

ارزیابی الگوی توزیع مکانی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) و آلکان‌های نرمال بر اساس غلظت و منشأ در رسوبات سطحی تالاب شادگان، استان خوزستان

اکرم بمانی خرائق^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^{۲*}، جهانگرد محمدی^۳، روح اله تقی زاده^۴

۱. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و کشاورزی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران.
۲. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، ایران.
۳. گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد، ایران.
۳. گروه مهندسی طبیعت، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۲۰

شناسه دیجیتال (DOI): [10.22113/jmst.2017.42315](https://doi.org/10.22113/jmst.2017.42315)

چکیده:

تالاب شادگان به عنوان بزرگترین تالاب ایران همواره در معرض ورود هیدروکربن‌ها از طریق ورودی‌های اصلی تالاب شامل رودخانه جراحی، جزرومدهای خلیج فارس از پایین دست، ته نشست اتمسفری و نشت احتمالی از خطوط انتقال نفت می‌باشد. با توجه به اهمیت، گستردگی تالاب و تعدد منابع انتشار هیدروکربن‌ها در آن، هدف از این مطالعه پهنه‌بندی هیدروکربن‌ها بر اساس غلظت و منشأ آن‌ها با استفاده از روش‌های زمین‌آماری می‌باشد. نمونه‌های رسوب سطحی در عمق ۵-۰ سانتیمتری از بستر تالاب در ۲۰۲ نقطه به روش سیستماتیک-تصادفی برداشت شدند. آنالیز هیدروکربن‌ها با استفاده از دستگاه GC-MS انجام شد. نقشه‌های پهنه بندی غلظت و منشأ ترکیبات PAH بر اساس غلظت کل این ترکیبات و نسبت MP/P و آلکان‌های نرمال به ترتیب بر اساس غلظت کل آلکانهای نرمال و شاخص CPI تهیه شدند. برای تهیه نقشه‌های توزیع مکانی از روش کریجینگ معمولی استفاده شد. در ابتدا نرمال‌یته داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف بررسی شد. به منظور تحلیل ساختار مکانی از واریوگرام استفاده شد. برای ارزیابی دقت تخمین‌گر و بررسی خطای درون‌یابی از روش‌های اعتبار سنجی متقاطع استفاده شد و خطای برآورد با استفاده از شاخص آماری ریشه‌ی میانگین مربعات خطا (RMSE) محاسبه شد. برای ترسیم واریوگرام و تهیه نقشه‌های پهنه بندی، از نرم افزارهای GS⁺ و Arc GIS استفاده شد. نتایج پهنه بندی بر اساس غلظت و منشأ هیدروکربن‌ها وجود غالبیت منشأ پتروژنیک در رسوبات سطحی سرتاسر منطقه را نشان می‌دهند. در مطالعه حاضر، ۹۰ درصد منطقه مطالعاتی تحت تاثیر ورودی‌های نفتی دستخوش آلودگی مزمین می‌باشد.

واژگان کلیدی: الگوی توزیع مکانی، آلکانهای نرمال، PAHs، رسوبات سطحی، تالاب شادگان.

* نویسنده مسئول، پست الکترونیک: riahi@modares.ac.ir

۱. مقدمه

ارزیابی نحوه پراکنش و الگوی توزیع مکانی آلاینده‌ها زمینه مطلوب تری جهت درک بهتر از تهدیداتی که منابع آلاینده می‌توانند داشته باشند، فراهم می‌آورند (Bieñ et al., 2005) به همین دلیل استفاده از تکنیک‌های GIS^۱ در مطالعات مربوط به توزیع آلاینده‌ها در محیط زیست توصیه می‌شود (Matějíček et al., 2006; Zhou et al., 2007). کاربرد روش‌های مختلف درون‌یابی شامل روش‌های زمین‌آماری در رشته‌های مختلفی نظیر مهندسی معدن (Huijbregts and Journal, 1987) و علوم محیط زیست (Goovaerts, 1997; McDonnell Webster, 2001) توسعه یافته است. زمین‌آمار شاخه‌ای از آمار عملی است که هم تغییرات ساختاری و هم تغییرات مکانی را مورد توجه قرار می‌دهد. در آمار کلاسیک تحلیل فضایی داده‌ها انجام نمی‌شود و نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری نمونه هیچگونه اطلاعاتی راجع به مقدار آن کمیت در نمونه‌های دیگر به فواصل مختلف ارائه نمی‌کند. این در حالی است که زمین‌آمار علاوه بر مقدار یک کمیت در یک نمونه، موقعیت فضایی نمونه را نیز مورد توجه قرار می‌دهد. بدین لحاظ می‌توان موقعیت فضایی نمونه‌ها را همراه با مقدار کمیت مورد نظر بصورت همزمان مورد تحلیل قرار داد. با این تکنیک می‌توان با استفاده از داده‌های یک کمیت در مختصات معلوم، مقدار مجهول همان کمیت را در نقطه‌ای با مختصات معلوم دیگری تخمین زد (Hassanipak, 1999).

یکی از مشکلات اصلی در ارزیابی وضعیت آلودگی، عدم امکان نمونه برداری از تمامی نقاط به دلیل هزینه‌های بالا و عدم دسترسی به منطقه می‌باشد. تالاب شادگان به عنوان بزرگترین تالاب ایران با مساحت ۵۳۷۷۰۰ هکتار حدود ۲۸٪ مساحت کل تالاب‌های کشور را شامل می‌شود (Pandam, 2002).

