



Identification and Measurement of Air Pollutants in the Historical Site of Naqsh-e Rostam, Fars, Iran

Hamid Fadaei^{1,*}, Sayed Mohamadamin Emami², Ayoub karimi Jashni³, Amir Ismailzadeh⁴

1. Assistant Professor, Research Centre for Conservation and Restoration of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Tehran, Iran
2. Professor, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
3. Professor, Shiraz University, Faculty of Materials Science and Civil Engineering, Shiraz, Iran
4. Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran

Received: 2024/06/29

Accepted: 2024/12/29

Abstract

Naqsh-e Rostam is the name of a stone heritage site with memories from the Elamite, Achaemenid and Sasanian periods, which is located in the south of Iran, in the north of Marvdasht city, five kilometers from the Persepolis world heritage site. Proximity of polluting sources to this site, especially: Shiraz Petrochemical company (located in the city of Marvdasht and 17 km southwest of Naqsh-e Rostam), busy roads, extensive agriculture in the region and the use of a large amount of chemical fertilizers and herbicides, as well as the burning of plant residues on agricultural lands after harvesting crops, has caused many concerns for the possible erosion of the stone reliefs of the site. Therefore, one of the most important goals of this research is to identify and measure the amount of mentioned pollutants in Naqsh-e Rostam site with laboratory studies. Smpling of the air in the region and headspace solid phase micro extraction (HS-SPME) were done using synthetic fibers and gas samplers. Also, gas chromatograph connected to mass spectrometer and ion chromatograph were used for analysis. The results show that the diversity and concentration of pollutant species in Naqsh-e Rostam is very high and the most important source is related to the petrochemical company. The historical and natural capacities of Naqsh-e Rostam site and other historical sites of the region require that in the long term, the pattern of sustainable development of the region should be changed from industries with high volume of environmental pollutants to tourism.

Keywords:

Air pollutants, Naqsh-e Rostam historical site, Erosion; Shiraz petrochemical company, Gas Chromatography - Mass Spectrometry (GC-MS), Ion Chromatography (IC), Marvdasht

* Corresponding Author: hfadaii@yahoo.com



Introduction

The concentration of industrial activities in the vicinity of historical sites causes the management and protection of the sites to face many problems. One of the most important of these heritages and cultural landscapes is the Naqsh-e Rostam site in Fars province, in the north of Marvdasht city and near Persepolis world heritage site, which contains memories from the Elamite, Achaemenid and Sasanian periods and is considered a sacred place. The activity of various industries near this site, especially Shirz petrochemical company, is one of the most important problems (Fig 1). Because air pollutants along with humidity can accelerate the process of chemical erosion of stone reliefs on the site. Transportation and busy roads near Naqsh-e Rostam site are classified as linear sources of air pollutants in the region. Therefore, with the hypothesis of the entry and impact of each of the above polluting sources on the stone heritage of Naqsh Rostam, the most important goals of this research were to identify the pollutants in the site, determine the concentration of different pollutant species and study its effect on stone erosion.

Materials and Methods

In this research, due to the different nature of air pollutants, two different gas sampling methods with synthetic fibers (SPME) and gas samplers were used in order to investigate a wide range of pollutant compounds. Headspace SPME is a method based on the equilibrium distribution of the analyte between the solid phase and the liquid, solid or gas test sample (Pawliszyn et al., 2012, p. 135). In the present research, several stages of homogenization and chemical synthesis were used to make SPME fibers with desired properties. In order to activate the surface of the fiber and increase its ability to inhibit polluting species, the Sol-gel method was used. After sampling with SPME fibers and establishing the balance of distribution of analytes between the fibers and the upper space of the sample, the analytes were extracted by fiber absorbent materials and injected into the gas chromatograph device so that the analytes can be thermally desorbed in the injection valve of the device. In this research, the maximum analysis time of fiber samples was considered to be 60 minutes by applying the same temperature and pressure program on all samples. The models of chromatography devices used were: gas chromatograph (model 7890 of Agilent company) connected to a mass spectrometer (model 5975 of Agilent company), Ion chromatography equipped with a conductivity detector (model 950678 of Naver company). Also, XRD and XRF instrumental methods were used to identify the types of stones of Naqsh-e Rostam and their compositions and elements. In this research, samples were taken from the following places (Tab 1):

- The air inside Naqsh-e Rostam site (Fig 3-4).
- The air around Marvdasht petrochemical company (Fig 5).
- The air around transportation roads (Fig 6).
- The air while burning the plant residues of agricultural lands (Fig 7).

Also in order to compare the effectiveness and accuracy of the tests, 10 control samples without any pollutants were sampled by air aspirator device in the laboratory and analyzed under the same conditions.

Results

The results showed that a number of chromatograms were very similar to each other in terms of structure and percentage of components, so they were classified into 3 groups (Fig 8-10, Tab 2-4). From the air around Petrochemical Company, as a place where the possibility of air pollutants was high, 2 samples were recovered and analyzed successfully (Fig 11, Tab 5). In order to identify the types of pollutants produced from traffic and transportation on the roads near Naqsh-e Rostam and trace their presence in the samples inside the Naqsh-e Rostam, out of the total of 8 recovered samples, 1 sample was successfully analyzed (Fig 12, Tab 5). From the sampling in the agricultural lands, 2 samples were recovered (Fig 13, Tab 5).

Discussion

Mount Hossein, on which the reliefs of Naqsh-e Rostam are carved, is a type of limestone formation interlayered with thin layers of marl. Also, the results of the analysis of stones with X-ray fluorescence (XRF) device show the highest amount of calcium oxide in the samples (Tab 6). The most important pollutants that threaten the stone heritage of Naqsh-e Rostam can be categorized into aromatic compounds, fertilizers and pesticides, fatty acids and oils.

- Among the monocyclic aromatic structures identified are: ethylbenzene, nitrobenzene, hexachlorobenzene, nitrobenzene, *benzenesulfonic acid*, ortho-nitrotoluene, metacresol, anisol (all identified in Naqsh-e Rostam, petrochemical and road samples) and compounds: paraxylene, paracresol, pyridine, aniline and acetophenone (identified in the samples of Naqsh-e Rostam and Petrochemical).
- At least six of the identified pollutants are in the category of polycyclic aromatic compounds, which are: acenaphthylene and phenanthrene (identified in Naqsh-e Rostam and Petrochemical), naphthalene (identified in Naqsh-e Rostam, Petrochemical and road samples), pyrene (identified in Naqsh-e Rostam, petrochemical, agricultural land and road samples), anthracene and benzoanthracene (identified in Naqsh-e Rostam, petrochemical and agricultural land). All these compounds have the potential to damage stone structures,

because these compounds are classified as heavy hydrocarbons (Lamichhane et al., 2016) and by condensing on limestones, they provide the basis for stone erosion.

- Some of halogenated aromatic structures, including the bromophenol compound (identified in Naqsh-e Rostam, petrochemical and agricultural lands) can release hydrobromic acid in the environment when exposed to sunlight and sufficient humidity. These acidic residues are strongly involved in the destruction of limestone structures. These halogenated compounds, which are mostly stable in the environment, form a chain of radical reactions and in the long time, they remove the carbonate and hydroxyl parts of stone structures (Starek-Świechowicz et al., 2017).

- The types of pesticides that were identified and measured are: diazinon, fenitrothion, ethion (identified in the Naqsh-e Rostam, petrochemical, agricultural lands and road samples), toxaphene (identified in the Naqsh-e Rostam, petrochemical and agricultural lands), methidathion (identified in the Naqsh-e Rostam, Petrochemical and in road samples), chlorpyrifos and coumaphos (identified in Naqsh-e Rostam and Petrochemical). These anomalous environmental compounds can directly and indirectly release different types of corrosive acids in the environment (Buurma, 2017; Carvalho et al., 2010) and cause the destruction of stone structures much faster than acid rain.

- Fatty acids identified include: acetic anhydride, caprylic acid, palmitic acid, myristic acid and arachidic acid (identified in petrochemical), oleic acid (identified in petrochemical and agricultural lands), cerotic acid (identified in petrochemical, agricultural lands and road samples).

Therefore, according to the geographical location of Naqsh-e Rostam site, which is located in the northeast of the petrochemical company, it can be expected that part of the air pollution caused by this complex will penetrate into Naqsh-e Rostam site with the prevailing west winds and also southwest winds (Fig 14). The highest monthly humidity in the region belongs to the seasons of December to February, which is directly related to the amount of rainfall in this period, and on the other hand, the possibility of air inversion, which causes an increase in air pollutants in the region, is usually higher in these months (Fig 15).

Conclusion

The results show that the diversity of pollutant species is very high, so that its diversity in Naqsh-e Rostam site includes 52 different pollutant species. Also, in this research, a wide range of air pollutants were identified in Petrochemical company (120 types of pollutants), in transportation roads (120 types of pollutants) and in agricultural lands (60 types of pollutants). According to the results of the identification of pollutants in Naqsh-e Rostam site and its compliance with the species identified in the region, especially with Shirz petrochemical company, this industrial complex can be considered as one of the most important sources of environmental pollution in the region. The combination of pollutants identified in Naqsh-e Rostam will have an important effect on the erosion of the stone heritage of this site. All these compounds in the presence of moisture, along with hydrogen interactions with water molecules, cause the destruction of carbonate structures in limestone, and the long-term result is a decrease in the hardness of the stone structure and the appearance of deep cracks in it. Considering the existence of important and numerous cultural heritage sites in the Marvdasht Plain, such as the sites of Naqsh-e Rostam and Persepolis, as valuable heritage resources, it is suggested that issues related to the sustainability of native lifestyle patterns, professions and handicrafts and sustainable development based on natural-cultural tourism in the region, to replace industrial development with high pollution.



شناسایی و اندازه گیری آلاینده های هوا در محوطه تاریخی نقش رستم فارس

حمید فدایی^{۱*}، سید محمد امین امامی^۲، ایوب کریمی جشنی^۳، امیر اسماعیل زاده^۴

۱. استادیار، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران

۲. استاد، دانشکده حفاظت و مرمت، انشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳. استاد، دانشکده مهندسی مواد و عمران، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۴. گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۹

چکیده

نقش رستم نام مجموعه ای باستانی با یادمان هایی از دوره ایلامیان، هخامنشیان و ساسانیان در شمال شهرستان مرودشت و در فاصله پنج کیلومتری از تخت جمشید قرار دارد. مجاورت منابع آلاینده به این محوطه به ویژه مجتمع پتروشیمی مرودشت (در ۱۷ کیلومتری جنوب غربی نقش رستم)، نزدیکی محوطه با جاده ها و محورهای مبادلاتی پر تردد، کشاورزی گسترده در منطقه و استفاده از حجم زیادی از کودهای شیمیایی و علف کش ها و همچنین به آتش کشیدن بقایای گیاهی اراضی کشاورزی پس از برداشت محصول، باعث شده فرضیه فرسایش آثار در این محوطه باستانی تقویت گردد؛ بنابراین از مهم ترین اهداف این تحقیق شناسایی و اندازه گیری میزان آلاینده های مذکور در محوطه نقش رستم با انجام مطالعات آزمایشگاهی است. به همین منظور اقدام به نمونه گیری از هوای منطقه و استخراج فاز جامد فضای فوقانی (HS-SPME) با استفاده از فیبرهای سنتزی SPME به عنوان ابزار گیرنده آلاینده ها گردید. همچنین از تعدادی نمونه گیر گازی (Gas Sampler) نیز جهت استخراج مستقیم هوای آلوده استفاده شد تا بتوان طیف گسترده ای از ترکیبات آلاینده را شناسایی نمود. همچنین جهت آنالیزها از کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی و کروماتوگرافی یونی استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تنوع گونه های آلاینده و مقادیر آن ها در محوطه نقش رستم بسیار بالا بوده و مهم ترین منبع آن مربوط به مجتمع پتروشیمی مرودشت است؛ بنابراین آلاینده های موجود در منطقه و به ویژه آلاینده های تولیدی مجتمع پتروشیمی تهدیدی برای آثار تاریخی منطقه بشمار می روند. با توجه به ظرفیت های تاریخی و طبیعی محوطه و منطقه ضرورت دارد در درازمدت الگوی توسعه پایدار منطقه از صنایع با حجم بالای آلاینده های زیست محیطی به سمت گردشگری تغییر یابد.

