dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.4, pp: 172-183

Determination of the Concentration of Linear Alkylbenzene Compounds in Surface Sediments of Rivers in the East of Mazandaran

N. A. Komaki[1], A. R. Riyahi Bakhtiari[2]

1. Former Graduate Student, Environmental Group, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Prof., Environmental Group, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) riahi@modares.ac.ir

(Received May 26, 2019 Accepted Jan. 13, 2020)

To cite this article:
Komaki, N. A., Riyahi Bakhtiari, A. R. 2020. "Determination of the concentration of linear alkylbenzene compounds in surface sediments of rivers in the east of Mazandaran" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 172-183.Doi: 10.22093/wwj.2020.192132.2895. (In Persian)

Abstract

Linear alkylbenzenes is one of the most important surfactants in the industry. Due to their source specificity, degradation resistance and long-term survival in marine sediments, these compounds are unique molecular markers for studying organic matter input derivatives and their effects on aquatic environments. Due to the presence of multiple sources of these compounds in the study areas, this study was conducted to determine the linear alkyl benzene concentrations in the 5 rivers of Nekaroud, Tajan, Talaroud, Babolroud and Sorkhroud that lead to the Caspian Sea. In this study, 15 river samples were collected from the bottom of rivers (near estuaries) from 0-5 cm depth by Grab van veen device. After preparation, the extracted samples were injected into a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). Finally, the concentration of linear alkyl benzene compounds in surface sediments of 5 rivers leading to the Caspian Sea was determined. The average concentration of linear alkylbenzene compounds in rivers was determined in the range of 56730/28-91288/58 ng/g dry weight. Based on the results, stations in the densely populated and urban areas showed higher concentrations of these compounds. There was also a positive correlation between these compounds and total organic carbon (TOC) ($p< 0.05$). Therefore, the concentration changes of these compounds are a function of the TOC concentration changes in the sediments. The ratio of internal to external isomers (I/E) in the studied rivers ranged from 0.25 to 0.44. High concentrations of alkyl benzene with a low I/E ratio showed that the streams of Mazandaran province were heavily influenced by human activities. According to cluster analysis, Nekaroud and Tajan rivers have lower concentration than other rivers and are more desirable for release of fish than other rivers.

Keywords: Rivers of Mazandaran Province, Linear Alkylbenzene, I/E, TOC.

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

Original Paper

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۱۸۳-۱۷۲

بررسی غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه‌های شرق استان مازندران

نعمت اله کمکی[۱]، علیرضا ریاحی بختیاری[۲]

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲- استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) riahi@modares.ac.ir

(دریافت ۹۸/۳/۵ پذیرش ۹۸/۱۰/۲۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
کمکی، ن.ا.، ریاحی بختیاری، ع.ر.، ۱۳۹۹، " بررسی غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه‌های شرق استان مازندران "
مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۱۸۳-۱۷۲. Doi: 10.22093/wwj.2020.192132.2895

چکیده

آلکیل بنزن‌های خطی یکی از سورفاکتانت‌های مهم و پرمصرف در صنایع هستند. این ترکیبات با توجه به اختصاصی بودن منبع خود، مقاومت در برابر تجزیه و همچنین ماندگاری طولانی‌مدت در رسوبات دریایی، نشانگر ملکولی بی‌نظیری برای مطالعه مشتقات ورودی مواد آلی و تأثیر آنها بر محیط‌های آبی هستند. به‌دلیل وجود منابع متعدد این ترکیبات در مناطق مورد مطالعه، این پژوهش با هدف تعیین غلظت آلکیل بنزن خطی در ۵ رودخانه نکارود، تجن، تلارود، بابلرود و سرخرود که به دریای خزر منتهی می‌شوند، انجام شد. در این پژوهش ۱۵ نمونه از رودخانه‌های مورد مطالعه از بخش‌های انتهایی رودخانه‌ها (نزدیک مصب) از عمق صفر تا ۵ سانتی‌متری توسط دستگاه گراب‌وون‌وین جمع‌آوری شد. پس از انجام مراحل آماده‌سازی، نمونه‌های حاصل از استخراج، به دستگاه گاز کروماتوگرافی با طیف‌سنج جرمی تزریق شد. در نهایت غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی ۵ رودخانه منتهی به دریای خزر تعیین شد. میانگین غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رودخانه‌ها در محدوده بین ۹۱۲۸۸/۵۸-۵۶۷۳۰/۲۸ نانوگرم به ازای هر گرم وزن خشک تعیین شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده ایستگاه‌های واقع در مناطق پرجمعیت و شهری غلظت بیشتری از این ترکیبات را نشان دادند. همچنین بین این ترکیبات و کربن آلی کل (TOC) هم‌بستگی مثبت مشاهده شد ($p>۰/۰۵$). بنابراین تغییرات غلظت این ترکیبات تابعی از تغییرات غلظت TOC در رسوبات است. نسبت ایزومرهای داخلی به خارجی (I/E) در رودخانه‌های مورد مطالعه در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۴۴ محاسبه شد. غلظت زیاد آلکیل بنزن خطی با نسبت کم I/E نشان داد که رودخانه‌های استان مازندران به‌شدت تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار گرفته است. با توجه به آنالیز خوشه‌ای انجام شده، رودخانه‌های نکارود و تجن نسبت به سایر رودخانه‌ها غلظت کمتری دارند و برای رهاسازی بچه ماهیان نسبت به سایر رودخانه‌ها مطلوبیت بیشتری دارند.

واژه‌های کلیدی: رودخانه‌های استان مازندران، آلکیل بنزن خطی، I/E، TOC

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت و تولید انواع مختلفی از مواد شیمیایی و ورود آن به محیط‌زیست، لزوم توجه به تأثیر آلاینده‌های مختلف افزایش یافته است (Kidd et al., 2007). ذخیره، انباشت و تجمع زیستی آلاینده‌های مختلف در محیط‌های آبی در نهایت منجر به بروز تأثیرات مخرب بر آبزیان می‌شود (Huang et al., 2008). در کشورهای توسعه‌یافته برای ردیابی آلودگی فاضلاب شهری از