این تالاب یکی از مهمترین و ارزشمندترین تالاب‌های کشور و به عنوان یک تالاب مهم بین‌المللی شناخته شده است. وسعت تالاب، طبیعی بودن آن، غنای بالای گونه‌های گیاهی و جانوری و زیستگاه‌های ارزشمند آن، ارزش فوق‌العاده‌ای را برای تالاب به همراه دارد (Behroozirad, 2008). این اکوسیستم همواره در معرض ورود هیدروکربن‌ها از طریق ورودی‌های اصلی تالاب شامل رودخانه جراحی، طغیان‌های فصلی رودخانه‌ها از بالادست، جزرومدهای خلیج فارس از پایین‌دست، ته نشست اتمسفری و نشست احتمالی از خطوط انتقال نفت می‌باشد. تقریباً تمام منطقه حوضه آبریز بر روی میادین نفتی قرار دارد و نشانه‌های متعدد فعالیت‌های مرتبط شامل خطوط انتقال نفت، تلمبه‌خانه‌ها، چاه‌های نفت، تجهیزات تزریق و سوزاندن گازها و غیره را می‌توان در همه‌جا مشاهده کرد (Pandam, 2002). در نتیجه ورود هیدروکربن‌ها با منشاهای متفاوت، مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها در اکثر رسوبات آبی وجود دارد. بنابراین، انجام آنالیزهای تفصیلی جهت روشن شدن ترکیب دقیق و منشأ هیدروکربن‌ها در محیط‌های آبی امری ضروری به نظر می‌رسد (Gogou et al., 2000). در این بررسی رسوبات به عنوان پایه آنالیزها انتخاب شده است، زیرا رسوب نقش مهمی در انتقال و ذخیره‌سازی آلاینده‌ها ایفا می‌نماید (Long, 1996; Fichet et al., 1999; Yap et al., 2002) و در اکثر مواقع جهت شناسایی منشأ آلودگی در دو بعد مکانی و زمانی استفاده می‌شود (Brich et al., 2001). بررسی توزیع مکانی آلاینده‌ها در رسوبات می‌تواند نقش موثری در تبیین سابقه آلودگی اکوسیستم‌های آبی و همچنین موقعیت مکانی منابع آلودگی و نحوه انتشار آلاینده‌ها داشته باشد. همچنین پهنه‌بندی و تهیه نقشه‌ی وضعیت آلودگی منطقه با آلاینده‌های آلی کمک می‌نماید تا بایک نگاه، وضعیت آلودگی منطقه به هر ترکیب آلی مشخص شده و اعمال اقدامات مدیریتی جهت کنترل و حذف آلاینده‌ها بصورت یکپارچه صورت پذیرد. همچنین

^۱Geographic Information System

در سال ۱۹۷۵ (۱۳۵۴) به ثبت رسیده است. بخشی از تالاب به مساحت ۳۲۷۰۰۰۰ هکتار (واقع در جنوب جاده دارخوین-شادگان) از سال ۱۹۷۴ به عنوان پناهگاه حیات وحش تحت حفاظت قرار دارد (Kaffashi et al., 2011). تالاب بین المللی شادگان از تنوع زیستی بسیار غنی برخوردار است که از جمله ۱۷۴ گونه پرنده (که ۱۳ گونه آن‌ها در معرض خطر جهانی قرار دارند)، ۴۰ گونه پستاندار، بیش از ۸۱ گونه ماهی، ۴ گونه میگو و بیش از ۱۱۰ گونه گیاهی را می‌توان نام برد (Soleimani et al., 2009). این تالاب به عنوان یک تالاب دائمی، زیستگاه مهمی از نظر زمستان گذرانی و زاد آوری بسیاری از پرندگان مهاجر که از اروپا و آسیای شمالی می‌آیند محسوب می‌شود (زادمهر، ۱۳۸۵). منابع اقتصادی- اجتماعی تالاب متنوع بوده و در تأمین زندگی روستائیان منطقه نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند (Kaffashi et al., 2011).

نمونه برداری رسوبات به روش سیستماتیک-تصادفی بمنظور پوشش کل تالاب در عمق ۵-۰ سانتیمتری از بستر تالاب انجام شد. بدین منظور منطقه مورد مطالعه به سلول‌های ۵×۵ کیلومتر تقسیم شده و سپس بر اساس اطلاعات میدانی مربوط به منطقه در مناطقی که احتمال وجود هیدروکربن‌ها بیشتر بود فاصله شبکه‌ها ۲/۵×۲/۵، ۱×۱، ۲/۵×۲/۵ و ۵۰۰ متر انتخاب و نمونه‌های رسوب سطحی در ۲۰۲ نقطه موقعیت یابی شده توسط GPS، در محدوده هر سلول به وسیله گراب وان وین جمع آوری شد (شکل ۱). نمونه‌های رسوب داخل ظروف پلی اتیلنی بصورت منجمد، به آزمایشگاه منتقل و تا زمان آنالیزهای شیمیایی در دمای ۲۰°C- نگهداری شدند. در این بررسی آلکان‌های نرمال در محدوده کربنی $n-C_{14}$ - $n-C_{33}$ و ۳۰ ترکیب PAH که ۱۶ ترکیب لیست اولویت آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۳ نیز جزء آن بود، مورد آنالیز قرار گرفت. روش آنالیز ترکیبات PAH شامل استخراج، مراحل کروماتوگرافی ستونی و سپس

نقشه‌های آلودگی که توسط درون‌یابی غلظت‌های اندازه‌گیری شده‌ی آلاینده‌ها تولید می‌شوند، ممکن است اطلاعاتی در زمینه سهم نسبی منابع مختلف تاثیرگذار را فراهم آورند (Yay et al., 2008). از این رو با توجه به تهدیدات پیش‌روی این زیست‌بوم و نیز اهمیت و نقش اکولوژیک آن، بویژه در زندگی بومیان منطقه مطالعاتی لزوم انجام تحقیقات و پایش‌های زیست محیطی مستمر را آشکار می‌سازد، لازم به ذکر است که در زمینه انتشار و آلودگی ترکیبات هیدروکربنی، مطالعات انجام شده در تالاب بین‌المللی شادگان بسیار محدود بوده که از آن جمله می‌توان به مطالعه Zare-maivan (2011) اشاره نمود. در این مطالعه میزان غلظت هیدروکربن‌ها در پوشش گیاهی تالاب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن نشان داد که میزان غلظت هیدروکربن‌ها در گیاهانی که در بخش جنوبی جاده ماهشهر-آبادان رشد یافته‌اند بیشتر از گیاهانی است که در بخش شمالی آن وجود دارند. در این بررسی سعی شده است، با استفاده از روش‌های زمین‌آماری الگوی پراکنش ترکیبات PAH^۱ و آلکان‌های نرمال^۲ مشخص و کانون‌های اصلی آلودگی تعیین شوند تا بر این مبنا زمینه اتخاذ رویکردهای مدیریتی لازم فراهم آید. لازم به ذکر است استفاده توأم از ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال اطلاعات جامعی را در زمینه منشا هیدروکربن‌ها فراهم می‌آورد.

