۰/۵۵	۰/۵۸	۰/۵۲	۰/۵۷	۰/۵۶	۰/۵۶	۰/۵۳	۰/۵۷

Overall CPI₁₅₋₃₅= carbon preference index= (Σ OddsC₁₅₋₃₃ + Σ OddsC₁₇₋₃₅) / 2(Σ Even C₁₆₋₃₄). SHC/TOC= short chain hydrocarbon=μg of (nC₁₅ +nC₁₇ +nC₁₉)/mg of TOC. LHC/TOC= long chain hydrocarbon= μg of (nC₂₇ + nC₂₉ + nC₃₁) / mg of TOC. HMW= higher Molecular weight. LMW= lower molecular weight. ΣHC/ TOC= in unit of (ng/mg). TAR= n-C₂₇ + n- C₂₉ + n- C₃₁/ n-C₁₅ + n-C₁₇ + n- C₁₉. U/R = ratio of unresolved compounds/resolved compounds in gas chromatography. n -C₁₇/Pr= n-C₁₇/ Pristane. n- C₁₈/Ph= n- C₁₈/ Phytane. Pr/Ph= Pristane/ Phytane. N.D= not detected.

جدول شماره (۲): مقادیر حاصل برای نسبت‌های به کار رفته در تعیین منشاء PAHs در رسوبات سطحی جنگل‌های حرای منطقه قشم

منبع	منشاء سوختی	منشاء پتروژنیک	مقادیر محاسبه شده در تحقیق حاضر	نسبت‌های تعیین منشاء PAHs
Baumard, et al., 1998	> ۱۵	< ۱۰	۱۱/۱۶-۳۹/۲۱	Phe/An
Soclo, et al., 1999	> ۱	< ۱	۲/۷۷-۱۹/۱۸	Chr/BaA
Baumard, et al., 1998	< ۱	> ۱	۰/۲۱-۰/۶۲	Flu/Pyr
Yunker, et al., 2002	< ۰/۴	> ۰/۵	۰/۱۷-۰/۳۸	Flu/(Flu+Pyr)
Gschwend & Hites, 1981	< ۰/۴	> ۰/۴	۰/۰۵-۰/۳۶	BaA/Chr
Yunker, et al., 2002	< ۰/۲	> ۰/۵	۰/۰۲-۰/۳۰	IP/(IP+Bghi)
Zakaria & Mahat, 2006	> ۱	< ۱	۱-۵	MP/P
Yunker, et al., 2002	< ۰/۲	> ۰/۳۵	۰/۰۵-۰/۲۶	BaA/(BaA+Chr)
Yunker, et al., 2002	< ۰/۱	> ۰/۱	۰/۰۲-۰/۰۸	An/(An+Ph)
Budzinski, et al., 1997	زیاد	کم	۲/۸۱-۳۸/۹۲	LMW/HMW

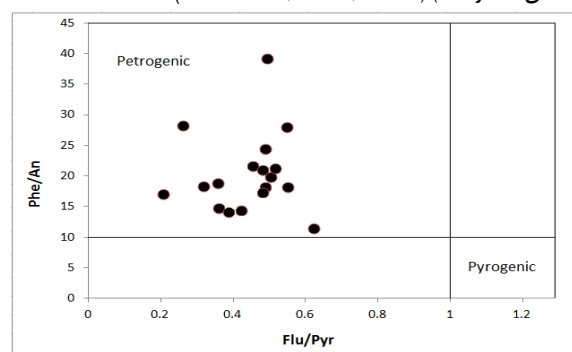
مشابه با پلات نمونه، نتایج حاصل از تحلیل تمامی پلات‌ها منشاء غالب پتروژنیک را به وضوح برای رسوبات برداشت شده از ایستگاه‌های جزیره قشم تأیید کردند. از سویی دیگر، شناسایی نفتالین با مقادیر زیاد در نمونه‌های رسوبات مورد مطالعه مدرک دیگری بر منشاء غالب نفتی ترکیبات PAHs است (شکل شماره ۳). نفتالین ساده‌ترین ترکیب PAHs با دو حلقه بنزنی است؛ از آنجایی که نفتالین بخش عمده نفت خام و فرآورده‌های نفتی سبک را تشکیل می‌دهد، می‌تواند به‌عنوان یک شاخص بسیار مهم از منشاء نفتی آلودگی PAHs باشد (Venkatesan and Kaplan, 2000; Yang, et al., 1982). علاوه بر این در همه ایستگاه‌های نمونه‌برداری LMW بیش از ۸۰٪ از کل PAHs را به خود اختصاص می‌دادند (شکل شماره ۳) که این موضوع نیز گواهی بر این ادعاست که منشاء غالب PAHs در منطقه مطالعاتی پتروژنیک یا نفتی است.