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

شاخص‌های ملکولی مانند آلکیل بنزن خطی[1] به‌دلیل دقیق و قابل‌اعتماد بودن، استفاده می‌کنند (Rocha et al., 2011). آلکیل بنزن خطی با توجه به تجزیه میکربی آهسته و همچنین ثبات بیشتر در مقایسه با آلکیل بنزن سولفونات خطی[2] به‌عنوان شاخص مولکول آلودگی فاضلاب شناخته شده و برای ردیابی فاضلاب شهری استفاده می‌شود (Takada and Ishiwatari, 1991). با توجه به ارتباط منحصربه‌فرد آن با فعالیت‌های انسانی، می‌تواند به‌عنوان شواهدی از تأثیر انسانی روی محیط‌زیست دریایی استفاده شود. بیشترین تولید آلکیل بنزن خطی برای تولید آلکیل بنزن سولفونات خطی استفاده می‌شود که آن نیز در تولید مواد شوینده مصنوعی خانگی استفاده می‌شود. از آنجایی که آلکیل بنزن خطی به سرعت قادر به تبدیل شدن است، شایع‌ترین ماده اولیه در ساخت شوینده‌های خانگی است (Eganhouse et al., 1983). با توجه به تجزیه‌پذیری بهتر و مقرون به صرفه بودن، ترکیبات آلکیل بنزن سولفانات خطی به‌طور کامل جایگزین شاخه آلکیل بنزن خطی شد که در تولید سورفاکتانت[3] به‌عنوان پودرهای لباس‌شویی خانگی و ظرف‌شویی از سال ۱۹۶۰ استفاده شده است. این ترکیبات با توجه به اختصاصی بودن منبع خود، مقاومت در برابر تجزیه و همچنین ماندگاری طولانی مدت در رسوبات دریایی، نشانگر مولکول بی‌نظیری برای مطالعه مشتقات ورودی مواد آلی و تأثیر آنها بر محیط‌های آبی هستند (Ni et al., 2008). به‌علاوه این ترکیبات دارای یک حلقه بنزنی و یک گروه آلکیل بنزن خطی متصل به آن هستند که در گروه هیدروکربن‌های آروماتیک قرار می‌گیرند و همچنین دارای خاصیت آب‌گریزی زیاد است و ضریب Log Ko/w آن ۷ تا ۱۰ است (Abdo Alkhadher et al., 2016). آلکیل بنزن خطی دارای زنجیره آلکیل C10-C14 بوده و دارای ۲۶ ایزومر هستند. فرمول شیمیایی این ترکیبات به‌صورت n-Cm بیان می‌شود که در آن m نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن در زنجیره آلکیل و n نشان‌دهنده موقعیت جاگذاری بنزن است. اختلاف موجود در تجزیه بیولوژیکی ایزومرها به‌صورت نسبت ایزومرهای داخلی به ایزومرهای خارجی[4] بیان می‌شود. نسبت I/E به‌عنوان شاخص سطح تجزیه آلکیل بنزن خطی در محیط‌های آبی پیشنهاد شده است. علاوه بر این، ساختار ایزومری و غلظت این ترکیبات منعکس کننده مقدار و نوع فاضلاب تخلیه شده به محیط‌های آبی است (Magam et al., 2016). با توجه به این ویژگی‌ها، آلکیل بنزن خطی شاخص خوبی از فعالیت‌های انسانی در ارتباط با آلودگی فاضلاب در مناطق مختلف در سراسر جهان است (Abdo Alkhadher et al., 2016).

به‌دلیل وجود منابع متعدد این ترکیبات در مناطق مورد مطالعه، این پژوهش با هدف تعیین غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات ۵ رودخانه دائم نکارود، تجن، تلارود، بابلرود و سرخرود انجام شد. رودخانه‌ها بر مبنای رهاسازی بچه ماهیان توسط شیلات، نزدیکی به بنادر و نیروگاه‌ها و رودخانه‌هایی که فاضلاب و پسماندهای شهری، صنعتی و کشاورزی به آنها وارد می‌شوند انتخاب شد. با توجه به تأثیر ترکیبات آلکیل بنزن خطی بر ماهیان منطقه، خوشه‌بندی[5] رودخانه‌های مورد مطالعه در استان مازندران انجام شد و مطلوبیت آنها نسبت به هم سنجیده شد. علاوه بر آن، از یک‌سو ساکنین این استان به ماهیان و پرندگان آبزی وابسته هستند و از سوی دیگر آمار سرطان که آلودگی آب‌ها جزء عواملی هستند که باعث ایجاد سرطان می‌شوند در کشور و در استان مازندران در حال افزایش است که ضرورت انجام پژوهش در زمینه تعیین پراکنش این ترکیبات در رودخانه‌های این استان را دوچندان می‌کند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در محدوده شهرهای نکا تا سرخرود بین طول جغرافیایی "۵۳°۱۳'۰۵ و ۵۲°۲۶'۴۷ و عرض جغرافیایی "۳۶°۴۰'۳۸ و "۳۶°۵۰'۰۷ در سواحل دریای خزر قرار گرفته است. افزایش فعالیت‌های انسانی در این مناطق و رعایت نکردن اصول حفاظت از محیط‌زیست مانند ریختن انواع ظروف و بسته‌بندی‌های پلاستیکی، لاستیک‌ها، ورود ترکیبات روغنی و شوینده‌ها توسط گردشگران و ساکنین منطقه و همچنین با توجه به مجاورت جایگاه‌های دفع پسماند در این شهرها با رودخانه‌ها،

[1] Linear Alkylbenzenes
[2] Linear Alkylbenzenes Sulfonates
[3] Surfactant
[4] I/E (C12-LABs), ratio of (6-C12 LAB+5- C12 LAB) relative to (4-C12 LAB+3-C12 LAB+2-C12 LAB)
[5] Clustering

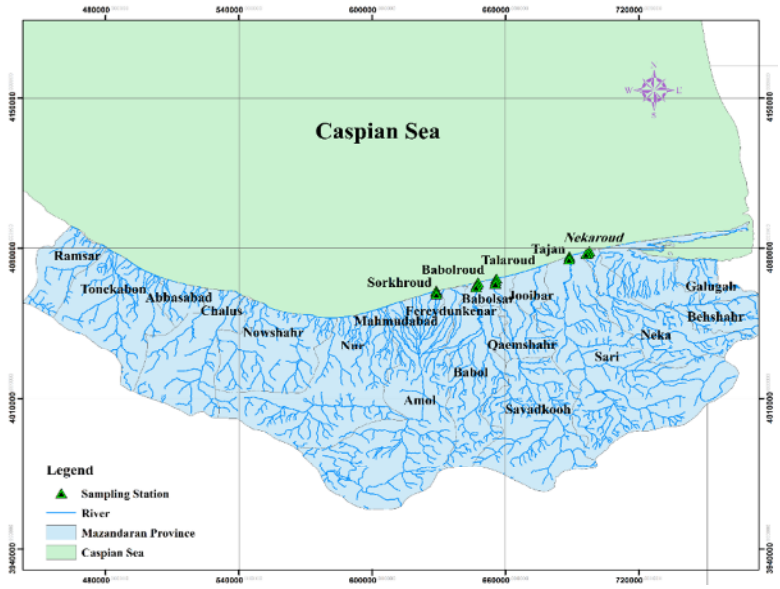

Fig. 1. The map of the stations studied in the rivers of Mazandaran province

شکل ۱- نقشه ایستگاه‌های مورد مطالعه در رودخانه‌های استان مازندران

جنگل‌ها، دریا و بالا بودن ریزش‌های جوی در منطقه مقدار زیادی از پسماند و شیرابه به آبهای سطحی و ساحلی راه یافته و زمینه آلودگی گسترده منابع آبی در این مناطق را فراهم کرده است (Abdoli et al., 2014). در جدول ۱ اطلاعات مربوط به مناطق مورد مطالعه نشان داده شده است.