۲. مواد و روش‌ها

تالاب شادگان در منتهی الیه حوضه رودخانه جراحی در عرض جغرافیایی ۴۸ درجه و ۲۰ دقیقه طول شرقی و ۳۰ درجه و ۱۶ دقیقه عرض شمالی در جنوب غربی ایران، بین شهرهای شادگان، آبادان و ماهشهر در استان خوزستان قرار دارد و در سمت پایین دست تالاب به خلیج فارس می‌پیوندد (شکل ۱). این تالاب بزرگترین رامسر سایت ایران است که

^۱ EPA (Environmental Protection Agency)

^۱ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
^۲ n-alkanes

دستگاه GC-MS (vial) ml ۲/۵ منتقل شد. در مرحله بعدی نمونه‌ها با جریان نسبتاً آرام گاز نیتروژن تقریباً خشک شدند و قبل از تزریق به دستگاه GC-MS، ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی (IIS^۴) به نمونه‌ها اضافه شد.

قبل از پردازش و مدل‌سازی ساختار تغییرپذیری مکانی آلاینده‌ها، بررسی رفتار آماری داده‌ها با استفاده از روش‌های آمار کلاسیک ضروری است. برای آزمون نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف استفاده شد. در صورت نرمال نبودن داده‌ها از تبدیل برای نرمال نمودن داده‌ها استفاده شد. در ۴ دسته داده مورد بررسی در این مطالعه (غلظت کل ترکیبات PAH، نسبت MP/P^۵، غلظت کل آلکانهای نرمال و شاخص CPI^۶)، بعلاوه پراکندگی بالا بین نقاط مورد بررسی، احتمال حضور نقاط پرت بمنظور شناسایی و حذف آن‌ها صورت گرفت. نتایج حاصل از آنالیز آزمایشگاهی نمونه‌های برداشت شده از منطقه و همچنین تنوع شرایط منطقه و تاریخچه حوادث نفتی منطقه مبنی بر وقوع ریزش‌های مداوم نفتی و وجود آلودگی بالا بصورت نقطه‌ای بر اساس مشاهدات میدانی، این میزان پراکنش میان داده‌های مطالعاتی را توجیه می‌نماید. تخمین زمین‌آماري داده‌ها شامل دو مرحله می‌باشد. مرحله اول، شناخت و مدل‌سازی ساختار فضایی داده‌های مورد تخمین است. در این مرحله مفاهیم پیوستگی، همگنی و ساختار فضایی داده‌ها به وسیله تغییر نما^۷ تحلیل و بررسی می‌شود. مرحله دوم، تخمین زمین‌آماري داده‌ها به روش‌های میانبایی است که به مشخصات مدل تغییرنما در مرحله اول وابسته است (Hassanipak, 1999).

به منظور تحلیل ساختار مکانی از واریوگرام استفاده شد و حضور و عدم حضور روند مورد بررسی قرار گرفت. دوپارامتر مهم در استخراج نیم تغییرنما دخالت دارند. اول فاصله h مربوط به H-scatter است

استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی^۱ (GC-MS) می‌باشد که توضیحات کامل این روش توسط Zakaria و همکاران (2002) و Riyahi و Bakhtiari و همکاران (2009) ارائه شده است. تمامی ظروف قبل از استفاده بوسیله متانول، استون و هگزان شسته شده تا آلودگی‌های آلی از آن‌ها زدوده شدند. نمونه‌های رسوب بوسیله دستگاه فریز درایر خشک شده و حدود ۱۰ گرم وزن خشک رسوبات جهت استخراج مورد استفاده قرار گرفت. بمنظور یکسان سازی اندازه ذرات بین نمونه‌های مورد مطالعه، کلیه نمونه‌ها از الک استاندارد ۶۳ (۲۵۰ μm) عبور داده شدند. قبل از فرآیند استخراج ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت به نمونه‌ها اضافه شد. جهت استخراج مواد آلی از نمونه‌ها از دستگاه سوکسله استفاده شد. حلال آلی مورد استفاده در این مرحله ۷۰ ml دی‌کلرومتان بود. برای از بین بردن گوگرد، به نمونه‌های استخراج شده، چند قطعه مس فعال شده اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت، نمونه‌های درون بالن ته گرد، بوسیله دستگاه تبخیرکننده‌ی چرخشی^۲ حجم‌شان به زیر ۱۰ ml رسانده شده و نمونه‌های استخراج شده بر روی ستون شیشه‌ای حاوی سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده بوسیله آب، اضافه گردید و سپس بوسیله ۲۰ ml مخلوط Hex/DCM^۳ به نسبت حجمی (۳:۱)، هیدروکربن‌ها شامل PAHs، *n*_alkanes، Hopanes و غیره جدا شدند. سپس هیدروکربن‌های بدست آمده از مرحله‌ی اول کروماتوگرافی بوسیله ستون سیلیکاژل کاملاً فعال شده، به سه بخش مجزا جدا سازی می‌گردد که در این مرحله جهت جداسازی ترکیبات PAH از مخلوط Hex/DCM به نسبت حجمی (۳:۱) و به میزان ۱۴ ml استفاده شد. بخش جدا شده‌ی ترکیبات PAH بوسیله دستگاه تبخیرکننده‌ی چرخشی و جریان ملایم گاز نیتروژن، حلال پرانی شده تا به حجم ۲-۱ ml رسید، سپس نمونه‌ی مربوطه بوسیله پیپت پاستور به ظرف شیشه‌ای مخصوص

^۱ Internal Injection Standard

^۲ methyl-phenanthrene/phenanthrene

^۳ Carbon Preference Index

^۴ Variogram

^۲ Gas Chromatography_Mass Spectrometry

^۲ Rotary evaporator

^۳ Hexane / Dichloromethane

مقادیر واقعی و برآورد شده، خطای برآورد با استفاده از شاخص آماری ریشه‌ی میانگین مربعات خطا ($RMSE^A$) محاسبه شد.

که معمولاً به عنوان lag spacing خوانده می‌شود. پارامتر دیگر تلورانس^۱ یا دامنه تغییرات h است که جفت نقاط می‌توانند در این فاصله قرار داشته باشند. به عبارت دیگر به محدوده مجاز هر راستا که نقاط واقع در این محدوده در جفت نقاط واقع در راستای مورد محاسبه نیم تغییرنما وارد می‌شود، تلورانس گفته می‌شود. نقش انتخاب مقدار گام یا کوچک ترین واحد فاصله (lag) در به تصویر کشیدن واقعیت‌های ساختار مکانی یک کمیت، در یک محیط بسیار اهمیت دارد. افزایش مقدار گام موجب از دست دادن اطلاعات و کاهش مقدار گام نیز اطلاعات غیرقابل مصرف و گاهی گیج کننده ای را تولید می‌کند که به بهبود نتایج نمی‌انجامد. لذا انتخاب فاصله گام مناسب می‌باشد. پس از محاسبه نیم تغییرنمای تجربی یک مدل ریاضی به آن برازش داده می‌شود. در این مطالعه مدل‌های مختلف تغییرنما از جمله کروی، نمایی و گوسی با روش سعی و خطا بکار گرفته شد.

