

مقاله علمی - پژوهشی:

تغییرات غلظت هیدروکربن‌های نفتی (PAHs) در رسوبات سطحی سواحل ایرانی دریای خزر تا عمق ۳۰ متر (۹۸-۱۳۹۷)

حوریه یونسی پور^۱، حسن نصراله‌زاده ساروی^{۱*}، محمدعلی افرائی^۱، مریم رضائی^۱، احد احمد نژاد^۱،
مرضیه رشیدی گل‌رویه^۱

*hnsaravi@gmail.com

۱- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، مؤسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ساری، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۴۰۲

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۳

چکیده

هدف از این تحقیق تعیین غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک (16PAHs) در رسوبات سطحی طی چهار فصل در نیم خط‌های مختلف حوزه جنوبی دریای خزر و بررسی علل تغییرات زمانی و مکانی آنها، مقایسه با حد مجاز استاندارد و منشأیابی این ترکیبات بود. نمونه‌برداری رسوبات سطحی با استفاده از یک گرب (Van veen grab) از اعماق ۱۰ و ۳۰ متر در سواحل استان‌های گیلان، مازندران و گلستان در هشت نیم خط عمود بر ساحل (آستارا، بندرانزلی، سفیدرود، رامسر، نوشهر، بابلسر، بندرامیرآباد و بندرترکمن) طی فصول پاییز و زمستان ۱۳۹۷ و بهار و تابستان ۱۳۹۸ انجام شد. آماده‌سازی نمونه‌های رسوب به منظور بررسی 16PAHs به روش استاندارد (استخراج با ترکیبات آلی به وسیله دستگاه سوکسله)، انجام شد. نتایج نشان داد که میانگین غلظت سالانه 16PAHs در چهار فصل پاییز، زمستان، بهار و تابستان به ترتیب برابر $29/6 \pm 11/5$ ، 2125 ± 611 ، $4/2 \pm 3/0$ و $5/3 \pm 3/1$ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود و حداکثر غلظت 16PAHs در نیم خط نوشهر در فصل زمستان ثبت شد. نتایج تحقیق کنونی نشان داد که ترکیبات ۲ و ۶ حلقه‌ای دارای درصد فراوانی کمی در رسوبات بوده و میانگین غلظت 16PAHs و BaP در رسوبات سطحی اکثر نمونه‌ها کمتر از استانداردهای حد مجاز جهانی بود. براساس نسبت تشخیصی (LMW/HMW=۰/۳) منشأ ترکیبات پلی‌آروماتیک در رسوبات، بیشتر پیروژنیک ثبت گردید.

کلمات کلیدی: هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک، نسبت‌های تشخیصی، رسوب سطحی، دریای خزر، ایران

*نویسنده مسئول



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

مقدمه

دریای خزر با توجه به موقعیت جغرافیایی، وسعت، وجود ذخایر زیستی (گیاهی و جانوری) و غیر زیستی (وجود منابع نفت، گاز، شن و ماسه و نمک)، از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. اقلیم‌های مختلفی در مناطق اطراف دریای خزر وجود دارند و بخش جنوبی دریای خزر دارای آب و هوای مرطوب نیمه گرمسیری است (Leroy *et al.*, 2007; Farabi *et al.*, 2017). یکی از مهم‌ترین مسائلی که امروزه در ارتباط با محیط زیست مطرح می‌شود، آلودگی دریاست و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH)^۱ گروهی از هیدروکربن‌های آلی نیمه فرار و پایدار محسوب می‌شوند که حضوری فراگیر در محیط زیست دارند (Ouyang *et al.*, 2018). هیدروکربن‌ها ترکیباتی واکنش پذیر با مواد آلی هستند که به دلیل خاصیت آبگریزی بالا و حلالیت کم در آب به محض ورود به محیط آبی، جذب مواد آلی در رسوب می‌شوند (Khoshbavar-Rostami, 2012) و موجب ایجاد سمیت برای آبزیان به خصوص کف‌زیان می‌گردند (Zadeh *et al.*, 2010). از سوی دیگر، این ترکیبات به دلیل خاصیت چربی‌دوست بودن تمایل زیادی به تجمع‌پذیری زیستی در موجودات زنده و در نتیجه، ایجاد سمیت دارند (Mohammadi and Ebrahimi, 2017). رسوبات دریایی به عنوان یک مخزن برای آلاینده‌های مختلف به‌ویژه ترکیبات PAHs در نظر گرفته می‌شوند (Azimi *et al.*, 2017; Baniemam *et al.*, 2015). از آنجایی که اکوسیستم‌های ساحلی به عنوان منبع مهمی برای آبی‌پروری، صیادی و صنعت گردشگری هستند، بیشتر تحت تاثیر آلودگی‌های زیست‌محیطی قرار می‌گیرند، لذا شناخت آلاینده‌های زیست‌محیطی و بررسی تغییرات کوتاه‌مدت و بلندمدت آن به منظور حفاظت از سواحل و اثرات احتمالی ناشی از فعالیت‌های انسانی، بسیار ضروری است (Dueri *et al.*, 2009). از سویی، هر نوع توسعه پایدار آبی‌پروری مستلزم آن است که اثرات زیست‌محیطی آن به طور موثری مورد توجه قرار گیرد به‌ویژه از نظر بسیاری از کارشناسان، بخش بزرگی از رشد آینده در حوزه آبی‌پروری در محیط‌های دریایی است (Pittenger *et al.*, 2007).