جدول ۱- اطلاعات مربوط به مناطق مورد مطالعه

Table 1. Information on study areas

River	Sampling Time	Repeat	Longitude (E)	Latitude (N)
Nekaroud	1396/11/05	3	53°13'05"	36°50'07"
Tajan	1396/11/05	3	53°06'55"	36°48'49"
Talaroud	1396/11/05	3	53°44'45"	36°43'36"
Babolroud	1396/11/05	3	52°39'13"	36°42'47"
Sorkhroud	1396/11/05	3	52°26'47"	36°40'38"

۲-۲- نمونه‌برداری

نمونه‌برداری در بهمن‌ماه سال ۱۳۹۶ از رسوبات سطحی ۵ رودخانه دائم در استان مازندران با ۳ تکرار انجام شد. ۱۵ نمونه رسوب سطحی از بخش‌های انتهایی رودخانه‌ها به مقدار ۵۰ گرم توسط دستگاه گراب‌ون‌وین[1] جمع‌آوری شد. موقعیت نقاطی که در آن نمونه‌برداری انجام شد توسط دستگاه GPS[2] ثبت شد. نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در داخل فویل آلومینیومی، کدگذاری شد و در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل و در سردخانه در دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگهداری شد. شکل ۱ نقشه ایستگاه‌های نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.

۲-۳- آنالیز شیمیایی

در این پژوهش از حلال‌های آلی شامل متانول، هگزان نرمال، اسید کلریدریک و سیلیکاژل[3] شرکت مرک آلمان[4]، دی‌کلرومتان شرکت اسکارلو اسپانیا[5] با درجه خلوص ۹۹ درصد و همچنین از حلال‌های حلال‌های شستشو شامل متانول، استون و هگزان نرمال شرکت مجللی استفاده شد. نمونه‌های رسوب جمع‌آوری شده از ایستگاه‌های مورد مطالعه به‌دلیل وجود رطوبت، در مراحل مختلف آزمایش ایجاد مزاحمت می‌کند به‌همین دلیل قبل از انجام هرگونه آنالیز، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فریزدرایر[6] مدل OPR-FDU-7012 ساخت کشور کره به‌مدت ۷۲ ساعت کاملاً خشک شد. سپس نمونه‌های رسوب از الک ۶۴ میکرون عبور داده شدند تا همگن

[1] Van Veen Grab

[2] Global Positioning System (GPS)

[3] Silicagel

[4] Merk

[5] Scharlau

[6] Freeze-drying

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

شوند و حدود ۵ گرم از هر نمونه برای انجام آنالیز وزن شد. قبل از انجام سوکسله به‌منظور کنترل کیفیت روش، به نمونه‌های رسوب، ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت ۱۰۰ ng/g (Biphenyl-d10, M/Z=164) اضافه شد تا مقدار از دست رفتن ترکیبات آلکیل بنزن خطی در طی مراحل استخراج به‌دست آید. مقدار بازیابی این ترکیبات در محدوده ۷۹ تا ۱۰۰ درصد به‌دست آمد. نمونه خشک شده در مرحله قبل توسط دستگاه سوکسله[1] ساخت کشور انگلستان با استفاده از ۷۵ میلی‌لیتر حلّال دی‌کلرومتان به‌مدت ۸ تا ۱۲ ساعت استخراج شد. حلّال پرانی با استفاده از دستگاه تبخیر کننده دوار مدل IKARV 10 ساخت کشور آلمان انجام شد. برای جداسازی این ترکیبات از کروماتوگرافی ستونی و سپس از دستگاه کروماتوگرافی گازی طیف‌سنجی جرمی[2] استفاده شد. کروماتوگرافی ستونی مرحله اول به‌منظور جداسازی هیدروکربن‌ها از سایر ترکیبات آلی است، در این مرحله از سیلیکاژل ۵ درصد غیرفعال شده با آب استفاده شد، قطر ستون مورد استفاده در این بخش ۰/۹ سانتی‌متر بود و سیلیکاژل (70–230 mesh ASTM) مورد استفاده تا ارتفاع ۹ سانتی‌متری داخل ستون بارگذاری شد. نمونه‌های کاهش حجم داده شده از مرحله قبل که به مقدار تقریباً ۲ میلی‌لیتر رسیده با استفاده از پیپت پاستور روی ستون قرار گرفت و ستون با استفاده از ۲۵ میلی لیتر مخلوط Hex/DCM با نسبت حجمی (۳:۱) شستشو داده شد.

نمونه‌ها پس از عبور از ستون در بالن‌های گلابی شکل با حجم تقریبی ۲۵ میلی‌لیتر جمع‌آوری شدند، سپس نمونه‌ها مجدداً با استفاده از دستگاه تبخیر کننده دوار، حلّال پرانی شده تا حجم تقریبی آنها به حدود ۲ میلی‌لیتر برسد. در کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم از سیلیکاژل کاملاً فعال شده استفاده شد. قطر داخلی ستون در این مرحله ۰/۴۷ سانتی‌متر و سیلیکاژل تا ارتفاع ۱۸ سانتی‌متری داخل ستون ریخته شد. در این مرحله از ۴ میلی‌لیتر هگزان نرمال برای جداسازی ترکیبات آلکان استفاده شد. سپس با استفاده از ۱۴ میلی‌لیتر هگزان نرمال ترکیبات آلکیل بنزن خطی جداسازی شد. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تبخیر کننده دوار و جریان ملایم گاز نیتروژن تا حدود ۲ تا ۳ میلی‌لیتر کاهش حجم داده شد و به داخل ویال منتقل شد. برای تصحیح خطای ناشی از تغییر حجم، استاندارد داخلی (p-Terphenyl-d14, M/Z=244) به ویال حاوی نمونه اضافه شد (Abdo Alkhadher et al., 2016).

آنالیز ترکیبات با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جرمی Agilent Technologies مدل 5975C به‌همراه کروماتوگراف گازی مدل A 7890 ساخت کشور آمریکا انجام شد. ستون به‌کار رفته در این دستگاه از نوع کاپیلاری مدل HP-5 به‌طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میکرومتر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر محصول کشور آمریکا بود و از گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقدار آلکیل بنزن خطی دمای اولیه ستون ۸۰ درجه سلسیوس سپس افزایش دما به مقدار ۳ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۹۰ درجه سلسیوس و در ادامه افزایش دما به مقدار ۳۰ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس و ۵ دقیقه نگه داشتن در همین دما تنظیم شد. یون‌هایی با نسبت جرم به بار[3] (M/Z) ۹۱، ۱۰۵ و ۱۱۹ برای شناسایی انتخاب شد. برای محاسبه دقت روش مورد استفاده برای آنالیز ترکیبات بررسی شده از روش تکرار نمونه استفاده شد. در این روش یکی از نمونه‌ها به ۳ قسمت تقسیم شد و تمام فرایندهای آماده‌سازی به‌طور مشابه و هم‌زمان بر روی ۳ قسمت جدا شده انجام شد. در نهایت مشاهده شد که غلظت‌های به‌دست آمده نزدیک به هم هستند. به‌عنوان یک قاعده کلی، چنانچه انحراف‌معیار غلظت‌ها کمتر از ۱۰ درصد تعیین شود دقت داده‌ها زیاد و قابل‌قبول است. بر این اساس مقدار انحراف‌معیار برای ترکیبات آلکیل بنزن خطی ۸/۳۹ درصد محاسبه شد. نتایج نشان داد که مقدار دقت انجام کار، زیاد و قابل‌قبول بود. برای سنجش کربن آلی کل[4] بخشی از رسوبات هر نمونه با دستگاه فریز درایر خشک شد و پس از آب‌زدایی در مجاورت هوا و توزین، به بوته چینی منتقل شد و پس از اضافه کردن اسید هیدروکلریک ۱ مولار، به مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس و سپس ۶ ساعت در کوره Nabertherm GmbH مدل L 170 آلمان با دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سنجش مواد آلی بر اساس مقدار کاهش وزن ایجاد شده در نتیجه احتراق بعد از گذشت زمان حرارت‌دهی رسوب انجام شد. در این روش ابتدا وزن رسوب خشک شده از مرحله قبل را به‌دست آورده