به منظور بررسی ناهمسان گردی از واریوگرام‌های رویه‌ای^۲ استفاده شد. واریوگرام‌های رویه‌ای به صورت نقشه‌ای متشکل از مجموعه‌ای از شبکه‌های مربعی شکل است (Mohammadi, 2007). به منظور تهیه نقشه‌های پهنه‌بندی الگوی توزیع مکانی ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال در رسوب تالاب شادگان از روش‌های کریجینگ معمولی استفاده شد. برای انجام آنالیزهای مکانی و ترسیم واریوگرام از نرم افزار GS^+ و تهیه نقشه‌های تخمین و پهنه بندی از نرم افزار Arc GIS استفاده شد تا فرآیند درون‌یابی با استفاده از توابع در نظر گرفته شده در این نرم افزارها اجرا گردد. برای ارزیابی دقت تخمین‌گر به کار بسته شده و بررسی خطای درون‌یابی، روش‌های اعتبارسنجی متقاطع^۳ مورد بررسی قرار گرفت. این روش شامل حذف به نوبت نمونه‌ها و برآورد مجدد آن‌ها به روش کریجینگ و با استفاده از سایر نمونه‌ها و مدل برازش شده بر واریوگرام تجربی است. در ادامه از تفاضل

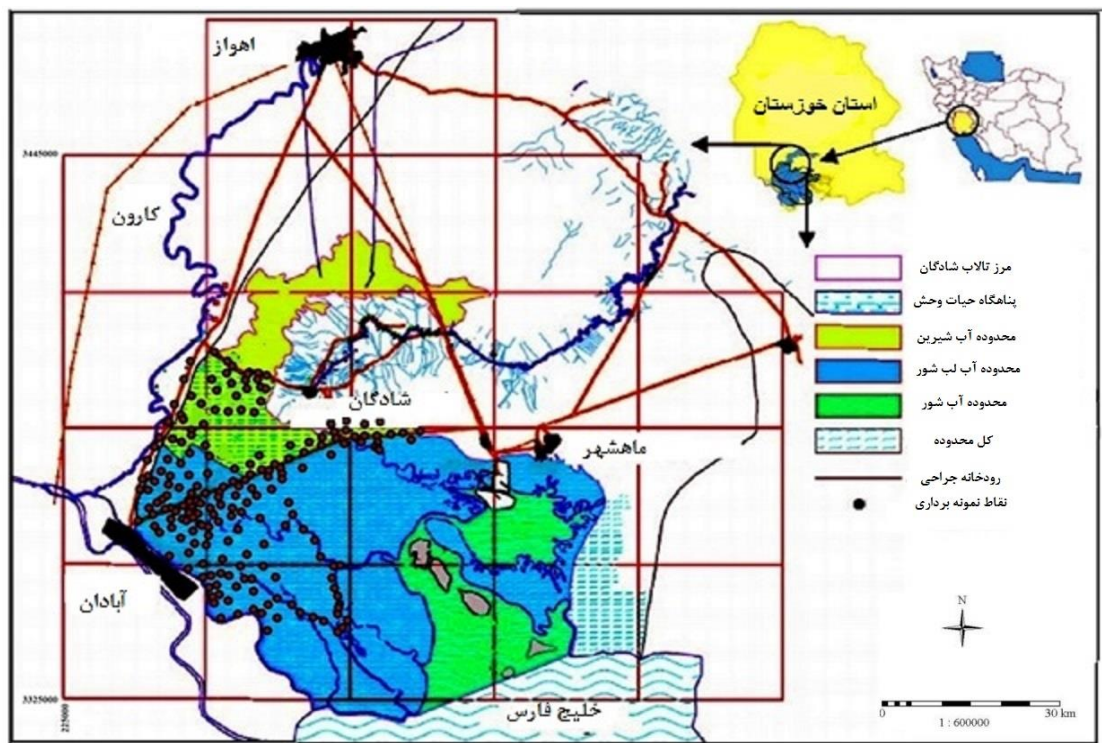
^۱ Tolerance

^۲ Surface Variogram

^۳ Cross-validation

^۴ Root Mean Square Error

شکل ۱- محدوده مورد مطالعه و موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری در تالاب شادگان



۳. نتایج

Bray and Evans, 1961)، و در تعیین میزان ورودی‌های زیستی^۱ در مقابل ورودی‌های نفتی^۲ مفید است (Simoneit and Mazurek, 1984). مقدار عددی شاخص ارجحیت کربن (CPI) در نمونه‌های رسوبات منطقه مطالعاتی در محدوده ۰/۹۸ - ۰/۱۶ به دست آمده است. چیرگی آلکان‌های نرمال در محدوده کربنی $n-C_{18} - n-C_{24}$ هنگامی که غالبیت چندانی از آلکان‌های نرمال فرد نسبت به آلکان‌های نرمال زوج وجود نداشته باشد (CPI نزدیک به ۱)، نشانه بارزی از وجود نفت و محصولات نفتی در رسوبات می‌باشد (Sultan and Sameer, 1997; Tam et al., 2005)

غلظت کلی ترکیبات PAH در رسوبات سطحی ۲۰۲ ایستگاه نمونه برداری شده از بستر تالاب شادگان، در ۱۸۸ ایستگاه عمدتاً در بخش بالایی و میانی تالاب در محدوده ۵۹۳/۷۴ تا ۸۷۸۷/۸۷ $ng\ g^{-1}$ و در ۱۴ ایستگاه عمدتاً در بخش پایینی و غربی تالاب در

غلظت کلی آلکان‌های نرمال در رسوبات سطحی ۲۰۲ ایستگاه نمونه برداری شده از بستر تالاب شادگان در ۱۹۰ ایستگاه عمدتاً در بخش بالایی و میانی تالاب در محدوده ۳۹۵/۳۰ تا ۸۹۵۱/۸۱ میکروگرم بر گرم وزن خشک تعیین شد که از این ۱۹۰ ایستگاه، غلظت کلی آلکان‌های نرمال در ۱۶۲ ایستگاه در محدوده زیر ۵۰۰۰ و ۲۸ ایستگاه بالاتر از ۵۰۰۰ میکروگرم بر گرم وزن خشک قرار داشت و در ۱۲ ایستگاه عمدتاً در بخش پایینی و غربی تالاب در محدوده ۹۳۴۴/۷۵ تا ۱۴۹۳۳/۴۶ میکروگرم بر گرم وزن خشک تعیین گردید. شاخص CPI به طور گسترده‌ای در ژئوشیمی نفت برای تعیین منشأ آلکان‌های نرمال و همچنین درجه بلوغ مواد آلی به کار می‌رود (Wu et al., 2001; Yamamoto et al., 2003). این شاخص توسط Bray و Evans پیشنهاد شد و در واقع با استفاده از یک عبارت ساده ریاضی، نسبت طول زنجیر کربنی فرد به زوج آلکان‌های نرمال را به یک عدد تبدیل می‌نماید