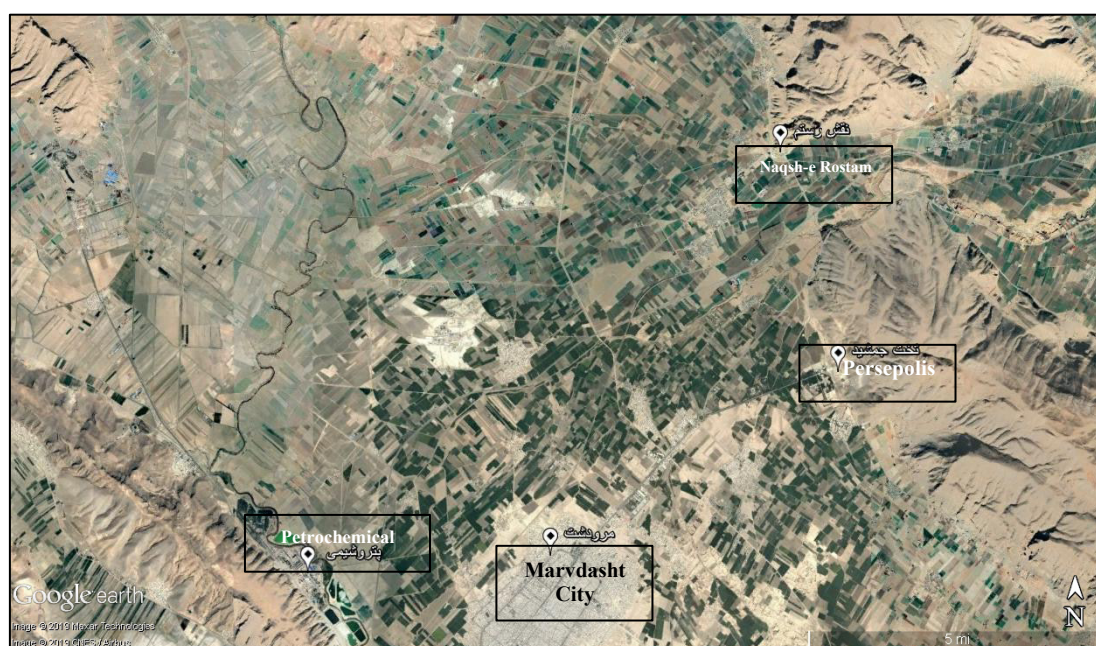
واژگان کلیدی

آلاینده های هوا، محوطه تاریخی نقش رستم، فرسایش، کروماتوگرافی گازی متصل به طیف سنج جرمی، کروماتوگرافی یونی، مجتمع پتروشیمی مرودشت

* مسئول مکاتبات: hfadaii@yahoo.com



تمرکز فعالیت‌های صنعتی در مجاورت محوطه‌های تاریخی باعث می‌شود مدیریت و حفاظت از این آثار با مشکلات زیادی روبرو گردد. توسعه اقتصادی بدون در نظر گرفتن نیاز مراکز تاریخی و تبعات ناشی از آن همچون ایجاد آلاینده‌های هوا باعث افزایش نرخ فرسایش در موارث فرهنگی می‌گردد. از مهم‌ترین چنین موارث و مناظر تاریخی فرهنگی محوطه نقش‌رستم در استان فارس، در شمال شهرستان مرودشت و در نزدیکی تخت‌جمشید است که یادمان‌هایی را از دوره ایلامیان، هخامنشیان و ساسانیان در خود جای داده‌است و مکانی مقدس به‌شمار می‌رفته‌است (Vanden Berghe & Schippmann, 1985). از آثار سنگی شاخص در این محوطه می‌توان به بنای کعبه زرتشت، بقایای یک نقش برجسته ایلامی، چهار آرامگاهی مربوط به دوره هخامنشی و هشت نقش برجسته ساسانی، اشاره نمود. محوطه تاریخی نقش‌رستم را به دلیل موقعیت خاص آن می‌توان یکی از گذرگاه‌های مهم تاریخی به شمار آورد که همیشه در طول سده‌ها مورد توجه و اهمیت بوده است. فعالیت صنایع مختلف در نزدیکی این محوطه و به‌ویژه پتروشیمی مرودشت، از مهم‌ترین مشکلات محوطه است (شکل ۱). چراکه آلاینده‌های گازی در کنار عواملی چون رطوبت می‌توانند روند فرسایش و هوازگی این آثار را تسریع بخشند. فرآیندهای حمل‌ونقل و حضور جاده‌های پر تردد در مجاورت آثار نقش‌رستم در زمره منابع خطی انتشار آلاینده‌های هوا در منطقه تقسیم‌بندی می‌شوند. همچنین کشاورزی بسیار گسترده در منطقه که علاوه بر آلودگی‌های ناشی از استفاده از کودهای شیمیایی و علف‌کش‌ها، با سوزاندن بقایای بجای مانده از برداشت جو و گندم در زمین‌های کشاورزی همراه است، گستره جغرافیایی وسیعی از منطقه را تحت تأثیر آلودگی خود قرار داده‌است؛ بنابراین با فرض ورود و تأثیرگذاری هر یک منابع آلاینده بالا بر آثار سنگی در محوطه تاریخی نقش‌رستم، مهم‌ترین اهداف این تحقیق ردیابی حضور آلاینده‌های منابع مذکور در محوطه، تعیین غلظت گونه‌های مختلف آلاینده و بررسی تأثیر آن در فرسایش آثار صخره‌ای محوطه بوده است.



شکل ۱. موقعیت محوطه نقش‌رستم نسبت به تخت جمشید، شهر مرودشت و مجتمع پتروشیمی شیراز (Google Earth)

Figure 1. The location of Naqsh-e Rostam site in relation to Persepolis, Marvdasht city and Shiraz petrochemical company (Google Earth)

عمده مطالعات در زمینه کنترل و بررسی آلاینده‌های هوایی در استان فارس مختص به شهر شیراز بوده و گزارش‌های محدودی در خصوص آلاینده‌های هوای منطقه مرودشت در دسترس است. از جمله دانشگاه شیراز در سال ۱۳۸۲، با مطالعه بر روی دو شهر زرقان و مرودشت و با تمرکز بر صنایع مهمی چون پالایشگاه شیراز در زرقان و مجتمع صنایع پتروشیمی، تأثیر این صنایع را در آلودگی هوا بررسی نموده است. در این تحقیق با توجه به موقعیت جغرافیایی و توپولوژیکی این شهر و همچنین در نظر گرفتن بادهای غالب از غرب و جنوب غربی، غلظت برخی از آلاینده‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه مطالعات نشان داد که میزان ترکیبات گوگردی و نیتراته در بسیاری از مناطق، افزایش قابل توجهی یافته‌است (واحد پژوهش آلودگی هوا، ۱۳۷۷، ص. ۷۲). در پژوهش دیگری که در سال ۱۳۸۳ با همکاری دانشگاه شیراز و اداره حفاظت از محیط زیست فارس انجام گرفت، با برقراری یک سامانه پایش سنسوری، هر ۱۵ دقیقه

یک بار میزان آلاینده‌های معمول هوا یعنی CO_2 , NO_2 , SO_2 و CO در شهر مرودشت اندازه‌گیری شدند. نتایج این تحقیق نیز نشان داد که غلظت آلاینده‌ها به شدت زیاد بوده و بخش عمده ذرات معلق در منطقه به واسطه فعالیت صنایع مختلف، کشاورزی گسترده و حمل‌ونقل جاده‌ای ایجاد می‌گردد (حداد، ۱۳۸۳، ص. ۶۸). تبعات زیست محیطی ناشی از به آتش کشیدن بقایای گیاهی مزارع پس از برداشت گندم در شهرستان مرودشت در سال ۱۳۹۶ توسط کرمی و دیگران بررسی شده است. در این تحقیق ضمن برشمردن مهم‌ترین گازهای منتشره شامل CO_2 , CH_4 , SO_x , NO_x و CO ، مشکل آلودگی هوا از منظر سلامت انسان و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته و پیشنهادهایی برای کاهش آن نیز ارائه گردیده است (کرمی و دیگران، ۱۳۹۶). از پژوهش‌های شاخص دیگر، مرتبط با محوطه میراث جهانی چغازنبیل و محوطه تاریخی هفت تپه در جنوب غربی ایران است که منابع آلودگی مؤثر در فرسایش میراث فرهنگی در سه گروه: منابع نقطه‌ای ثابت، منابع نقطه‌ای متحرک و منابع منطقه‌ای تحلیل شده است. نتیجه این مطالعات نشان می‌دهد اگرچه آثار مخرب آلاینده‌های هوا در منطقه هنوز به‌طور جدی آشکار نگردیده، ولی میزان بسیاری از این آلاینده‌ها در جو به حد خطرناک رسیده است و آثار مخرب آن‌ها بر سطح مصالح بکار رفته در این محوطه‌های تاریخی در آینده نمایان خواهد شد؛ بنابراین بازنگری عملکرد مراکز کشاورزی صنعتی در منطقه ضروری به نظر می‌رسد (وحیدزاده، ۱۳۸۸). تا کنون در سراسر جهان تحقیقات گسترده‌ای در خصوص شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی انجام شده است و انواع روش‌ها در زمینه جداسازی، آماده‌سازی نمونه، شناسایی آنالیت و اندازه‌گیری‌های دستگاهی برای گونه‌های مختلف آلاینده‌ها معرفی گردیده است (Baig & Sajid, 2017; Jarque et al., 2016; Pichon & Chapuis-Hugon, 2008). دامنه و گستردگی این تحقیقات علمی به قدری است که در دو دهه گذشته بیش از ۶۰ درصد از موضوعات تحقیقاتی شیمی تجزیه در نشریات بین‌المللی به آن اختصاص یافته است (Song et al., 1997; Girotti et al., 2008). در پژوهش حاضر به منظور شناسایی آلاینده‌های محیطی در محوطه نقش‌رستم و یافتن منشأ آلاینده‌ها، از محوطه و مناطقی مانند مجتمع پتروشیمی، زمین‌های کشاورزی و جاده‌های نزدیک به محوطه نمونه‌برداری شد. همچنین از روش‌های حساس آماده‌سازی نمونه و ادغام نمودن آن‌ها با دستگاه‌های پیشرفته تجزیه‌ای همچون: کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنج جرمی (GC-MS)، کروماتوگرافی یونی (IC) مجهز به شناساگر هدایت سنجی، استفاده شده است.

۲. مبانی و روش‌ها

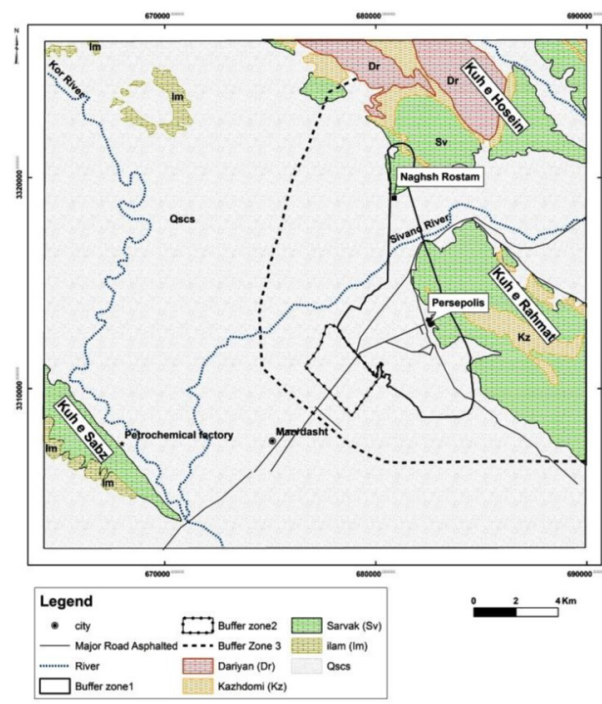
۲-۱. محدوده مطالعاتی

منطقه مورد مطالعه از دو بخش کاملاً متمایز کوهستان و دشت تشکیل شده است. کوهستان به‌صورت ناهمواری‌هایی اطراف دشت را در بر گرفته است. دشت مرودشت تقریباً در بخش مرکزی حوضه آبخیز گُرو و سیوند واقع شده و یکی از وسیع‌ترین دشت‌های منطقه و ایران محسوب می‌شود. محدوده دشت در حدفاصل کمربند زاگرس چین‌خورده و رورانه قرار دارد (انصاری لاری و انصاری، ۱۳۹۵). جلگه مرودشت از دوران باستان خاستگاه شکل‌گیری شهرها و تمدن‌های بزرگ در منطقه بوده است. شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در این منطقه سازندهای دارای رخنمون (Exposure) به ترتیب کاهش سن عبارت‌اند از: سازند داریان، سازند کژدمی، سازند سروک، سازند ایلام و رسوبات عصر حاضر و رسوبات آواری دشت (رئیزی اردکانی، ۱۳۸۹). محوطه باستانی نقش‌رستم در ۱۵ کیلومتری شمال غربی شهر مرودشت و در ۷ کیلومتری شمال تخت‌جمشید در دامنه کوه حسین قرار دارد. بخش عمده از سازند زمین‌شناسی در محدوده نقش‌رستم از نوع سازند آهکی سروک است. این سازند آهکی با لایه‌های نازکی از مارن به‌صورت بین لایه‌ای همراه شده است.

۲-۲. شیوه نمونه‌گیری

در این تحقیق به دلیل متفاوت بودن ماهیت آلاینده‌های هوا از دو روش متفاوت نمونه‌گیری با فیبرهای سنتزی و نمونه‌گیرهای گازی استفاده شد تا بتوان طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلاینده را بررسی نمود. از فیبرهای سنتزی جهت نمونه‌گیری از آلاینده‌ها در نقش‌رستم، مجتمع پتروشیمی و اطراف جاده‌های مواصلاتی استفاده شد. همچنین از روش نمونه‌گیر گازی نیز جهت استخراج هوای ضمن آتش‌سوزی مزارع اطراف محوطه پس از برداشت محصول استفاده شد. جهت نمونه‌گیری از نوع ویژه‌ای از فرآیند استخراج فاز جامد فضای فوقانی (Head Space Solid Phase Micro Extraction, HS-SPME) استفاده شد. میکرو استخراج فاز جامد روشی بر اساس توزیع تعادلی آنالیت مابین فاز جامد (توسط فیبرهایی با ابعاد مختلف بسته به روش کار) و نمونه آزمایشی مایع، جامد و یا گاز استوار است (Pawliszyn et al., 2012, p. 135). در سال‌های اخیر، روش SPME به‌طور خیلی سریع در آماده‌سازی نمونه‌های مختلف بکار رفته و به‌عنوان یک روش بسیار کارآمد و عاری از حلال برای پیش‌تغلیظ آنالیت قبل از مراحل آنالیز دستگاهی مورد استفاده قرار

می‌گیرد. کارایی و کاربرد این روش به سرعت رو به افزایش بوده، به گونه‌ای که ابداع شیوه‌های جدید و یا استفاده از فازهای انتخابی برای افزایش حساسیت و انتخابگری استخراج به چالش عمده در این روش تبدیل شده است (Ouyang, 2012). فیبرهای تجاری معمولاً شامل میله‌های باریکی از جنس سیلیکای جوش خورده (Fused silica) می‌باشند که با یک فاز جامد پوشانده می‌شوند. در مدل‌های تجاری، فاز جامد عمدتاً از جنس مواد پرکننده درون ستون‌های کروماتوگرافی بوده و ترکیب درصد ثابتی دارند؛ اما هنگامی که نوآوری در ساخت نوع بستر جاذب صورت می‌پذیرد، این ساختار برداشته شده و به روش‌های مدرن‌تر و با مواد جدیدتر جایگزین می‌گردد (Shirey, 2012, p. 99).