تعیین منشاء ورودی مواد آلی به رسوبات سطحی جنگل‌های حرای منطقه قشم براساس آلکان‌های نرمال (n-alkanes)

غلظت میانگین آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی ۱۸ ایستگاه نمونه‌برداری شده از بستر جنگل‌های مانگرو جزیره قشم به مقدار $2766/40 \pm 1782/20$ $\mu\text{g/g}$ تعیین شد که بمراتب بالاتر از غلظت آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی بسیاری از پهنه‌های گلی مانگرویی گزارش شده از اقصی نقاط دنیاست.

جدول شماره (۲)، به‌طور خلاصه نسبت‌های مورد استفاده و دامنه گسترش هر یک را در منطقه مطالعاتی نشان می‌دهد. چنانچه واضح است، مقادیر محاسبه شده برای نسبت‌های مذکور همگی بروشنی حاکی از وجود منشاء غالب نفتی برای ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی جنگل‌های حرای بخش قشم بوده است. گفتنی است بسیاری از محققان به منظور فراهم آوردن دید بهتری از منشاء PAHs، نسبت‌های مختلف تعیین منشاء در این ترکیبات را دو به دو با یکدیگر پلات کرده‌اند.

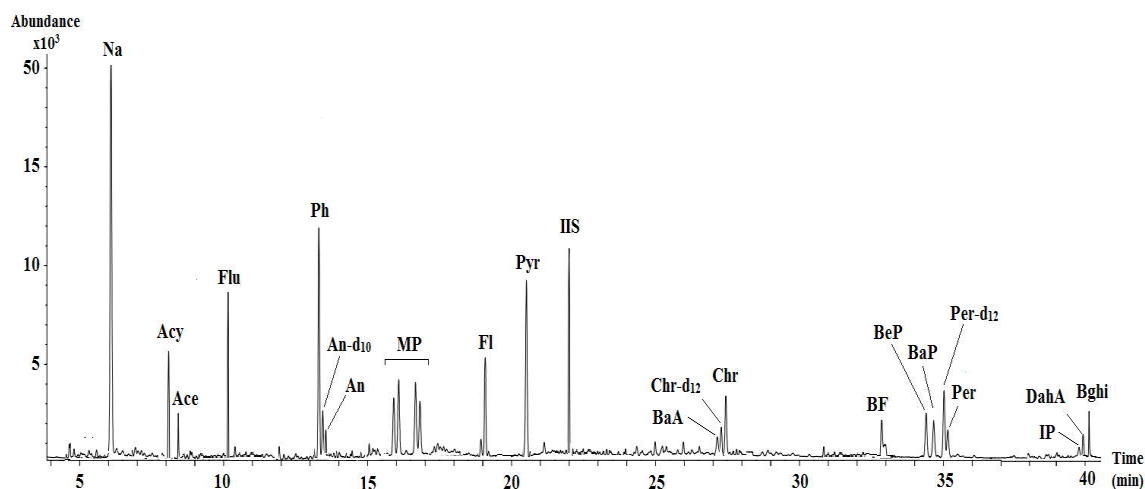
زون‌های مختلفی در این پلات‌ها تعریف شده است به‌گونه‌ای که هر یک از زون‌ها، نشان‌دهنده منشاء خاصی برای ترکیبات PAHs است. در مطالعه حاضر نیز از ترسیم پلات‌های پرکاربرد در تعیین منشاء ترکیبات PAHs با هدف رسیدن به تخمین منطقی‌تر از منشاء این ترکیبات استفاده شد که یک مورد ذکر شده است (شکل شماره ۲) (Budzinski, et al., 1997).