مطالعات مختلفی در رسوبات آبهای ایرانی منطقه جنوبی دریای خزر انجام گردید که به برخی از آنها اشاره می‌شود. Khoshbavar-Rostami (۲۰۱۲) گزارش کردند که در فصل بهار ۱۳۸۳، مقادیر 16PAHs کاهش چشمگیری داشته و در فصل تابستان ۱۳۸۳ به حداقل مقدار رسیده، ولی در فصل پاییز این ترکیبات دارای افزایش بطئی بوده است. اما در مطالعه Varedi و همکاران (۲۰۱۰) بر خلاف سال ۱۳۸۳، مقادیر 16PAHs در فصل بهار دارای حداکثر بوده است. همچنین در تابستان هر دو سال، مقادیر 16PAHs حداقل گزارش شده و در فصل پاییز افزایش نسبی داشته است. بر اساس نتایج تحقیقات Varedi و همکاران (۲۰۱۰) مقادیر 16PAHs در فصول بهار و زمستان بالاتر از حد استاندارد EPA و در سایر فصول کمتر از حد استاندارد EPA برآورد شده است. همچنین در فصول بهار و زمستان در اکثر نیم خط‌ها مقادیر 16PAHs بالاتر از حد مجاز، اما در دو فصل تابستان و پاییز این مقادیر در بیشتر نیم خط‌ها کمتر از حد مجاز بوده است. در تحقیق Bayat و همکاران (۲۰۱۶) میزان غلظت 16PAHs در رسوبات چهار منطقه نور، سفیدرود، هراز و رامسر از استان مازندران مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین غلظت این ترکیبات مربوط به رسوبات ایستگاه هراز در عمق ۱۵ متری با غلظت ۱۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. نسبت‌های تشخیصی برای تعیین منشأ هیدروکربن‌ها استفاده شد که نشان داد، رسوبات دارای آلودگی کم الی متوسط و دارای منشأ پتروژنیک در این مناطق بود. نتایج تحقیق Nasrollahzadeh Saravi و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که در اکثر ایستگاه‌ها و فصول مختلف، غلظت ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای آروماتیک در رسوبات در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای کمتر بوده است. اهداف از این تحقیق، تعیین غلظت هیدروکربن‌های نفتی (16PAHs) در رسوبات سطحی طی چهار فصل در نیم خط‌های مختلف حوزه جنوبی دریای خزر و علل تغییرات زمانی و مکانی آنها و مقایسه با مطالعات قبل و استانداردهای مختلف جهانی و منشایابی آنهاست.

^۱ Poly Aromatic Hydrocarbon (PAH)

مواد و روش کار

نمونه برداری و انتخاب ایستگاه

مطالعه حاضر در منطقه جنوبی دریای خزر با طول و عرض جغرافیایی ۳۶-۳۸ درجه شمالی و ۴۸-۵۳ درجه شرقی انجام شد. نمونه برداری بر اساس ویژگی‌های توپوگرافی و سابقه مطالعاتی در هشت نیم خط عمود بر ساحل (ترانسکت) در استان گیلان (آستارا، انزلی و سفیدرود)، در مازندران (رامسر، نوشهر، بابلسر و بندرامیرآباد) و در گلستان (بندر ترکمن) در اعماق ۱۰ و ۳۰ متر انجام شد (جدول ۱ و شکل ۱).

جدول ۱: مختصات جغرافیایی و اسامی نیم خط‌های نمونه

برداری در حوزه جنوبی دریای خزر (۹۸-۱۳۹۷)

Table 1: Geographical coordinates and names of sampling transects in the southern of Caspian Sea (2018-2019)

Transects	Depth (m)	E(°)	N(°)
		Longitude	Latitude
Astara	10	48° 56'	38° 25'
	30	49° 03'	38° 23'
Anzali	10	49° 29'	37° 29'
	30	49° 41'	37° 30'
Sefidroud	10	50° 14'	37° 24'
	30	50° 05'	37° 27'
Ramsar	10	50° 54'	36° 49'
	30	50° 40'	36° 59'
Nowshahr (Tooskatook)	10	51° 30'	36° 41'
	30	51° 37'	36° 40'
Babolsar	10	52° 39'	36° 44'
	30	52° 57'	36° 47'
Amirabad	10	53° 17'	36° 53'
	30	52° 16'	36° 57'
Bandar Torkaman	10	53° 53'	37° 01'
	30	53° 25'	37° 03'

آماده سازی نمونه های رسوب ترکیبات نفتی (16PAHs)

مقدار ۵۰۰-۳۰۰ گرم از رسوبات هر ایستگاه به وسیله گرپ برداشته شد. هرکدام از نمونه ها را در فویل آلومینومی جداگانه قرار داده و تا زمان رسیدن به آزمایشگاه، در یخچال یا درکنار یخ نگهداری شد. برای خشک کردن رسوبات از دستگاه فریزدرایر استفاده گردید. مقدار ۵-۱۰ گرم نمونه رسوب آماده شده را به دستگاه سوکسوله منتقل کرده و پس از اضافه نمودن ۳۰۰-۲۵۰ میلی لیتر، حلال مخلوط n-هگزان و دی کلرومتان (۵۰:۵۰)، عملیات استخراج با این دستگاه به مدت یک الی دو روز انجام شد. نمونه را به حجم ۵-۸ میلی لیتر رسانده در ادامه، در مرحله اول روی ستون سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال شده جهت جداسازی هیدروکربن ها (Alkane, PAHs) و در مرحله دوم روی ستون سیلیکاژل فعال شده جهت استخراج ترکیبات PAHs ریخته (مرحله Clean up) و در نهایت جهت اندازه گیری کمی و کیفی، نمونه ها را به حجم ۱-۲ میلی لیتر رسانده و به دستگاه گاز کروماتوگرافی مایع (HPLC) تزریق شد. سپس از طریق استاندارد و راندمان غلظت مشتقات ۱۶ گانه هیدروکربن های آروماتیک (16PAHs) محاسبه شد (MOOPAM, 1999).

روش تجزیه و تحلیل آماری داده ها

اختلاف میانگین 16PAHs در فصول، نیم خط های مختلف بر اساس آزمون واریانس (ANOVA) انجام شد. از آزمون دانکن برای تفکیک فصول، اعماق مختلف استفاده گردید.

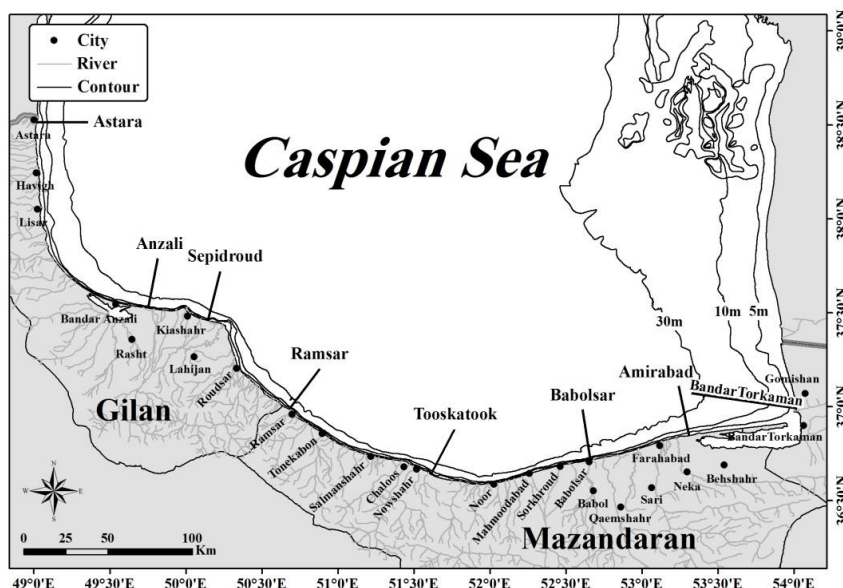
تعیین نسبت تشخیصی (DR)^۱

در جدول ۲، منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات براساس نسبت اجزاء ترکیبات مشتقات ۱۶ گانه هیدروکربن های آروماتیک ارائه شده است (Readman et al., 1984; Budzinski et al., 1997; Wang et al., 1999).