[1] Soxhlet
[2] Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)
[3] Mass to Charge Ratio
[4] Total Organic Carbon (TOC)

جدول ۲- میانگین غلظت و انحراف استاندارد ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه‌های مورد مطالعه

Table 2. Average concentration and standard deviation of linear alkylbenzenes compounds in surface sediments of studied rivers.

LABs	Nekaroud	Tajan	Talaroud	Babolroud	Sorkhroud
∑C10±SD	1062.37±757.23	260.74±77.77	730.46±69.77	422.02±235.16	1138.49±230.82
∑C11±SD	2164.83±302.24	814.51±183.50	1674.89±16.99	1177.28±378.20	3270.86±702.01
∑C12±SD	2041.97±1072.45	914.78±201.48	1604.56±49.57	1184.30±371.74	2983.76±526.19
∑C13±SD	2778.89±343.13	2160.01±502.83	3272.86±92.87	2378.34±951.11	4871.86±570.33
∑C14±SD	48682.21±5060.22	58189.16±3745.64	72172.28±3407.60	74058.58±8113.75	79023.60±983.88
∑LABs±SD	56730.28±1585.16	62339.21±4676.30	79455.15±3463.29	79220.53±8651.55	91288.58±3513.24

و سپس در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۶ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعد نمونه وزن شد و تفاوت وزن به‌دست آمده بر مقدار وزن اولیه نمونه تقسیم شد تا مقدار کربن آلی کل به‌دست آمد (Nelson and Sommers, 1996).

۲-۴- تجزیه‌وتحلیل آماری

برای تعیین غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی ابتدا استاندارد این ترکیب در غلظت‌های متفاوت به دستگاه GC-MS تزریق شد و با استفاده از نرم‌افزار MSD Chemstation شناسایی این ترکیبات انجام شد. در نهایت تعیین غلظت ترکیبات با منحنی کالیبراسیون خطی در اکسل ۲۰۱۶ محاسبه شد. برای انجام تجزیه‌وتحلیل داده‌ها ابتدا مقدار نرمال بودن داده‌ها بررسی شد. پس از اطمینان از نرمال بودن داده‌ها، برای مقایسه غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی از آنالیز واریانس یک‌طرفه[1] استفاده شد و در نهایت برای تعیین اختلاف‌های معنی‌دار بین هر یک از ایستگاه‌ها از آزمون دانکن[2] استفاده شد. برای تعیین هم‌بستگی بین غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات و TOC در صورت نرمال بودن داده‌ها از آزمون هم‌بستگی پیرسون[3] و در غیر این صورت از آزمون هم‌بستگی اسپیرمن[4] استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

آلکیل بنزن خطی دارای زنجیره آلکیل C10-C14 است و از ۲۶ ایزومر تشکیل شده است. در این پژوهش ۲۶ ایزومر در همه نمونه‌ها تشخیص داده شد که به‌صورت ∑LABs C10-C14 در جدول ۲ آورده شده است.

غلظت آلکیل بنزن خطی در رسوبات رودخانه‌ها در محدوده بین ng/gdw ۵۶۷۳۰/۲۸-۹۱۲۸۸/۵۸ به‌دست آمد. با توجه به نتایج، بیشترین میانگین غلظت مربوط به رودخانه سرخرود و کمترین مقدار آن مربوط به رودخانه نکارود بود. از آنجایی که مهم‌ترین منشأ این ترکیبات فاضلاب‌های صنعتی و خانگی هستند (Vazquez-Duhalt et al., 2005)، رودخانه‌هایی که در نزدیکی مراکز شهری، صنعتی و مسکونی واقع شده‌اند، نسبت به سایر رودخانه‌ها آلودگی بیشتری را نشان دادند.

رودخانه سرخرود یکی از ۳ رودخانه پرآب شمال کشور محسوب می‌شود که از دامنه‌های شمالی البرز مرکزی منشأ می‌گیرد و در مسیر خود با عبور از مناطق کشاورزی، از میان شهرها و روستاها انواع آلاینده‌ها را در خود جمع کرده و در نهایت به دریای خزر تخلیه می‌کند. این رودخانه، بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی و متعاقب آن آلودگی‌های محیط‌زیستی قرارگرفته است. به‌عنوان مثال افزایش احداث خانه‌های مسکونی و رستوران‌ها در حریم رودخانه و دفع مستقیم فاضلاب‌های منازل مسکونی و رستوران‌ها به رودخانه، آلودگی آن را تحت تأثیر قرار داده و بار میکرب‌های بیماری‌زا و غیربیماری‌زا را افزایش می‌دهد. همچنین دفع ضایعات و زباله‌ها در حریم این رودخانه نه تنها باعث بوی بسیار بد و زننده در اطراف رودخانه می‌شود، بلکه با دفع مستقیم شیرابه به رودخانه، اکوسیستم آن را برهم می‌زند و باعث به‌خطر

[1] Analysis of Variance (ANOVA)
[2] Dunacan
[3] Pearson Product-Moment Correlatioin Coefficient
[4] Spearman's Rank Correlation Coefficient (SRCC)

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

انداختن زندگی آبزیان و حذف موجودات کفزی و بنتوزها و یا غالب شدن گونه‌های مقاوم می‌شود.

عدم وجود تصفیه‌خانه فاضلاب شهری و هدایت این فاضلاب‌ها به رودخانه‌ها به‌صورت خام و عدم تصفیه فیزیکی و شیمیایی، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و وارد شدن مازاد کود استفاده شده به زمین‌های کشاورزی توسط آب باران و یا تراوش در طول بهار و تابستان باعث آلودگی به‌خصوص آلودگی میکربی و تهدید آبزیان در این رودخانه‌ها شده است (Yaghoubzadeh and Safari, 2015).

در سال ۲۰۱۲ پژوهشی بر روی آلکیل بنزن خطی به‌عنوان نشانگر مولکولی آلودگی فاضلاب در صدف‌های ۲ کفه‌ای Anodonta cygnea در تالاب انزلی انجام شد. غلظت متوسط آن در نمونه ایستگاه ۱، ۵۲۰ میکروگرم/کیلوگرم وزن خشک، در ایستگاه ۲، ۱۲۴۵، در ایستگاه ۳، ۲۱۴۴ و در ایستگاه ۴، ۱۷۴۶ میکروگرم/کیلوگرم وزن خشک تعیین شد. نتایج این پژوهش، آلودگی شدید این ترکیبات را در ایستگاه‌های مورد مطالعه در تالاب انزلی نشان داد که فاضلاب‌های شهری به این ایستگاه‌ها رسیده است (Mashinchian Moradi et al., 2012).