شکل شماره (۲): پلات نسبت‌های Flu/Pyr و Ph/An به-

منظور تعیین منشاء ترکیبات PAH در رسوبات سطحی جنگل‌های

مانگروی جزیره قشم



شکل شماره ۳: نمونه‌ای از کروماتوگرام دستگاه GC-MS در تجزیه و تحلیل ترکیبات PAH رسوبات سطحی جنگل‌های حرای قشم

شاخص CPI به طور گسترده‌ای در ژئوشیمی نفت برای تعیین منشأ آلکان‌های نرمال و همچنین درجه بلوغ مواد آلی به کار می‌رود (Yamamoto, et al., 2003; Wu, et al., 2001). این شاخص در واقع با استفاده از یک عبارت ساده ریاضی، نسبت طول زنجیر کربنی فرد به زوج آلکان‌های نرمال را به یک عدد تبدیل می‌کند.

اصولاً رسوبات محتوی نفت تمایل به نشان دادن عدم غالبیت در غلظت کربن‌های فرد و زوج را داشته که در نتیجه مقدار CPI برابر با ۱ یا نزدیک به ۱ را نشان می‌دهند (Yamamoto, et al., 2006; Wang, et al., 2003); در حالی که رسوبات حاوی مقدار چشمگیری آلکان‌های نرمال تغییرشکل نیافته معمولاً چیرگی بالاتری از کربن‌های فرد را آشکار می‌سازند، به گونه‌ای که CPI بالاتر از ۴ به وجود ورودی‌های مواد بیوژنیک اشاره دارد (Hu, et al., 2010; Tanner, et al., 2011; Maioli, et al., 2009).

مجموع غلظت آلکان‌های نرمال $n-C_{27}$ ، $n-C_{29}$ و $n-C_{31}$ را می‌توان برای سنجش سهم ورودی هیدروکربن‌ها از گیاهان خشکی استفاده کرد و در مقابل، مجموع آلکان‌های نرمال کوتاه زنجیر $n-C_{15}$ ، $n-C_{17}$ و $n-C_{19}$ به آلکان‌های منشأ یافته از منابع آبی اشاره دارد (Jeng and Huh, 2004; Jeng and Huh, 2006; Hu, et al., 2010). بر همین اساس شاخص TAR_{HC} نسبت آلکان‌های منشأ یافته از خشکی به آلکان‌های با منشأ آبی است که در مطالعات تعیین منشأ هیدروکربن‌ها کاربرد بسیار یافته است.

کاربرد شماری از شاخص‌های هیدروکربنی، برای ردیابی منشأ مواد آلی و ارزیابی آلودگی نفتی در رسوبات محیط‌های دریایی معمول است که از این میان می‌توان به مشخصه‌های تعیین منشأ پرکاربردی نظیر CPI ، TAR ، $^{10}U/R$ ، $n-C_{18}/Ph$ ، $n-C_{17}/Pr$ و همچنین $^{11}Pr/Ph$ اشاره کرد (Zhu, et al., 2005).