نتایج

در جدول ۳ میانگین غلظت ترکیبات PAHs طی فصول و نیم خط های مختلف در رسوبات ارائه شده است. بیشترین غلظت PAHs در فصل زمستان و کمترین غلظت در فصول بهار و تابستان در نیم خط ها، ثبت گردیده است.

¹ Diagnostic ratio



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌ها و نیمه‌های نمونه‌برداری در حوزه جنوبی دریای خزر
Figure 1: Location of sampling stations and transects in the southern basin of Caspian Sea

جدول ۲: نسبت‌های تشخیص منشأ ترکیبات هیدروکربن‌های پلی آروماتیک در رسوبات

Table 1: Diagnostic ratios of the origin of polyaromatic compounds in sediments

PAHs sources	Phen/ Ant	Ant/ (Ant+Phen)	Fla/ Pyr	Fla/ (Fla+Pyr)	BaP/ (BaP+Chry)	IP/ (IP+Bghi)	LMW/ HMW
Petrogenic (Crude Oil)	>10	<0.1	<1	< 0.4	< 0.20	< 0.20	>1
Pyrogenic (Burning)	< 10	> 0.1	>1	-	-	-	<1
and Burning Crude oil Vehicles	-	-	-	0.4-0.5	0.20-0.35	0.20-0.35	-
Burning wood Grass, Coal and kerosene	-	-	-	> 0.5	>0.35	>0.35	-

جدول ۳: میانگین (±انحراف معیار) غلظت 16PAHs در رسوبات (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) در فصول در نیم خط‌های مختلف

حوزه جنوبی دریای خزر (۹۸-۱۳۹۷)

Table 2: Mean (±SE) concentration of 16PAHs in sediment (μg/kg.dw) at different seasons and transects in the southern basin of Caspian Sea (2018-2019)

Seasons	Transects							
	Astar	Anzali	Sefidroud	Ramsar	Nowshahr	Babolsar	Amirabad	Torkaman
Fall 2018	61.2 ±44.2	81.7 ±28.3	48.6 ±32.1	7.3 ±1.8	4.0 ±1.1	2.2 ±0.4	32.3 ±18.7	0.25 ±0.01
Winter 2018	3217.6 ±1413	1149.0 ±1284.1	809.5 ±282	2047.6 ±238.2	5700.7 ±905.1	1805.4 ±142.4	630.5 ±185.6	862.8 ±132
Spring 2019	11.2 ±1.3	0.35 ±0.21	6.1 ±5.4	8.2 ±0.4	0.71 ±0.56	4.3 ±0.5	1.3 ±0.49	2.7 ±1.4
Summer 2019	7.1 ±4.5	4.3 ±3.9	4.9 ±3.9	7.3 ±0.2	1.9 ±0.17	2.6 ±0.6	1.1 ±0.1	2.8 ±1.8

آروماتیک، دارای بیشترین درصد در نیم خطها بود. مقادیر ترکیبات PAHs در فصل زمستان ۱۳۹۷ در اکثر نیم خطها نسبت به سایر فصول بیشتر بود و ترکیبات دو حلقه‌ای در هیچ یک از اعماق و نیم خطها مشاهده نشد و ترکیبات سه و پنج حلقه‌ای در اکثر نیم خطها مشاهده شد.

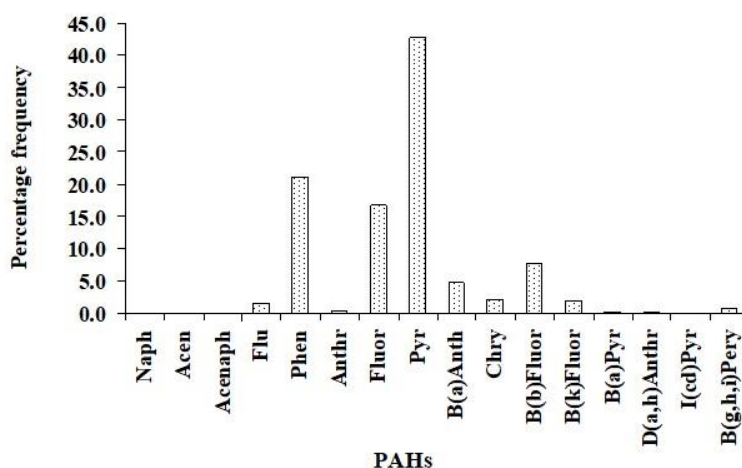
در جدول ۴ و شکل ۲ تغییرات سالانه غلظت و درصد فراوانی ۱۶ ترکیب آروماتیک (PAHs) ارائه شده است. در فصول مختلف در فصل پاییز، بیشترین غلظت مربوط به ترکیبات Pyrene (۲۹/۳۸) میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. Pyrene با ۸۷/۹٪ در میان ۱۶ ترکیب

جدول ۴: تغییرات غلظت ۱۶ ترکیب آروماتیک (PAHs) رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) در فصول مختلف حوزه جنوبی دریای خزر

Table 3: Changes of 16PAHs concentration of sediments ($\mu\text{g/kg.dw}$) at different seasons in the southern basin of Caspian Sea

PAHs	Groups	Structure	Fall 2018	Winter 2018	Spring 2019	Summer 2019
Naphthalene= Naph.	LMW	2 Ring	ND	ND	ND	ND
Acenaphthylene= Acen.		3 Ring	ND	ND	ND	ND
Acenaphthene= Acenaph.		3 Ring	ND	ND	ND	ND
Fluorene= Flu.		3 Ring	ND	ND	ND	ND
Phenanthrene= Phen.		3 Ring	2.00	5750	2.296	0.055
Anthracene= Ant.		3 Ring	ND	393	1.514	0.025
Fluoranthene= Fla.	HMW	4 Ring	ND	394	ND	0.372
Pyrene= Pyr.		4 Ring	29.38	ND	0.425	0.437
Benzo(a)anthracene= B(a)Ant.		4 Ring	1.18	748	0.058	0.086
Chrysene= Chry.		4 Ring	0.5	892	0.067	0.093
Benzo(b)fluoranthene= B(b)Fluor.		4 Ring	0.35	118	0.743	0.225
Benzo(k)fluoranthene= B(k)Fluor.		5 Ring	ND	1765	0.153	0.110
Benzo(a)pyrene= B(a)P.		5 Ring	ND	55	0.198	0.302
Dibenzo (a,h) anthracene= D(a,h)Ant.		5 Ring	ND	ND	0.021	0.081
Indeno (1,3,3,-CD) pyrene= IP.		6 Ring	ND	ND	0.040	0.144
Benzo (g,h,i) perylene= Bghi.		6 Ring	ND	ND	0.078	ND