شکل ۲. نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه به همراه سازندهای مختلف و موقعیت نقش‌رستم و مجتمع پتروشیمی (رئیزی اردکانی، ۱۳۸۹)

Figure 2. Geological map of the studied area with different formations and the location of Naqsh-e Rostam and petrochemical company (Raisi-Ardakani, 2010)

در کار تحقیقاتی حاضر، برای ساخت فیبر SPME با ویژگی‌های مورد نظر، چند مرحله یکنواخت‌سازی و ستنز شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. پس در مرحله اول، نوع ویژگی‌های از سوزن‌های استیلی (سوزن‌های روکش داده شده با اکسید آلومینیوم) به طول ۵ سانتیمتر تهیه گردید. متناسب با طول سوزن‌ها، غلاف‌های توخالی (Hollow fiber) از جنس پلی پروپیلنی (Polypropylene) تهیه و هر سوزن درون غلاف مربوط به خود قرار گرفت. به منظور فعال نمودن سطح فیبر و افزایش توانایی آن در بازداری گونه‌های آلاینده از روش سل-ژل (Sol-gel) استفاده شد. برای حذف هرگونه مزاحم، فیبرهای مورد نظر در فرآیند ساخت، درون محلولی از متانل، استون و استونیتریل تحت تابش امواج آلتراسونیک قرار گرفتند. همچنین جهت آبگریز نمودن فیبرها و قطبی‌تر نمودن آن از مایع یونی آبگریز استفاده شد و این مایع یونی به درون خلل و فرج‌های ستنز شده وارد گردید. برای افزایش توانایی فیبر در بازداری سایر گونه‌های آلاینده همچون گروه‌های عاملی آمینی، الکلی و ساختارهای کربنیل از روش مسلح‌سازی (Reinforcing) غلاف پلی‌پروپیلنی برای تقویت کشش و بازداری فیبر استفاده شد.

۳-۲. روش آنالیز و شناسایی

به منظور شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی و ساختارهای فرار، پس از نمونه‌برداری با فیبر SPME و برقراردن تعادل توزیع آنالیت‌ها مابین فیبر و فضای فوقانی نمونه، آنالیت‌ها توسط مواد جاذب فیبر استخراج شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق گردید تا واجذب آنالیت‌ها به روش حرارتی در دریچه تزریق دستگاه صورت پذیرد. معیار جداسازی و شناسایی در دستگاه کروماتوگرافی، بر اساس زمان بازداری (Retention time) است که تعیین کننده مدت زمان بازداری شدن هر گونه در ستون کروماتوگرافی است.

زمان‌های بازداری طولانی‌تر، به معنی برهمکنش بیشتر گونه موردنظر با ستون کروماتوگرافی و نقطه جوش بالاتر آن گونه در سیستم دمایی اعمال شده است و از طرف دیگر زمان‌های بازداری کوتاه‌تر، مربوط به گونه‌هایی است که برهمکنش کمتری با فاز ساکن ستون داشته و همچنین در دمایی اعمال شده، سریع‌تر تبخیر شده‌اند. به منظور انجام یک آنالیز کروماتوگرافی مناسب، می‌بایست ابتدا یک برنامه دمایی صحیح طراحی نمود و همچنین یک جریان گاز کنترل شده به سیستم اعمال کرد تا جداسازی‌های انجام شده ضریب تفکیک منطقی از یکدیگر داشته و تداخل پیک در آن‌ها مشاهده نگردد.

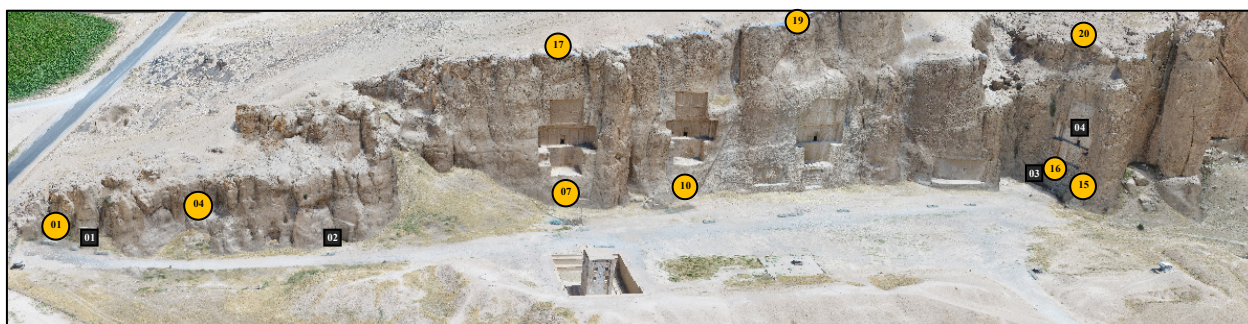
به این ترتیب، ابتدا درجه خروجی گاز حامل از روی کپسول به مقدار ۵ بار (Bar) تنظیم گردید و در پی آن خلأ اعمال شده به محفظه یون‌ساز شناساگر جرمی به مقدار یک میلیونوم تور (Torr) مدرج گردید. همچنین فیلامنت (Filament) یونیزه‌کننده با مقدار انرژی ۷۰ الکترون - ولت تنظیم شد تا فرآیند یونیزه نمودن گونه‌های جداسازی شده به خوبی انجام گردد. از سویی دمایی ورودی دستگاه کروماتوگرافی به مقدار ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید و سرعت جریان گاز حامل به مقدار ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد و در کل زمان آنالیز در این مقدار ثابت گردید. به منظور انجام جداسازی‌های کارآمد برنامه دمایی ستون موبینه نیز به شرح زیر اعمال شد: دمایی ستون در آغاز برنامه‌ریزی دمایی، به مقدار ۶۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد و سپس با شیب ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ۱۸۰ درجه رسید. به این ترتیب گونه‌های مختلف آلاینده با اختلاف دمایی جوشی به میزان ۲ درجه سانتی‌گراد از یکدیگر جدا شده و بر اساس زمان‌های بازداری متفاوت در آشکارساز شناسایی، شمارش و سپس اندازه‌گیری شدند.

مدت زمان آنالیز در بازه‌های طولانی‌تری مورد مطالعه قرار گرفت، اما در نهایت مشخص شد که بعد از دقیقه ۶۰ هیچ گونه‌ای در شناساگر جرمی تشخیص داده نمی‌شود، از همین رو در این تحقیق بیشینه زمان آنالیز نمونه‌های فیبری به مقدار ۶۰ دقیقه و با اعمال برنامه دمایی و فشاری یکسان بر روی تمامی نمونه‌ها در نظر گرفته شد. همچنین شیوه‌های مختلف تزریق کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفت و از آنجا که سطح پایش آلاینده‌گی بسیار وسیع بود، تمام آنالیزهای کروماتوگرافی در مد غیرانشعابی (Splitless) انجام شد تا تمام گونه بازداری شده بر روی فیبر به درون ستون کروماتوگرافی انتقال یافته و در شناساگر جرمی مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. مدل دستگاه‌های کروماتوگرافی مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از: کروماتوگرافی گازی (مدل ۷۸۹۰ شرکت اگیلنت) متصل شده به طیف‌سنج جرمی (مدل ۵۹۷۵ شرکت اگیلنت، Agilent)، کروماتوگرافی یونی مجهز شده با شناساگر هدایت سنجی (مدل ۹۵۰۶۷۸ شرکت ناور، Naver). همچنین جهت شناخت نوع سنگ‌های محوطه نقش‌رستم و ترکیبات و عناصر آن‌ها از روش‌های شناسایی دستگاهی XRD و XRF استفاده گردید.

۳-۳. مناطق نمونه‌برداری

۳-۳-۱. نمونه‌گیری از هوای داخل محوطه نقش‌رستم

به منظور ردیابی آلاینده‌های محیطی در محوطه نقش‌رستم تعداد ۲۰ عدد فیبر سنتزی در مجاورت نقوش برجسته ساسانی و همچنین بر فراز آرامگاه‌های پادشاهان هخامنشی در داخل محوطه قرار داده شد (شکل ۳، جدول ۱). به منظور انجام نمونه‌گیری، فیبرهای سنتز شده به صورت عمودی بر روی پایه‌هایی از جنس یونولیت قرار داده شد و پایه‌های یونولیتی نیز با استفاده از چسب اپوکسی (Epoxy) در محل مورد نظر چسبانده شد (شکل ۴).



شکل ۳. مکان‌های نمونه‌برداری در محوطه نقش‌رستم، دایره زرد: نمونه‌برداری با فیبرهای سنتزی، مربع تیره: نمونه‌برداری از سنگ

Figure 3. Place of sampling in Naqsh-e Rostam site, Yellow circles: placement of synthetic fibers, Black squares: sampling of stones

فیبرهای سنتزی برای مدت ۱۵ روز در اواخر فصل پاییز و اوایل فصل زمستان که به‌طور معمول میزان آلاینده‌های محیطی در منطقه افزایش می‌یابد، در محیط باقی ماند و پس از گردآوری داخل لوله‌های آزمایشگاهی در بسته به آزمایشگاه منتقل گردیدند. از

مجموع ۲۰ نمونه کارگذاری شده در محوطه نقش رستم تعداد ۹ نمونه (شامل نمونه‌های مربوط به ارتفاع پایین و بالای کوه نقش رستم) بازیابی و با موفقیت مورد آنالیز قرار گرفت.



شکل ۴. نمونه فیبر سنتزی و مکان قرارگیری در مجاورت نقوش برجسته محوطه نقش رستم

Figure 4. The sample of synthetic fiber and its placement near the stone heritage of Naqsh-e Rostam site

۳-۳-۲. نمونه‌گیری از هوای اطراف پتروشیمی مرودشت

این مجتمع واقع در ۱۷ کیلومتری جنوب غربی محوطه نقش رستم با نزدیک به ۷۲ هکتار محوطه صنعتی و با واحدهای مختلف تولید آمونیاک، اوره، اسید نیتریک و نیترات آمونیوم، کلر آلکالی، متانول، پرکلرین، آرگون و سودااش از سال ۱۳۴۲ تا کنون به صورت مداوم در حال توسعه و افزایش تولید بوده است و از مهم‌ترین منابع آلاینده محیطی منطقه بشمار می‌رود. در این تحقیق شناخت نوع آلاینده‌های تولیدی توسط پتروشیمی مرودشت اهمیت زیادی داشت، پس اقدام به نمونه‌گیری از هوای اطراف پتروشیمی گردید (شکل ۵). با توجه به محدودیت در نمونه‌برداری از فضای داخلی کارخانه، نهایتاً نمونه هوا در سه منطقه از فضای بیرونی پتروشیمی شامل تعداد ۱۰ نمونه جمع‌آوری گردید. فیبرهای سنتزی در فضای بیرونی پتروشیمی به مدت ده روز در اول فصل تابستان در محیط قرارگرفت و سپس به آزمایشگاه منتقل شد. از مجموع ۱۰ نمونه کارگذاری شده در حاشیه صنایع پتروشیمی مرودشت، ۲ نمونه بازیابی شد و هر دو با موفقیت مورد آنالیز قرارگرفت (جدول ۱).

جدول ۱. نمونه‌های فیبر سنتزی بازیابی شده از منطقه نقش رستم پس از نمونه‌گیری به تفکیک هر مکان

Tab 1. Collected samples of pollutants by each location

ردیف	دسته‌بندی نمونه	شماره نمونه	مکان نمونه	توضیحات
1	نقش رستم (دسته ۱)	Nr 01	نقش رستم، نقش تاج‌گذاری اردشیر بابکان	جزییات مکانی در شکل ۳
2		Nr 04	نقش رستم، بالای کوه (درون استودان)	
3		Nr 07	نقش رستم، نقش نبرد شاپور دوم	
4	نقش رستم (دسته ۲)	Nr 10	نقش رستم، نقش نبرد هرمز دوم	
5		Nr 15	نقش رستم، پایین آرامگاه خشایارشا	
6		Nr 16	نقش رستم، پایین آرامگاه خشایارشا	
7		Nr 17	نقش رستم، بالای آرامگاه داریوش دوم	
8	نقش رستم (دسته ۳)	Nr 19	نقش رستم، بالای آرامگاه داریوش اول	
9		Nr 20	نقش رستم، بالای آرامگاه خشایارشا	
10	نمونه‌های جاده‌ای	Ro 01, Ro 02, Ro 04	حاشیه اتوبان شیراز - اصفهان	جزییات مکانی شکل ۶
		Ro 03, Ro 05, Ro 06, Ro 08	حاشیه جاده مرودشت - سارویی	
		Ro 07	حاشیه جاده زنگی آباد - نقش رستم	
11	اراضی کشاورزی	Fa 01, Fa 02	اراضی کشاورزی مجاور محوطه نقش رستم	جزییات مکانی شکل ۶
12	نمونه‌های پتروشیمی	Pe 01, Pe 02	فضای بیرونی پتروشیمی	--

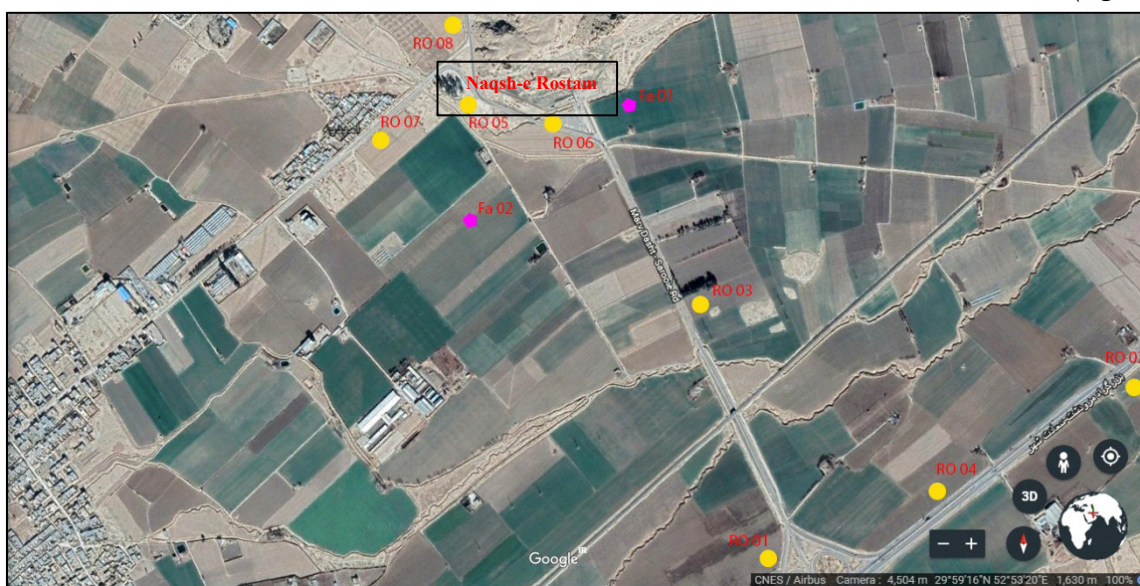


شکل ۵. چپ: تصویر هوایی از محدوده شرکت پتروشیمی شیراز (Google Earth) و مکان‌های نمونه فیبرهای سنتزی بازیابی شده، راست: نمایی عمومی از کارخانه (بررسی فروش بهمن ماه آورده‌سازها، ۱۳۹۷)