در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۶ در مالزی در منطقه جوهر بهرو که از پرجمعیت‌ترین مناطق مالزی است، مقدار غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه در محدوده بین ۸۸/۲ تا ۱۱۹/۰۲ ng/gdw تعیین شد که روند افزایش غلظت را مانند این پژوهش به‌دلیل صنعتی شدن و رشد سریع جمعیت نشان داد، ولی این پژوهش غلظت به مراتب بیشتری را نشان داد. احداث تأسیسات تصفیه‌خانه فاضلاب شهری، می‌تواند انتشار فاضلاب به محیط‌زیست را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش دهد. با این حال در بسیاری از کشورها مانند کشور ما، داده‌های آماری سیستم‌های تصفیه فاضلاب در دسترس نیست. در کشورهای آسیایی، از این راه برای بهبود فاضلاب شهری بسیار کم استفاده شده است (Isobe et al., 2004).

غلظت زیاد آلکیل بنزن خطی با نسبت کم I/E مانند این پژوهش نشان می‌دهد که رودخانه‌های مورد مطالعه به‌شدت توسط فاضلاب تصفیه نشده تحت تأثیر قرار گرفته است (Rinawati and Takada, 2013). در شهرهای شمالی ایران فاضلاب‌ها به‌طور مستقیم و تصفیه نشده وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. با

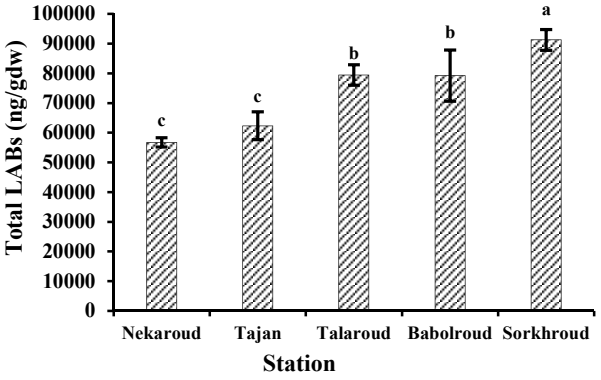

Fig. 2. The average concentration of linear alkylbenzenes in surface sediments of the studied rivers in Mazandaran province

شکل ۲- میانگین غلظت آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران

افزایش جمعیت و قابلیت توریستی استان مازندران مقدار زیادی از شوینده‌ها، ترکیبات روغنی و بسته‌بندی‌های پلاستیکی مانند بطری‌های آب معدنی، بطری‌های نوشابه، ظروف پلاستیکی مواد غذایی مستقیماً توسط ساکنان منطقه و گردشگران به آبهای سطحی وارد می‌شود.

از سوی دیگر محل‌های دفن زباله در اکثر شهرهای این استان در جنگل‌ها و در حاشیه رودخانه‌ها ایجاد شده‌اند که باعث افزایش ورود این ترکیبات به آبهای سطحی شده است (Abdoli et al., 2014). میانگین غلظت آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران نشان داده شده است. از آنجایی که این رودخانه‌ها در مناطق پرجمعیت و صنعتی واقع شده‌اند، به نظارت مستمر به‌دلیل آلودگی فاضلاب و همچنین به کارخانه‌های تصفیه فاضلاب کارآمدتر در مناطق مورد مطالعه نیاز دارد، بنابراین می‌توان آلودگی فاضلاب را در آینده نزدیک به حداقل رساند. در شکل ۲ میانگین غلظت آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران نشان داده شده است.

۳-۱- الگوی ترکیبی ترکیبات آلکیل بنزن خطی

با توجه به شکل ۳ توزیع ایزومری ترکیبات آلکیل بنزن خطی در این پژوهش برای رودخانه‌های نکارود، تلارود و سرخرود به‌صورت C14>C13>C11>C12>C10 و برای رودخانه‌های تجن

جدول ۳- مقایسه مقدار گزارش شده غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات رودخانه‌های مازندران با برخی مطالعات انجام شده در مناطق مختلف جهان (ng/gdw)

Table 3. Comparison of reported concentrations of linear alkylbenzenes compounds in sediments of Mazandaran rivers with some studies in different regions of the world (ng/gdw)

Station	∑LABs (ng/gdw)	I/E	LAB Degradation (%)	Reference
Pearl River Estuary	5.8–26	0.6–1.5	29	(Luo et al., 2008)
Dongjiang River	566	1.9	38	(Luo et al., 2008)
Sarawak River, Malaysia	7386.2	1.0	15	(Magam et al., 2012)
Dongjiang River	1.5–410	0.6–1.4	-	(Zhang et al., 2012)
Kim Kim River, Malaysia	122	1.8	36	(Isobe et al., 2004)
Jacarta River, Indonesia	6171-1559373	0.9-1.3	-	(Takada, 2013)
Mazandaran Rivers, Iran	56730-91288	0.25-0.44	-13.88– -33.76	(Present study)

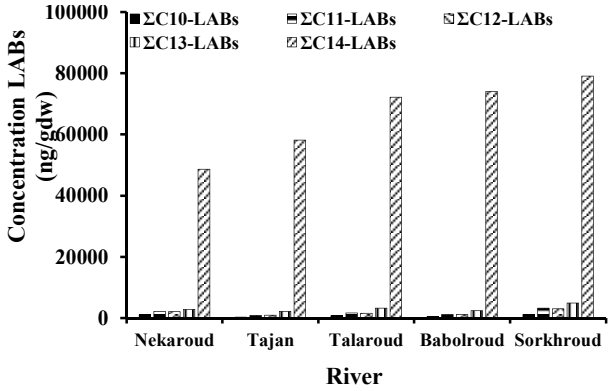

Fig. 3. Combination pattern of linear alkylbenzene compounds in surface sediments of the rivers studied

شکل ۳- الگوی ترکیبی ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه مورد مطالعه

و بابل‌رود به‌صورت C14>C13>C12>C11>C10 مشاهده شد. در حالی که پژوهش‌های انجام شده در رودخانه کیم در سال ۲۰۱۶ در مالزی ترکیبات ایزومرها به‌صورت C13>C12>C11>C14>C10 یافت شد (Abdo Alkhadher et al., 2016). ترکیب ایزومری ترکیبات آلکیل بنزن خطی در مواد شوینده یک منطقه می‌تواند متفاوت از موارد استفاده شده در فرمول‌های پاک کننده‌های مناطق دیگر باشد. غالباً، از ترکیبات با خواص مشابه برای درک رفتار و سرنوشت آلاینده‌های آلی استفاده می‌کنند (Macıas-Zamora and Ramırez-Alvarez, 2004). با استفاده از توزیع ایزومری ترکیبات آلکیل بنزن خطی می‌توان نوع فاضلاب تخلیه شده به محیط‌های آبی را تعیین کرد (Tsutsumi et al., 2002). ایزومرهای C10 و C11 در شرایط هوازی در رسوبات رودخانه‌ها و سواحل سریعتر تجزیه می‌شوند. بنابراین فراوانی ایزومرهای C13 و C14 ممکن است نشانه‌ای از تجزیه بی‌هوازی باشد (Abdo Alkhadher et al., 2016). شکل ۳ نشان می‌دهد که فراوانی ایزومرهای C14 و C13 نسبت به سایر ایزومرها بیشتر بوده و تجزیه بی‌هوازی در مناطق مورد مطالعه انجام می‌شود.

