

## بررسی آلودگی و منشأ فلزات سنگین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در رسوبات سطحی رودخانه قره‌سو شهرستان کرمانشاه

میثم رستگاری‌مهر

گروه زمین شناسی کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

عدنان دشه‌ئی

دانشجوی کارشناسی ارشد زمین شناسی زیست محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

عطا شاکری

گروه زمین شناسی کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۴/۱۹

adnandeshee@gmail.com

### چکیده

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی، و آلودگی فلزات سنگین (Cu, Pb, Zn, Fe, Al, V, Ni) و ترکیبات PAH در رسوبات رودخانه قره‌سو کرمانشاه مطالعه شد. نتایج شاخص آلودگی (CF)، شاخص بار آلودگی (PLI) و ضریب غنی‌شدگی بیانگر آلودگی شدید رسوبات به ویژه در مورد عناصر سرب، روی و مس در مقاطعی از رودخانه بود. همچنین ایستگاه‌های نزدیک به شهر کرمانشاه مانند پالایشگاه نفت و شهرک صنعتی آلودگی بسیار بالاتری از PAH نسبت به بالا دست نشان دادند. براساس شاخص هم‌ارز سمناکی و مقایسه غلظت PAHها با محدوده اثر پایین (ERL) بیانگر وضعیت نامناسب رسوب قره سو بود. در بین انواع ترکیبات، گونه غالب، ترکیبات PAH سه حلقه‌ای است که بالاترین آلودگی آن نیز مانند فلزات سنگین مربوط به ایستگاه پالایشگاه نفت کرمانشاه بود. بر اساس تحلیل مولفه اصلی (PCA) و شاخص‌های زمین شیمیایی پساب خروجی پالایشگاه نفت کرمانشاه منبع اصلی آلودگی ترکیبات PAH سبک با منشأ نفت‌زاد و عناصری مانند مس، وانادیم و نیکل محسوب می‌شود. علاوه بر این عناصر، مواد آلی و pH نیز همراهی قوی با این مولفه نشان داده که تصدیق بر نقش پالایشگاه در افزایش آنها در رودخانه قره‌سو است. از دیگر منابع انسان‌زاد نیز می‌توان به پساب صنعتی و شهری، ترافیک و دفع غیرقانونی پسماند در حاشیه رودخانه اشاره کرد.

**کلمات کلیدی:** فلزات سنگین، PAH، رودخانه قره‌سو، رسوب، کرمانشاه

### مقدمه

آب‌های سطحی به ویژه رودخانه‌ها از مهم‌ترین منابع طبیعی در زمین هستند که زیستگاه مناسبی برای آبریان فراهم کرده و به حفظ تنوع زیستی کمک می‌کنند. رودخانه‌ها منبع اصلی آبیاری، نیروگاه‌های برق‌آبی و تغذیه آب‌های زیرزمینی، ذخیره آب، تصفیه و حمل و نقل (کشتیرانی) هستند (Dong, 2003). در کنار حمل انواع مختلف مواد زائد، رودخانه‌ها ذرات ریز، مواد مغذی و مواد معدنی زیادی دارند که نقش مهمی در حفظ بهره‌وری از آب ایفا می‌کنند. بیشتر آلاینده‌هایی که وارد رودخانه‌ها می‌شوند، در رسوبات بستر ذخیره می‌شوند (Salomons and Stigliani, 2012). فعالیت‌هایی مانند تغییر کاربری زمین و ورود آلاینده‌هایی مانند لجن فاضلاب، زباله‌های معدنی، ضایعات صنعتی، فاضلاب (Gautam et al., 2013)، آلاینده‌های جوی، آفت‌کش‌ها و استفاده از کودها، از عوامل اصلی تغییر جریان و آلودگی رسوبات رودخانه به فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی هستند (Chen et al., 2004; Adaikpoh et al., 2005; Lepane and Heonsalu, 2007; Amin et al., 2014; Singh et al., 2017). در مجموع می‌توان گفت رسوبات به‌عنوان معرف و شناساگر مهم برای آلودگی مطرح می‌باشند که از تجزیه و مطالعه آنها می‌توان، میزان و نوع آلودگی را تشخیص داد و تصمیمات مقتضی را جهت کنترل آنها اتخاذ نمود (خیرور و

همکاران، ۱۳۸۹، ۲۰۰۲، Fan et al., 2002; Selvaraj et al., 2004). علت اصلی استفاده از رسوبات آن است که غلظت آلاینده‌ها تحت تاثیر تغییرات فصل-جوی قرار نگرفته و همیشه با آب‌های فوقانی در واکنش بوده و جزئی تفکیک ناپذیر از بوم سامانه آبی هستند، که مانند آرشیوی تاریخی، در ثبت روند تغییرات تجمع آلاینده‌ها عمل می‌کنند (کرباسی و ولوی، ۱۳۸۹؛ غضبان و خوش اقبال، ۱۳۹۰). بسیاری از شهرهای بزرگ جهان در حاشیه رودخانه‌ها یا مناطق ساحلی واقع شده‌اند (Kim et al., 2016). در این مناطق توسعه سریع اقتصادی، شهرسازی، صنعتی شدن، رشد جمعیت و فعالیت‌های کشاورزی مشکلات جدی را برای محیط زیست یه‌وجود می‌آورد (Paramasivam et al., 2015). اطلاع از منشأ، دانش ما از ترکیب شیمیایی رسوبات را افزایش داده و ابزاری مهم در تشخیص و تفکیک عوامل انسانی و طبیعی غنی‌شدگی محسوب می‌شوند (Prabakaran et al., 2019). در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در زمینه بررسی آلودگی‌های فلزی و آلی در رسوب رودخانه‌های مختلف جهان در کشورهای مختلف انجام شده‌است (Islam et al., 2014; Riberio et al., 2018; Lin et al., 2018; Maftai et al., 2018; Barhoumi et al., 2019).

خاک مناسب و شرایط اقلیمی خوب می‌تواند سهم بیشتری در تولید محصولات کشاورزی کشور داشته باشد. همچنین ۵۵/۵ درصد از صنایع استان در شهرستان کرمانشاه متمرکز است که شهرک صنعتی و پالایشگاه نفت کرمانشاه (قدیمی‌ترین پالایشگاه کشور بعد از آبادان) از مهم‌ترین آنها محسوب می‌شوند

### نمونه برداری و تجزیه نمونه‌ها

مجموع ۱۹ نمونه رسوب سطحی از رودخانه قره سو در محدوده غرب تا شرق شهرستان کرمانشاه برداشته شد به گونه‌ای که منطقه تحت پوشش نمونه‌برداری شامل مناطق صنعتی، کشاورزی و مسکونی بود. با توجه به تعدد منابع آلاینده، تمرکز ایستگاه‌های نمونه‌برداری در محدوده شهر کرمانشاه قرار دارد (جدول ۱ و شکل ۱). برای تعیین غلظت فلزات سنگین، نمونه‌های رسوب سطحی از ۰ تا ۵ سانتی‌متر بالایی با استفاده از بیله‌های پلاستیکی (پلی‌اتیلنی) جمع‌آوری، به کیسه‌های پلی‌اتیلنی منتقل شده و پس از ثبت کامل مشخصات بر روی کیسه‌ها، درون جعبه‌های یونولیتی حاوی یخ در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد به آزمایشگاه انتقال یافت. در آزمایشگاه نمونه‌ها در دمای اتاق خشک شده و از ال‌ک ۲ میلی‌متری عبور داده شدند. جزء کوچکتر از ۶۳ میکرون رسوب برای آنالیز شیمیایی و جز کوچکتر از ۲ میلی‌متر برای تعیین بافت و اندازه‌گیری خواص فیزیکوشیمیایی (pH, OC, CEC) به روش استاندارد استفاده شد (Keshavarzi et al., 2015). آنالیزهای شیمیایی برای تعیین غلظت فلزات سنگین (Cu, Pb, Zn, Fe, Al, V, Ni) به روش ICP-MS پس از عصاره‌گیری با استفاده از  $H_2O_2$ ، HF،  $HNO_3$ ،  $HClO_4$  انجام شد. نمونه‌های تکراری نیز به منظور ارزیابی دقت آنالیز شیمیایی، به آزمایشگاه ارسال شدند.