در مطالعه حاضر نیز جهت تعیین منشأ مواد آلی و وضعیت ژئوشیمیایی رسوبات سطحی جزیره قشم و همچنین ارزیابی وضعیت آلودگی نفتی در منطقه مطالعاتی از این مشخصه‌ها استفاده گردید (جدول شماره ۱). از جمله مشخصه‌های پر کاربرد در تعیین منشأ آلکان‌های نرمال و شرایط ژئوشیمی رسوبات، UCM^{12} است. UCM در واقع یکی از متعادل‌کننده‌ترین نشانه‌های وجود آلودگی نفتی در نمونه‌های آب یا رسوبات محسوب می‌شود و در واقع ترکیبات حل نشده‌ای از هیدروکربن‌ها بوده که در کروماتوگرام گازی هیدروکربن‌های آلیفاتیک به صورت افزایشی در خط پایه ظاهر می‌شود (Oya-Ita, et al., 2010). غلظت مطلق UCM و یا به طور جایگزین میزان نسبی آن که با نسبتی از هیدروکربن‌های غیر قابل انحلال به هیدروکربن‌های انحلالی (U/R)، بیان می‌شود به عنوان معیار دیاژنزی مناسب از میزان ورودی آلاینده‌ها در نمونه‌های زیست محیطی محسوب شده و برای ارزیابی سطح آلودگی نفتی موجود در منطقه مورد مطالعه استفاده می‌شود (Oliveira and Madureira, 2011). مقادیر بزرگتر از ۲ برای نسبت U/R ، نشان دهنده وجود آلودگی نفتی قابل توجه در منطقه مطالعاتی است (Simoneit, 1986; Wu, et al., 2001).

برای رسوبات برداشت شده از بستر جنگل‌های حرای منطقه قشم در دامنه ۵/۹۲ - ۰/۱۰ محاسبه شده که نشان‌دهنده آلودگی شدید تعدادی از نمونه‌های رسوبات این بخش (نمونه‌های دارای U/R بزرگتر از ۲) و تقریباً عاری از نفت بودن برخی دیگر از نمونه‌ها بوده است (Simoneit, 1986; Burns, et al., 2000; Wu, et al., 2001). U/R ایستگاه‌های نزدیک به جزیره قشم بمراتب کمتر از مقادیر به دست آمده برای ایستگاههایی که بیشتر در معرض جریان‌های آبی خلیج قرار داشته‌اند است.

همچنین دو نسبت $n-C_{17}/Pr$ و $n-C_{18}/Ph$ برای ۱۸ نمونه سطحی جنگل‌های مانگروی بخش قشم محاسبه شد که مقادیر $n-C_{17}/Pr$ در محدوده عددی ۰/۷۸ تا ۱/۸۴ و برای دومین نسبت از ۰/۷۹ تا ۱/۳۶ به دست آمد.

مقادیر نزدیک به ۱ این نسبت‌ها نشان‌دهنده وجود آلودگی نفتی زمینه‌ای در رسوبات جزیره قشم در کنار منشاء غالب گیاهی در نمونه‌های ساحلی جزیره بوده است (Aboul-Kassim and Simoneit, 1996; Pavlova and Papazova, 2003; Osuji, et al., 2009; Riyahi Bakhtiari, et al., 2011).

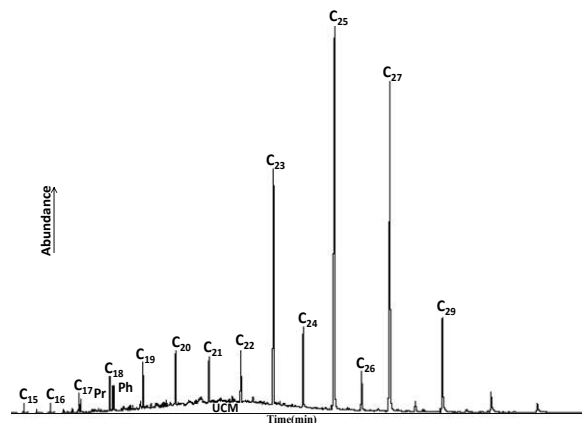
نسبت Pr/Ph که نشان‌دهنده شرایط محیط رسوبگذاری و نیز معیاری از آلوده بودن نمونه‌های محیطی به نفت است، در رسوبات ۰ تا ۵ سانتیمتری جنگل‌های حرای بخش قشم در محدوده ۰/۵۲ تا ۰/۶۳ محاسبه شد.

مقادیر محاسبه شده مبین وجود شرایط احیایی و وجود بقایای نفتی در رسوبات سطحی تجزیه و تحلیل شده است که با توجه به مشخصه غرقاب بودن رسوبات ریزدانه رسوبات بستر جنگل‌های مانگرو قابل قبول است (Jeng and Huh, 2006; Jeng and Huh, 2008; Osuji, et al., 2009).