ND = Not detected, LMW=Low Molecular Weight, HMW=High Molecular Weight

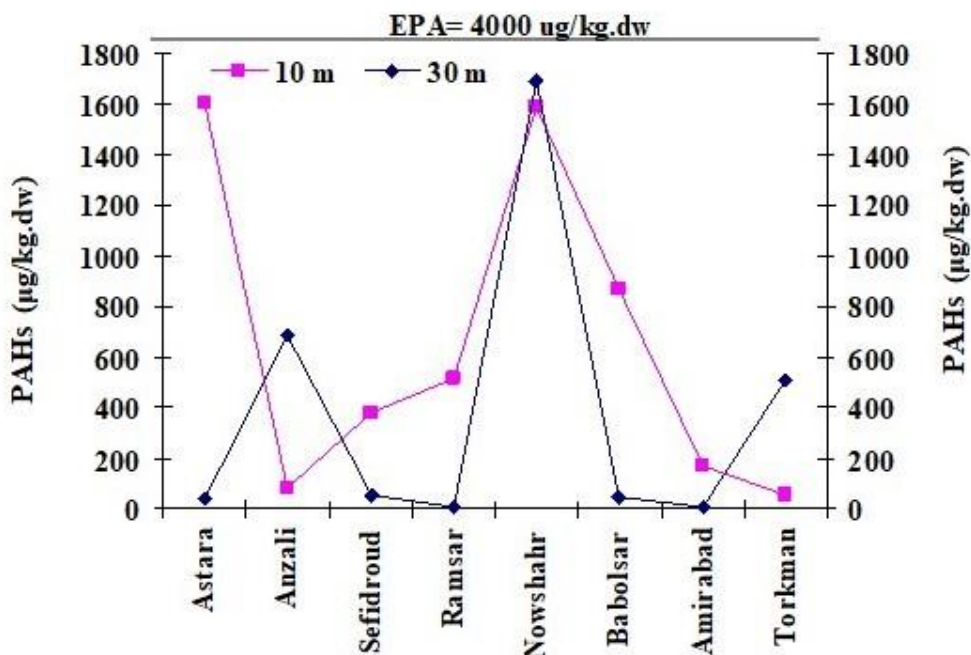


شکل ۲: درصد فراوانی سالانه اجزاء ۱۶ ترکیب PAHs رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (۱۳۹۷-۱۳۹۸)

Figure 2: Percentage frequency of 16PAHs of sediments in the southern basin of Caspian Sea (2018-2019)

نیم خط‌ها مشاهده نشده و ترکیبات ۴ حلقه‌ای، دارای حداکثر فراوانی بین PAHs بوده است. Pyrene با ۲۲/۷ درصد در میان ۱۶ ترکیب آروماتیک، با بیشترین درصد در این فصل در نیم خط‌ها ثبت گردید. در بررسی کلی، غلظت ۱۶ ترکیب PAHs حداکثر مقدار در رسوبات عمق ۳۰ متر در نیم خط امیرآباد ($6340 \pm$ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) مشاهده شد (شکل ۳) و میانگین غلظت سالانه 16PAHs به همراه خطای معیار در اعماق ۱۰ و ۳۰ به ترتیب برابر 658 ± 293 و 414 ± 248 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است و حداکثر غلظت آن در هر دو عمق در نیم خط بندر نوشهر ثبت گردید.

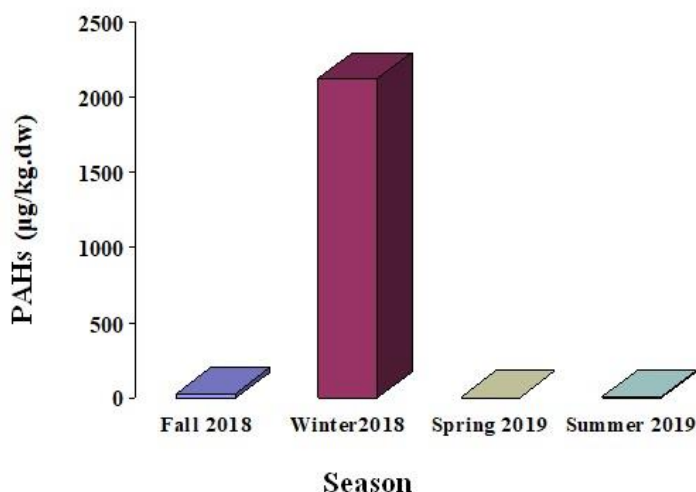
Phenanthrene و Benzo(k)Fluoranthene در میان ۱۶ ترکیب آروماتیک، بالاترین مقدار بین نیم خط‌ها و غلظت سالانه آن در فصل زمستان بالا ثبت شد. ترکیبات PAHs در فصل بهار ۱۳۹۸ در رسوبات اعماق ۱۰ و ۳۰ متر در اکثر نیم خط‌ها در حد تشخیص دستگاه بود و ترکیبات دو و شش حلقه‌ای در هیچ یک از اعماق و نیم خط‌ها مشاهده نشد. Phenanthrene با ۲۴٪ در میان ۱۶ ترکیب آروماتیک، دارای بیشترین مقدار در نیم خط‌ها در فصل بهار بود. ترکیبات PAHs در فصل تابستان ۱۳۹۸ در اعماق ۱۰ و ۳۰ متر در اکثر نیم خط‌ها دارای غلظت کم و ترکیبات دو حلقه‌ای و اغلب ترکیبات ۳ حلقه‌ای در هیچ یک از اعماق و



شکل ۳: میزان پراکنش سالانه ۱۶ ترکیب PAHs در نیم خط‌ها و اعماق مختلف رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (۱۳۹۷-۱۳۹۸)
Figure 3: The annual amount of pattern and distribution of 16 PAHs at the sediments of the southern basin of Caspian Sea (2018-2019)

وارianس یک طرفه دارای اختلاف معنی‌دار نبودند ($p > 0.05$). همچنین اختلاف میانگین PAHs در نیم خط‌های مختلف بر اساس آزمون واریانس یک طرفه، معنی‌دار نبودند ($p > 0.05$). غلظت PAHs در فصل زمستان، با بیشترین مقدار ثبت شد (شکل ۴).