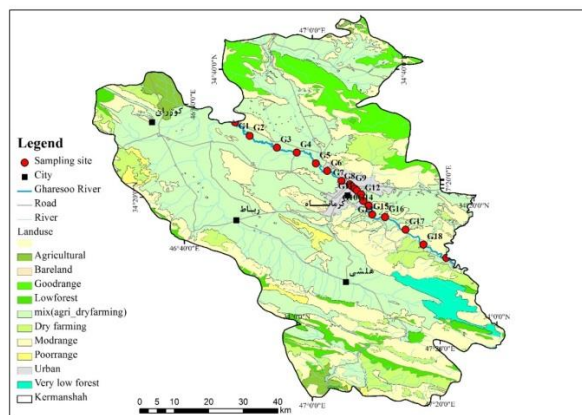
همزمان با نمونه برداری از رسوب برای تعیین غلظت فلزات سنگین، ۱۹ نمونه نیز برای تعیین غلظت ترکیبات PAH در یک بطری شیشه‌ای تمیز شده با اسید (solvent-cleaned) جمع‌آوری شد. نمونه‌ها در یک جعبه یونولیتی حاوی یخ در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده و برای اندازه‌گیری غلظت ۱۶ ترکیب PAH با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی / mass spectrometry (GC/MS) به آزمایشگاه ارسال شدند. در آزمایشگاه، پیش از تجزیه، نمونه‌ها با استفاده از خشک‌کن انجمادی (freeze dryer) خشک و همگن شده و حدود ۲ گرم از هر نمونه با ۱۰۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان ( $CH_2Cl_2$ ) برای ۸ ساعت ترکیب شد. سپس به وسیله یک تیخیرکننده خلأ دوار به حجم یک میلی‌لیتر رسیده و ۲۰ میکرولیتر از هر نمونه برای تعیین غلظت PAH تجزیه شد.

در کشورهای درحال توسعه مانند ایران مشکلات بوم‌شناختی مرتبط با فلزات سنگین و ترکیبات آلی می‌تواند به دلیل مدیریت نامناسب و استانداردهای ضعیف شدت بیشتری داشته باشد. بیشتر مطالعات گذشته در ایران به بررسی آلودگی رودخانه‌های بزرگ و پرآب کشور مانند کارون و زاینده‌رود پرداخته‌اند درحالی‌که رودخانه‌های کوچک‌تر مانند قره‌سو در کرمانشاه، برخلاف وجود منابع متعدد آلاینده صنعتی و شهری، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به اینکه رودخانه قره‌سو از زمین‌های با کاربری‌های مختلف شامل کشاورزی، صنعتی و شهری عبور می‌کند بنابراین مطالعه حاضر به منظور ارزیابی شدت آلودگی فلزات سنگین و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) برای اولین بار در رسوبات رودخانه قره‌سو در محدوده شهرستان کرمانشاه و تعیین منابع اصلی ورود آنها به رودخانه انجام شده است.

### مواد و روش‌ها

#### محدوده مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی، بازه‌ای از رودخانه‌ی قره‌سو به طول تقریبی ۱۷۰ کیلومتر را در بر می‌گیرد که در شهرستان کرمانشاه واقع شده است (شکل ۱). شهر کرمانشاه واقع در شرق استان کرمانشاه بین  $34^{\circ} 19'$  عرض شمالی و  $47^{\circ} 7'$  طول شرقی از نصف النهار مبدا قرار دارد و ارتفاع شهر از سطح دریا ۱۳۲۲ متر است. حوضه آبریز رودخانه قره‌سو، شامل مناطق روانسر، ماهیدشت، کامیاران، بیله‌وار، میان دربند و کرمانشاه است. رودخانه قره‌سو از به هم پیوستن دو شاخه‌ی اصلی مرک و رازآور به وجود آمده است. سرچشمه اصلی این رودخانه چشمه‌های روانسر در حدود ۶۰ کیلومتری شمال غربی شهر کرمانشاه است که در مسیر خود با مسیل‌ها و آبراهه‌های جاری از شیب‌های جنوب‌غربی کوه شاهو از عمده‌ترین رشته کوه‌های زاگرس و آبراهه‌های جاری از شمال غربی جنوب‌شرقی تلاقی می‌یابد (سازمان آب منطقه‌ای غرب، ۱۳۷۵). رودخانه قره‌سو از شاخه‌های مهم و اولیه رودخانه سیمره بوده و آب قسمت‌هایی از استان‌های کرمانشاه و کردستان را جمع‌آوری و به رودخانه سیمره هدایت می‌کند. این رودخانه دارای آب دائمی بوده و آب آن از ذوب برف و زه‌کشی آب‌های زیرزمینی و چشمه‌های آهکی تامین می‌شود (سازمان آب منطقه‌ای غرب، ۱۳۸۲). استان کرمانشاه از قطب‌های کشاورزی کشور است و سالانه بیش از چهار میلیون تن انواع محصولات کشاورزی در این استان تولید می‌شود. هم‌اکنون کرمانشاه در تولید محصولات نظیر گندم، جو، ذرت، کلزا و چغندر قند جایگاه خوبی در کشور دارد و به واسطه داشتن منابع آب و



شکل ۱- موقیت رودخانه قره‌سو و نقاط نمونه‌برداری.

جدول ۱- مختصات و نام ایستگاه‌های نمونه‌برداری.

نام ایستگاه	ID	UTMX	UTMY
بریموند	G1	۶۶۵۰۶۵	۳۸۲۲۲۲۴
میمون باز	G2	۶۶۸۶۵۱	۳۸۱۸۳۹۵
سراب یاوری	G3	۶۷۵۲۲۱	۳۸۱۵۱۲۷
گراوند	G4	۶۸۰۰۱۰	۳۸۱۳۷۷۱
حسین آباد	G5	۶۸۴۶۴۴	۳۸۱۰۷۳۱
شهرک صنعتی کرمانشاه	G6	۶۸۷۴۰۸	۳۸۰۸۷۹۶
شهرک جانبازان فاز ۳	G7	۶۹۰۸۹۰	۳۸۰۵۸۱۶
بزرگراه کمربندی	G8	۶۹۳۹۲۳	۳۸۰۴۸۲۵
چغامیرزا	G9	۶۹۳۳۸۷	۳۸۰۴۳۰۳
پل ولایت	G10	۶۹۴۱۵۳	۳۸۰۳۵۹۲
نمایشگاه بین‌المللی	G11	۶۹۴۶۴۲	۳۸۰۳۱۳۶
ایستگاه راه‌آهن کرمانشاه	G12	۶۹۵۶۷۲	۳۸۰۲۰۶۰
کیانشهر	G13	۶۹۶۲۱۴	۳۸۰۰۱۴۲
منوچهر آباد	G14	۶۹۷۵۷۰	۳۷۹۸۷۴۷
کمربندی شرقی کرمانشاه	G15	۶۹۸۴۶۹	۳۷۹۶۲۴۴
موریان	G16	۷۰۱۵۷۸	۳۷۹۵۵۳۷
چومه شاه	G17	۷۰۶۵۹۸	۳۷۹۲۰۰۸
فرامان	G18	۷۱۰۹۵۷	۳۷۸۷۸۰۹
چم حیدر	G19	۷۱۶۵۳۷	۳۷۸۴۱۰۰

### بررسی آلودگی رسوبات

ضریب آلودگی فلزات (CF) Metal contamination factor

ضریب آلودگی با مقایسه غلظت فلزات سنگین با میانگین غلظت در شیل (Turekian and Wedopohl, 1961) به عنوان مرجع استاندارد جهانی برای رسوبات آلوده نشده محاسبه می‌شود. CF برای هر فلز توسط معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$CF = \frac{\text{غلظت فلز در هر ایستگاه}}{\text{میانگین غلظت در شیل}}$$

هاکانسون (Hakanson, 1980) ضریب آلودگی را در چهار رده طبقه بندی کرده است:  $CF < 1$  رده یک با آلودگی پایین،  $1 < CF < 3$  رده دو با آلودگی متوسط،  $3 < CF < 6$  رده سه با آلودگی قابل توجه و  $CF \geq 6$  رده چهار با آلودگی بسیار بالا.

### شاخص بار آلودگی (PLI) Pollution load index

شاخص بار آلودگی برای هر ایستگاه نمونه‌برداری با روش پیشنهادی تامپسون و همکاران (Tomlinson et al., 1980) تعیین شده است. PLI برای هر سایت مجزا، با ضرب n در جذر تعداد فاکتورها با هم (مقادیر CF) برابر است. PLI برای هر سایت با معادله زیر به دست می‌آید:

$$PLI = n\sqrt{(CF1 * CF2 * CF3 * \dots * CFn)}$$

در این معادله، CF ضریب آلودگی فلزات سنگین و n تعداد پارامترها است. مقادیر PLI نزدیک ۱، بار غلظت فلزات سنگین را نزدیک به شرایط طبیعی نشان می‌دهد در حالی که مقادیر بیش از ۱ بیانگر آلودگی رسوب است (Cabrera et al., 1999).

### ضریب غنی‌شدگی (EF)

این ضریب اندازه‌گیری مناسبی از روند زمین‌شیمیایی عناصر و تعیین منشأ زمین‌زاد یا انسان‌زاد فلزات سنگین ارائه می‌دهد (Sutherland, 2000). فاکتور غنی‌شدگی به صورت زیر تعریف می‌شود: (Ergin et al., 1991)

$$EF = (Ms/Als) / (Mb/Alb)$$

در این رابطه (Ms/Als) نسبت غلظت فلز به آلومینیوم در نمونه رسوب و (Mb/Alb) غلظت فلز به آلومینیوم در نمونه زمینه است که در این مطالعه از میانگین جهانی غلظت عناصر در شیل برای این منظور استفاده شد. مقادیر EF به شکل زیر رده بندی می‌شوند:  $EF < 2$  غنی‌شدگی پایین،  $2 < EF < 5$  غنی‌شدگی متوسط،  $5 < EF < 20$  غنی‌شدگی بالا،  $20 < EF < 40$  غنی‌شدگی بسیار بالا و  $EF > 50$  غنی‌شدگی بی‌نهایت شدید (Zhang and Liu, 2002; Blaser et al., 2000).