در جدول ۳ مقایسه مقادیر غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات رودخانه‌های مازندران نشان داده شده است.

۳-۲- ارزیابی سطح تجزیه[1] ترکیبات آلکیل بنزن خطی با استفاده از نسبت I/E

برای تعیین سطح تجزیه آلکیل بنزن خطی از نسبت ایزومر داخلی به ایزومرخارجی (I/E) استفاده می‌شود. تجزیه ایزومرهای خارجی (2-C12+3-C12+4-C12) نسبت به ایزومرهای داخلی (5-C12+6-C12) راحت‌تر است. بنابراین، توزیع ایزومرهای ترکیبات آلکیل بنزن خطی سطح تجزیه بیولوژیکی این ترکیبات را نشان می‌دهد (Takada and Ishiwatari, 1990). نسبت زیاد I/E درجه بالایی از تجزیه بیولوژیکی در حالی که نسبت کم I/E درجه پایین تجزیه بیولوژیکی این ترکیبات را نشان می‌دهد (Takada et al., 1992). برای محاسبه I/E و درصد LAB Degradation از معادلات زیر استفاده شد

$$I/E = 5\text{-}C12 + 6\text{-}C12 / 2\text{-}C12 + 3\text{-}C12 + 4\text{-}C12 \quad (۱)$$

$$LAB\ Degration = 81 \times Log\ (I/E\ ratio) + 15 \quad (۲)$$

[1] LAB Degradation

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

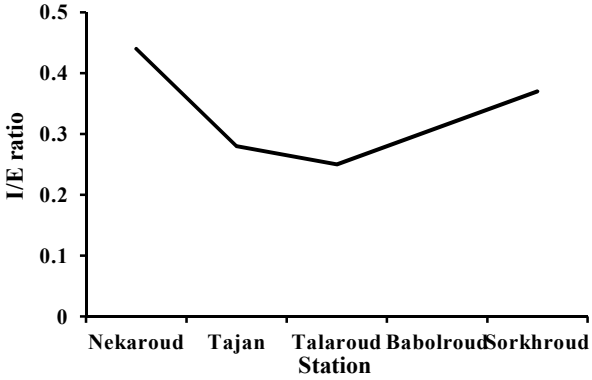

Fig. 4. Internal isomer ratio to external isomer (I/E) in studied rivers

شکل ۴- نسبت ایزومر داخلی به ایزومر خارجی (I/E) در رودخانه‌های مورد مطالعه

نسبت I/E و درصد LAB Degradation در رودخانه‌های مورد مطالعه در شکل ۴ و ۵ ارائه شده است. مقدار I/E در رودخانه‌ها در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۴۴ و مقدار درصد LAB Degradation در رودخانه‌ها در محدوده ۱۳/۷۸ تا ۳۳/۷۶ محاسبه شد. نسبت I/E در رودخانه نکارود بیشترین و در ایستگاه تلارود کمترین مقدار بود. در پژوهش انجام شده در مالزی نسبت I/E در نمونه‌های رسوب ساحل جوهر بهرو ۱/۷۶ تا ۲/۰۴ در حالی که در رسوبات رودخانه کیم کیم بین ۱/۷۲ تا ۱/۹۱ بود. تمام نسبت‌های I/E در ساحل جوهر بهرو و رودخانه کیم کیم نشان داد که این مناطق پساب اولیه و ثانویه دریافت می‌کنند (Abdo Alkhadher et al., 2016).

در سال ۲۰۱۰ در جاکارتا اندونزی، مقدار ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات ۱۳ رودخانه بررسی شد. غلظت این ترکیبات در محدوده بین ۶۱۷۱ تا ۱۵۵۹۳۷۳ng/gdw تعیین شد. نسبت I/E نیز در محدوده بین ۰/۹ تا ۱/۳ به‌دست آمد که به نسبت I/E در فاضلاب خام نزدیک بود. غلظت زیاد آلکیل بنزن خطی با نسبت کم I/E مانند این پژوهش نشان داد که رودخانه‌های مورد مطالعه به‌شدت توسط فاضلاب تصفیه نشده تحت تأثیر قرار گرفته‌اند (Rinawati et al., 2013). شهرهای شمالی کشور فاقد سیستم تصفیه فاضلاب هستند و فاضلاب تصفیه نشده مستقیماً به اکوسیستم‌های آبی وارد می‌شوند که دلیل اصلی پایین بودن سطح تجزیه بیولوژیکی در رودخانه‌های مورد مطالعه است. تجزیه اندک این ترکیبات در سواحل و رسوبات رودخانه‌ها به این دلیل است که ترکیبات آلکیل بنزن خطی در شرایط بی هوازی قرار دارند و این

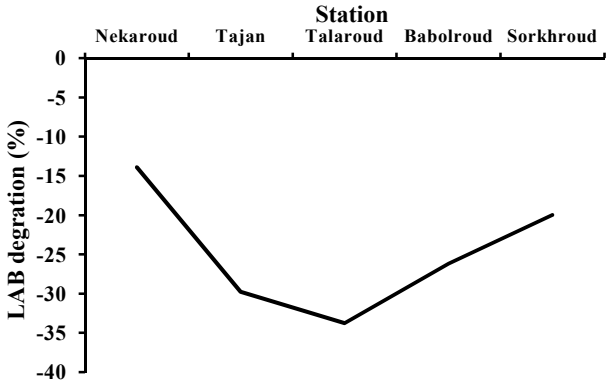

Fig. 5. LAB degradation level in the studied rivers

شکل ۵- سطح LAB Degradation در رودخانه‌های مورد مطالعه

امر موجب تجزیه محدود ترکیبات آلکیل بنزن خطی می‌شود. در مقابل، تجزیه زیاد ترکیبات آلکیل بنزن خطی در سواحل و رسوبات رودخانه‌ها به این دلیل است که ترکیبات آلکیل بنزن خطی در شرایط هوازی قرار دارند (Abdo Alkhadher et al., 2016).