Figure 5. Left: aerial view of the area of Shiraz petrochemical company and sample places of recovered synthetic fibers (Google Earth), Right: general view of the factory. (Review of Urea Producers' Sales in February, 2019)

۳-۳-۳. نمونه‌گیری از هوای اطراف جاده‌های مواصلاتی

به منظور شناخت نوع آلاینده‌های تولیدی در جاده‌های مواصلاتی نزدیک به محوطه نقش‌رستم و ردیابی حضور آن در داخل محوطه اقدام به نمونه‌گیری از هوای اطراف جاده‌های مواصلاتی گردید. نمونه‌ها عمدتاً از دو مسیر پرتراфик زیر گردآوری شدند. (شکل ۶)



شکل ۶. مکان‌های نصب فیبرهای سنتزی در جاده‌ها (نقاط زرد رنگ با کد RO) و استفاده از نمونه‌گیر گازی در زمین‌های کشاورزی (نقاط صورتی با کد Fa) در اطراف محوطه نقش‌رستم

Figure 6. Places of installing synthetic fibers on roads (yellow dots with RO code) and using gas samplers in agricultural lands (pink dots with Fa code)

- تعداد سه نمونه از اتوبان شیراز - اصفهان به‌عنوان پرتدد ترین مسیر که از ۱۸۰۰ متری نقش‌رستم عبور می‌کند.
- تعداد چهار نمونه از جاده مرودشت - سارویی که از ۱۵ متری نقش‌رستم عبور می‌کند.
- همچنین یک نمونه از جاده زنگی آباد به‌عنوان مسیر محلی دسترسی به نقش‌رستم نمونه‌گیری شد.
- تعداد ۱۵ نمونه فیبر سنتزی در مکان‌های بالا به مدت ۱۰ روز در اوایل فصل تابستان در محیط قرارگرفت و سپس به آزمایشگاه منتقل شد. از این تعداد، ۸ نمونه بازیابی شد و نهایتاً ۱ نمونه با موفقیت مورد آنالیز قرارگرفت (جدول ۱).

۳-۳-۴. نمونه‌گیری از هوای ضمن آتش زدن باقیمانده‌های گیاهی زمین‌های کشاورزی

در دو فصل متفاوت اول تابستان و نیمه پاییز از زمین‌های کشاورزی در اطراف محوطه نقش‌رستم نمونه‌برداری و در هر مورد ۶ نمونه گرفته شد. از مجموع ۱۲ نمونه برداشت شده در زمین‌های کشاورزی، ۲ نمونه بازیابی شد که مربوط به هر یک از دو فصل مذکور بود (شکل ۷، جدول ۱).

۳-۳-۵. نمونه‌گیری از هوای سالم به‌عنوان نمونه شاهد

برای مقایسه کارایی و صحت آزمایش‌ها، تعداد ۱۰ نمونه شاهد فاقد هرگونه آلاینده توسط دستگاه دمش هوا (Air aspirator) در آزمایشگاه نمونه‌گیری و در شرایط مشابه مورد آنالیز قرارگرفت. آنالیز کروماتوگرافی بر روی فیبرهای شاهد ثابت نمود که فیبر SPME برای بازداری گونه‌های آلاینده بسیار کارآمد بوده و نتایج تکرارپذیر ارائه می‌نماید.



شکل ۷. سوزاندن شدن بقایای گیاهی در اراضی کشاورزی مجاور با محوطه نقش‌رستم و نمونه‌گیری از آلاینده‌ها با استفاده از نمونه‌گیر گازی

Figure 7. Burning of plant residues of agricultural lands near to Naqsh-e Rostam and sampling of pollutants with a gas sampler

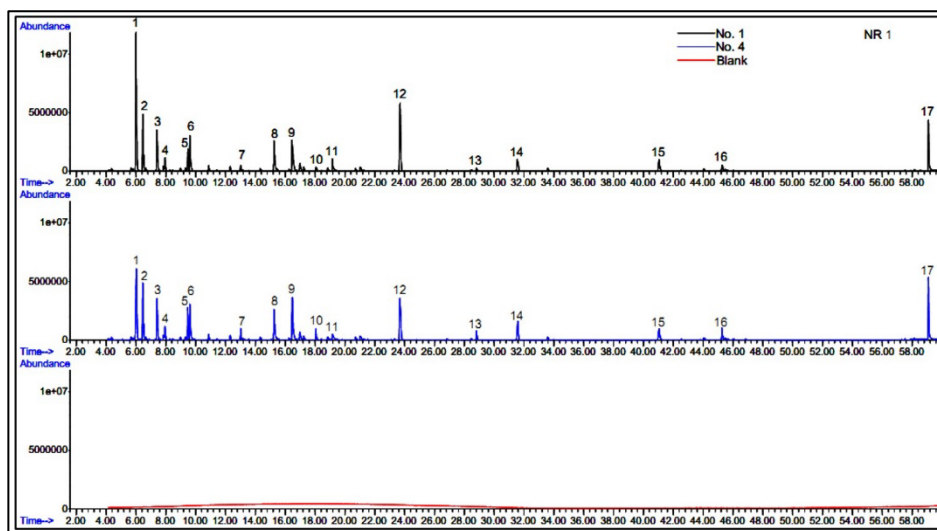
۴. یافته‌های پژوهش

۴-۱. داده‌های نمونه‌های بازیابی شده از محوطه نقش‌رستم

با آنالیز تعداد ۹ نمونه بازیابی شده در محوطه تاریخی نقش‌رستم، نهایتاً فرآیند شناسایی گونه‌های آلاینده و اندازه‌گیری مقادیر هریک از آن‌ها بر روی ۲۲ کروماتوگرام انجام شد. نتایج نشان داد که تعدادی از کروماتوگرام‌ها به جهت ساختار و درصد اجزای سازنده به یکدیگر شباهت زیادی داشته به گونه‌ای که در سه گروه طبقه‌بندی شدند. در ادامه داده‌های شناسایی نمونه‌های هر گروه بر اساس: شماره نمونه، نام علمی گونه، زمان بازداری آن گونه در شرایط ثابت و مشخص کروماتوگرافی و غلظت گونه بر مبنای محاسبات کالیبراسیونی، ارائه شده است.

۴-۱-۱. نمونه‌های دسته اول

در این گروه با آنالیز دو نمونه (شماره‌های ۱ و ۴)، تعداد ۱۷ گونه آلاینده مختلف بر اساس زمان‌های بازداری متفاوت شناسایی شد (شکل ۸). در جدول ۲ گونه‌های آلاینده شناسایی شده بر اساس نام علمی، زمان بازداری و غلظت مبتنی بر منحنی‌های کالیبراسیون ارائه شده است.



شکل ۸. کروماتوگرام نمونه‌های گروه اول در نقش‌رستم. خط مشکی: نمونه شماره ۱، خط آبی: نمونه شماره ۷ و خط قرمز: نمونه شاهد
 Figure 8. Chromatogram of group 1 samples in Naqsh-e Rostam, Black line: sample code 01, Blue line: sample code 07, Red line: control sample

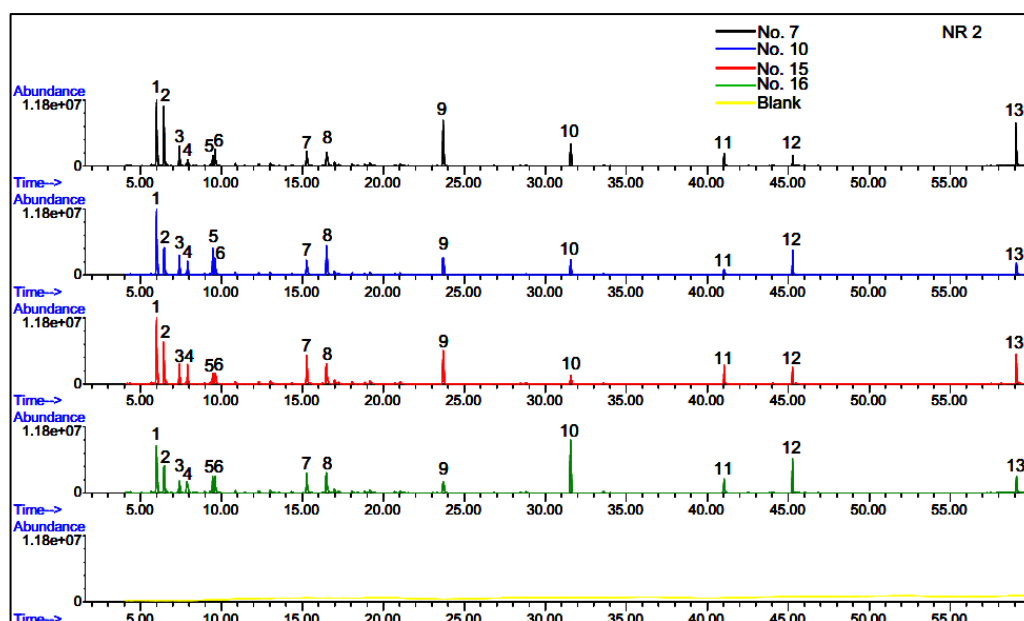
جدول ۲. نتایج آنالیز آلاینده‌های دسته اول در محوطه نقش‌رستم

Tab 2. The results of the analysis of group 1 pollutants in Naqsh-e Rostam

شماره گونه	زمان بازداری (دقیقه)	نام آلاینده	غلظت گونه در شماره نمونه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
			نمونه Nr 04	نمونه Nr 01
1	6	اتیل بنزن	176.3	302.9
2	6.43	پارا زایلن	143.7	144.5
3	7.4	نیتروبنزن	120.8	121.1
4	7.95	ارتونیتروتولون	28.5	28.6
5	9.53	متاکرزول	84.4	60.7
6	9.62	پارا کرزول	91.3	91.3
7	12.9	نفتالن	16.2	12.9
8	15.37	فناترن	88.5	88.4
9	16.6	آنتراسن	89.3	122.5
10	18.19	پایرن	15.9	11.8
11	19.22	بنزیل سولفونیک اسید	13.2	16.5
12	23.74	هگزا کلرو بنزن	158.6	189.9
13	28.86	فنیترتوین	14.7	10.8
14	31.6	توکسافن	17.1	14.7
15	41.15	کامفوس	15	15
16	45.37	اتیون	14.9	13.2
17	59.19	بنزواترسان	165.1	161.3

۴-۱-۲. نمونه‌های دسته دوم

با آنالیز چهار نمونه آزمایشگاهی در این گروه (کد ۷، ۱۰، ۱۵ و ۱۶) تعداد ۱۳ گونه مختلف آلاینده شناسایی شد (شکل ۹). بر اساس محاسبات منحنی‌های کالیبراسیون، غلظت هر یک از گونه‌های شناسایی شده متفاوت با غلظت گونه‌های گروه اول است (جدول ۳).



شکل ۹. کروماتوگرام نمونه‌های دسته دوم منطقه نقش‌رستم، خط مشکی: نمونه شماره ۷، خط آبی: نمونه شماره ۱۰، خط قرمز: نمونه شماره ۱۵، خط سبز: نمونه شماره ۱۶ و خط زرد: نمونه شاهد

Figure 9. Chromatogram of group 2 samples in Naqsh-e Rostam, Black line: sample code 07, Blue line: sample code 10, Red line: sample code 15, Green line: sample code 16, Yellow line: control sample

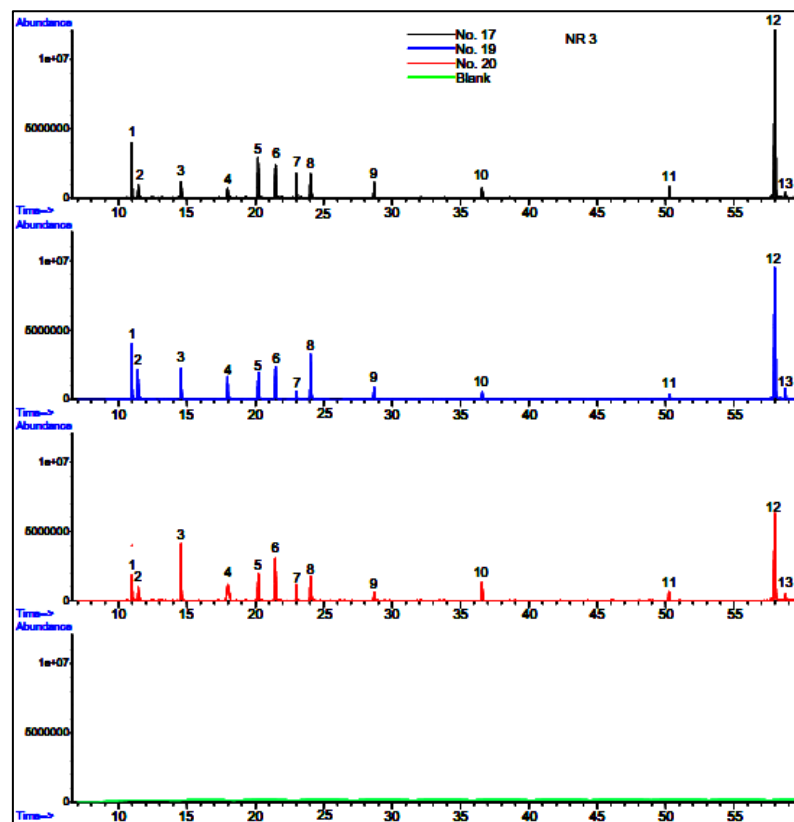
جدول ۳. نتایج آنالیز آلاینده‌های دسته دوم در محوطه نقش‌رستم

Tab 3. The results of the analysis of group 2 pollutants in Naqsh-e Rostam

شماره گونه	زمان بازداری (دقیقه)	نام آلاینده	غلظت گونه در شماره نمونه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			نمونه Nr 16	نمونه Nr 15	نمونه Nr 10	نمونه Nr 07
1	6	اتیل بنزن	307.3	316.8	319.1	318.4
2	6.5	پارا زایلن	154.8	169.6	125.2	296.9
3	7.48	نیتروبنزن	75.8	87.9	87.9	87.5
4	7.91	ارتونیتروتولوئن	73.8	84.6	66.4	39.1
5	9.46	متاکرزول	77.7	41.6	123.5	40.7
6	9.69	پارا کرزول	77.8	42.2	86.3	85.9
7	15.42	فنانترن	84.8	165.9	81.6	81.8
8	16.66	آنتراسن	85.6	86.3	125.5	82.4
9	23.8	هگزا کلروبنزن	74.5	169.8	90.1	251.3
10	31.57	توکسافن	311.8	42.4	81.7	93.7
11	41.22	کامفوس	78	87.1	38.9	82
12	45.33	اتیون	170.1	79.9	125.8	60.2
13	59.21	بنزوآنتراسن	86.4	160.3	81.5	239.9

۳-۱-۴. نمونه‌های دسته سوم

با آنالیز نمونه‌های گروه سوم نقش‌رستم (نمونه‌های کد ۱۷، ۱۹ و ۲۰) تعداد ۱۳ گونه آلاینده شناسایی گردید (شکل ۱۰) که به‌جز یک گونه (فنیتروتیون)، مابقی متفاوت با سایر گونه‌های شناسایی‌شده قبلی بودند (جدول ۴).