^۱ Biogenic
^۲ Petrogenic

ترکیبات آلکان‌های نرمال و هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی در جداول ۱ تا ۴ ارائه شده است. نتایج مربوط به برازش مدل‌ها بر روی ترکیبات آلکان‌های نرمال نشان داد که مدل کروی دارای خطای کمتری می‌باشد (جدول ۱). در این مرحله علاوه بر تغییر مدل میان‌یابی در هر مرحله تعداد لاگ‌ها و طول آن-ها تغییر داده شد و در نهایت مدل کروی، با تعداد لاگ‌های ۹ با طول ۲۵۰۰ متر مناسب تشخیص داده شد. در مدل ارائه شده برای تخمین هر نقطه از ۵ نقطه مجاور آن استفاده شده است.

بررسی مدل‌های مختلف بر روی نسبت CPI نشان داد که مدل کروی، با تعداد لاگ‌های ۷ با طول ۲۰۰۰ متر مناسب دارای خطای کمتری است. در مورد ترکیبات PAH، مدل نمایی، با تعداد لاگ‌های ۷ با طول ۲۰۰۰ متر مناسب تشخیص داده شد و دارای خطای کمتری می‌باشد (جدول ۳). نتایج بررسی مدل‌های مختلف در جدول ۴ بر روی نسبت MP/P نشان می‌دهد که مدل کروی، با تعداد لاگ‌های ۷ با طول ۲۰۰۰ متر مناسب تشخیص داده شد و دارای خطای کمتری بود. نتایج پهنه‌بندی بر اساس غلظت و منشأ آلکان‌های نرمال و ترکیبات PAH در رسوبات تالاب شادگان وجود غالبیت منشأ پتروژنیک در رسوبات سطحی سرتاسر منطقه مطالعاتی را نشان می‌دهد (شکل ۲).

محدوده $ng\ g^{-1}$ ۴۸۰۷۱/۸۴ تا ۹۵۰۰/۷۱ تعیین گردید. لازم به ذکر است که بخش پایینی تالاب آلوده ترین بخش تالاب شناسایی شد و بالاترین غلظت ترکیبات PAH در این بخش از تالاب مشاهده شد. یکی از نسبت‌هایی که بطور وسیع برای منشأیابی هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی مورد استفاده قرار می‌گیرد، نسبت متیل فنانترن به فنانترن (MP/P) می‌باشد. نسبت بین ایزومرهای آلکیلی PAH و PAHs والدی معمولاً برای به دست آوردن اطلاعاتی در رابطه با منابع انسانی به کار می‌رود. برتری ایزومرهای آلکیل دار شده نفتالن، فنانترن و بنزوتیوفن بر ترکیبات والدی منشأ پتروژنیک را نشان می‌دهد. مقادیر کمتر از ۱ این نسبت از منشأ سوختی ناشی می‌گردد در حالیکه مقادیر بیشتر از ۱ ناشی از منشأ نفتی است (Zakaria and Mahat, 2006). در این مطالعه متوسط مقدار ۲/۳۸ برای این نسبت بدست آمد و در ۲۵ ایستگاه این مقدار بالاتر از ۴ محاسبه گردید.

تحلیل ساختار مکانی داده‌های مورد بررسی در منطقه مطالعاتی نشان داد که داده‌ها دارای همبستگی مکانی و فاقد روند مشخصی هستند. همچنین از طریق آنالیز نیم تغییرنمای داده‌های مورد بررسی مشخص شد که عدم ناهمسانگردی بین داده‌ها وجود دارد. نتایج بررسی مدل‌های مختلف و همچنین بررسی خطای تخمین‌گر کریجینگ به تفکیک غلظت و منشأ

جدول ۱- نتایج بررسی مدل‌های مختلف برازش داده شده به واریوگرام غلظت ترکیبات آلکان‌های نرمال

Mean of Error	RMSE	اثر قطعه ای	آستانه	شعاع همبستگی (متر)	نوع مدل
-۵/۷۰	۱۸۴۰/۰۹	۲/۸۰۸	۵/۵۳۰	۶۷۸۲/۷	کروی
-۱۰/۳۳	۱۸۷۶/۸۸	۲/۸۳۶	۵/۶۸۲	۴۹۷۱/۰	نمایی
-۱۲/۰۴	۱۸۶۹/۳۰	۲/۹۲۳	۵/۹۴۲	۶۱۲۱/۰	گوسی

جدول ۲- نتایج بررسی مدل‌های مختلف برازش داده شده به واریوگرام نسبت CPI

Mean of Error	RMSE	اثر قطعه‌ای	آستانه	شعاع همبستگی (متر)	نوع مدل
-۰/۰۰۰۶۲۱۰	۰/۱۸۴	۰/۰۲۲۰۲	۰/۰۱۷۶	۶۱۵۰	کروی
-۰/۰۰۰۱۳۰۲	۰/۱۸۶	۰/۰۲۳۰۲	۰/۰۱۷۶	۵۷۰۰	نمایی
۰/۰۰۰۰۹۴۶۸	۰/۱۸۵	۰/۰۲۴۰۲	۰/۰۱۵۶	۵۴۰۰	گوسی

جدول ۳- نتایج بررسی مدل‌های مختلف برازش داده شده به واریوگرام غلظت ترکیبات PAH

Mean of Error	RMSE	اثر قطعه‌ای	آستانه	شعاع همبستگی (متر)	نوع مدل
-۳/۱۷	۳۶۱۳/۹۹	۲/۰۵۱	۵/۲۲۱	۱۳۱۶۰/۴	کروی
-۱۰/۵	۳۵۸۰/۴۶	۱/۷۹۸	۵/۸۲۹	۱۳۰۲۰/۴	نمایی
۱۴/۵	۳۶۴۱/۱۵	۲/۵۷۹	۵/۰۴۶	۱۲۶۰۰/۴	گوسی