## شاخص هم ارز سمناکی

شاخص هم ارز سمناکی (TEF) برای ارزیابی ترکیبات مرتبط به هم از لحاظ ساختاری که مکانیزم‌های مشترک دارند (مانند ترکیبات PAH) به کار می‌رود. این شاخص برای ارزیابی سمناکی ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای در رسوبات به شکل مناسبی توسعه یافته است و سمیت آنها نسبت به ترکیب BaP، به عنوان استاندارد مرجع بیان شده است (Delistraty, 1997; Sprovieri et al., 2007). در این مطالعه، معادله سمیت (TEQ) برای ترکیبات PAH با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$TEQ = C_n * TEF_n$$

در این رابطه،  $C_n$  بیانگر غلظت ترکیب خاص PAH و  $TEF_n$  شاخص هم ارز سمناکی مربوط به آن است. مقدار  $TEF_n$  (Nisbet and LaGoy, 1992) برای PAHs در (جدول ۳) ارائه شده است.

دستورالعمل‌های کیفیت رسوب (SQGs) از آزمون سمیت بیولوژیکی محیط بنتونیک تهیه شده است (EPA, 2005). این مجموعه‌ها به صورت (۱) محدوده اثر پایین (ERL) / محدوده اثر متوسط (ERM) و (۲) محدوده اثر آستانه (TEL) / محدوده اثر احتمال (PEL) تعریف می‌شوند. ERL و TEL به غلظت‌هایی پایینی مربوط می‌شوند که ممکن است بر روی جانوران شناور در آب اثرات نامطلوب داشته باشد و به ندرت اثر گذار هستند. در مقابل، اثرات نامطلوب بیشتر زمانی رخ می‌دهد که غلظت فلزات بالاتر از حد ERM و PEL باشد (Long et al., 1998).

## تجزیه و تحلیل آماری

تحلیل آماری داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS v.19 انجام شد. در این مطالعه علاوه بر بررسی آمار توصیفی داده‌ها، از روش تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) نیز استفاده گردید. کاربردهای زیست‌محیطی PCA متنوع و گسترده هستند و این تکنیک‌ها برای آب‌های سطحی و زیرزمینی (Chen et al., 2007; Kuppusamy and Grirdhar, 2006)، خاک‌ها (Emmerson et al., 2005; Zhang, 2006) و رسوبات (Boruvka et al., 2005; Spencer, 2002; al., 1997) کاربرد دارند. تحلیل مولفه اصلی با کاهش ابعاد مجموعه داده‌ها مشخص کننده ارتباط بین متغیرها است (Helena et al., 2000; Reid et al., 2009).

## نتایج و بحث

خلاصه آماری غلظت فلزات سنگین و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های رسوب و میانگین غلظت عناصر در شیل در (جدول ۲) آمده است. میزان CEC در رسوبات از ۶/۲۸ تا ۲۶/۷۲ با میانگین ۱۳/۶۶ میلی‌اکی‌والان بر صدگرم متغیر است. کمترین مقدار مربوط به ایستگاه بریموند با بالاترین درصد ماسه و بافت درشت دانه در بالادست رودخانه است در حالی که بیشینه مقدار مربوط به ایستگاه پل ولایت با درصد بالای سیلت و رس و همچنین کربن آلی است. مقدار متوسط pH نمونه‌های رسوب برابر ۷/۳۱ است که محدوده تغییرات آن نسبتاً پایین (۸/۴۷-۶/۹۵) است و بیانگر شرایط خنثی تا کمی قلیایی در نمونه‌های رسوب است. کربن آلی (OC) با مقدار میانگین ۱/۱ درصد از ۰/۵۸ تا ۶/۹۲ درصد متغیر است. بر اساس نمودار مثلثی Shepard، بافت رسوب رودخانه قره‌سو عمدتاً شامل

سیلت ماسه‌ای، سیلت رسی، و ماسه-سیلت-رس است که نشان‌دهنده بافت ریزدانه در منطقه مورد مطالعه است.

به استثنا عناصر Al و V که در رسوبات منطقه غلظتی کمتر از میانگین غلظت در شیل نشان دادند، سایر عناصر میانگین غلظت بالاتری داشتند. مس یکی از شایع‌ترین آلاینده‌های مرتبط با رواناب‌های شهری است که در رسوبات نسبتاً غیر آلوده، غلظت آن به ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم می‌رسد (Atsdr, 1990)، در حالی که رسوبات با غلظت بالاتر از ۶۰ mg/kg مس، توسط EPA به عنوان رسوبات آلوده طبقه‌بندی شده‌اند (Ingersoll and Nelson, 1990). بیشترین مقدار مس در ایستگاه پل ولایت (با غلظت ۸۴۲ mg/kg) که پساب پالایشگاه نفت کرمانشاه وارد رودخانه می‌شود مشاهده شد و پس از آن ایستگاه‌های راه‌آهن، نمایشگاه بین‌المللی، شهرک صنعتی، کیانشهر و منوچهر آباد به ترتیب بیشترین غلظت را داشتند و کمترین مقدار آن نیز در ایستگاه بریموند با غلظت ۳۶/۶۱ mg/kg مشاهده شد. سرب فلزی سمی است و در مقایسه با فلزات دیگر در غلظت‌های کم نیز ممکن است زندگی آبریان را تهدید کند (Bastami et al., 2014). بیشینه غلظت سرب (۸۳/۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم) در ایستگاه پل ولایت اندازه‌گیری شد.

بیشتر ایستگاه‌ها به جز ایستگاه میمون باز نسبت به میانگین شیل غلظت بالاتری داشتند که احتمالاً دلیل آن فعالیت‌های انسانی مانند صنایع، پساب‌ها، فعالیت‌های شهری و خانگی است. عنصر روی در ایستگاه‌های شهرک صنعتی، شهرک جانبازان فاز ۳، بزرگراه کمربندی، کیانشهر، پل ولایت، چغامیرزا، ایستگاه راه‌آهن و نمایشگاه بین‌المللی به ترتیب بیشترین غلظت را نشان دادند، دلیل عمده بالا بودن غلظت روی در این ایستگاه‌ها می‌تواند وجود زباله به ویژه ضایعات فلزی در حاشیه رودخانه، ورود فاضلاب شهری و پساب خروجی پالایشگاه کرمانشاه باشد. وجود مواد آلی در آب موجب تشکیل کمپلکس‌های غیرمحلول عنصر روی و مس، و تجمع آن‌ها در فاز رسوب می‌شود که به غلظت بالای این عنصر منجر می‌شود (Bubb and Lester, 1995). غلظت آهن در ایستگاه‌های شهرک صنعتی کرمانشاه، ایستگاه راه‌آهن و شهرک جانبازان فاز ۳ تفاوت نسبی در مقایسه با سایر ایستگاه‌ها داشت که در این میان بیشترین غلظت مربوط به ایستگاه شهرک صنعتی است.

بیشترین غلظت نیکل (۹۸ mg/Kg) مربوط به ایستگاه پل ولایت (پالایشگاه کرمانشاه) و کمترین مقدار آن نیز (۴۵ mg/kg) مربوط به ایستگاه سراب یآوری است. نیکل در سایر ایستگاه‌ها به جز ایستگاه‌های شهرک صنعتی کرمانشاه و شهرک جانبازان فاز ۳ تغییرات غلظت چندانی نشان نمی‌دهد. بیشترین غلظت وانادیوم نیز مربوط به ایستگاه پل ولایت با مقدار (۹۸ mg/Kg) است. بالاتر بودن غلظت فلزات اشاره شده در سطح رسوبات نشان می‌دهد که حضور یک یا چند منبع نقطه‌ای آلودگی ممکن است باعث افزایش غلظت این عناصر باشد. بزرگترین آلوده کننده‌های رودخانه قره‌سو می‌تواند تخلیه‌ی انواع مختلف فاضلاب‌ها، پساب پالایشگاه و زباله‌های موجود در حاشیه‌ی رودخانه باشد. تفاوت غلظت فلزات سنگین در نمونه‌های برداشته شده از مناطق شهری و مناطق دارای ورودی پساب با غلظت آنها در نقاط دور از منابع آلاینده، تأثیرات انسانی بر کیفیت رسوب را نشان می‌دهد.