شکل ۱۰. کروماتوگرام نمونه‌های دسته سوم محوطه نقش‌رستم. خط مشکی: نمونه شماره ۱۷، خط آبی: نمونه شماره ۱۹، خط قرمز: نمونه شماره ۲۰ و خط سبز: نمونه شاهد

Figure 10. Chromatogram of group 3 samples in Naqsh-e Rostam, Black line: sample code 17, Blue line: sample code 19, Red line: sample code 20, Green line: control sample

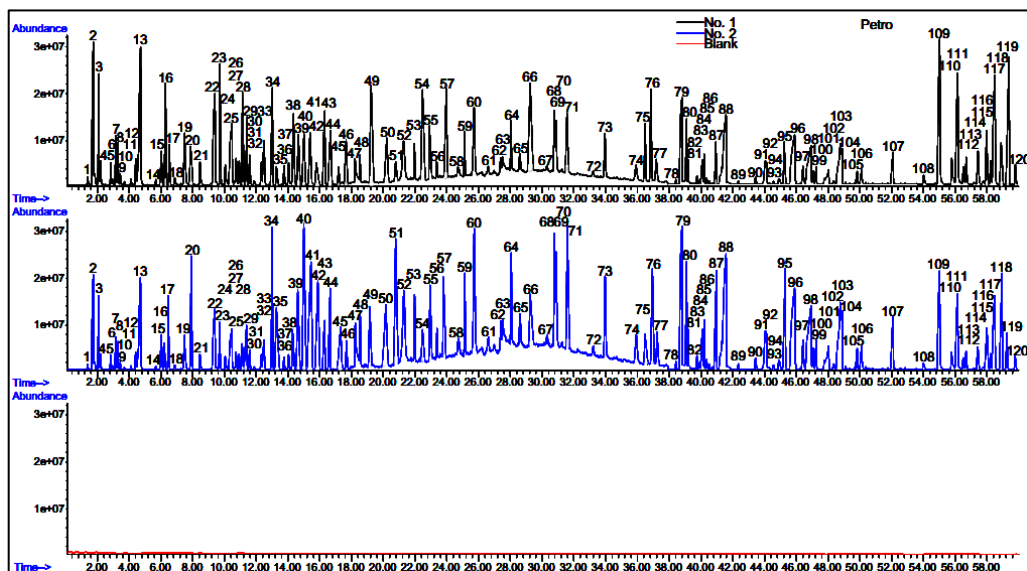
جدول ۴. نتایج آنالیز آلاینده‌های دسته سوم در محوطه نقش‌رستم

Tab 4. The results of the analysis of group 3 pollutants in Naqsh-e Rostam

شماره گونه	زمان بازداری (دقیقه)	نام آلاینده	غلظت گونه در شماره نمونه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			نمونه Nr 20	نمونه Nr 19	نمونه Nr 17
1	10.92	پیریدین	77.8	143.9	144.4
2	11.41	آلدرین	34.5	76.3	34.4
3	14.63	آنیسول	147.6	78.9	40.1
4	17.98	آنیلین	55.3	58.8	31.9
5	20.25	پیرازول	62.9	63.2	94.6
6	21.54	استوفنون	115.4	79.2	79.5
7	23	دیازینون	48.6	30.7	52.9
8	24.18	بروموفنول	50.2	121.5	52.8
9	28.79	فنیتروتیون	30.4	33.4	42.5
10	23.56	اسناقتیلین	49.4	31.8	32
11	50.31	متیداتیون	34.5	28.2	32.3
12	58	کلرپیریفوس	200.3	319.7	295.4
13	58.73	پیورین	30.9	32.1	30.7

۲-۴. داده‌های نمونه‌های بازیابی شده از پتروشیمی مرودشت

از مجتمع پتروشیمی به‌عنوان مکانی که احتمال حضور آلاینده‌های هوا در آنجا بالا بود، تعداد ۲ نمونه بازیابی و با موفقیت مورد آنالیز قرار گرفت. داده‌های حاصل از آنالیز اطلاعات بسیار ارزشمندی در زمینه تعدد و تنوع گونه‌های آلاینده ارائه نمود و تعداد ۱۲۰ گونه آلاینده مورد شناسایی قرار گرفت (شکل ۱۱، جدول ۵). با توجه به مساحت سطح زیر پیک‌های کروماتوگرام، غلظت گونه‌های آلاینده زیاد ارزیابی می‌گردد. کروماتوگرام‌ها نشان می‌دهند تقریباً تمامی گونه‌های آلاینده که پیش از این در نقش‌رستم شناسایی و اندازه‌گیری شده بودند، در میان گونه‌های شناسایی شده در پتروشیمی نیز مشاهده می‌گردند.

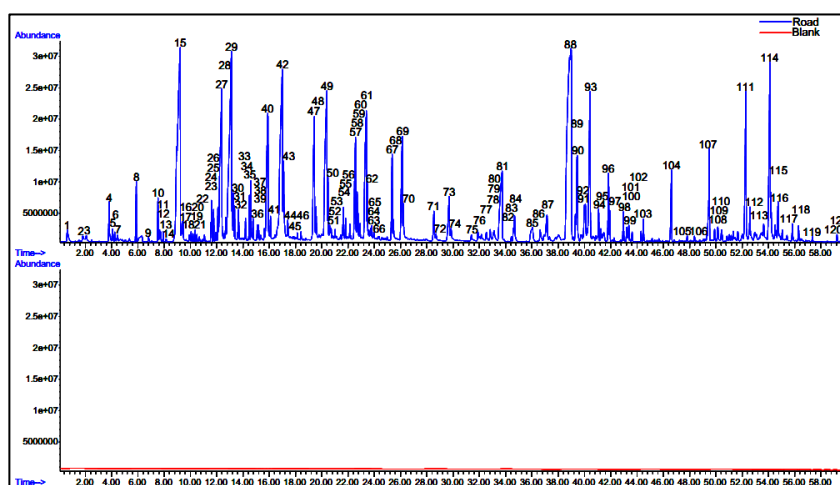


شکل ۱۱. کروماتوگرام نمونه‌های مجتمع پتروشیمی مرودشت، خط مشکی: نمونه شماره ۱، خط آبی: نمونه شماره ۲ و خط قرمز: نمونه شاهد

Figure 11. Chromatogram of petrochemical samples, Black line: sample code 01, Blue line: sample code 02, Red line: control sample

۳-۴. داده‌های نمونه‌های بازیابی شده از حاشیه جاده‌های مواصلاتی

به منظور شناسایی انواع آلاینده‌های تولیدی از تردد و حمل‌ونقل در جاده‌های نزدیک نقش‌رستم و ردیابی حضور آن‌ها در نمونه‌های داخل نقش‌رستم از مجموع ۸ نمونه بازیابی شده، ۱ نمونه با موفقیت مورد آنالیز قرار گرفت. بر اساس داده‌ها، تعداد ۱۲۰ گونه آلاینده مختلف مورد شناسایی قرار گرفت (شکل ۱۲، جدول ۵). همچنین با توجه به کروماتوگرام‌ها تفاوت‌های ساختاری بین گونه‌های آلاینده شناسایی شده در مجتمع پتروشیمی و گونه‌های حاصل از نمونه‌گیری جاده‌ای دیده می‌شود.

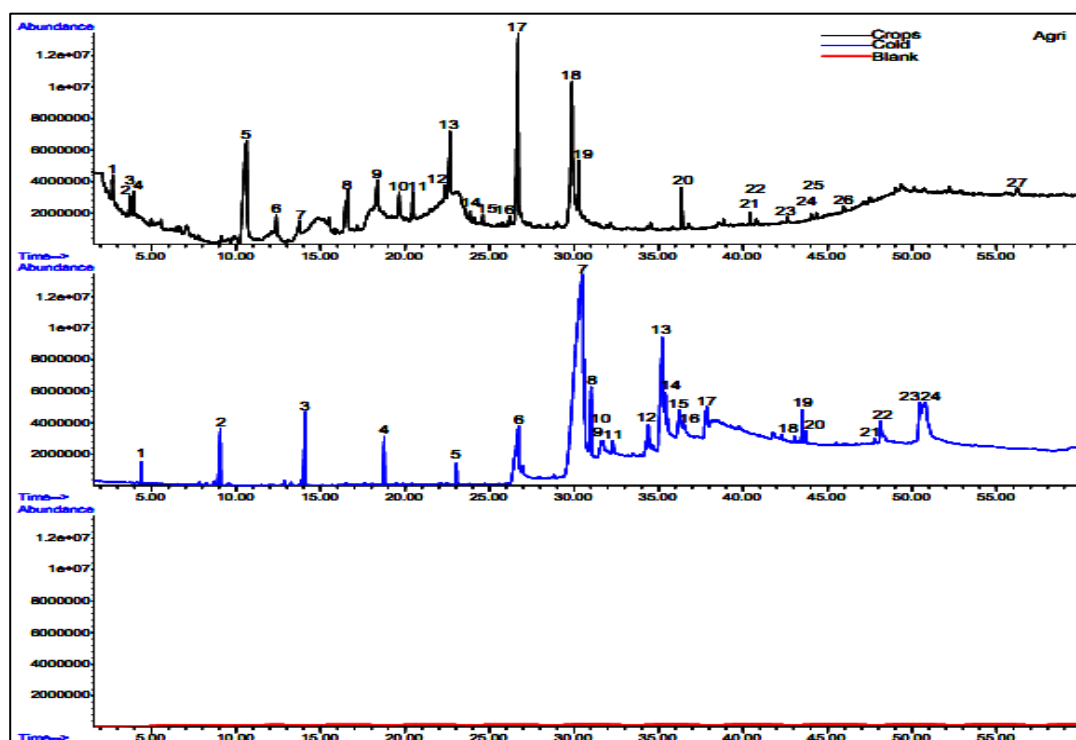


شکل ۱۲. کروماتوگرام نمونه بازیابی شده از جاده مواصلاتی، خط آبی: نمونه جاده‌ای و خط قرمز: نمونه شاهد

Figure 12. Chromatogram of the sample recovered from the road, Blue line: road sample, Red line: control sample

۴-۴. داده‌های نمونه‌های بازیابی شده از زمین‌های کشاورزی

از نمونه‌گیری‌های انجام شده در زمین‌های کشاورزی، تعداد ۲ نمونه بازیابی شد که حاصل از آنالیزها در کروماتوگرام‌های شکل ۱۳ ارائه شده است. در نمونه اول تعداد ۲۴ گونه آلاینده و در نمونه دوم تعداد ۲۷ گونه آلاینده شناسایی شد که ماهیت آن‌ها به جز در ۲ گونه (دای‌فنیل اتر و تری‌آزوفوس) با یکدیگر متفاوت بودند (جدول ۵).