جدول ۴- نتایج بررسی مدل‌های مختلف برازش داده شده به واریوگرام نسبت MP/P

Mean of Error	RMSE	اثر قطعه‌ای	آستانه	شعاع همبستگی (متر)	نوع مدل
۰/۰۰۵۴۲۰	۱/۳۴۳	۱/۱۷۷	۰/۷۱۲	۸۶۷۲/۵	کروی
۰/۰۰۶۱۹۲	۱/۳۴۵	۱/۲۵۱	۰/۷۲۲	۸۹۷۲/۵	نمایی
۰/۰۰۵۷۳۰	۱/۳۴۴	۱/۴۲۷	۰/۵۱۲	۸۵۲۲/۵	گوسی

۴. بحث و نتیجه گیری:

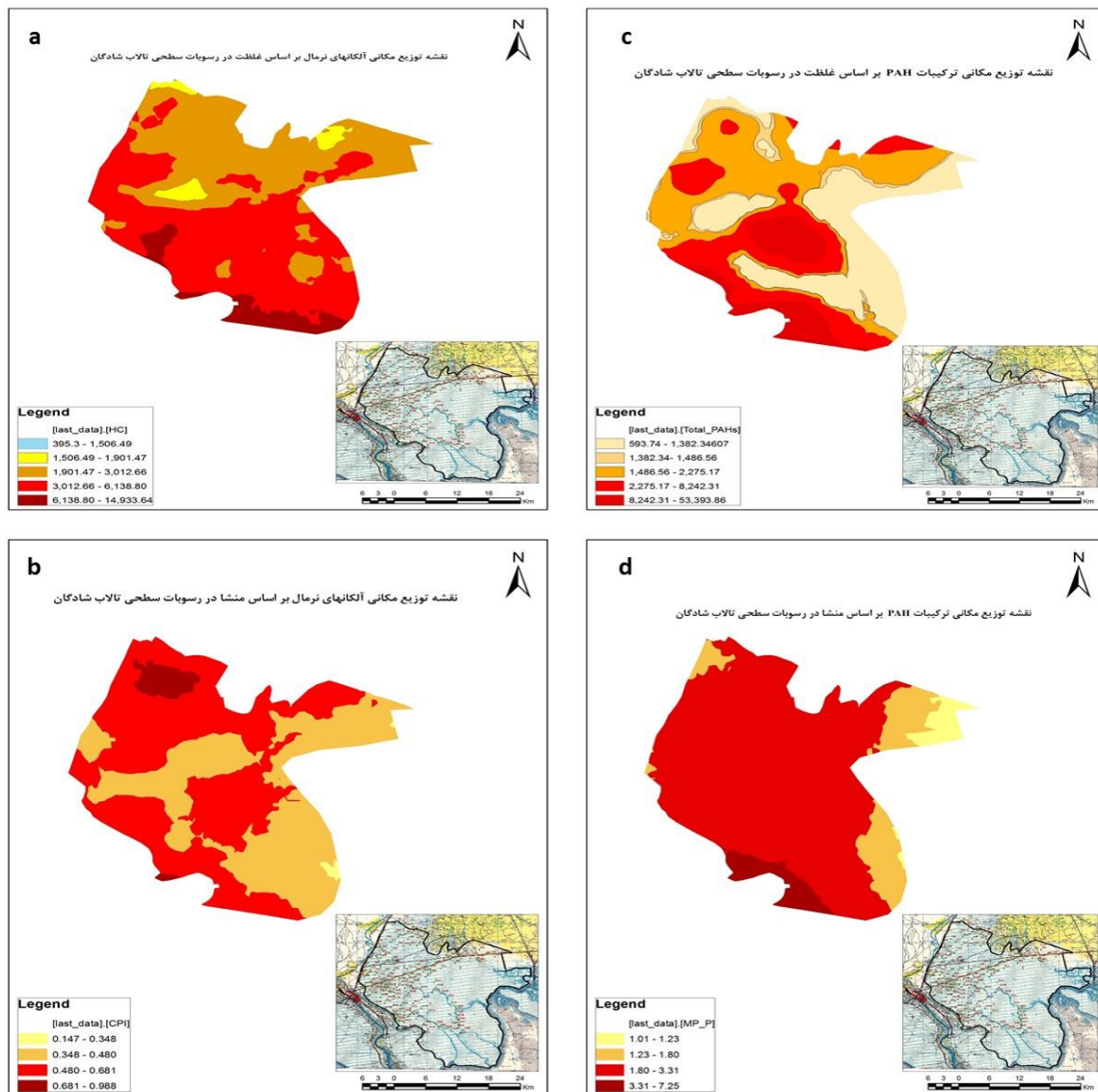
در زمینه بررسی الگوی توزیع مکانی هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و آلکان‌های نرمال در رسوبات و استفاده از روش‌های درون‌یابی زمین‌آماری، این مطالعه جز اولین بررسی‌های انجام شده در این زمینه می‌باشد. نتایج این بررسی نشان داد که بررسی توزیع مکانی غلظت و منشا ترکیبات PAH و آلکان‌های نرمال بر مبنای GIS و تکنیک‌های زمین‌آماری می‌تواند به عنوان یک ابزار قدرتمند جهت بررسی کل منطقه و ارائه مناطق در معرض خطر زیست‌محیطی در تالاب شادگان مورد استفاده قرار گیرد (Karanlık et al., 2011; Kelepertzi et al., 2013) و می‌تواند اطلاعاتی در زمینه سهم نسبی منابع مختلف تاثیرگذار را فراهم آورد که با نتایج Delgado et al., (2010) و Dao et al., (2013) تطابق دارد. به‌طور کلی، غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات غیرآلوده تا حدود ۱۰۰ میکروگرم بر گرم وزن خشک بدست آمده است و مشاهده غلظت‌های بالاتر نظیر آنچه در منطقه مطالعاتی حاضر مشاهده گردیده است، معمولاً با وجود ورودی‌های نفت به رسوبات منطقه رابطه دارد (Readman et al., 2002; Maioli et al., 2010; Oliveira and Madureira, 2011). در کل، توزیع آلکان‌های نرمال مشاهده شده در