طبق بررسی آماری در رسوبات، اختلاف میانگین PAHs فصول مختلف بر اساس آزمون واریانس یک طرفه، معنی‌دار بودند ($p < 0.05$) و آزمون دانکن فصول را به دو گروه زمستان و سایر فصول تفکیک نمود. تغییرات ترکیبات پلی‌آروماتیک نفتی در اعماق مختلف تقریباً مشابه بوده است و میانگین PAHs در اعماق مختلف بر اساس آزمون



شکل ۴: میانگین سالانه ۱۶ ترکیب PAHs (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) در چهار فصل در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (۹۸-۱۳۹۷)

Figure 3: The annual mean of PAHs (µg/kg.dw) at four seasons in the sediments of the southern basin of Caspian Sea (2018-2019)

بحث

وجود ذخایر نفتی فراوان در دریای خزر، امکان بروز حوادث ناشی از نشت نفت دور از انتظار نیست (Mirzaei *et al.*, 2012). در سال‌های اخیر، خبرگزاری‌های مختلف گزارش‌هایی مبنی بر وقوع آلودگی نفتی در نوار ساحل استان گیلان را گزارش کردند. با توجه به جهت ساعت‌گرد جریان‌های سطحی در خزر جنوبی و حرکت عمومی آب از شمال غربی به سوی جنوب و از جنوب شرقی به سمت شمال (Alizadeh, 2004)، بدیهی است که آلودگی میدان‌های نفتی کشور آذربایجان تحت تأثیر جهت جریان آب به سمت سواحل گیلان و سایر استان‌های شمالی سرایت نماید. در مطالعه حاضر، حداکثر غلظت در استان‌های گیلان و مازندران ثبت گردید که مؤید مطلب مذکور است.

Tuvikene (۱۹۹۵) بیان نمود که در اکوسیستم‌های زنده، غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های پلی آروماتیک (PAHs) به طور نسبی در رسوبات حداکثر، در ماهی متوسط و در آب کم است. الگوی تغییرات ترکیبات ۲-۶ حلقه 16PAHs در توزیع ذرات رسوب طی چهار فصل نشان داد که در زمستان و بهار، بالاترین درصد ترکیبات ۳ حلقه‌ای، در تابستان و پاییز، بالاترین درصد ترکیبات ۴ حلقه‌ای و بالاترین درصد ترکیبات ۵ حلقه‌ای در فصل تابستان بود. بیشترین مقدار در رسوبات پاییز ۱۳۹۷، به ترتیب در نیم‌خط‌های (انزلی و

نتایج تحقیق کنونی نشان داد که ترکیبات ۲ و ۶ حلقه‌ای دارای درصد فراوانی کمی در رسوبات بوده و در اغلب نیم خط‌ها مقادیر این ترکیبات زیر حد تشخیص دستگاه (ND) بوده که احتمالاً به دلیل تجزیه این ترکیبات به سایر ترکیبات دیگر بوده است. به طور کلی، به نظر می‌رسد، توزیع و انتشار مواد نفتی در حوزه جنوبی دریای خزر به عواملی از جمله، ورود این مواد از طریق رودخانه‌های ساحلی از قبیل سفیدرود، تجن، گرگانرود و ...، شستشوی سواحل در اثر بارندگی فصلی، تردد قایق، لنج‌ها و کشتی‌ها در بنادر مهم و سایر نقاط، چرخش توده آبی از منطقه باکو به سواحل ایران و حرکت سیکلون بزرگ از شمال به جنوب دریای خزر، وابسته است (Nasrollahzadeh Saravi *et al.*, 2015).

دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه جهان (Dumont *et al.*, 1998) و با اکوسیستم‌های مختلف، زیستگاه گونه‌های متنوع مانند فک دریای خزر (*Phoca caspica*)، (Wilson *et al.*, 2017)، پرندگان آبی، ماهیان مختلف، خزندگان آبی (Ahmadzadeh *et al.*, 2011)، جوامع بنتیک، جلبک‌های دریایی (Zarghami *et al.*, 2014; Nemati *et al.*, 2016; Mirzajani *et al.*, 2015; *al.*, 2015). به علت احداث و توسعه روز افزون صنایع مرتبط با نفت و گاز و

آستارا) مشاهده شد که ترکیبات ۲، ۵، ۶ و اکثر ۳ حلقه‌ای کمتر از حد تشخیص دستگاه بود. حداکثر مقدار در رسوبات زمستان ۱۳۹۷ به ترتیب در نیم خط‌های نوشهر، رامسر، بابلسر، امیرآباد و آستارا بود و در این فصل در بعضی از نیم خط‌ها، بالاتر از حد استاندارد EPA گزارش شد، زیرا مقادیر بیشینه در فصل سرما با توجه به حلالیت کمتر مواد آلی در محیط سرد مشاهده گردید (رستمی و همکاران، ۱۳۸۵). حداکثر غلظت در عمق ۱۰ متر مربوط به فنانترو و بنزو (ghi) پرلین و عمق ۳۰ متر مربوط به کرایسن و فنانترو ثبت گردید، بیشترین درصد غلظت PAHs در رسوبات بهار ۱۳۹۸ به ترتیب در نیم خط‌های سفیدرود، امیرآباد و ترکمن بود که بیشترین درصد (۲۴٪) مربوط به ترکیب سه حلقه‌ای فنانترو و بیشترین مقدار در رسوبات تابستان ۱۳۹۸ در نیم خط رامسر بود که بیشترین درصد (۲۲/۷٪ و ۱۹/۳٪) به ترتیب مربوط به ترکیبات پایرن و فنانترو بود. همان‌طوری که در مبحث قبل اشاره شد، ناحیه غربی خزر جنوبی به دلیل وجود پالایشگاه در این منطقه می‌تواند بر سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر اثر بگذارد (Katunin, 2000; Tolosa et al., 2004). این نوع ترکیبات بر اساس جرم مولکولی و تعداد حلقه‌های بنزی به دو دسته PAHs با جرم مولکولی کم ($LMW < 4$ rings) و جرم مولکولی بالا ($HMW \geq 4$ rings) تقسیم می‌شود که دسته اول سمی، ولی خاصیت سرطان‌زایی بالایی ندارند، اما دسته دوم دارای خواص سرطان‌زایی و تومورژنیک متوسط تا قوی هستند. با توجه به این نکته، در رسوبات PAHs با جرم مولکولی کم، دارای غلظت کمتر از دسته دوم بود. زیرا وجود کفزیان و میکروارگانیسم‌های پروکاریوتیک^۱ و یوکاریوتیک^۲ در رسوبات سبب تجزیه آنها می‌گردد و غلظت ترکیبات PAHs با جرم مولکولی کم کاهش می‌یابد (Daugulis and