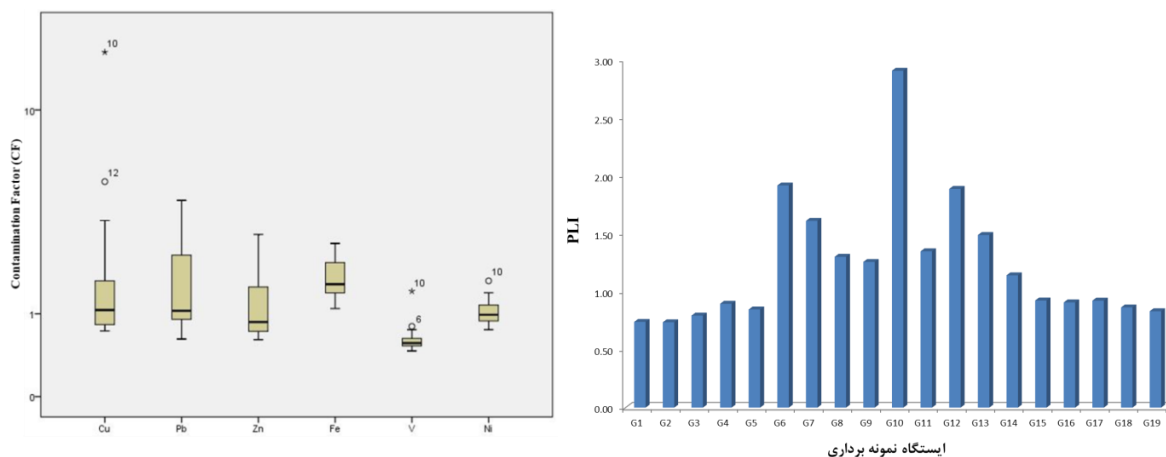
جدول ۲- خلاصه آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی و غلظت فلزات سنگین در رسوبات رودخانه قره‌سو.

انحراف معیار	میانگین شیل	میانگین	بیشینه	کمینه
۷۷۸۱/۹۶	۸۰۰۰۰	۴۱۸۳۱/۵۷	۶۳۲۰۰	۳۰۲۰۰
۱۸۴/۵	۵۰	۱۱۲/۶۴	۸۴۲	۳۶/۶۱
۲۰/۸۴	۲۰	۳۳/۴۱	۸۳/۲۸	۱۲/۳۷
۵۹/۸۴	۸۵	۱۰۳/۶۱	۲۵۴/۱۳	۵۱/۸۱
۹۳۹۲/۱	۲۰۰۰۰	۳۴۴۹۴/۷۳	۵۲۱۰۰	۲۱۸۰۰
۲۹/۵۶	۱۴۰	۸۷/۵۷	۱۹۸	۶۵
۱۳/۰۷	۶۰	۶۲/۰۵	۹۸	۴۵
۱/۵۳	—	۱/۵۷	۶/۹۲	۰/۵۸
۵/۴۴	—	۱۳/۶۶	۲۶/۷۲	۶/۲۸
۰/۳۳	—	۷/۳۱	۸/۴۷	۶/۹۵
۴/۷۹	—	۱۹/۶۷	۳۲/۱۷	۱۴/۵۶
۱۱/۷۲	—	۴۱/۴۳	۵۵/۱۴	۱۳/۳۴
۱۴/۳۴	—	۳۸/۸۹	۷۲/۱	۲۱/۸۵

### شدت آلودگی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه

از ضرایب نظیر ضریب آلودگی، شاخص بار آلودگی و ضریب غنی‌شدگی جهت تعیین شدت آلودگی رسوبات رودخانه قره‌سو استفاده شد. بیشترین میزان CF عنصر مس در ایستگاه‌های پل ولایت (۱۶/۸۴)، ایستگاه راه‌آهن (۵/۰۴) و نمایشگاه بین‌المللی (۳/۳۶) مشاهده می‌شود. بنابراین ایستگاه پل ولایت آلودگی قابل توجه نشان می‌دهد که دلیل عمده آن احتمالاً تخلیه پساب پالایشگاه نفت کرمانشاه به داخل رودخانه است. همچنین ۲۷/۹۶ درصد از ایستگاه‌ها نسبت به مس ضریب آلودگی متوسط و ۱۳/۰۸ درصد ضریب آلودگی پایین نشان دادند. بیشترین ضریب آلودگی برای سرب مربوط به ایستگاه‌های پل ولایت، ایستگاه راه آهن و شهرک صنعتی کرمانشاه است که به ترتیب مقادیر ۴/۱۶، ۳/۱۷ و ۳/۱۴ را نشان دادند. این سه ایستگاه دارای درجه آلودگی بالا هستند و دلیل بالا بودن آلودگی در ایستگاه شهرک صنعتی کرمانشاه می‌تواند حجم بالای تخلیه پسماند در این نقطه

از رودخانه باشد. سایر عناصر نیز در این ایستگاه‌ها دارای ضرایب آلودگی متوسط تا پایین هستند. به طور کلی ضریب آلودگی در بیشتر ایستگاه‌ها متوسط یا زیاد است که بیان‌کننده آلودگی نسبی رسوبات رودخانه قره‌سو می‌باشد. نتایج محاسبه PLI برای رسوبات رودخانه در ایستگاه‌های نمونه برداری نیز نشان داد که در ۴۷/۳۶ درصد از ایستگاه‌ها مقادیر این شاخص بیش از یک است. کمترین مقدار PLI مربوط به نمونه‌های بریموند و میمون باز است که بیان‌کننده نبود اثرات انسان‌زاد و منشا زمین‌زاد برای عناصر در بالادست رودخانه است. در مناطق شهری اثرات انسان‌زاد بیشتر می‌شود به طوری که بیشترین مقدار شاخص بار آلودگی مربوط به ایستگاه پل ولایت با مقدار ۳/۲۵ می‌باشد. در نقاط پایین دست رودخانه نیز با توجه به کاهش منابع نقطه‌ای آلاینده، غلظت عناصر به تدریج کاهش یافته است. نتایج محاسبه ضریب آلودگی و شاخص بار آلودگی در (شکل ۲) آورده شده است.



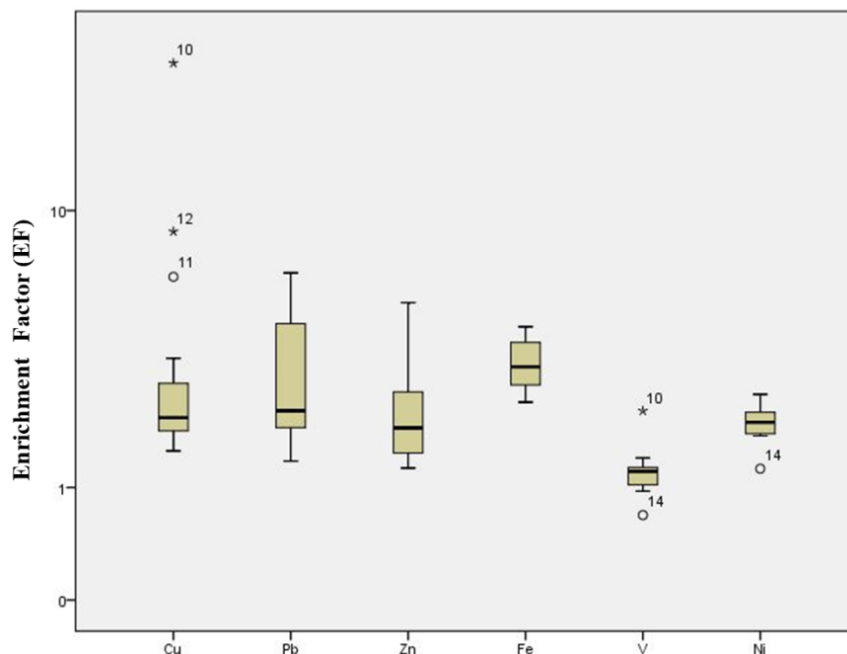
شکل ۲- ضریب آلودگی و شاخص بار آلودگی عناصر در رسوبات رودخانه قره‌سو.

شهری) نشان دهنده تاثیر فعالیتهای انسانزاد در افزایش غلظت این عناصر می-باشد.