کروماتوگرام‌های حاصل از آنالیز رسوبات سطحی تالاب شادگان حاکی از احتمال وجود منشأ نفتی برای مواد آلی رسوبات این بخش می‌باشد. آنالیز هیدروکربن‌های نفتی رسوبات سطحی نمونه‌برداری شده از مناطق ساحلی متأثر از فاضلاب شرکت‌های پتروشیمی کشور کویت، توسط Beg et al., (2003) نیز توزیع آلکان‌های نرمال مشابهی با رسوبات تالاب شادگان را نشان داده است. در این رسوبات غلظت هیدروکربن کل از ۶/۷ تا ۲۰۶۶/۹ $\mu\text{g g}^{-1}$ محاسبه شده و همچنین UCM^1 قابل توجه در کروماتوگرام اغلب نمونه‌ها، دلیل بر آلودگی بالای منطقه به نفت با قدمت بالا بیان شده و تخلیه فاضلاب‌های نفتی به رسوبات این منطقه عامل چنین مشاهداتی معرفی شده است. البته مقادیر محاسبه شده در بررسی حاضر بسیار بالاتر از مقادیر مشاهده شده در این مطالعه هستند که نشان دهنده آلودگی شدید منطقه تالاب شادگان به ترکیبات نفتی می‌باشد. در نقشه‌های مربوط به غلظت و منشا (شکل ۲) آلودگی گسترده نفتی در سرتاسر تالاب شادگان مشاهده می‌شود. بر اساس طبقه بندی (Baumard et al., 1998)، برای ترکیبات PAH چهار طبقه بر حسب میزان آلودگی رسوبات پیشنهاد شده است. برای غلظت‌های ۱۰۰-۰

¹ unresolved complex mixture

می‌شود، وجود چشمه‌های نفت و مواد هیدروکربنی با دبی کم در بالادست تالاب و ورود آن‌ها به داخل (Zahmehr, 2006 تالاب)، از دلایل آلودگی این مناطق از تالاب می‌باشد که بر روی نقشه‌های غلظت و منشأ بصورت مناطق آلوده مشخص شده‌اند.

وزارت جهاد سازندگی بر اثر ورود مواد نفتی به تالاب شادگان در طول جنگ نفت در سال ۱۹۹۱ حدود ۲۰ درصد از پوشش گیاهی مربوط به جوامع تالابی مورد تخریب قرار گرفت. علاوه بر این، ورود زهاب صنایع فولاد و کربن اهواز و واحدهای نم‌زدایی نفت مارون که در مواقع سیلاب وارد قسمت‌های شمالی تالاب



شکل ۲- نقشه الگوی توزیع مکانی ترکیبات آلکانهای نرمال بر اساس غلظت (a) و منشأ (b) ، و ترکیبات PAH بر اساس غلظت (c) و منشأ (d)

آن‌ها در اختیار مدیران اجرایی جهت اعمال مدیریت و یکپارچگی داده‌ها قرار می‌دهد. هرچند در همه روش‌های درون یابی یکسری ابهامات و عدم قطعیت‌هایی

بررسی توزیع مکانی آلاینده‌ها در رسوبات تالاب شادگان نقش موثری در تبیین سابقه‌ی آلودگی و همچنین موقعیت مکانی منابع آلودگی و نحوه انتشار

Bray E. E. and Evans D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim Cosmochim Acta*. 22: 2-15.

Dao L., Morrison L., Kiely G. and Zhang Ch. 2013. Spatial distribution of potentially bioavailable metals in surface soils of a contaminated sports ground in Galway, Ireland. *Environ Geochem Hlth*. 35 (2): 227-238.

Delgado J., Nieto J.M. and Boski T. 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS mapping techniques. *Estuar Coast Shelf S*. 88: 71-83.

Fichet D., Radenac G. and Miramand P. 1998. Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. *Mar Pollut Bull*. 36: 509-518.

García-Lorenzo M.L., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez M.J. and Molina-Ruiz J. 2012. Trace element contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *J Geochem Explor*. 113: 23-35.

Gharechahi A., Mohammad R.A. 2016. Seasonal distribution of oil Pollution of boats with two-stroke engines on the southern coasts of Iran. *Journal of marine science and technology*. 15(3): 11-20 (In Persian)

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

Hassanipak A. 1999. *Geostatistics*. Tehran University Press. 314p

kaffashi S., Shamsudin M. N., Radam A., Khalid Abdul Rahim Kh., Yacob M. R., Muda A. and Yazid M. 2011. Economic valuation of Shadegan International Wetland, Iran: notes for conservation. *Regional Environmental Change*. 11(4): 925-934.

Karanlık S., Ağca N. and Yalçın M. 2011. Spatial distribution of heavy metals content in soils of Amik Plain (Hatay, Turkey). *Environ Monit Assess*. 173(1-4): 181-91.

Kelepertzis E., Galanos E. and Mitsis I. 2013. Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *J Geochem Explor*. 125: 56-68.

Khooshnood V. 2007. study on heavy metal concentration (Ni, V, Hg, Pb, Cd) on fishes of

وجود دارد، ولی به هر حال نقاطی که درون یابی می‌شوند، به عنوان ممکن‌ترین ارزش مورد انتظار برای آن نقاط می‌باشد. رویکرد استفاده شده در این بررسی می‌تواند به مدیریت بهتر این اکوسیستم ارزشمند و برنامه‌های کاهش ورود آلاینده‌ها به محیط کمک نماید (García-Lorenzo et al., 2012). همچنین مشخص شد که روش‌های زمین‌آماري به دلیل وسعت مکانی و مشکلات مربوط به نمونه‌برداری، بسیار مفید می‌باشند (Shahbazi et al., 2011) و به عنوان روش مناسبی برای درون‌یابی و تهیه نقشه آلاینده‌ها پیشنهاد می‌شوند.

تشکر و قدردانی:

این مقاله بخشی از پایان نامه دکتری است که با حمایت و همکاری دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است و بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه قدردانی می‌گردد.

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. *Estuar Coast Shelf S*. 47: 77-90.

Beg M.U., Saeed T., Al- Muzaini S., Beg K.R. and Al- Bahloul M. 2003. Distribution of petroleum hydrocarbon in sediment from coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. *Ecotox Environ Safe*. 54: 47-55.

Behroozirad B. 2008. *Wetlands of Iran*. National Geography Organization of Iran publications. 798p

Bieñ J. D., Meer J., Ter Meer J., Rulkens W. H. and Rijnaarts H. H. M. 2005. A GIS-based approach for the long-term prediction of human health risks at contaminated sites. *Environ Model Assess*. 9 (4): 221-226.

Birch G. F., Taylor S. E. and Matthai C. 2001. Small scale spatial variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environ Pollut*. 113: 357-372.