McCracken, 2003). ترکیب ۵ حلقه‌ای B[a]Pyr در میان ترکیبات پلی‌آروماتیک یک ترکیب سرطان‌زا و شاخص آلودگی نفتی در نظر گرفته می‌شود. در تحقیق حاضر، ترکیب B[a]Pyr در ۱۴ نمونه رسوب (از ۵۶ نمونه رسوب) با ۱۵ درصد فراوانی مشاهده گردید. درصد فراوانی این ترکیب در سال‌های ۱۳۸۳ و ۱۳۸۷ به ترتیب ۴۴ درصد و ۱۳ درصد را تشکیل داد. در سال ۱۳۸۹ نسبت به دو مطالعه قبلی، روند نزولی ۹ درصد و تحقیق حاضر نسبت به تحقیق اخیر روند صعودی داشت. مقایسه غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سواحل ایرانی دریای خزر با سایر رسوبات دریاها نشان داد که غلظت ترکیبات نفتی در رسوبات دریای خزر کمتر از سواحل دریای مدیترانه، کشورهای فرانسه و اسپانیا، خلیج برزیل، دریای بالتیک، مصب رودخانه دانوب و دریای سیاه و کمی بیشتر از سواحل دریای سیاه در کشورهای ترکیه، روسیه و اکراین است. تفاوت در تردد کشتی‌ها، فعالیت‌های دریایی و ورودی رودخانه‌های مناطق مختلف از عوامل احتمالی کم و زیاد بودن این ترکیبات در دریاها می‌تواند قید شد.

ترکیبات پلی‌آروماتیک بر اساس منشأ به دو دسته منبع نفتی petrogenic و pyrogenic تقسیم می‌شوند (Bixian et al., 2001; Guo et al., 2006). در فصل پاییز براساس نسبت‌های تشخیصی Fla/Pyr، Fla/Fla+Pyr، LMW/HMW، و مقایسه با جدول ۱ منشأ pyrogenic بود. در فصل زمستان نسبت‌های تشخیصی Fla/Pyr، Fla/Fla+Pyr و Bap/Bap+Chry بیانگر petrogenic بوده و اما براساس نسبت LMW/HMW، منشأ این ترکیبات petrogenic بود. در فصول بهار و تابستان نسبت LMW/HMW به ترتیب نشان‌دهنده منشأ petrogenic و pyrogenic ثبت گردید همچنین در فصل زمستان منشأ سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید براساس نسبت Bap/Bap+Chry مشاهده گردید. تمام نسبت‌های تشخیصی سالانه (به جز نسبت LMW/HMW) با مقایسه با جدول ۱ نشان داد که منشأ ترکیبات پلی‌آروماتیک pyrogenic بوده است. همچنین بر اساس نسبت تشخیصی LMW/HMW، ۷۰ درصد از داده‌های به دست آمده

¹ Prokaryote

(به جانداران تک‌یاخته‌ای می‌گویند که در یاخته‌ها) شان مواد هسته‌ای در غشایی قرار ندارند و هسته مشخصی را تشکیل نمی‌دهند.)

² Eukaryote

(به موجودات تک‌سلولی یا چندسلولی اطلاق می‌شود که سلول آنها دارای یک هسته مجزا و متصل به غشاء است.)

که در مقایسه با تحقیق حاضر مطابقت نداشته است. در سال ۱۳۸۷ در رسوبات سطحی عمق ۱۰ متر در سه فصل بهار، پاییز و زمستان نسبت Pyr/Fluo بیش از یک با منشاء petrogenic و نسبت BaP/Bap+Chry بیش از ۰/۳۵ با منشاء سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید تعیین گردید (Varedi *et al.*, 2010) که در این تحقیق این مورد فقط در فصل زمستان ثبت گردید.

مقادیر ترکیبات 16PAHs در برخی نیم خطها و میانگین سالانه آنها با توجه به تجزیه و تحلیل اولیه داده‌ها از مقادیر حد آستانه مختلف کمتر بود، اما این میانگین نسبت به استاندارد NC بیشتر برآورد شد (جدول ۵). مقادیر ترکیبات 16PAHs و B[a]Pyr در مقایسه با سال‌های قبل در حوزه جنوبی دریای خزر کمتر بوده است. همچنین درصد فراوانی ترکیب B[a]Pyr در رسوبات این مطالعه (۷ درصد) در مقایسه با مطالعات قبل (۱۳-۸ درصد)، کمتر مشاهده گردید.

ترکیبات پلی‌آروماتیک در رسوبات دارای منشاء pyrogenic و ۳۰ درصد petrogenic ثبت گردید.

به طور کلی، در مطالعات بسیاری مشخص شده است که منشأ petrogenic ترکیبات PAHs در نتیجه ورود نفت خام، نفت تصفیه شده و فرآورده‌های نفتی احتراق نیافته از طریق ریزش مستقیم نفت، تردد نفت‌کش‌ها و رواناب‌های شهری است (Hoseyn khezri *et al.*, 2018; Hatami, 2018). در فصل تابستان نسبت BaP/Bap+Chry بیش از ۰/۲ تعیین گردید و حاکی از آن است که آلودگی این ترکیبات دارای منشأ پیرولیتیک یا سوختن مواد آلی که احتمالاً سوختن جنگل و گیاهان منطقه بود. همچنین در این فصل براساس نسبت تشخیصی LMW/HMW منشأ مشترک پیرولیتیک به دست آمد. تحقیقات Nasrollahzadeh Saravi و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که در فصل زمستان منشأ ترکیبات نفتی بیشتر pyrolytic و سوختن چوب، ذغال سنگ و نفت سفید بوده

جدول ۵: مقایسه تحقیقات مختلف دریای خزر با راهنمای استاندارد کیفیت رسوبات دریایی برای ترکیبات PAHs و B[a]Pyr