در نمونه‌های رسوبات سطحی جنگل‌های مانگروی حاشیه جزیره قشم به دلیل وجود $CPI < 2$ ، مقادیر کم U/R، مقدارهای بالای TAR و غالب بودن آلکان‌های نرمال فرد بلند زنجیر، منشاء غالب گیاهی کاملاً واضح بوده است. در حالی که ایستگاه‌های دور از ساحل جزیره قشم که در مسیر کانال‌های آبی و تردد قایق‌ها واقع شده‌اند منشاء غالب نفتی را نشان داده‌اند.

شکل شماره (۴)، نشان‌دهنده توزیع آلکان‌های نرمال در نمونه‌ای شاخص از رسوبات سطحی بخش قشم است که منشاء غالب گیاهی را به وضوح نشان می‌دهد.

کروماتوگرام‌های حاصل از تجزیه و تحلیل نمونه‌های رسوبات سطحی جنگل‌های مانگروی بخش قشم با دستگاه GC-MS دو الگوی توزیع متفاوت از آلکان‌های نرمال را نشان داده‌اند. با این حال، آلکان‌های نرمال فرد بلند زنجیر $n-C_{23}$ ، $n-C_{25}$ و $n-C_{27}$ که شاخص واکس گیاهان عالی خشکی‌زی هستند (Jeng and Huh, 2006; Jeng and Huh, 2008; Hu, et al., 2009; Maioli, et al., 2011)، در اکثر نمونه‌های منطقه قشم چیرگی واضحی را داشته‌اند (شکل شماره ۴).



شکل شماره (۴): کروماتوگرام شاخص هیدروکربن‌های آلیفاتیک در غالب نمونه‌های رسوب سطحی جنگل‌های حرای جزیره قشم

شایان ذکر است، اکثر این ایستگاهها در حاشیه جزیره قشم واقع شده‌اند. رسوبات سطحی غالب ایستگاه‌های جنگل‌های مانگروی حاشیه جزیره قشم دارای دو مشخصه TAR (۱۰/۲۷-۰/۵۳) و CPI (۱/۲۷-۶/۳۸) بالا بوده و در نتیجه وجود منشاء غالب گیاهی را بروشنی آشکار ساخته‌اند (Jeng and Huh, 2008; Hu, et al., 2009; Scholz-Bottcher, et al., 2009; Riyahi Bakhtiari, et al., 2011; Maioli, et al., 2011). البته شماری از ایستگاهها نیز ترکیبی از منشاء نفتی و گیاهی را برای مواد آلی نشان داده‌اند. به علاوه، رسوبات تعدادی محدود از ایستگاهها نیز وجود منشاء غالب نفتی را برای مواد آلی استخراج شده از رسوبات این بخش نمایان ساخته‌اند.

$n-C_{17}/Pr$ و $n-C_{18}/Ph$ نیز دو نسبت بسیار پرکاربرد در مطالعات ژئوشیمی محیط زیست هستند. محیط‌های آلوده به نفت عموماً مقادیر پایین تری از این نسبت‌ها را نشان می‌دهند (Burns, et al., 2000; Wu, et al., 2001; Zhu, et al., 2005).

بتنهایی، به دلیل ماهیت این ترکیبات (صرفاً پیروژنیک و پیروژنیک)، ما را ندانسته به منشاء نفتی هدایت می‌کنند.

نتایج مطالعه موردی حاضر ضرورت کاربرد توأم نشانگرهای زیستی مولکولی مختلف را در تعیین منشاء نمونه‌های محیطی گوشزد می‌کند.

به بیانی دیگر، کاربرد توأم این دو نشانگر زیستی کاستی‌های کاربرد مجزای آنها را پوشش داده و ما را در رسیدن به نتایج کاملتر و موثق‌تری برای اتخاذ راهکارهای مدیریتی مؤثر رهنمود می‌سازد.