- land plant-derived hydrocarbon. *Appl Geochem.* 24: 1777–1787.
- Shabazi A., Safyanian A., Afraz R., Khodakarami L. 2011. Spatial distribution and source identification of Cd, Cu and Pb in soil of Nahavand area. *Journal of RS and GIS for Natural Resources.* 2 (12): 97-110
- Soleimani M., Hajabbasi M. and Afyuni M. 2009. Bioaccumulation of nickel and lead by Bermuda grass (*Cynodon dactylon*) and tall fescue (*Festuca arundinacea*) from two contaminated soils. *Caspian J Environ Sci.* 7(2): 59–70.
- Sultan S.A. and Sameer J.G. 1997. hydrocarbon distributions in sediments of the open areas of the Arabian Gulf following the 1991 Gulf War oil spill. *Mar Pollut Bull.* 34, 941–948.
- Tam N. F.Y., Wong T. W.Y. and Wong Y. S. 2005. a case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Mar Pollut Bull.* 51: 1092–1100.
- 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 (1-2): 1-15.
- Webster R. and Oliver M.A. 2001. *Geostatistics for environmental scientists.* John Wiley & Sons. 302 P.
- Yamamoto K., Kurata Y., Takayanagi Y., Nishimura A. and Mimura K. 2003. latitudinal change of normal paraffin composition in the northwest Pacific sediments. *Mar Geol.* (3-4): 196, 157-170.
- Yap C. K., Ismail a., Tan S.G. and Omar H. 2002. Concentrations of Cu and Pb in the offshore and intertidal sediments of the west coast of Peninsular Malaysia. *Environ Int.* 28 (6): 467–79.
- Yay O. D., Alagha O., Tuncel G., 2008. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Environ Manage.* 86 (4): 581–94.
- Zadmehr M. 2006. *Ecosysytem of International Shadegan wetland.* Naghshmehr publications. 84p
- Zakaria M. P. and Mahat A. A. 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Langat Estuary. *Costal Marine Science.* 30(1): 387-395.
- Zare-maivan H. 2011. Determining heavy metals, organic pollutants and agricultural insecticides in Arvand Rood, Hafar and Bandar Abbas and Lenge harbour. Azad university of Ahvaz, Iran. 114p
- Long E.R., Robertson A., Wolfe D.A., Hameedi J. and Sloane G.M. 1996. Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major US estuaries. *Environ Sci Technol.* 30, 3585–3592.
- Mahmoodi M., Safahieh A., Nikpoor Y., Ghanemi K. 2012. Concentration Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Waters of Bushehr Port. *Journal of marine science and technology.* 11 (1): 58-67 (in persian)
- Matějčíček L., Engst P. and Jaňour Z. 2006. A GIS-based approach to spatio-temporal analysis of environmental pollution in urban areas: A case study of Prague's environment extended by LIDAR data. *Ecological Modelling.* 199 (3): 261–277.
- Maioli O. L. G., Rodrigues K. C., Knoppers B. A., Azevedo D. A. 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Cont Shelf Res.* 31: 1116–1127.
- Mazurek M.A and Simoneit B.R.T. 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. Identification and analysis of organic pollutants in air. 22: 553-564.
- Mohammadi J. 2007. Review on Geostatistics principles and its application in soil science. *J Soil Water Sci.* 15: 101-112.
- Oliveira C. R., Madureira L. A. S. 2011: assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. *Environ Monit Assess.* 173: 91–105.
- Pandam M.M. 2002. Human activities impacts on Shadegan wetland. Report of studies on environmental management of Shadegan wetland. Ministry of agriculture-Jahad, Iran. 86p
- Readman J. W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J. P., Catinni C., Mee L. D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut Bull.* 44(1): 48–62.
- Riyahi Bakhtiari A., Zakaria M. P., Ismail Yaziz M., Nordin Hj Lajis M., Bi X., Che A. and Rahim M. 2009. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of

polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. Environ Pollut. 147: 303–310

Bahmanshir rivers. Report of Department of Environment, Iran. 230 p.

Zuo Q., Duan Y.H., Yang Y., Wang X.J. and Tao S. 2007. Source apportionment of

Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and *n*-alkanes based on Concentration and Source in Surface Sediments from Shadegan Wetland, Khuzestan Province

Akram Bemani kharanagh¹, Alireza Riyahi Bakhtiari^{2*}, Jahangard Mohammadi³, R. Taghizadeh-Mehrjardi⁴

¹ Department of Environment, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, P.O. Box 184, Ardakan, Iran.

² Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, PO Box 64414-356, Noor, Mazandaran, Iran

³ Department of Soil Science, College of Agriculture, Shahrekord University, Shahrekord 8818634141 (Iran).

⁴ Department of Nature Engineering, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, P.O. Box 184, Ardakan, Iran.

Abstract

Shadegan wetland as largest wetland in Iran constantly exposed to hydrocarbons entering through the main entrance of the lagoon, including Jarahi river, outbursts of seasonal rivers from upstream, Persian Gulf tides from downstream, atmospheric deposition and possible leaks from oil pipelines. Considering importance and extent of wetland and multiple sources of hydrocarbons, the aim of present study is to identify source and mapping of spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and *n*-alkanes using Geostatistics techniques. Sediment samples collected at 202 stations at the top 5 cm of the sediment according to a systematic-random sampling design to cover whole wetland. The concentrations and compositions of hydrocarbons were analyzed by GC-MS. The spatial distribution of PAH for concentration and source mapped using total PAH and MP/P (Methylphenanthrene/Phenanthrene) index, respectively. Map of spatial distribution on concentration and Source of *n*-alkanes made based on total *n*-alkanes and CPI index, respectively. The ordinary kriging method applied for Spatial variability and interpolation of data in geostatistical study using GS⁺ and Arc GIS. Firstly, normality of data was determined by using Kolmogorov – Smirnov test and after semi-variogram calculation, Spherical, Exponential and Gaussian models were fitted to each of heavy metals. RMSE parameter of Cross-Validation was used for model validity. The results of mapping analysis indicated that Shadegan wetland were strongly contaminated by petrogenic hydrocarbon source and 90% of the study area is subjected to chronic pollution of oil contaminants.

Key words: Spatial distribution, PAH, *n*-alkanes, surface sediments, Shadegan wetland.

Figure 1. Map of the study area and locations of the sediment sampling sites in Shadegan wetland.

Figure 2. Map of spatial distribution of *n*-alkanes based on concentration (a) and source (b), and concentration (c) and source (d) of PAHs

Table 1. The results of variogram models were fitted to concentration of *n*-alkanes

Table 2. The results of variogram models were fitted to CPI ratio

Table 3. The results of variogram models were fitted to concentration of PAHs

Table 4. The results of variogram models were fitted to MP/P ratio

* Corresponding author, E-mail: riahi@modares.ac.ir