(Long *et al.*, 1995; Long and MacDonald 1998; CCME, 1999) ($\mu\text{g/kg.dw}$)

Table 5: Comparison of different studies of the Caspian Sea with the standard guidelines for marine sediment quality for 16PAHs and B[a]Pyr compounds (all values in $\mu\text{g/kg.dw}$) (Long *et al.*, 1995; Long and MacDonald 1998; CCME 1999)

Effects levels and ranges	Canadian environmental quality guidelines, 1999										Some studies		
	TEL	PEL	ERL	ERM	AET	ISQG	PEL	NC	MPC	JAMP	Mean $\pm$ SE, Min.-Max.		
											Nasrollahzadeh <i>et al.</i> , 2013	Varedi <i>et al.</i> , 2010	Present study
B[a]Pyr	88.8	763	430	1600	1100	88.8	763	3	3000	100-1000	362 $\pm$ 180 4 of 45 samples	1224 $\pm$ 666 4 of 32 samples	56 $\pm$ 27 4 of 56 samples
16PAHs	1684	16770	4022	44792							1007 $\pm$ 325 Nd-10330	1048 $\pm$ 325 Nd-8920	558 $\pm$ 200 Nd-6340

AET-Apparent effects threshold, B[a]P-Benzo[a]Pyrene, ERL-Effects range low, ERM-Effects range median, ISQG-Interim sediment quality guideline, JAMP-Joint assessment and monitoring programme, MPC- Maximum permissible concentration, NC-Negligible concentration, OSPAR-Oslo and Paris conventions for the prevention of marine pollution, PAH-Polycyclic aromatic hydrocarbon, PEL-Probable effects level, TEL-Threshold effects level

منابع

- Ahmadzadeh, F., Carretero, M.A., Mebert, K., Faghiri, A., Ataei, S., Hamidi, S. and Böhm, W., 2011.** Preliminary results on biological aspects of the grass snake, *Natrix natrix* in the southern coastal area of the Caspian Sea. *Acta Herpetologica*, 6(2):209-221. DOI:10.13128/Acta_Herpetol-9338.
- Alizadeh, H., 2004.** An introduction to the characteristics of the Caspian Sea. Norbakhsh Publisher, 95 p.
- Azimi, R., Riyahi Bakhtiari, A. and Mortazavi, S., 2015.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from the Southern Shores of the Caspian Sea, Anzali City: Toxicity Assessment and Source Identification. *Journal of Water and Wastewater*, 26(4): 41-50. [in Persian]
- Baniemam, M., Moradi, A.M., Bakhtiari, A.R., Fatemi, M.R. and Hanghah, K.E., 2017.** Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 117(1-2), 478-485. DOI:10.1016/j.marpolbul.2017.01.027.
- Bayat, F. and Farshpourrezaei, S. M., 2016.** Determining the concentration and origin of petroleum polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the water and sediments of the Caspian Sea (Mazandaran Province). The first annual conference of chemistry and chemical engineering of Iran, Iran. 8 P.
- Bixian, F., Jiamo, Z., Gan, L., Zheng, M., Yushun, S. and Xingmin, W., 2001.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Applied Geochemistry*, 16:1429-1445. DOI:10.1016/S0883-2927(01)00050-6.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. and Garrigues, P., 1997.** Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58:85-97. DOI:10.1016/S0304-4203(97)00028-5.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 1999.** Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers for the Environment, Winnipeg. Clark, R.B. 1992. *Marine Pollution*, 3rd edition; pp. 25- 45.
- Daugulis, A.J. and McCracken, C.M., 2003.** Microbial degradation of high and low molecular weight polyaromatic hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor by two strains of *Sphingomonas* sp.. *Biotechnology Letters*, 25(17):1441-1444. DOI:10.1023/A:1025007729355.
- Dueri, S., Dahllof, I., Hjorth, M., Marinov, D. and Zaldívar, J.M., 2009.** Modeling the combined effect of nutrients and pyrene on the plankton population: Validation using mesocosm experiment data and scenario analysis. *Ecological Modelling*, 220:2060-2067. DOI:10.1016/j.ecolmodel.2009.04.052.
- Dumont, H.J., 1998.** The Caspian Lake: history, biota, structure, and function. *Limnology and Oceanography*, 43:44-52.

- DOI:10.4319/lo.1998.43.1.0044. **Farabi, S.M.V., Afrai Bandapi, M.A., Daryanbard, G.R., Najafpour, S., Abedian, A., Mohseni, M., Iran, A., Suleiman Roudi, A., Sharif Rouhani, M., Metinfar, A., Abdul Hai, H., Pourang, N., Pourgholam, R. and Fazli, H., 2017.** A comprehensive study of the ecosystem of the southern region of the Caspian Sea with the aim of establishing cages. Publications of Iran Fisheries Research Institute. p.133. [in Persian]
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Yang, Z. and Fang, M., 2006.** High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environmental Science and Technology*, 40: 5304–5311. DOI:10.1021/es060878b.
- Hatami Manesh, M. and Mortazavi, Th., 2018.** Determining the origin and toxicity evaluation of polynuclear cyclic compounds (PAHs) in the surface sediments of the southern part of the Caspian Sea: a systematic review study. *Environmental Science Studies*, 4(4):2011-2020. [in Persian]
- Hoseyn Khezri, P., Hatami Manesh, M., Haghshenas, A., Mirzaei, M., Arbabi, M. and Mohammadi Bardkashki, B., 2018.** Source Identification and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments) Case study: Pars Special Economic Energy Zone. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 28(160):56-75. [in Persian]
- Katunin, D.N., 2000.** Ecological and toxicological characteristics of Volga-Caspian basin in the conditions of anthropogenic impact on biological resources and habitat. Fishery studies in the Caspian. Results of scientific research works over 1999. Caspian Scientific Research Institute of Fishery, Astrakhan. pp. 30-44.
- Khoshbavar-Rostami, H.A., 2012.** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, sediment and tissue of five sturgeon species in the southern Caspian Sea coastal regions. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 10(2):135-14. [in Persian]
- Leroy, S.A.G., Marret, F., Gibert, E., Chalie, F., Reyss, J.L. and Arpe, K., 2007.** River inflow and salinity changes in the Caspian seeduring the last 5500 years. *Quaternary Science Reviews*, 26: 3359-3383. <http://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.09.012>.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995.** Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19:18–97. ISSN:0301-4797.
- Long, E.R. and MacDonald D.D., 1998.** Recommended Uses of Empirically Derived, Sediment Quality Guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems, Human and Ecological Risk Assessment. *An International Journal*, 4(5):1019-1039. DOI:10.1080/10807039891284956