۳-۳- آنالیز خوشه‌ای[1] و بررسی مطلوبیت رودخانه‌های مورد مطالعه برای رهاسازی ماهیان

رودخانه‌های مورد مطالعه محل رهاسازی بچه ماهیان هستند. ماهیان این منطقه از جمله کپور، سفید ، آزاد، قزل‌آلا برای تخم‌ریزی به رودخانه‌های جنوبی دریای خزر مهاجرت می‌کنند. مهم‌ترین عامل برای کاهش ذخایر این گونه‌ها در سال‌های اخیر، آلودگی محیط‌زیست به خصوص افزایش روز افزون فاضلاب‌ها ذکر شده است. از اثرات سوء شوینده‌ها بر آبزیان، می‌توان به کاهش مقدار جذب اکسیژن‌گیری آب در حضور شوینده و کف ناشی از آن و در نهایت اختلال در عمل فتوسنتز نام برد. همچنین شوینده‌ها با ایجاد اختلال در فرایندهای سوخت‌وساز موجودات آبزی مانع رشد آنها می‌شوند (Hedaiati et al., 2017). با توجه به تأثیر ترکیبات آلکیل بنزن خطی بر ماهیان منطقه، خوشه‌بندی رودخانه‌های مورد مطالعه در استان مازندران انجام شد و مطلوبیت آنها نسبت به هم سنجیده شد. در شکل ۶ نتایج حاصل از این آنالیز ارائه شده است. رودخانه‌های واقع در یک خوشه به لحاظ غلظت ترکیبات تحت بررسی بیشترین شباهت را با یکدیگر و کمترین شباهت را با سایر خوشه‌ها دارند. در واقع در ایستگاه‌هایی که در

[1] Cluster Analysis

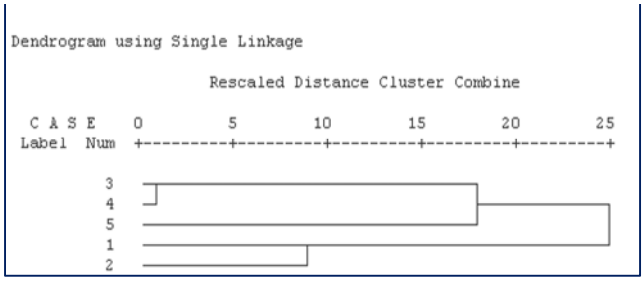

Fig. 6. Cluster analysis of linear alkylbenzene compounds in surface sediments of the studied rivers

شکل ۶- آنالیز خوشه‌ای غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه‌های مورد مطالعه

یک خوشه قرار گرفته‌اند نوع منابع وارد کننده آلاینده تقریباً مشابه است. رودخانه سرخرود که غلظت بیشتری نسبت به سایر رودخانه‌ها دارد در یک خوشه جدا قرار گرفته است. بنابراین این رودخانه زیستگاهی مناسب برای پرورش یا رهاسازی ماهیان نیست. رودخانه‌های تلارود و بابل‌رود نیز در خوشه دیگری قرار گرفتند که غلظت متوسطی نسبت به بقیه رودخانه‌ها دارند. رودخانه‌های نکارود و تجن نیز در یک خوشه کاملاً مجزا قرار گرفته‌اند. این رودخانه‌ها نسبت به سایر رودخانه‌ها غلظت کمتری دارد و برای رهاسازی بچه ماهیان نسبت به بقیه رودخانه‌ها مناسب هستند.

۳-۴- همبستگی غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات سطحی رودخانه‌ها با TOC

برای بررسی ارتباط بین غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات با TOC از آزمون همبستگی پیرسون استفاده شد. برای به‌دست آوردن TOC از روش کوره استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل، بین مقدار غلظت ترکیبات LAB در رسوبات سطحی رودخانه‌ها با TOC همبستگی مثبت مشاهده شد ($p<۰/۰۵$). در شکل ۷ همبستگی غلظت ترکیبات LAB در رسوبات رودخانه‌ها با TOC نشان داده شده است. در پژوهشی در چین در سال ۲۰۱۲ مقایسه فراوانی نسبی C12-LABs در رسوبات رودخانه نشان داد که فاضلاب تصفیه نشده به مکان‌های نمونه‌برداری وارد شده است. مقدار ترکیبات آلکیل بنزن خطی با کربن آلی کل مانند این پژوهش دارای همبستگی مثبت بود ($p<۰/۰۵$). تجزیه‌وتحلیل همبستگی نشان داد که کربن آلی کل و مواد آلی نقش مهمی در کنترل غلظت

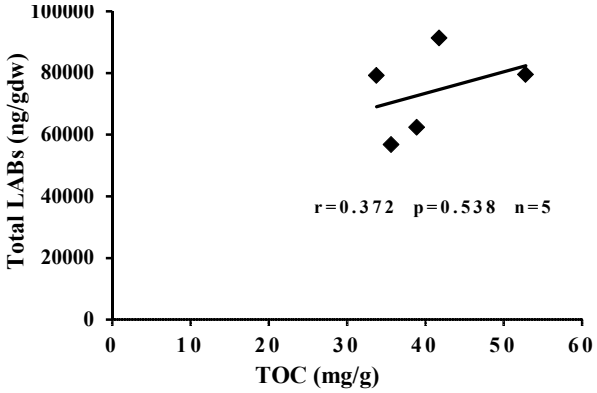

Fig. 7. Correlation of LAB compounds in river sediments with TOC

شکل ۷- همبستگی غلظت ترکیبات LAB در رسوبات رودخانه‌ها با TOC

ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رسوبات ایفا می‌کند (Zhang et al., 2011).

در پژوهشی که در ساحل جوهر بهرو و رودخانه کیم کیم انجام شد خلاف این پژوهش بین کربن آلی کل و آلکیل بنزن خطی ارتباط معنی‌داری مشاهده نشد ($p>۰/۰۵$). این به‌این معنی است که TOC در تعیین توزیع این ترکیبات در سواحل جوهر بهرو و رودخانه کیم کیم نقش مؤثری ندارد. بنابراین انتظار می‌رود ورود فاضلاب تصفیه نشده عامل کنترل توزیع ترکیبات آلکیل بنزن خطی در آب‌های ساحلی باشد (Abdo Alkhadher et al., 2016).

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که مقدار غلظت ترکیبات آلکیل بنزن خطی در رودخانه‌های شرق استان مازندران زیاد و مقدار تجزیه اندک است. این رودخانه‌ها جزء بزرگترین و پرآب‌ترین رودخانه‌های استان مازندران محسوب می‌شوند که از بزرگترین و پرجمعیت‌ترین شهرها عبور کرده و مقدار زیادی از فاضلاب و پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به‌طور دائم به این رودخانه‌ها وارد می‌شود. رودخانه سرخرود که بیشترین مقدار غلظت این ترکیبات را در این پژوهش داشت، یکی از ۳ رودخانه پرآب شمال کشور محسوب می‌شود که از دامنه‌های شمالی البرز مرکزی منشأ گرفته و در مسیر خود با عبور از مناطق کشاورزی، از میان شهرها و روستاها انواع آلاینده‌ها را در خود جمع می‌کند و در نهایت به دریای خزر تخلیه می‌کند. رودخانه سرخرود بیشتر تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی و

dx.doi.org/10.22093/wwj.2020.192132.2895

متعاقب آن آلودگی‌های محیط‌زیستی قرار گرفته است. همچنین عدم وجود تصفیه‌خانه فاضلاب شهری در شهرستان بابل و بابلسر و هدایت این فاضلاب‌ها به رودخانه بابل‌رود به‌صورت خام و عدم تصفیه فیزیکی و شیمیایی، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و وارد شدن مازاد کود استفاده شده به زمین‌های کشاورزی توسط آب باران و یا تراوش در طول بهار و تابستان باعث آلودگی به‌خصوص آلودگی میکربی و تهدید آبزیان در رودخانه بابل‌رود و دریای خزر شده است. از سوی دیگر شهرستان بابلسر یکی از قطب‌های گردشگری ایران است که باعث تولید انواع زباله‌ها می‌شود. وجود شهرک‌های صنعتی در اطراف این رودخانه‌ها که تولید کننده انواع پلاستیک‌ها و شوینده‌ها هستند و همچنین به‌دلیل عدم اجرای کامل شبکه جمع‌آوری و سیستم تصفیه فاضلاب شهری، تخلیه برخی از زباله‌ها توسط ساکنین و توریست‌ها به داخل رودخانه‌ها، آلودگی ناشی از هدایت فاضلاب از طریق تانکرهای فاضلاب‌کشی و آلودگی پساب‌های کشاورزی سبب آلودگی این رودخانه‌ها شده است.