### تحلیل آماری فلزات سنگین

تحلیل مولفه اصلی نشان دهنده ارتباط بین متغیرها، در نتیجه کاهش ابعاد مجموعه داده‌ها است، که برای شناسایی منابع احتمالی فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه تحلیل عاملی با چرخش واریماکس انجام شد و نتایج نشان داد بیش از ۸۴ درصد از واریانس کل توسط سه مولفه قابل توضیح است (جدول ۳). مولفه اول (PC1) فاکتور وزنی مثبت بالای سرب، روی، آهن، و متوسط وانادیم، نیکل، CEC و مواد آلی را نشان می‌دهد. ظرفیت تبادل کاتیونی و عناصر سرب و تا حدودی روی فاکتور وزنی مثبت متوسط، و وانادیم و مواد آلی فاکتور وزنی بالایی را در مولفه دوم (PC2) نشان می‌دهند. در مولفه سوم (PC3) عنصر آلومینیوم با فاکتور وزنی نسبتاً بالا قرار می‌گیرد. به نظر می‌رسد که مولفه‌های اول و دوم منشأ انسانزاد اما متفاوتی نسبت به یکدیگر را نشان می‌دهند. با توجه به غلظت بسیار زیاد مواد آلی و عناصری مانند نیکل، مس و وانادیم در ایستگاهی مانند پل ولایت که تحت تاثیر خروجی پساب پالایشگاه نفت کرمانشاه قرار دارد، به نظر می‌رسد این ایستگاه و تاحدودی خروجی فاضلاب‌های شهری دلیل اصلی قرارگیری این پارامترها در مولفه دوم باشد اما با توجه به غنی‌شدگی بالای سرب، روی و آهن در نمونه‌های خاص مانند شهرک صنعتی و نقاط دیگر که تخلیه غیرقانونی پسماند درحاشیه رودخانه انجام می‌شود پارامترهای موجود در مولفه اول منشأ انسانزاد متفاوتی دارند. مولفه سوم نشانگر منشاء غالب زمینزاد برای عنصر آلومینیوم است که ناشی از فرسایش و آزاد سازی این عنصر از لیتولوژی منطقه در بالادست و خاک سازندی است.

یکی دیگر از روش‌های تعیین شدت آلودگی رسوبات به فلزات سنگین ضریب غنی‌شدگی است. این شاخص در تعیین منشأ عناصر نیز روشی مفید محسوب می‌شود. نتایج محاسبه ضریب غنی‌شدگی نشان داد که تمام فلزات مورد مطالعه کم و بیش در رسوبات رودخانه نسبت به میانگین شیل غنی‌شده هستند (شکل ۳). عنصر مس در حدود ۴۲ درصد از ایستگاه‌های نمونه‌برداری غنی‌شدگی پایین داشته و در سایر ایستگاه‌ها میزان غنی‌شدگی متوسط و زیاد نشان می‌دهد. بیشترین غنی‌شدگی این عنصر در ایستگاه‌های پل ولایت، نمایشگاه بین‌المللی و ایستگاه راه‌آهن کرمانشاه به ترتیب با مقادیر ۲۶/۲۶، ۶/۳۱ و ۸/۶۷ مشاهده شد. ضریب غنی‌شدگی سرب تنها در دو ایستگاه پل ولایت و ایستگاه راه‌آهن کرمانشاه غنی‌شدگی بالایی را نشان داد (۶/۴۹ و ۵/۴۵) و در ۵۲/۶۳ درصد از ایستگاه‌های نمونه برداری غنی‌شدگی متوسطی دارد. عنصر روی در ایستگاه‌های گراوند، شهرک صنعتی کرمانشاه، شهرک جانبازان فاز ۳، بزرگراه کمربندی، چغامیرزا، پل ولایت، ایستگاه راه‌آهن کرمانشاه و کیانشهر ضریب غنی‌شدگی متوسط دارد. آهن نیز در تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری نسبت به میانگین شیل غنی‌شدگی متوسط نشان داد. با این وجود ذکر این نکته ضروری است که این عنصر در طول مسیر رودخانه و در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری، جز در برخی ایستگاه‌های درون شهر تفاوت غلظت زیادی نشان نمی‌دهد. وانادیوم در ایستگاه پل ولایت بیشترین غنی‌شدگی (ضریب غنی‌شدگی متوسط) را دارد و نیکل نیز تنها در چند ایستگاه غنی‌شدگی به صورت متوسط را نشان داد. در کل، مطالعه حاضر نشان می‌دهد ضریب غنی‌شدگی مس، سرب، روی و نیکل در نزدیک به نیمی از ایستگاه‌ها متوسط رو به بالا است و سایر ایستگاه‌ها غنی‌شدگی جزئی داشتند. مقادیر بالای این شاخص برای فلزات مورد مطالعه در برخی از ایستگاه‌ها (ایستگاه‌های درون



شکل ۳- مقادیر ضریب غنی‌شدگی فلزات سنگین در رسوبات رودخانه قره‌سو.



جدول ۳- نتایج تحلیل مولفه اصلی عناصر در نمونه‌های رسوب رودخانه قره‌سو.

	Component		
	۱	۲	۳
Cu	۰/۴۲۵	۰/۹۱۲	۰/۱۸۲
Pb	۰/۸۱۵	۰/۵۰۱	۰/۱۸۷
Zn	۰/۷۹۴	۰/۳۲۶	۰/۰۶۹
Fe	۰/۸۱۶	۰/۲۵۱	۰/۲۸۴
Al	۰/۲۰۱	۰/۳۱۱	۰/۶۸۲
V	۰/۴۲۶	۰/۸۷۰	۰/۱۲۳
Ni	۰/۴۲۲	۰/۶۰۸	۰/۲۹۳
OC	۰/۴۱۴	۰/۸۹۳	۰/۰۶۹
CEC	۰/۵۲۱	۰/۵۴۱	۰/۴۷۲
pH	-۰/۲۱۸	-۰/۱۳۷	۰/۱۳۸

کرمانشاه وارد رودخانه می‌شود. در این ایستگاه غلظت هر دو ترکیبات PAH با وزن مولکولی پایین و بالا زیاد است. به طور کلی طبقه‌بندی براساس غلظت کل برای PAHs در رسوبات شامل ۳ گروه است: اگر غلظت کل بیشتر از ۵۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم باشد به عنوان بسیار آلوده، غلظت کل بین ۲۵۰ تا ۵۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم آلودگی متوسط و اگر غلظت کمتر از ۲۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم باشد آلودگی ناچیز است. راهنمای اثرات کیفی نیز برای همبستگی بین اثرات و غلظت‌های شیمیایی کل و تکی PAH استفاده می‌شود (Leite et al., 2011). بر این اساس ۱۵/۷۸ درصد از ایستگاه‌ها آلودگی بسیار بالا، ۱۰/۵۲ درصد از ایستگاه‌ها آلودگی متوسط و بقیه ایستگاه‌ها سطح آلودگی پایین داشتند.

### غلظت PAH در نمونه‌های رسوب

(جدول ۴) خلاصه آماری PAHs در نمونه‌های رسوب را نشان می‌دهد. غلظت کل PAHs در رسوبات رودخانه قره‌سو طیف بسیار وسیعی را نشان می‌دهد. با این حال، میزان کل PAHs در بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری از محدوده ۹/۶۶ تا ۴۱۹۱۲ میکروگرم بر کیلوگرم، با میانگین ۲۳۹۹/۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم متغیر است. میانگین غلظت ترکیبات با وزن مولکولی پایین (LMW دو تا سه حلقه) ۳۵۸/۷۷ میکروگرم بر کیلوگرم و میانگین غلظت ترکیبات با وزن مولکولی بالا (HMW چهار تا شش حلقه) ۵۶/۲۲ میکروگرم بر کیلوگرم است. بیشترین میزان کل PAH در ایستگاه پل ولایت اندازه‌گیری شده است که پساب پالایشگاه

جدول ۴- تجزیه و تحلیل آماری PAH رودخانه قره‌سو و مقادیر استاندارد ERL، ERM و TEF.