- Mirzaei, M., Motazadi, M. and Nikbakhti, A., 2012.** Investigating changes in oil hydrocarbon pollution in water and sediments of the southern Caspian Sea basin. *Journal of Natural Environment*, 2(3):222-233. DOI:10.22059/JNE.2014.51303. [in Persian]
- Mirzajani, A., Hamidian, A.H., Bagheri, S. And Karami, M., 2016.** Possible effect of *Balanus improvisus* on *Cerastoderma glaucum* distribution in the south western Caspian Sea. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 96(05):1031-1040. DOI:10.1017/S0025315415000788.
- Mohammadi Galangash, M. and Ebrahimi Sirizi, Z., 2017.** Source identification and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in Coastal Sediment of Caspian Sea; Guilan Province. *Journal Mazandaran University Medical Science*, 27(155):128-140. [in Persian]
- MOOPAM, 1999.** Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods, Kuwait. 193P.
- Nasrollahzadeh Saravi, H., Pourgholam, R., Yunsipour, H. and Al-Karvet, A., 2013.** Investigation of polyaromatic hydrocarbons (16PAHs) in the sediments and muscle of two types of mullet salins and white in the Caspian Sea. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 22(94):79-90. [in Persian]
- Nasrollahzadeh Saravi, H., Makhloogh, A., Eslami, F. and LeroySuzanne, A.G., 2015.** Features of Phytoplankton Community in the Southern Caspian Sea a decade of the Introduction of *Mnemiopsis leidyi*. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 13(1):145-167 DOI:jifro.ir/article-1-1434-en.html.
- Nemati, H., Shokri, M.R. and Pazooki, J., 2015.** Does beach seine fishery permanently alter macroinvertebrate communities and sediment characteristics in the Southern Caspian Sea?. *Marine Ecology*, 36(3):408-418.
- Ouyang, Z., Gao, L. and Yang, C., 2018.** Distribution, sources and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbon at different depths of the soil and sediments of two typical coal mining subsidence areas in Huainan, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163:255-265. DOI:10.1016/j.ecoenv.2018.07.024.
- Pittenger, R., Anderson, B., Benetti, D.D., Dayton, P., Dewey, B., Goldberg, R., Rieser, A., Sher, B. and Sturgulewski, A., 2007.** Sustainable marine aquaculture: Fulfilling the promise; managing the risks. Marine Aquaculture Task Force. Available at: www.pewtrusts.org/uploadedFiles/wwwpewtrustsorg/Reports/Protecting_ocean_life/Sustainable_Marine_Aquaculture_final_1_07.pdf. Accessed: 27 September 2012.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C. and Rhead, M.M., 1984.** The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic system. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 319:126-131.
- Tolosa, I., Mora, S.D., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J. and Cattini**

- C., 2004.** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48:44–60. DOI:10.1016/S0025-326X (03)00255-8.
- Tuvikene, A., 1995.** Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Helsinki, *Annales Zoologici Fennici*, 32: 295–302. *Geochemistry*, 13:581–591.
- Varedi, A., Nasrallahzadeh Saravi, H., Najafpour, S., Vahedi, F., Gholamipour, S., Younispour, H., Olomi, Y., Taleshian, H. and Ahmadnejad, A., 2010.** Environmental pollutant survey project (heavy metals, petroleum hydrocarbons, surfactants and agricultural toxins) in the southern shores of the Caspian Sea. Sari: Caspian Sea Ecology Research Institute, 135 P. [in Persian]
- Wang, L., Yang, Z., Niu, J. and Wang, J., 1999.** Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 460–465. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.03.125.
- Wilson, S.C., Dolgova, E., Trukhanova, I., Dmitrieva, L., Crawford, I., Baimukanov, M. and Goodman, S.J., 2017.** Breeding behavior and pup development of the Caspian seal, *Pusa caspica*. *Journal of Mammalogy*, 98 (1):143–153. DOI:10.1093/jmammal/gyw176.
- Zadeh, C.M., Saify, A. and Shalimar, H., 2010.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the eastern Caspian Sea coast. *World Applied Science Journal*, 9(2):211–215. [in Persian]
- Zarghami, M., Fatemi, M.R., Moghaddasi, B., Sohrabi Mollayousefi, S. and Mousavi Nadoushan, R., 2014.** Assay of distribution Meiobenthic *Streblospio gynobranchiata* (Polychaeta) in the sediments of the South Caspian Sea (Mazandaran Province). *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 8(4):894–899.

Changes in Concentration of Poly Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at the surface sediments of the Iranian coast Caspian Sea up to 30 m depth (2018-2019)

Unesipour H.¹; Nasrollahzadeh Saravi H.^{1*}; Afraei M.A.¹; Rezaei M.¹; Ahmadnejad A.¹; Rashidi Goolroyeh M.¹

*hnsaravi@gmail.com

1-Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC), Iranian Fisheries Science Research Institute (IFSRI), Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Sari, Iran

Abstract

The purpose of this research was to determine the concentration of poly aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments during four seasons at different transects of the southern basin of the Caspian Sea and to investigate the causes of their temporal and spatial changes, to compare with the standard limits, and to find the origin of these compounds. The samples from the surface sediments were collected using a grab (van Veen grab) from depths of 10 and 30 m in the coasts of Guilan, Mazandaran, and Golestan provinces at eight transects (Astara, Anzali, Sefidroud, Ramsar, Nowshahr, Babolsar, Amirabad, and Torkaman) during the autumn and winter seasons of 2018, spring and summer of 2019. The sediment samples were prepared in order to investigate PAHs using a standard method (extraction with organic compounds by the Soxhlet apparatus). The results showed that the mean ($\pm$ SE) annual concentration of PAHs in the four seasons of autumn, winter, spring, and summer was 29.6 ± 11.5 , 2125 ± 611 , 4.2 ± 3.0 , and 5.3 ± 3.1 $\mu\text{g/kg}$ dry weight, respectively, and the maximum concentration of PAHs was recorded in the Nowshahr transect in the winter season. The results of the current research showed that 2 and 6 rings compounds had a low percentage of abundance in the sediments and the mean concentrations of PAHs and BaP in most of the samples were lower than the international threshold standards. The origin of PAHs compound in the sediment was recorded in more pyrogenic sources based on the diagnostic ratio ($\text{LMW}/\text{HMW}=0.3$).

Keywords: Polyaromatic hydrocarbons, Diagnostic ratio, Surface sediment, Caspian Sea, Iran

*Corresponding author