شکل ۱۳. کروماتوگرام نمونه‌های جمع‌آوری شده از زمین‌های کشاورزی در دو فصل متفاوت از سال، خط مشکی: نمونه بعد از برداشت محصول در ابتدای تابستان و آتش زدن باقیمانده‌های گیاهی، خط آبی: نمونه فصل سرد سال در نیمه پاییز، خط قرمز: نمونه شاهد

Figure 13. Chromatogram of samples collected from agricultural lands in two different seasons, Black line: sample after harvesting crops at the beginning of summer and burning plant residues, Blue line: sample from the cold season in mid-autumn, Red line: control sample

جدول ۵. انواع گونه‌های آلاینده شناسایی شده در پتروشیمی، جاده‌ها و زمین‌های کشاورزی به همراه زمان بازداری و شناسایی هر گونه در دستگاه کروماتوگرافی گازی

Tab 5. Types of pollutants identified in the petrochemical company, roads and agricultural lands along with the inhibition time and identification of each species in the gas chromatography device

نوع آلاینده‌های شناسایی شده و زمان بازداری نمونه‌ها (دقیقه)	مکان نمونه	ردیف
۱- تری‌متیل‌آنیلین (1.39)، ۲- بوتیل‌دی‌متیل‌فسفین (1.71)، ۳- فنیل‌دی‌متیل‌آمین (2.16)، ۴- استالدئید (2.20)، ۵- آلیل‌الکل (2.80)، ۶- نرمال بوتیل‌الکل (2.97)، ۷- انیدرید استیک (3.17)، ۸- پروپیل‌الکل (3.33)، ۹- تری‌بوتیل‌فسفین (3.45)، ۱۰- پنتانل (3.64)، ۱۱- اکتانل (4.15)، ۱۲- دی‌فنیل‌بوتیل‌آمین (4.40)، ۱۳- سیکلو‌هگزان (4.60)، ۱۴- بنزن (5.69)، ۱۵- اتیل‌بنزن (6.00)، ۱۶- تری‌متیل‌بنزن (6.30)، ۱۷- پارازایلن (6.48)، ۱۸- پارا‌آمینوفنول (6.90)، ۱۹- نیتروبنزن (7.52)، ۲۰- ارتونیترو تولوئن (7.96)، ۲۱- ارتو آمینوفنول (8.48)، ۲۲- متاکرزول (9.49)، ۲۳- پاراکرزول (9.71)، ۲۴- متانیتروفل (10.13)، ۲۵- آرل‌فنیل‌آمین (10.40)، ۲۶- تولوئن (10.78)، ۲۷- پیریدین (10.93)، ۲۸- بای‌پیریدین (11.18)، ۲۹- آلدین (11.37)، ۳۰- ایمیدازول (11.60)، ۳۱- آمیل‌الکل (11.85)، ۳۲- ایزوتیازول (12.36)، ۳۳- تایمین (12.44)، ۳۴- نفتالن (12.99)، ۳۵- تری‌متیل‌آنیلین (13.35)، ۳۶- پاراکلروتولیدین (13.78)، ۳۷- دی‌کلروبنزیدین (14.03)، ۳۸- آمینوفیل‌متان (14.38)، ۳۹- آنیسل (14.67)، ۴۰- نیتروفنول (15.00)، ۴۱- فناترن (15.40)، ۴۲- کلروفنول (15.80)، ۴۳- متیل‌پارابن (16.26)، ۴۴- آنتراسن (16.69)، ۴۵- بنزین‌کلراید (17.20)، ۴۶- آنیلین (17.68)، ۴۷- پایرن (18.31)، ۴۸- دی‌کلروفنول (18.52)، ۴۹- بنزن‌سولفوریک‌اسید (19.25)، ۵۰- پیرازول (20.29)، ۵۱- کامفر (20.80)، ۵۲- استوفنول (21.34)، ۵۳- بنزوفنول (21.97)، ۵۴- فنامیفوس (22.45)، ۵۵- دیازینون (22.99)، ۵۶- تری‌کلوروکاربون (23.36)، ۵۷- هگزا‌کلروبنزن (23.93)، ۵۸- ایزوکاربا‌فوس (24.72)، ۵۹- تایوترینتول (25.15)، ۶۰- متیل‌آزینفوس (25.7)، ۶۱- دی‌فنیل‌اتر (26.61)، ۶۲- بینومیل (27.43)، ۶۳- متومیل (27.57)، ۶۴- آسولام (28.06)، ۶۵- فنیتروتیون (28.63)، ۶۶- کاربندزایم (29.24)، ۶۷- فنوبوکارب (30.32)، ۶۸- دی‌اتوفنکارب (30.75)، ۶۹- بنتایوکارب (30.88)، ۷۰- فکسیم (31.20)، ۷۱- توکسافن (31.59)، ۷۲- پریمیکارب (33.20)، ۷۳- کارباریل (34.00)، ۷۴- مالاتیون (35.95)، ۷۵- تری‌آزوفوس (36.49)، ۷۶- اسنافتیلن (36.82)، ۷۷- بنزوپایرن (37.17)، ۷۸- کاپریلیک‌اسید (38.43)، ۷۹- پروفنوس (38.71)، ۸۰- اکسامیل (38.94)، ۸۱- فسمت (39.14)، ۸۲- پالمیک‌اسید (39.78)، ۸۳- بیس‌فنول‌ای (40.16)، ۸۴- میریستیک‌اسید (40.21)، ۸۵- ۳ و ۵-دی‌نیتروتولون (40.35)، ۸۶- تایمول‌فالتین (40.54)، ۸۷- اولئیک‌اسید (40.96)، ۸۸- کامفوس (41.57)، ۸۹- سدیم‌ولئات (42.29)، ۹۰- سروتیک‌اسید (43.48)، ۹۱- پارانیتروفنیل‌فسفات (44.00)، ۹۲- آراچیدیک‌اسید (44.12)، ۹۳- دی‌فنیل‌آلن (44.55)، ۹۴- تری‌آدیمفون (44.94)، ۹۵- اتیون (45.27)، ۹۶- تیاندازول (45.82)، ۹۷- پاراتیون‌متیل (46.38)، ۹۸- ایپرودیون (46.84)، ۹۹- متالاکسیل (47.09)، ۱۰۰- فریام (47.26)، ۱۰۱- متام‌سدیم (48.00)، ۱۰۲- ثیرام (48.37)، ۱۰۳- پنتاکلرونیتروبنزن (48.73)، ۱۰۴- کلرونب (48.84)، ۱۰۵- فنتین (49.79)، ۱۰۶- متیداتیون (50.16)، ۱۰۷- سیکلو‌هگزامید (52.00)، ۱۰۸- کاپتافول (54.00)، ۱۰۹- فولیت (55.00)، ۱۱۰- کلروتالانیل (55.85)، ۱۱۱- کریسن (56.15)، ۱۱۲- دی‌متیل‌سولفو‌کساید (56.53)، ۱۱۳- ۳و۲-تری‌نیتروتولون (56.72)، ۱۱۴- ۵-آمینو کریسن (57.49)، ۱۱۵- کلریپرفوس (58.00)، ۱۱۶- فلورانتین (58.23)، ۱۱۷- بوتیل‌فلورانتین (58.42)، ۱۱۸- پیورین (58.97)، ۱۱۹- بنزوانتراسن (59.33)، ۱۲۰- اتیل‌۲-متیل‌بنزوانتراسن (59.78).		۱

۱- تری متیل فسفین (0.55)، ۲- بوتیل دی‌متیل فسفین (1.77)، ۳- فنیل دی‌متیل آمین (2.09)، ۴- پنتانل (3.76)، ۵- نرمال اکتانل (4.14)، ۶- دی‌فنیل بوتیل آمین (4.31)، ۷- اتان دایول (5.09)، ۸- اتیل بنزن (5.85)، ۹- پارا آمینوفنول (6.80)، ۱۰- نیتروبنزن (7.48)، ۱۱- ۲-بروموفنول (7.69)، ۱۲- ارتو آمینوبنزیل کلراید (7.73)، ۱۳- ارتونیترو تولوئن (7.96)، ۱۴- دیازوپروپان (8.15)، ۱۵- ۴-آمینو ۲-بروموفنول (9.06)، ۱۶- نرمال هایدروکسی تولوئیدین (9.33)، ۱۷- متاکرزول (9.41)، ۱۸- فنیل دی‌اکسی دی‌آنیلین (9.96)، ۱۹- ۲-۴ دی‌نیترو تولوئن (10.07)، ۲۰- متانیترو فنول (10.16)، ۲۱- ۲-آریل فنیل آمین (10.35)، ۲۲- تولوئن (10.69)، ۲۳- ایمیدازول (11.06)، ۲۴- آمیل الکل (11.78)، ۲۵- ۳-و ۵-هایدروکسیل آنیلین (11.91)، ۲۶- دی‌متیل تیزول (12.13)، ۲۷- ایزوتیزول (12.32)، ۲۸- نفتول (12.70)، ۲۹- نفتالن (13.10)، ۳۰- ترشری بوتیل آنیلین (13.22)، ۳۱- تری متیل آنیلین (13.25)، ۳۲- پاراکلرو تولوئیدین (13.64)، ۳۳- دی‌کلرو بنزیدین (14.19)، ۳۴- آمینوفنیل متان (14.48)، ۳۵- آنیسول (14.62)، ۳۶- سیفلوترین (14.76)، ۳۷- فنوالرات (15.13)، ۳۸- دلتامترین (15.19)، ۳۹- ایمیداکلوپرید (15.66)، ۴۰- کلروفون (15.80)، ۴۱- بنسولید (16.17)، ۴۲- اتوپورپ (16.90)، ۴۳- بنزیل کلراید (17.20)، ۴۴- متیل تربوفوس (17.44)، ۴۵- پاپرن (18.22)، ۴۶- بنزوپایرن (18.45)، ۴۷- بنزیل سولفونیک اسید (19.38)، ۴۸- کلرواترانیلپیرول (19.56)، ۴۹- پیرازول (20.35)، ۵۰- دیفلوبنزورون (20.42)، ۵۱- اتوپروفوس (20.60)، ۵۲- ترالومتترین (20.71)، ۵۳- رسمترین (21.00)، ۵۴- دی‌سولفوتون (21.67)، ۵۵- میرکس (21.80)، ۵۶- پنتاکلروفنول (22.16)، ۵۷- فنامیفوس (22.55)، ۵۸- اومتوات (22.63)، ۵۹- هایدروپایرن (22.77)، ۶۰- دیازینون (22.89)، ۶۱- تری کلرو کاربان (23.38)، ۶۲- آنتول (23.40)، ۶۳- دسمودیوم کاداتوم (23.57)، ۶۴- دیگولین (23.75)، ۶۵- پرمترین (23.82)، ۶۶- هگزاکلرو بنزن (24.00)، ۶۷- کلرواتوکسیفوس (25.34)، ۶۸- دیکروتوفوس (25.45)، ۶۹- ترنسفلوترین (26.13)، ۷۰- وینکلوزولین (26.21)، ۷۱- فینتروتیون (28.55)، ۷۲- اپرودیون (28.78)، ۷۳- فوورات (29.25)، ۷۴- بای فنتترین (29.83)، ۷۵- متیل پرمیفوس (31.40)، ۷۶- فکسیم (31.90)، ۷۷- دی‌بروم نال (32.18)، ۷۸- متیل اکسی دایمتون (32.53)، ۷۹- پرتترین (32.83)، ۸۰- پرمیکارب (33.12)، ۸۱- آنونین (33.60)، ۸۲- دایوکساکارب (34.40)، ۸۳- فکسیم (34.60)، ۸۴- تتراکلرو وینفوس (34.74)، ۸۵- مالاتیون (36.00)، ۸۶- مونوکروتوفوس (36.66)، ۸۷- سیتال (37.09)، ۸۸- پروفوس (38.80)، ۸۹- کلوتیانیدین (39.33)، ۹۰- فوستیازات (39.41)، ۹۱- سنیم آلد هاید (40.00)، ۹۲- میریستیسین (40.08)، ۹۳- آناباسین (40.40)، ۹۴- متوپیرن (41.15)، ۹۵- بنزویل اوره (41.26)، ۹۶- دیفلوبنزوران (41.81)، ۹۷- اتوفپروکس (41.92)، ۹۸- تبوفنوزاید (42.97)، ۹۹- سیرومازین (43.20)، ۱۰۰- سروتیک اسید (43.39)، ۱۰۱- موینفوس (43.64)، ۱۰۲- اومتوات (44.36)، ۱۰۳- فوسالون (44.52)، ۱۰۴- ایمیداکلوپرید (46.58)، ۱۰۵- دیکروتوفوس (47.80)، ۱۰۶- ثیرام (48.37)، ۱۰۷- آسفات (49.40)، ۱۰۸- فنتین (49.85)، ۱۰۹- متیداتیون (50.19)، ۱۱۰- دی‌فنیل سیانو کاربونیمیدات (50.40)، ۱۱۱- سیکلو هگز آمید (52.20)، ۱۱۲- ارتوفسفرس آمید (52.57)، ۱۱۳- ۱-کلرو ۲-و ۴-دی‌نیترو تولوئن (53.64)، ۱۱۴- کاپتافول (54.11)، ۱۱۵- دی‌فنیل بنزوات (54.22)، ۱۱۶- نفتالن ۲-سولفونیک اسید (54.75)، ۱۱۷- کلروتالانیل (55.84)، ۱۱۸- چولین کلراید (56.35)، ۱۱۹- ۳-و ۴-دی‌نیترو تولوئن (57.38)، ۱۲۰- ۲-نیترو کریسن (59.22)، ۱۲۱- اتیل ۳-پروپیل آنتراسن (59.56).
--

ردیف جاده‌های مراسلاتی

2

۱- دی‌فنیل ترشری بوتیل فسفین (2.61)، ۲- تری بوتیل فسفین (3.53)، ۳- آیوکسین (3.59)، ۴- پنتانل (3.72)، ۵- گلایفوسات (10.55)، ۶- ایزوتیزول (12.40)، ۷- فلوروکسیپیر (13.87)، ۸- آنتراسن (16.50)، ۹- پاپرن (18.24)، ۱۰- کلرواترانیلپیرول (19.52)، ۱۱- دیفلوبنزورون (20.48)، ۱۲- آترازین (22.31)، ۱۳- فنامیفوس (22.56)، ۱۴- هگزاکلرو بنزن (23.74)، ۱۵- آمینوپیرالید (24.57)، ۱۶- وینکلوزولین (26.26)، ۱۷- دی‌فنیل اتر (26.63)، ۱۸- بای فنتترین (29.90)، ۱۹- فنوبوبکارب (30.34)، ۲۰- تری‌آزوفوس (36.45)، ۲۱- ۳-و ۵-دی‌نیترو تولوئن (40.37)، ۲۲- اولتیک اسید (40.82)، ۲۳- دیکامبا (42.58)، ۲۴- پارانیترو فنیل فسفات (43.96)، ۲۵- اومتوات (44.27)، ۲۶- تیابندازول (45.91)، ۲۷- کریسن (56.04).
--

زمین‌های کشاورزی، آغاز تابستان

3

۱- دی‌فنیل بوتیل آمین (4.43)، ۲- ۴-آمینو ۲-بروموفنول (9.00)، ۳- دی‌کلرو بنزیدین (14.08)، ۴- تایوریدازین (18.79)، ۵- دیازینون (23.03)، ۶- دی‌فنیل اتر (26.50)، ۷- ایمازاموکس (30.11)، ۸- بنتایوکارب (30.85)، ۹- توکسافن (31.50)، ۱۰- متولاکلور (31.64)، ۱۱- پرمیکارب (32.32)، ۱۲- دایوکساکارب (34.48)، ۱۳- پندیمتالین (35.00)، ۱۴- تریکلوپیر (35.19)، ۱۵- مالاتیون (36.01)، ۱۶- تری‌آزوفوس (36.44)، ۱۷- لینورون (37.57)، ۱۸- تبوفنوزاید (42.91)، ۱۹- سروتیک اسید (43.50)، ۲۰- موینفوس (43.68)، ۲۱- دیکروتوفوس (47.62)، ۲۲- متام سدیم (48.09)، ۲۳- دی‌فنیل سیانو کاربونیمیدات (50.36)، ۲۴- دی‌اکسین (50.59).
--