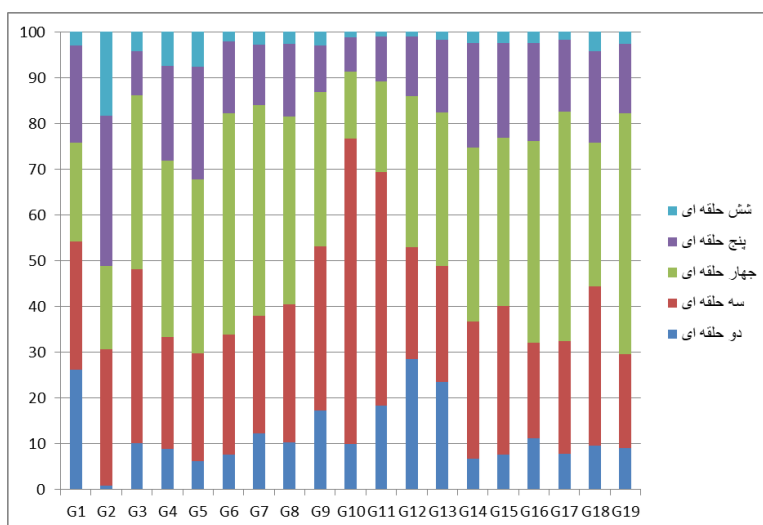
ترکیبات	تعداد حلقه	TEF	میانگین	بیشینه	کمینه	ERL	ERM
Naphthalene (Np)	۲	۰/۰۰۱	۲۶۲	۴۲۰۰	۰/۱	۱۶۰	۲۱۰۰
Acenaphthene (Ace)	۳	۰/۰۰۱	۳۱۸/۷	۵۸۰۰	۰/۲	۱۶	۵۰۰
Fluorene (Fl)	۳	۰/۰۰۱	۵۰۴/۱۷	۹۴۰۰	۰/۴	۱۹	۵۴۰
Phenanthrene (Phen)	۳	۰/۰۰۱	۶۳۶/۷۵	۱۱۴۵۴	۱/۱	۲۴۰	۱۵۰۰
Anthracene (Ant)	۳	۰/۰۰۱	۷۲/۲۳	۱۲۵۴	۰/۰۹	۸۵۳	۱۱۰۰
Fluoranthene (Flu)	۴	۰/۰۰۱	۵۸/۹۴	۹۲۶	۰/۳۵	۶۰۰	۵۱۰۰
Pyrene (Pyr)	۴	۰/۰۰۱	۹۶/۲۷	۱۴۵۰	۰/۳۱	۶۶۵	۲۶۰۰
Benzo[a]anthracene (BaA)	۴	۰/۱	۸۴/۷۷	۱۲۹۰	۰/۱۴	۲۶۱	۱۶۰۰
Chrysene (Chr)	۴	۰/۰۰۱	۱۵۵/۳۲	۲۵۰۰	۰/۳۵	۳۸۴	۲۸۰۰
Benzo[e]Pyrene (BeP)	۵	—	۴۷/۷۷	۸۵۰	۰/۳۹	—	—
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	۵	۰/۱	۱۸/۴۷	۲۷۸	۰/۲۸	—	—
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	۵	۰/۱	۶۶/۹۸	۱۰۵۰	۰/۳۸	—	—
Benzo[a]pyrene (BaP)	۵	۱	۲۲/۶۵	۳۸۴	۰/۰۴	۴۳۰	۱۶۰۰
Dibenzo[ah]anthracene (DiBA)	۵	۱	۳۴/۶۸	۵۴۰	۰/۹۱	۶۳/۴	۲۶۰
Benzo[ghi]prylene (BghiP)	۶	۰/۰۰۱	۲۲/۰۶	۳۵۲	۰/۳۵	—	—
Indene[1,2,3-cd]pyrene (IndPy)	۶	۰/۱	۱۲/۵۲	۱۸۴	۰/۲	—	—
$\sum PAHs$	—	—	۲۳۹۹/۴	۴۱۹۱۲	۹/۶۶	۴۰۰۰	۴۴۷۹۲

غلظت‌های ۱۶/۳، ۵۰/۷ و ۳۲۴ میکروگرم در کیلوگرم همچنین در ایستگاه نمایشگاه بین‌المللی بالاتر از محدوده ERL بود. این نتایج نشان داد که در برخی از ایستگاه‌ها ترکیبات خاص PAH به صورت منفرد ممکن است اثرات بیولوژیکی نامطلوبی را موجب شوند.

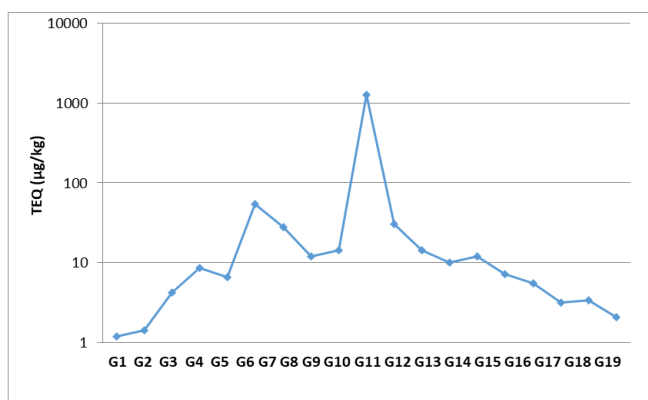
تخمین فاکتور سمناکی برای PAH به شناسایی دقیق مشخصات سرطانزایی ترکیبات PAH کمک می‌کند (Zhu et al., 2014). در این مطالعه ۱۵ شاخص TEQ برای تمام ایستگاه‌های نمونه‌برداری محاسبه شد (شکل ۵). ایستگاه پل ولایت با ۱۲۷۸/۴۹ میکروگرم بر کیلوگرم و ایستگاه بریموند با ۱/۱۹ میکروگرم بر کیلوگرم به ترتیب بیشترین و کمترین میزان TEQ را نشان دادند. همان گونه که پیش‌تر گفته شد، میزان بالای TEQ در پل ولایت ناشی از غلظت بالای ترکیبات مختلف PAH به دلیل ورود پساب خروجی پالایشگاه کرمانشاه و احتراق نفت و مشتقات آن در این ایستگاه است. علاوه بر پل ولایت ایستگاه‌های شهرک صنعتی کرمانشاه (۵۴/۶۲  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )، نمایشگاه بین‌المللی (۳۰/۳  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) و شهرک جانبازان فاز ۳ (۲۷/۶  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) نیز مقادیر بالای TEQ را نسبت به سایر ایستگاه‌ها نشان دادند. ایستگاه بریموند در بالا دست منطقه نمونه‌برداری کمترین مقدار TEQ را داشت.

یکی از راه‌های طبقه بندی PAHs بر اساس تعداد حلقه‌های هیدروکربنی است. نتایج نشان داد که ترکیبات سه - چهار و پنج حلقه‌ای به ترتیب ۳۶/۱۵، ۳۴/۹۰ و ۱۶/۴۲ درصد از غلظت کل را تشکیل می‌دهند، بنابراین ترکیبات سه حلقه‌ای نوع غالب هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در این مطالعه هستند. ترکیبات هم‌تا (homologues) با وزن مولکولی پایین در بعضی از ایستگاه‌ها سهم بیشتری از PAH را شامل می‌شوند (شکل ۴).

غلظت ترکیبات PAH با مقادیر ERL و ERM مقایسه شد (جدول ۳). نتایج نشان داد غلظت کل PAH برای همه ایستگاه‌ها پایین‌تر از ERL بود به جز ایستگاه پل ولایت که غلظت کل بسیار بالاتر و نزدیک به ERM بود. همچنین ترکیبات مختلف به جز Bap در ایستگاه پل ولایت غلظت بسیار بالاتری نسبت به ERL نشان می‌دهند. در این ایستگاه Ace، Np، Fl و DiBa از محدوده اثر ERM بالاتر است. در برخی دیگر از ایستگاه‌های نمونه‌برداری حداقل یکی از ترکیبات PAH با اثرات منفی بیولوژیکی از محدوده اثر ERL بالاتر بودند. برای مثال در ایستگاه‌های شهرک جانبازان فاز ۳، بزرگراه کمربندی و چغامیرزا غلظت Ace به ترتیب با ۳۶/۶، ۲۱ و ۲۱/۵ میکروگرم بر کیلوگرم بالاتر از ERL است. در ایستگاه شهرک صنعتی کرمانشاه غلظت Ace (۹۶  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) و Fl (۳۵/۶  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) بالاتر از مقدار ERL است. Ace، Fl و Phen به ترتیب با



شکل ۴- درصد حلقه‌های هیدروکربنی در ایستگاه‌های نمونه برداری.



شکل ۵- مقادیر TEQ در منطقه مورد مطالعه.



## منشا ترکیبات PAH

نسبت‌های ایزومری به منظور تشخیص منشا PAHها به دلیل پایداری و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها طراحی شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند (Yunker et al., 2002; Nasher et al., 2013). پرکاربردترین نسبت‌های استفاده شده برای منشا PAHها در (جدول ۵) آورده شده است. نتایج نشان داد که در رسوبات رودخانه قره‌سو، نسبت Phen/Ant، Ant/Ant+Phen، Flu/Flu+Pyr و LMW/HMW به ترتیب از ۰/۳۸ تا ۰/۲۲/۲۲، ۰/۰۴ تا ۰/۷۳، ۰/۲ تا ۰/۶۴ و ۰/۴۲ تا ۳/۲۷ متغیر است. نسبت Phen/Ant نشان می‌دهد بیش از ۸۰ درصد نمونه‌ها منشا احتراق‌زاد دارند. همچنین نسبت Ant/Ant+Phen نیز نشان دهنده منشأ احتراق‌زاد در ۷۸/۹۴ درصد از ایستگاه‌های نمونه‌برداری است. در مقابل نسبت‌های Flu/Flu+Pyr و

LMW/HMW نشان می‌دهند ۷۳/۶۸ درصد از PAHها منشأ نفت‌زاد دارند. در کل نسبت‌های استفاده شده منشاها متفاوتی را برای PAH در هر ایستگاه نشان می‌دهند. برای مثال در ایستگاه شهرک صنعتی کرمانشاه PAHها بر اساس نسبت‌های Phen/Ant و Ant/Ant+Phen منشأ احتراق‌زاد داشتند اما براساس Flu/Flu+Pyr و LMW/HMW منشأ باید نفت‌زاد در نظر گرفته شود. این دوگانگی در نوع منشأ PAH می‌تواند دلیل بر این باشد که PAH از هر دو منشأ نفت‌زاد و احتراق‌زاد حاصل می‌شوند. به طور کلی انتشار مواد نفتی از طریق پساب‌های صنعتی و فاضلاب شهری به رودخانه، از منابع مهم نفت‌زاد، و همچنین سوزاندن زباله، دودکش صنایع و ترافیک از منشأهای مهم احتراق‌زاد محسوب می‌شوند.