یادداشت‌ها

- 1- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH)
- 2- United States Environmental Protection Agency(US EPA)
- 3- Dichloromethane (DCM)
- 4- Sorugate (naphthalene-d₈, anthracene-d₁₀, chrysene-d₁₂ and erylene-d₁₂)
- 5- Rotary evaporator
- 6- Gas chromatography-mass spectrometry
- 7- Selected Ion Monitoring
- 8- Carbon Preference Index
- 9- Terrigenous /Aquatic Ratio
- 10- Ratio of unresolved compounds to resolved compounds in gas chromatography
- 11- Ratio of Pristane to Phytane
- 12- Unresolved Complex Mixture

تلفیق نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آلکان‌های نرمال و PAHs در نمونه‌های رسوبات سطحی جزیره قشم

توزیع آلکان‌های نرمال و نسبت‌های هیدروکربنی تعیین منشاء، همگی حاکی از وجود منشاء غالب بیوژنیک برای آلکان‌های نرمال در رسوبات پهنه‌های مانگرویی مجاور جزیره قشم بوده است که از درختان مانگرو نشأت یافته‌اند.

در ضمن، مطالعه حاضر براساس نسبت‌های n - m -C₁₇/Pr و U/R , Pr/Ph, C₁₈/Ph و همچنین وجود UCM به عنوان یکی از معتبرترین نشانه‌های وجود آلودگی نفتی، در تمامی نمونه‌ها نشان دهنده آلودگی رسوبات سطحی جنگل‌های حرای قشم به ورودی‌های قدیمی نفت در کنار منشاء غالب گیاهی بوده که با توجه به ریزش‌های پی در پی نفتی و وقوع جنگ‌های گذشته در منطقه خلیج فارس قابل توجیه است. این در حالی است که نسبت‌های مورد استفاده در منشاء‌یابی ترکیبات PAHs بروشنی منشاء غالب نفتی را نشان داده‌اند.

علت آن که نتایج تعیین منشاء آلکان‌های نرمال و PAHs در رسوبات سطحی منطقه مطالعاتی تأییدکننده هم نبوده است را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که PAHs برخلاف آلکان‌های نرمال توانایی شناسایی منشاء طبیعی (بیوژنیک) برای مواد آلی نمونه‌های محیطی را در اختیار قرار نمی‌دهند از این رو در حقیقت منشاء غالب برای مواد آلی رسوبات منطقه مطالعاتی گیاهی (واکس گیاهان عالی خشکی‌زی) بوده است، اما مطالعه ترکیبات PAHs

منابع مورد استفاده

- Aboul-Kassim, T.A.T., B.R.T., Simoneit. 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt. 1. aliphatic hydrocarbons characterisation and sources. *Marine Chemistry* 54(1-2), 135-158.
- Braulik, G.T., et al. 2010. Marine mammal records from Iran. *Journal of cetacean research and management* 11(1), 49-63.
- Budzinski, H., et al. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in The Gironde Estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Burns, K.A., S., Codi, N.C., Duke. 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(7-12), 392-402.

Colombo, J.C., et al. 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.

Eganhouse, R. 1997. Molecular Markers in Environmental Geochemistry, American Chemical Society, Washington.

Ghasemi, S., et al. 2010. A review of mangrove value and conservation strategy by local communities in Hormozgan province, Iran. Journal of American Science 6(10), 329-338.

Gogou, A., I., Bouloubassi, E.G., Stephanou. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments, Marine Chemistry 68 (4), 265-282.

Gschwend, P.M., R.A., Hites. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 2359-2367.

Hernandez, M.E., et al. 2001. Origin and transport of n-alkane-2-ones in a subtropical estuary: potential biomarkers for seagrass-derived organic matter. Organic Geochemistry 32, 21-32.

Hu, L., et al. 2009. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. Marine Chemistry 113(3-4), 197-211. Jeng, W. L., Huh, C. A. 2004. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. Organic Geochemistry 35(5), 647-660.