به‌طور کلی نتایج این پژوهش، به ضرورت تداوم بهبود سیستم‌های تصفیه فاضلاب در شرق استان مازندران اشاره دارد. با توجه به روند افزایش سرطان، چاقی، دیابت و اختلالات تولید مثلی در جامعه، بازنگری در الگوی بهداشت عمومی و توجه به مقدار مواجهه با این گونه ترکیبات شیمیایی مضر در اولویت قرار می‌گیرد.

۵- قدردانی

این پژوهش نتیجه بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد آقای نعمت‌اله کمکی است که در آزمایشگاه دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است. پژوهشگران این پژوهش مراتب سپاس و تشکر خود را از تمامی افرادی که انجام این پژوهش را میّسر نمودند اعلام می‌کنند.

References

Abdo Alkhadher, S. A., Zakaria, M. P., Yusoff, F. M., Kannan, N., Suratman, S., Magam, S. M., et al. 2016. Distribution and sources of linear alkyl benzenes (LABs) in surface sediments from Johor Bahru Coast and the Kim Kim River, Malaysia. *Environmental Forensics*, 17**,** 36-47.

Abdoli, M. A., Mehrdadi, N. & Rezazadeh, M. 2014. Waste management system in the coastal strip of Mazandaran province. *Ecology*, 40**,** 861-873.

Eganhouse, R. P., Blumfield, D. L. & Kaplan, I. R. 1983. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environmental Science and Technology*, 17**,** 523-530.

Hedaiati, S. a. A., Shahbazi, S. & Ghaffari, H. 2017. A study on mortality of common carp *(Cyprinus carpio) and caspian kutum (Rutilus frisii kutum)* exposed to chlorinated disinfectant soloution (Sodium hypochlorite). *Environmental Science and Technology*, 19**,** 607-616.

Huang, P.-C., Tien, C.-J., Sun, Y.-M., Hsieh, C.-Y. & Lee, C.-C. 2008. Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere*, 73**,** 539-544.

Isobe, K. O., Zakaria, M. P., Chiem, N. H., Minh, L. Y., Prudente, M., Boonyatumanond, R., et al. 2004. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in riverine and coastal environments in South and Southeast Asia. *Water Research*, 38**,** 2449-2459.

Kidd, K. A., Blanchfield, P. J., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M., et al. 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104**,** 8897-8901.

Luo, X.-J., Chen, S.-J., Ni, H.-G., Yu, M. & Mai, B.-X. 2008. Tracing sewage pollution in the Pearl River delta and its adjacent coastal area of south China Sea using linear alkylbenzenes (LABs). *Mar Pollut Bull*, 56**,** 158-162.

Macıas-Zamora, J. & Ramırez-Alvarez, N. 2004. Tracing sewage pollution using linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediments at the south end of the Southern California Bight. *Environmental Pollution*, 130**,** 229-238.

Magam, S. M., Zakaria, M. P., Halimoon, N., Aris, A. Z., Kannan, N., Masood, N., et al. 2016. Evaluation of distribution and sources of sewage molecular marker (LABs) in selected rivers and estuaries of peninsular Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 23**,** 5693-5704.

Magam, S. M., Zakaria, M. P., Halimoon, N., Masood, N. & Alsalahi, M. A. 2012. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in sediments of Sarawak and Sembulan Rivers, Malaysia. *Environment Asia*, 5**,** 48-55.

Mashinchian Moradi, A., Dashti, A., Fatemi, M. & Aberoumand Azar, P. 2012. Study of Linear Alkyl Benzene (LABs) as molecular marker of sewage pollution in Bivalves Mollusk "AnodontaCygnea" in Anzali lagoon. *International Journal of Marine Science and Engineering*, 2**,** 171-176.

Nelson, D. W. & Sommers, L. E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis part 3-Chemical Methods*, 961-1010.

Ni, H.-G., Lu, F.-H., Wang, J.-Z., Guan, Y.-F., Luo, X.-L. & Zeng, E. Y. 2008. Linear alkylbenzenes in riverine runoff of the Pearl River delta (China) and their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments. *Environmental Pollution*, 154**,** 348-355.

Rinawati, T. & Takada, H. 2013. Molecular marker of sewage contamination: distribution of linear alkyl benzenes (LABs) in Jakarta River. *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, 1**,** 345-350.

Rocha, P. S., Bernecker, C., Strecker, R., Mariani, C. F., Pompêo, M. L. M., Storch, V., et al. 2011. Sediment-contact fish embryo toxicity assay with Danio rerio to assess particle-bound pollutants in the Tietê River Basin (São Paulo, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74**,** 1951-1959.

Takada, H. 2013. Molecular marker of sewage contamination: distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in Jakarta River. *Prosiding SEMIRATA 2013*, 1(1).

Takada, H. & Ishiwatari, R. 1990. Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): isomeric composition of C12 LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 24**,** 86-91.

Takada, H. & Ishiwatari, R. 1991. Linear alkylbenzenes (LABs) in urban riverine and coastal sediments and their usefulness as a molecular indicator of domestic wastes. *Water Science and Technology*, 23**,** 437-446.

Takada, H., Ishiwatari, R. & Ogura, N. 1992. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. Estuarine, *Coastal and Shelf Science*, 35**,** 141-156.

Tsutsumi, S., Yamaguchi, Y., Nishida, I., Akiyama, K.-I., Zakaria, M. P. & Takada, H. 2002. Alkylbenzenes in mussels from South and South East Asian coasts as a molecular tool to assess sewage impact. *Marine Pollution Bulletin*, 45**,** 325-331.

Vazquez-Duhalt, R., Marquez-Rocha, F., Ponce, E., Licea, A. & Viana, M. T. 2005. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Applied Ecology and Environmental Research*, 4**,** 1-25.

Yaghoubzadeh, Z. & Safari, R. 2015. Evaluation of bacterial contamination of surface waters of Haraz River. *Biology*, 28**,** 136-144.

Zhang, K., Wang, J.-Z., Liang, B. & Zeng, E. Y. 2011. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of a highly urbanized river system with special reference to energy consumption patterns. *Environmental Pollution*, 159**,** 1510-1515.

Zhang, K., Wang, J. Z., Liang, B., Shen, R. L. & Zeng, E. Y. 2012. Assessment of aquatic wastewater pollution in a highly industrialized zone with sediment linear alkylbenzenes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31**,** 724-730.