زمین‌های کشاورزی، نیمه پاییز

4

۵. بحث و تحلیل

کوه حسین که آثار نقش‌رستم روی آن حجاری شده است از نوع سازند آهکی بوده که با لایه‌های نازکی از مارن به‌صورت بین لایه‌ای همراه شده است. نتایج آنالیزهای پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که عمده کانی سازنده نمونه‌های سنگ، کلسیت بوده و در تعدادی از نمونه‌ها نیز حضور کانی‌های رسی و کوارتز گزارش شده است. همچنین نتایج آنالیز سنگ‌ها با دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بیانگر بیشترین میزان اکسید کلسیم در نمونه‌ها است (جدول ۶). حضور درصد اندکی اکسیدهای آهن در ساختار سنگ‌ها باعث شده رخنمون سطوح هوازده صخره متمایل به کرم رنگ تا قهوه‌ای روشن گردد. آلایندگی‌های هوا به‌ویژه اکسیدهای گوگرد، گازهای کربنی و ترکیبات ازت قابلیت آن را دارند که به همراه باران بر روی ساختارهای سنگی فرود آمده و یا پس از فرونشست بر روی آثار سنگی و در مجاورت رطوبت به ترکیبات اسیدی نیز دچار انحلال و تخریب می‌نماید. با بررسی کروماتوگرام‌های به دست آمده از مناطق مختلف، گروه‌های آلایندگی‌های زیر شناسایی و تأثیر تخریبی آن بر بستر سنگ‌های آهکی تحلیل می‌گردد:

جدول ۶. نتایج شناسایی ترکیب شیمیایی (به روش XRF) و شناسایی کیفی (به روش XRD) آثار سنگی در محوطه نقش‌رستم

Tab 6. The results of qualitative identification (XRD) and chemical composition analysis of stones (XRF) in the historical site of Naqsh-e Rostam

ردیف	مکان نمونه برداری	نتایج درصد ترکیب شیمیایی (XRF)								نتایج ترکیب کیفی (XRD)
		Fe2O3	CaO	K2O	SO3	P2O5	SiO2	Al2O3	MgO	
1	نقش‌رستم، داخل آرامگاه خشایار (کد نمونه ۰۴، شکل ۱)	0.27	98.80	-	0.29	0.44	-	-	-	Calcite (high), Quartz (low)
2	نقش‌رستم، بدنه صخره، پایین آرامگاه خشایار (کد نمونه ۰۳، شکل ۱)	0.26	98.70	0.02	0.13	0.67	-	-	-	Calcite (high), Clay Mineral (low)
3	نقش‌رستم، بدنه صخره، محدوده چاه سنگی (کد نمونه ۰۲، شکل ۱)	0.37	98.90	-	0.07	0.50	-	-	-	Calcite
4	نقش‌رستم، بدنه صخره، محدوده نقش ایلامی (کد نمونه ۰۱، شکل ۱)	0.28	98.90	-	0.05	0.32	0.28	0.02	-	Calcite (high), Clay Mineral (low), Quartz (low)

۵-۱. ترکیبات آروماتیک تک‌حلقه‌ای

این ترکیبات که در آنالیزها مورد شناسایی قرارگرفت گروهی از آلایندگی‌های محیطی هستند که اهمیت بسزایی در آسیب‌های وارده به ساختارهای سنگی دارند. از جمله ساختارهای آروماتیک تک‌حلقه‌ای شناسایی‌شده عبارت‌اند از: اتیل بنزن، نیترو بنزن، هگزاکلوروبنزن، اتیل بنزن، نیتروبنزن، بنزیل سولفونیک اسید، اورتو نیترو تولوئن، متاکرزول، آنیسول (همه شناسایی‌شده در محوطه نقش‌رستم، پتروشیمی و نمونه‌های جاده‌ای) و ترکیبات: پارازیلن، پاراکرزول، پیریدین، آنیلین و استوفنون (شناسایی‌شده در نمونه‌های محوطه نقش‌رستم و پتروشیمی). فراریت و واکنش‌پذیری همه این ترکیبات به گونه‌ای است که حتی بدون جابجایی تا طبقات فوقانی جو، تأثیرات زیست محیطی بسیار مخربی بر جای می‌گذارند و با ایجاد گونه‌های مختلف شیمیایی در محیط، به‌ویژه ساختارهای اکسند آروماتیک و رادیکال‌های هتروژن (O'Donoghue, 2007, p. 745; Armarego, 2017, p. 95)، موجب تخریب ترکیب کربناتی و یا آهکی در سنگ‌ها می‌گردند. بسیاری از الکل‌های آروماتیک مانند فنول و ترکیبات کرزولی که در نمونه‌گیری‌های اطراف نقش‌رستم شناسایی‌شده‌اند می‌توانند منشأ مشخصی از جانب صنایع پتروشیمی داشته باشند. به‌طور کلی ساختارهای الکلی توانایی ایجاد برهمکشی‌های هیدروژنی با مولکول‌های آب کنور دینه شده در ساختارهای سنگی را داشته و ضمن افزایش قسمت آب‌دوست برای بلورهای کربناتی و یا آهکی می‌توانند سختی بافت سنگ را کاهش دهند. یکی از خطرناک‌ترین گونه‌های آلایندگی شناسایی‌شده که اطلاعات کافی از مکانیسم اثر آن بر روی ساختارهای سنگی وجود دارد، ماده بنزیل سولفونیک اسید است. این اسید آروماتیک که علاوه بر شناسایی در نمونه‌برداری‌های پتروشیمی و در نمونه‌های جاده‌ای در محوطه نقش‌رستم نیز مورد شناسایی قرارگرفت به شدت مستعد تخریب بافت‌های سنگی است، به‌طوری که توانایی آن برای ایجاد خاصیت اسیدی در محیط ۲۵ برابر گاز دی‌اکسید سولفور است. مقدار شناسایی‌شده این آلایندگی در محوطه نقش‌رستم، ۱۶ میکروگرم در هر مترمکعب است که مقدار قابل توجه و

۵-۲. ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای

حداقل شش مورد از آلاینده‌های شناسایی شده در این دسته قرار دارند که عبارتند از: اسنافتیلین و فئاترن (شناسایی شده در نقش‌رستم و پتروشیمی)، نفتالن (شناسایی شده در نقش‌رستم، پتروشیمی و نمونه‌های جاده‌ای)، پایرن (شناسایی شده در نقش‌رستم، پتروشیمی، اراضی کشاورزی و نمونه‌های جاده‌ای)، آنتراسن و بنزوآنتراسن (شناسایی شده در نقش‌رستم، پتروشیمی و اراضی کشاورزی). همه این ترکیبات پتانسیل آسیب رساندن به ساختارهای سنگی را دارا می‌باشند، زیرا این ساختارها در زمره هیدروکربن‌های سنگین قرار گرفته (Lamichhane et al., 2016) و با متراکم شدن بر روی سنگ‌های آهکی و یا کربناتی زمینه فرسایش سنگ را فراهم می‌آورند.

۵-۳. ساختارهای آروماتیک هالوژن‌دار

ترکیباتی بسیار فرساینده و خطرناک هستند که در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های شیمیایی از جمله واکنش‌های رادیکالی، جای نشانی، اکسایش، کاهش و غیره شرکت می‌نمایند (Smith & Tatchell, 1969, p. 46; Lowther, 1964, p. 136). برخی از این ترکیبات از جمله ترکیب برومو فنول (شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم، پتروشیمی و اراضی کشاورزی) می‌تواند در معرض نور خورشید و رطوبت کافی، اسید هیدروبرومیک را در محیط آزاد نمایند. این بازمانده‌های اسیدی در تخریب ساختارهای کربناتی و آهکی به شدت نقش داشته و موجب بروز آسیب‌های جدی به ساختارهای سنگی می‌گردند. ترکیبات کلردار شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم نیز از دیگر گونه‌های آلاینده خطرناک محسوب می‌شوند و قادرند در مکانیسم‌های رادیکالی شرکت نمایند و گونه‌های جدیدتری از باران اسیدی را ایجاد نمایند. به‌عنوان مثال، هر مولکول هگزاکلروبنزن (شناسایی شده در نقش‌رستم، پتروشیمی، اراضی کشاورزی و نمونه‌های جاده‌ای) به‌تنهایی می‌تواند ۶ مول هیدروکلریک اسید در محیط رها نماید. یا مولکول آلدین (شناسایی شده در نقش‌رستم و پتروشیمی) با اولین تماس با رطوبت ناشی از باران یا شبنم صبحگاهی می‌تواند تا ۱۰ مولکول هیدروکلریک اسید را وارد محیط نماید. بیشترین مقادیر این ترکیبات با فعالیت‌های کشاورزی یا پتروشیمیایی وارد محیط شده و اثرات دیرپایی را بر محیط باقی می‌گذارد. این دسته از ترکیبات کلردار که به‌عنوان علف‌کش‌های کشاورزی شناخته می‌شوند به شدت می‌توانند روند تخریب ساختارهای آهکی و به‌ویژه کربناتی را تسریع نمایند. این ساختارهای هالوژن‌دار که عمدتاً ترکیبات پایدار در محیط هستند، زنجیره‌ای طولانی از واکنش‌های رادیکالی را تشکیل می‌دهند و در درازمدت موجب حذف بخش‌های کربناتی و هیدروکسیلی (تبدیل به رادیکال هیدروکسیل) بافت‌های سنگی می‌گردند (Starek-Świechowicz et al., 2017).

۵-۴. سموم، کودها و آفت‌کش‌ها

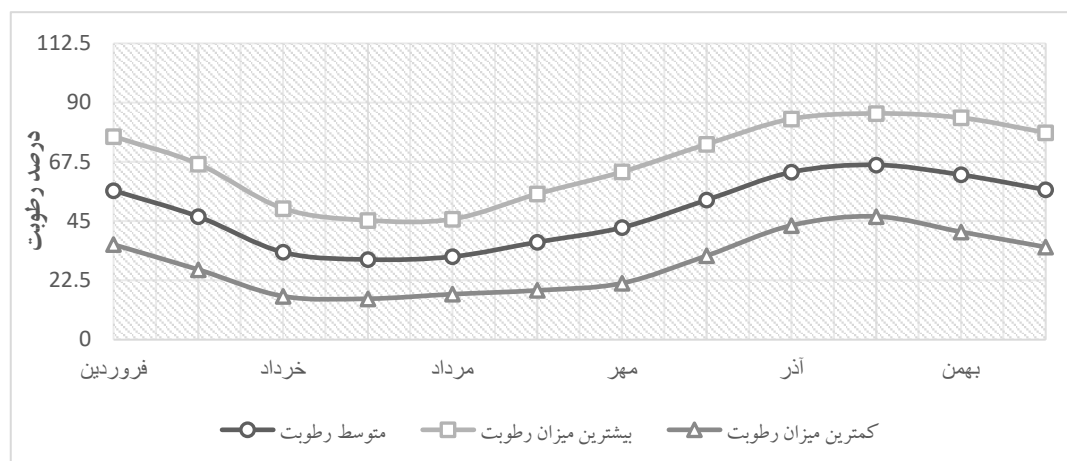
سموم ارگانوفسفره به خاطر داشتن ساختار فسفینی، با تأثیر نور خورشید و رطوبت موجود در محیط دچار زوال زیستی شده و ساختارهای بسیار خورنده فسفریک اسیدی را در محیط رها می‌سازند. منشأ این سموم فعالیت‌های کشاورزی و همچنین سنتزهای پتروشیمیایی به‌عنوان یکی از فرآورده‌های کارخانه‌ای است. در این پژوهش، گونه‌های متعددی از آفت‌کش‌های کشاورزی شناسایی گردید و اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای نشان داد که مقادیر بسیار بالایی از این مصنوعات شیمیایی در محیط پراکنده شده است. انواع آفت‌کش‌هایی که شناسایی و اندازه‌گیری گردید عبارت‌اند از: دیازینون، فینتروتیون، اتیون (شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم، پتروشیمی، اراضی کشاورزی و نمونه‌های جاده‌ای)، توکسافن (شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم، پتروشیمی و اراضی کشاورزی)، متیداتیون (شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم، پتروشیمی و در نمونه‌های جاده‌ای)، کلرپیریفوس و کامفوس (شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم و پتروشیمی).

علاوه بر این حضور ترکیبات دیگری همچون متیل پاراتیون، متیل آزینفوس، پروفنوس، مالاتیون و فنامیفوس که در همه نمونه‌های برداشتی از پتروشیمی و بعضاً در نمونه‌های اراضی کشاورزی و جاده‌ای شناسایی گردید، احتمال انتقال تدریجی آن‌ها به محوطه نقش‌رستم وجود خواهد داشت. تقریباً تمام این ترکیبات فشاربخارهای بسیار پایینی داشته و به راحتی در جو پراکنده می‌شوند. همچنین به علت داشتن عناصری چون گوگرد، فسفر، نیتروژن، کلر، ید و فلئور، به شدت خورنده بوده و میل ترکیبی بسیار بالایی با عناصر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی دارا می‌باشند (Gupta P. K., 2018, p. 165). به همین دلیل در مجاورت با ساختارهای کربناتی و آهکی، موجب حذف کلسیم از بافت سنگ می‌گردند. از طرف دیگر، گروه‌های فسفینی موجود در برخی از این آفت‌کش‌ها مانند مالاتیون و فینتروتیون، میل ترکیب بسیار بالایی با آب داشته و به شدت جاذب رطوبت می‌باشند. این گروه‌ها در برهمکنش با حداقل

دارد و از سویی معمولاً امکان وقوع وارونگی هوا که باعث ازدیاد آلاینده‌هایی هوایی در منطقه می‌شود در این ماه‌ها بیشتر است (شکل ۱۵).