جدول ۵- راهنمای استفاده از نسبت‌های تشخیصی از ترکیبات انتخابی احتراق‌زاد و نفت‌زاد.

منابع	منشا احتراق‌زاد	منشا نفت‌زاد
Qiao et al. 2006	< ۱۰	> ۱۵
Brandli et al. 2007	> ۰/۱	< ۰/۱
Qiao et al. 2006	> ۰/۵	< ۰/۵
Nasher et al. 2013	< ۱	> ۱

PAH محسوب شده و از طرفی تغییرات غلظت کمتری در نمونه‌های برداشته شده از قره سو نشان دادند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه پارامترهای فیزیکوشیمیایی، غلظت ۷ فلز سنگین و ۱۶ ترکیب PAH در رسوبات رودخانه قره‌سو بررسی شد. نتایج محاسبه ضرایب زمین شیمیایی مختلف نشان داد که رسوبات رودخانه قره‌سو به ویژه در ایستگاه‌های داخل شهر آلودگی نسبی دارند. همچنین با توجه به موقعیت مکانی ایستگاه‌های آلوده و تحلیل‌های آماری، می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت پالایشگاه نفت کرمانشاه و پساب ورودی آن به رودخانه، فاضلاب‌های شهری و صنعتی در محدوده شهر و نیز تخلیه غیرقانونی پسماند جامد در حاشیه رودخانه از عوامل اصلی آلاینده رودخانه قره‌سو به فلزات سنگین و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای محسوب می‌شوند. این آلاینده‌ها در برخی ایستگاه‌های شاخص مشکلات بوم شناختی و تندرستی را به وجود خواهند آورد. بنابراین نیاز به اجرای راهکارهای مناسب جهت کنترل و پاکسازی آلودگی‌ها به ویژه در این ایستگاه نمونه‌برداری به شدت احساس می‌شود. تداوم تخلیه فاضلاب‌ها، پساب‌های صنعتی و ریختن زباله در حاشیه رودخانه، ممکن است امنیت زیست محیطی منطقه را مختل و رودخانه توان خودپالایی را از دست داده و وضعیت نگران کننده‌ای در آینده‌ای نه چندان دور بر حیات منطقه ایجاد کند.

## تحلیل آماری PAHها

تحلیل مولفه اصلی برای شناسایی گروه‌های همگن از ترکیبات PAH به صورت جداگانه در رسوبات رودخانه قره سو انجام شد. پیش از اجرای تحلیل مولفه اصلی، تمام داده‌ها به روش لگاریتمی نرمال شدند چرا که آزمون Kolmogorov-Smirnov توزیع غیرنرمال داده‌ها را نشان داد. فاکتور چرخشی برای ۱۶ نمونه PAH نرمال شده در رسوبات رودخانه در (جدول ۶) آورده شده است. داده‌ها در ۳ مولفه با واریانس کل ۹۲ درصد قرار گرفتند. مولفه اول با ۵۰/۴۳ درصد از واریانس کل، شامل Flu، Ant، Phen، Ace، NAP، Chr، DiBa و  $\sum$ PAHs است که به جز Flu، Chr و DiBa که ۴ و ۵ حلقه‌ای هستند، سایر ترکیبات از ترکیبات با وزن مولکولی پایین هستند. همراهی این ترکیبات با  $\sum$ PAHs در مولفه اول نشان دهنده نقش بیشتر ترکیبات سبک و منشأ نفت‌زاد در غلظت کل ترکیبات PAH است. ترکیبات این گروه در ایستگاه پل ولایت غلظت بسیار بالایی نشان می‌دهند و همراهی آنها در یک مولفه، می‌تواند به دلیل منشأ مشترک و غلظت بالای آنها در نمونه برداشته شده در این ایستگاه باشد. همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد، منبع آلاینده نقطه‌ای اصلی در این ایستگاه، تخلیه پساب پالایشگاه نفت کرمانشاه به رودخانه می‌باشد. مولفه دوم با توزیع ۲۶/۵۱ درصد از واریانس کل، بیشتر شامل ترکیبات HMW، چهار و پنج حلقه‌ای (Pyr، BaA، BeP، BbF، BkF و BaP) است. با توجه به حالیت کمی که این ترکیبات در آب دارند به سرعت در رسوب ته نشست می‌یابند و غلظت بالای این دسته از ترکیبات در رسوب نشان دهنده منشأ احتراق‌زاد و یا تبدیل ترکیبات سبک به سنگین در طول زمان است. علاوه بر این، ترکیبات قرارگرفته در این مولفه در نمونه برداشته شده از شهرک صنعتی کرمانشاه غلظت بالایی داشتند. در مولفه سوم که تنها ۱۵/۵۰ درصد از واریانس کل را شامل می‌شود، دو ترکیب BghiP و IndPy قرار دارند که هردو از ترکیبات ۶ حلقه‌ای

جدول ۶- تحلیل مولفه اصلی ترکیبات PAHs.

PAHs	Components		
	PC1	PC2	PC3
Np	۰/۸۶۰	۰/۴۰۶	۰/۱۵۱
Ace	۰/۸۹۷	۰/۱۳۴	۰/۲۹۳
Fl	۰/۷۹۶	۰/۴۸۶	۰/۱۰۱
Phen	۰/۶۳۱	۰/۵۳۵	۰/۳۸۵
Ant	۰/۹۲۸	۰/۲۵۳	۰/۰۵۶
Flu	۰/۸۰۸	۰/۳۶۸	۰/۳۱۸
Pyr	۰/۴۲۳	۰/۶۴۴	۰/۵۶۵
BaA	۰/۴۷۸	۰/۷۱۵	۰/۲۳۴
Chr	۰/۸۸۷	۰/۴۳۷	۰/۰۲۳
BeP	۰/۲۷۱	۰/۹۴۶	۰/۰۶۴
BbF	۰/۵۷۴	۰/۶۲۸	۰/۳۸۹
BkF	۰/۵۲۶	۰/۶۹۰	۰/۱۰۸
BaP	۰/۶۵۹	۰/۶۷۴	۰/۲۴۴
DiBA	۰/۶۴۸	۰/۵۲۱	۰/۴۹۸
BghiP	۰/۴۹۶	۰/۵۵۰	۰/۵۹۱
IndPy	-۰/۰۰۸	۰/۰۵۲	۰/۹۸۷
ΣPAHs	۰/۶۴۵	۰/۶۳۲	۰/۳۰۵

### منابع

- اسماعیلی ساری، ع.، پیری، م. و اسماعیلی، ل.، ۱۳۸۱، اندازه گیری هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در بافت چرب فک دریایی خزر، مجله علوم دریایی ایران، شماره دوم، ص ۲۵-۱۱.
- خیرور، ندا، علی دادالهی، سهراب.، ۱۳۸۹، غلظت فلزات سنگین در رسوبات و ماهی شیربت (*Barbus grypus*) در اروندرود، علوم تکنولوژی محیط زیست، دوره دوازدهم، شماره دو، تابستان ۸۹، صفحات ۱۳۱-۱۲۳.
- غضبان، ف. و زرع خوش اقبال، م.، ۱۳۹۰، بررسی منشا آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی (شمال ایران)، مجله محیط شناسی، سال ۳۷ (شماره ۵۷)، صفحات ۴۵-۵۶.
- کرباسی، ع. و ولوی، ش.، ۱۳۸۹، تعیین آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب بامدژ با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر، محیط شناسی، سال ۳۶ (شماره ۵۴) صفحات ۱-۱۰.
- سازمان آب منطقه‌ای غرب، مرکز تحقیقات آب، (۱۳۷۵)، مدیریت منابع و شبکه آب‌های سطحی.
- سازمان آب منطقه‌ای غرب، مرکز تحقیقات آب، (۱۳۸۲)، مطالعات مرحله دوم طرح ساماندهی رودخانه قره‌سو در محدوده شهر کرمانشاه، گزارش مطالعات هیدرولوژی، جلد دوم، Adaikpoh.E., Nwaijei. G., Ogala. J., 2005, Heavy metal concentration in coal and sediment from River kulu in Enugu, coal city of Nigeria, J App Sci Env Mgt 9:5-8.
- Amin, A., Fazal, S., Mujtaba, A. and Singh, S.K., 2014. Effects of land transformation on water quality of Dal Lake, Srinagar, India. Journal of the Indian Society of Remote Sensing, 42(1), pp.119-128.
- ATSDR (1990). Toxicological profile for copper., ATSDR/TP-90/08. ATSDR, Atlanta, GA., 143.
- Barhoumi, B., Beldean-Galea, M.S., Al-Rawabdeh, A.M., Roba, C., Martonos, I.M., Bălc, R., Kahlaoui, M., Touil, S., Tedetti, M., Driss, M.R. and Baciuc, C., 2019. Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a Southeastern European river (Someșu Mic River, Romania). Science of The Total Environment, 660, pp.660-676.
- Bastami, K.D., Bagheri, H., Kheirabadi, V., Zaferani, G.G., Teymori, M.B., Hamzehpoor, A., Soltani, F., Haghparast, S., Harami, S.R.M., Ghorghani, N.F. and Ganji, S., 2014. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. Marine pollution bulletin, 81(1), pp.262-267.
- Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J. and Shotyk, W., 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. Science of the Total Environment, 249(1-3), pp.257-280.