Jeng, W. L., C.A., Huh. 2006. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between the southern Okinawa Trough and a nearby river with high sediment discharge. Estuarine, Coastal and Shelf Science 66, 217-224.

Jeng, W.L., C.A., Huh. 2008. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between East China Sea and southern Okinawa Trough. Continental Shelf Research 28, 582-592.

Jeng, W.L., M.P., Chen. 1995. Grain size effect on bound lipids in sediments off northeastern Taiwan. Organic Geochemistry 23(4), 301-310.

Ke, L., et al. 2002. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill. Marine Pollution Bulletin 45, 339-347.

Khan, N., D., Al-Ajmi. 1998. post-war imperatives for the sustainable management of the gulf ecosystem. Environment International 24(1-2), 239-248.

Leschine, T.M. 2002. Oil Spills and the Social Amplification and Attenuation of Risk. Spill Science & Technology Bulletin 7(1-2), 63-73.

Louati, A., et al. 2001. Hydrocarbon Contamination of Coastal sediments from the Sfax Area (Tunisia), Mediterranean. Marine Pollution Bulletin 42(6), 445-452.

- Maioli, O.L.G., et al. 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research* 31, 1116–1127.
- Mille, G., et al. 2006. Source of hydrocarbons in sediments of the Bay of Fort de France (Martinique). *Chemosphere* 64(7), 1062-1073.
- Naidoo, G., Y., Naidoo, P., Achar .2010. Responses of the mangroves *Avicennia marina* and *Bruguiera gymnorrhiza* to oil contamination. *Flora* 205, 357–362.
- Oliveira, C.R., L.A.S., Madureira .2011. Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 173, 91–105.
- Osuji, L.C., R.E., Ogali, A.U., Kalu .2009. The use of Pristane and Phytane biomarkers: a rethink of the cognoscenti. *Scientia Africana* 8(2), 42-52.
- Oyo-Ita, O.E., et al. 2010. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons and ketones in surface sediments from the Cross River Estuary, S.E. Niger Delta, Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation* 5(1), 1-11.
- Pavlova, A., D., Papazova .2003. Oil-spill identification by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science* 41(5), 271-273.
- Riyahi Bakhtiari, A., et al. 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in Suspended Particulate Matter and Sediments from the Langat River, Peninsular Malaysia. *EnvironmentAsia* 2, 1-10.
- Riyahi Bakhtiari, A., et al. 2011. variation and origins of aliphatic hydrocarbons in sediment cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia. *Environmental Forensics* 12(1), 1-12.
- Scholz-Bottcher, B.M., et al. 2009. Natural vs. anthropogenic sources of hydrocarbons as revealed through biomarker analysis: A case study in the southern Gulf of Mexico. *BoletIn de la Sociedad Geologica Mexicana* 61(1), 47-56.
- Sikes, E.L., et al. 2009. Sources of organic matter in a coastal marine environment: Evidence from n-alkanes and their $\delta^{13}C$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. *Marine Chemistry* 113(3-4), 149–163.
- 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.
- Tanner, B.R., et al. 2010. Comparison of bulk and compound-specific $d^{13}C$ analyses and determination of carbon sources to salt marsh sediments using n-alkane distributions (Maine, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 86, 283–291.
- Tarozo, R., M., Frena, L.A.S., Madureira .2010. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the laguna estuarine system, South Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21(12), 2308-2318.

Venkatesan, M.I., I.R., Kaplan .1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2135-2149.

Wang, X-C., et al. 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin* 52(2), 129–138.

Wu, Y., et al. 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry* 76 (1-2), 1-15.

Yamamoto, K., et al. 2003. latitudinal change of normal paraffin composition in the northwest Pacific sediments. *Marine Geology* (3-4), 196, 157-170.

Yang, G.P. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* 108, 163-171.

Zahed, M. A., F., Ruhani, S., Mohajeri .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., et al. 2008. characterization of alkanes, hopanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tar-Balls collected from east coast of Peninsular Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 56(5), 950-962.

Zhang, J., et al. 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., et al. 2005. The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing. *Organic Geochemistry* 36(3), 475–483