- Borůvka, L., Vacek, O. and Jehlička, J., 2005. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, 128(3-4), pp.289-300.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Mayer, J., Stadelmann, F.X. and Tarradellas, J., 2007. Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution*, 148(2), pp.520-528.
- Bubb, J.M. and Lester, J.N., 1995. The effect of final sewage effluent discharges upon the behaviour and fate of metals in a lowland river system. A question of dilution. *Environmental technology*, 16(5), pp.401-417.
- Cabrera, F., Clemente, L., Barrientos, E.D., Lopez, R., Murillo, J.M., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *Science of the Total Environment*, 242 (1), pp.117e129.
- Chen, K., Jiao, J.J., Huang, J. and Huang, R., 2007. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution*, 147(3), pp.771-780.
- Chen, Z., Saito, Y., Kanai, Y., Wei, T., Li, L., Yao, H. and Wang, Z., 2004. Low concentration of heavy metals in the Yangtze estuarine sediments, China: a diluting setting. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(1), pp.91-100.
- Delistraty, D., 1997. Toxic equivalency factor approach for risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Toxicological & environmental chemistry*, 64(1-4), pp.81-108.
- Dong, ZR., 2003. Diversity of river morphology and diversity of biocommunities. *J Hydraul Eng* 48(11):1e6 (in Chinese).
- Emmerson, R.H.C., O'Reilly-Wiese, S.B., Macleod, C.L. and Lester, J.N., 1997. A multivariate assessment of metal distribution in inter-tidal sediments of the Blackwater Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34(11), pp.960-968.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2005. Predicting toxicity to amphipods from sediment chemistry. EPA/600/R-04/030, Washington DC.
- Ergin, M., Saydam, C., Baştürk, Ö., Erdem, E. and Yörük, R., 1991. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 91(3), pp.269-285.
- Fan, C., Zhu, Y., Ji, Z., Zhang, L. & Yang, L. 2002. Characteristics of the pollution of heavy metals in the sediments of Yilihe River, Taihu Basin. *Journal of Lake Sciences*, 14, 235-241.
- Gautam, S.K., Sharma, D., Tripathi, J.K., Ahirwar, S. and Singh, S.K., 2013. A study of the effectiveness of sewage treatment plants in Delhi region. *Applied Water Science*, 3(1), pp.57-65.
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14(8), pp.975-1001.
- Helena, B., Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Fernandez, J.M. and Fernandez, L., 2000. Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water research*, 34(3), pp.807-816.
- Ingersoll, C.G. and Nelson, U.M., 1990. Testing sediment toxicity with *Hyalella azteca* (Amphipoda) and *Chironomus riparius* (Diptera). In *Aquatic toxicology and risk assessment: Thirteenth volume*. ASTM International.
- Islam, M.S., Han, S., AHMED, M.K. and Masunaga, S., 2014. Assessment of trace metal contamination in water and sediment of some rivers in Bangladesh. *Journal of Water and Environment Technology*, 12(2), pp.109-121.
- Keshavarzi, B., Mokhtarzadeh, Z., Moore, F., Mehr, M.R., Lahijanzadeh, A., Rostami, S. and Kaabi, H., 2015. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Karoon River, Khuzestan Province, Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(23), pp.19077-19092.
- Kim, B.S.M., Salaroli, A.B., de Lima Ferreira, P.A., Sartoretto, J.R., de Mahiques, M.M. and Figueira, R.C.L., 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine pollution bulletin*, 103(1-2), pp.333-338.
- Kumar, N., Singh, S.K., Srivastava, P.K. and Narsimlu, B., 2017. SWAT Model calibration and uncertainty analysis for streamflow prediction of the Tons River Basin, India, using Sequential Uncertainty Fitting (SUFI-2) algorithm. *Modeling Earth Systems and Environment*, 3(1), p.30.
- Kuppusamy, M.R. and Giridhar, V.V., 2006. Factor analysis of water quality characteristics including trace metal speciation in the coastal environmental system of Chennai Ennore. *Environment international*, 32(2), pp.174-179.
- Leite, N.F., Peralta-Zamora, P. and Grassi, M.T., 2011. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. *Journal of Environmental Sciences(China)*, 23(6), pp.904-911.
- Lepane, VV., Heonsalu, A., 2007. Sedimentary record of heavy metals in Lake Rouge Liinjarv, southern Estonia. *J Estonian Earth Sci* 56(4):221-232.
- Lin, H., Sun, T., Adams, M.P., Zhou, Y., Zhang, X., Xu, S. and Gu, R., 2018. Seasonal dynamics of trace elements in sediment and seagrass tissues in the largest *Zostera japonica* habitat, the Yellow River Estuary, northern China. *Marine pollution bulletin*, 134, pp.5-13.
- 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*, 4(5), pp.1019-1039.

- Maftai, A.E., Dill, H.G., Buzatu, A., Iancu, O.G., Buzgar, N. and Andras, P., 2018. Chemical and mineralogical composition of fluvial sediments (Bistrita River, Romania): Geogenic vs. anthropogenic input into rivers on its way through mining areas. *Chemie der Erde*, 78(3), pp.385-395.
- Narsimlu, B., Gosain, A.K., Chahar, B.R., Singh, S.K. and Srivastava, P.K., 2015. SWAT model calibration and uncertainty analysis for streamflow prediction in the Kunwari River Basin, India, using sequential uncertainty fitting. *Environmental Processes*, 2(1), pp.79-95.
- Nasher, E., Heng, L.Y., Zakaria, Z. and Surif, S., 2013. Assessing the ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments at Langkawi Island, Malaysia. *The Scientific World Journal*, 2013.
- Nisbet, I.C. and Lagoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory toxicology and pharmacology*, 16(3), pp.290-300.
- Özkan, E.Y., 2012. A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12(1).
- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A. and Franco, F.M., 2019. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere*, 219, pp.933-953.
- Paramasivam, K., Ramasamy, V. and Suresh, G., 2015. Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, pp.397-407.
- Qiao, M., Wang, C., Huang, S., Wang, D. and Wang, Z., 2006. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International*, 32(1), pp.28-33.
- Reid, M.K. and Spencer, K.L., 2009. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: the effect of data pre-treatment. *Environmental Pollution*, 157(8-9), pp.2275-2281.
- Ribeiro, C., Couto, C., Ribeiro, A.R., Maia, A.S., Santos, M., Tiritan, M.E., Pinto, E. and Almeida, A.A., 2018. Distribution and environmental assessment of trace elements contamination of water, sediments and flora from Douro River estuary, Portugal. *Science of The Total Environment*, 639, pp.1381-1393.
- Salomons, W. and Stigliani, W.M. eds., 2012. *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses*. Springer Science & Business Media.
- Selvaraj, K., Mohan, V.R. and Szefer, P., 2004. Evaluation of metal contamination in coastal sediments of the Bay of Bengal, India: geochemical and statistical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 49(3), pp.174-185.
- Singh, S.K., Srivastava, P.K., Gupta, M., Thakur, J.K. and Mukherjee, S., 2014. Appraisal of land use/land cover of mangrove forest ecosystem using support vector machine. *Environmental earth sciences*, 71(5), pp.2245-2255.
- Singh, H., Singh, D., Singh, S.K. and Shukla, D.N., 2017. Assessment of river water quality and ecological diversity through multivariate statistical techniques, and earth observation dataset of rivers Ghaghara and Gandak, India. *International Journal of River Basin Management*, 15(3), pp.347-360.
- Spencer, K.L., 2002. Spatial variability of metals in the inter-tidal sediments of the Medway Estuary, Kent, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), pp.933-944.
- Sprovieri, M., Feo, M.L., Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S. and Marsella, E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere*, 67(5), pp.998-1009.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental geology*, 39(6), pp.611-627.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R. and Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33(1), p.566.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), pp.175-192.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D. and Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*, 33(4), pp.489-515.
- Zhang, C., 2006. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental pollution*, 142(3), pp.501-511.
- Zhang, J. and Liu, C.L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, coastal and shelf science*, 54(6), pp.1051-1070.
- Zhu, Y., Yang, L., Yuan, Q., Yan, C., Dong, C., Meng, C., Sui, X., Yao, L., Yang, F., Lu, Y. and Wang, W., 2014. Airborne particulate polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution in a background site in the North China Plain: concentration, size distribution, toxicity and sources. *Science of the total environment*, 466, pp.357-368.