۶. نتایج و پیشنهادها

بررسی مجزای هر گروه از کروماتوگرام‌های به دست آمده از مناطق مختلف مورد مطالعه نشان می‌دهد که مؤلفه‌های مختلفی بر روی میزان و نوع گونه‌های آلاینده مؤثر می‌باشند؛ که از جمله آن می‌توان به مکان و زمان (فصل) نمونه‌گیری، ارتفاع محل نمونه‌گیری، فاصله محل نمونه از منابع آلودگی (کارخانه‌های صنعتی، صنایع پتروشیمی، جاده یا مسیرهای تردد وسایل نقلیه و همچنین میزان مجاورت به زمین‌های کشاورزی) اشاره نمود. به‌طور مثال آنالیز نمونه‌های زمین‌های کشاورزی نشان داد که غلظت گونه‌های آلاینده در فصول مختلف سال متفاوت بوده و بین آن‌ها تفاوت معناداری در خصوص نوع و غلظت گونه‌های مطالعاتی وجود دارد. نتایج نشان می‌دهد که تنوع گونه‌های آلاینده بسیار بالاست به گونه‌ای که تنوع گونه‌های مختلف آلاینده‌های هوا شناسایی شده در داخل محوطه نقش‌رستم شامل ۵۲ گونه مختلف است. مهم‌ترین آلاینده‌ها را که برای میراث سنگی نقش‌رستم ایجاد مخاطره می‌نماید، می‌توان به ترکیبات آروماتیک، کودها و آفت‌کش‌ها و اسیدهای چرب و روغن‌ها دسته‌بندی نمود. همچنین در این پژوهش طیف وسیعی از گونه‌های آلاینده هوا در پتروشیمی مرودشت (۱۲۰ گونه آلاینده)، در جاده‌های مواصلاتی منطقه (۱۲۰ گونه آلاینده) و در زمین‌های کشاورزی (۶۰ گونه آلاینده) مورد شناسایی قرار گرفت. با توجه به نتایج شناسایی آلاینده‌های موجود در محوطه نقش‌رستم و انطباق آن با گونه‌های شناسایی شده در منطقه به‌ویژه گونه‌های مربوط به پتروشیمی مرودشت، می‌توان این مجتمع را از مهم‌ترین منابع آلاینده محیطی در منطقه بشمار آورد.



شکل ۱۵. نمودار بلندمدت درصد رطوبت نسبی (ایستگاه سینوپتیک تخت‌جمشید، دوره آماری ۱۴۰۰-۱۳۵۲)

Figure 15. Long-term graph of relative humidity percentage in the region (Persepolis synoptic meteorological station, statistical period 1973-2021)

ترکیب آلاینده‌های شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم نشان‌دهنده آلودگی ناشی از آلودگی‌های محلی است. به‌طور قطع آلاینده‌هایی شناسایی شده در محوطه نقش‌رستم از قبیل ترکیبات آروماتیک (مانند فنول، ترکیبات کرزولی، بنزین سولفونیک اسید و ساختارهای نیتروآروماتیک)، آلاینده‌های آروماتیک هالوژن‌دار (از جمله ترکیب برومو فنول، هگزاکلروبنزن و آلدین) و سموم، کودها و آفت‌کش‌ها (مانند مالاتیون و فیتروتیون) از جمله آلاینده‌های خطرآفرینی است که توسط جریانات هوایی به داخل محوطه انتشار یافته‌است. همه این ترکیبات در حضور رطوبت، ضمن انجام برهمکنش‌های هیدروژنی با مولکول‌های آب، موجب تخریب ساختارهای کربناتی در سنگ‌های آهکی می‌گردند که نتیجه درازمدت آن کاهش سختی ساختار سنگ و بروز ترک‌های عمیق در آن است. ترکیب کربناتی سنگ‌ها در محوطه نقش‌رستم که با لایه‌های نازکی از مارن به‌صورت بین لایه‌ای همراه شده است، انحلال و تخریب آن را در برابر محلول‌های ضعیف اسیدی تسریع می‌کند. همچنین آلاینده‌های هوا به‌ویژه اکسیدهای گوگرد، گازهای کربنی و ترکیبات ازت قابلیت آن را دارند که به همراه باران بر روی ساختارهای سنگی فرود آمده و یا پس از فرونشست بر روی میراث سنگی و در حضور رطوبت به ترکیبات اسیدی خطرناک بدل گردند. نمودار جهت بادهای منطقه نشان می‌دهد که بادهای غالب منطقه در جابجایی آلاینده‌ها از منابعی همچون مجتمع پتروشیمی مرودشت، جاده‌های مواصلاتی، ریزگردهای ناشی از آفت‌کش‌ها و دود ناشی از آتش‌زدن زمین‌های کشاورزی و در نتیجه فراهم‌ساختن شرایط مجاورت آلاینده‌ها با آثار سنگی محوطه نقش‌رستم و فرسایش

با توجه به شناسایی آلاینده‌ها در محوطه نقش‌رستم فارس و تأثیر مخرب آن‌ها بر ارزش‌های منحصر به فرد این میراث سنگی، پیشنهاد می‌گردد ایستگاهی دائمی و خودکار در محوطه ایجاد گردد تا بتوان اطلاعات مربوط به غلظت ترکیبات آلاینده‌های هوا را پیوسته سنجش و رصد نمود. انجام چنین سنجش‌های محیطی به‌صورت پیوسته می‌تواند با ارائه تصویری دقیق‌تر از وضعیت لحظه‌ای یا دوره‌ای آلاینده‌های هوا در منطقه، شناخت دقیق‌تری از تغییرات محیطی بر اساس تغییرات فصلی به دست آورد. با توجه به اینکه مجتمع پتروشیمی مرودشت از دهه چهل خورشیدی تا کنون به‌صورت مداوم در حال توسعه و متعاقباً افزایش تولید بوده است، لذا لازم است به‌عنوان نخستین گام هر گونه اقدام توسعه‌ای جدید در این مجتمع به‌طور کامل متوقف گردد. همچنین ضرورت دارد برای کنترل آلاینده‌ها، از طریق آگاهی‌رسانی، همکاری و گفتگو، نقد، وضع قانون و طرح دعوی حقوقی علیه مداخلات صنعتی نامطلوب، سطح تهدید را تا اندازه‌ای پایین آورد. با توجه به حضور محوطه‌های میراث فرهنگی مهم و متعدد در دشت مرودشت همچون محوطه‌های نقش‌رستم و تخت‌جمشید به‌عنوان یک منابع ارزشمند میراثی، پیشنهاد می‌گردد، به مرور مسائل مربوط به پایداری الگوهای سبک زندگی بومی، حرفه‌ها و صنایع دستی و توسعه پایدار مبتنی بر گردشگری طبیعی - فرهنگی در منطقه جایگزین توسعه صنعتی با آلودگی بالا گردد.

سپاسگزاری: از همکاری‌های صمیمانه سرکار خانم دکتر زهره سادات حسینی، خانم مهندس زهرا مروتی پور، مسعود نخعی اشتری و آقای حمید عسکری از همکاران سابق پایگاه‌های میراث جهانی پارسه-پاسارگاد در زمینه همکاری در نمونه برداری‌های این پژوهش، قدردانی و تشکر ویژه می‌گردد. **مشارکت نویسندگان:** نویسندگان به‌طور مساوی در خواندن و تأیید نسخه نهایی مقاله پیش از ارسال به مجله مشارکت داشتند و مسئولیت کامل در قبال صحت و اصالت مطالب را می‌پذیرند.

تأمین مالی: این پژوهش با حمایت مالی و معنوی دانشگاه هنر اصفهان و پایگاه میراث جهانی پارسه - پاسارگاد به انجام رسیده است. **تضاد منافع:** نویسندگان هیچ‌گونه تضاد منافع را اعلام نمی‌کنند.

دسترسی به داده‌ها و مواد: داده‌های خام پشتیبانی کننده نتایج این مقاله در صورت درخواست، توسط نویسندگان در دسترس قرار خواهد گرفت.

References

منابع

- Air Pollution Research Unit (1998). Investigation of air pollution in Shiraz Petrochemical Complex. Tehran: Oil Industry Research Institute. Unpublished report. [in Persian].
- Ansari Lari, A., & Ansari, M. (2016). Estimate the amount of soil erosion in Marvdasht plain (Iran, Fars) by RUSLE Mode, Quantitative Geomorphological Research, 4(4), 134-149. [in Persian]. <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.22519424.1395.4.4.9.2>
- Armarego, W. L. F. (2017). Chapter 3 - Purification of Organic Chemicals, (Purification of Laboratory Chemicals, Eighth Edition): Butterworth-Heinemann, 95.
- Baig, N., Sajid, M. (2017). Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 16, 1. doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003>.
- Buurma, N. J. (2017). Aggregation and reactivity in aqueous solutions of cationic surfactants and aromatic anions across concentration scales. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 32, 69. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.10.005>.
- Carvalho, S., Delgado, R., Félix, V. (2010). Evaluation of the binding ability of a macrobicyclic receptor for anions by potentiometry and molecular dynamics simulations in solution. Tetrahedron, 66(45), 8714. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.09.006>.
- Crowley, P. J. (1984). 1.07 - Use as Agrochemicals A2 - Katritzky, Alan R, (In C. W. Rees (Ed.). Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Oxford: Pergamon, 185.
- Girotti, S., Ferri, E. N., Fumo, M. G., Maiolini, E. (2008). Monitoring of environmental pollutants by bioluminescent bacteria. Analytica Chimica Acta, 608(1), 2. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.008>.
- Gupta, P. K. (2018). Chapter 5 - Pesticides (agrochemicals). Illustrated Toxicology: Academic Press, 165.
- Haddad, K. (2004). A study of air pollution in Marvdasht city. Fars: General Department of Environment of Fars, Unpublished report. [in Persian].
- Jarque, S., Bittner, M., Blaha, L., Hilscherova, K. (2016). Yeast Biosensors for Detection of Environmental Pollutants: Current State and Limitations. Trends in Biotechnology, 34(5), 408. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.01.007>.
- Karami, H., Farmer, H., Alahyari, A., & Taghizadeh, M. M. (2018). Investigating air pollutants caused by burning wheat straw and stubble, case study: Marvdasht city, Fars province. Paper presented at the Second National Conference on Civil Engineering and Sustainable Development. Islamic Azad University, Estahban branch, Estehban, 10 Mar 2018. [in Persian].

- Karanam, P., Reddy, G. M., Koppolu, S. R., Lin, W. (2018). Recent topics of phosphine-mediated reactions. *Tetrahedron Letters*, 59(2), 59. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.11.051>.
- Kohlmeier, M. (2015). Chapter 5 - Fatty Acids. *Nutrient Metabolism*, Second Edition, San Diego: Academic Press, 111.
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C., Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, 148, 336. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036>.
- List, G. R., Kenar, J. A., Moser, B. R. (2017). Chapter 1 - History of Fatty Acids Chemistry A2 - Ahmad, Moghis U. *Fatty Acids*: AOCs Press, 1.
- Lowther, H. (1964). 15 - Aromatic Halogen Compounds. *Organic Chemistry*: Pergamon, 136.
- O'Donoghue, J. L. (2007). 69 - Organic Chemicals A2 - Gilman, Sid. *Neurobiology of Disease*, Burlington: Academic Press, 745.
- Ouyang, G. (2012). 8 - SPME and Environmental Analysis A2 - Pawliszyn, Janusz. *Handbook of Solid Phase Microextraction*, Oxford: Elsevier, 251.
- Pawliszyn, J., Vuckovic, D., Mirnaghi, F., Risticvic, S. (2012). 5 - Automated SPME Systems. *Handbook of Solid Phase Microextraction*, Oxford: Elsevier, 135.
- Pichon, V., Chapuis-Hugon, F. (2008). Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants—A review. *Analytica Chimica Acta*, 622(1), 48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.057>.
- Raisi Ardakani, E. (2010). Investigating the hydrogeological zone in Persepolis world heritage site. Department of Earth Sciences, Shiraz University. unpublished report. Document center of Persepolis base. [in Persian].
- Shirey, R. E. (2012). 4 - SPME Commercial Devices and Fibre Coatings A2 - Pawliszyn, Janusz. *Handbook of Solid Phase Microextraction*, Oxford: Elsevier, 99.
- Smith, P. W. G., Tatchell, A. R. (1969). Chapter III - Aromatic Halogen Compounds. *Aromatic Chemistry*: Pergamon, 46.
- Song, L., Xu, Z., Kang, J., Cheng, J. (1997). Analysis of environmental pollutants by capillary electrophoresis with emphasis on micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, 780(1), 297. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00365-8).
- Starek-Świechowicz, B., Budziszewska, B., Starek, A. (2017). Hexachlorobenzene as a persistent organic pollutant: Toxicity and molecular mechanism of action. *Pharmacological Reports*, 69(6), 1232. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pharep.2017.06.013>.
- Vahidzadeh, Reza (2009). Air pollution in Haftepe and Chaghazanbil: the role of environmental analysis in the preventive protection of historical materials in these areas. *Proceedings of 7th Conference on Conservation and Restoration of Cultural Relics and Architectural Decorations*, 2004. By effort: Rasul Vatan Dost. Tehran: Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, 9-25. [in Persian]. <https://rcccr.richt.ir/documents/58915/329905/8th-maremmat.pdf/b9fa62ff-8e2b-ae0c-d7f0-411f85a40807?t=1717843084712>
- Vanden Berghe, L., Schippmann, k. (1985). *Les Reliefs Rupestres d'Elymaide (Iran) de l'Epoque Parthe*. Iranica Antiqua. French Edition. ISBN 13: 9789068310689. 175 pages.

انصاری لاری، ا. و انصاری، م. (۱۳۹۵). برآورد میزان فرسایش خاک در دشت مرودشت (استان فارس) با استفاده از مدل تجربی

RUSLE. نشریه پژوهش‌های ژئومورفولوژی کمی، ۴(۴)، ۱۳۴-۱۳۳

<https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.22519424.1395.4.4.9.2.۱۴۹>

بررسی فروش بهمن ماه اوره‌سازها، (۱۳۹۷/۱۲/۷)، همکو، <https://hamco.ir/fa/news/2339>

حداد، ک. (۱۳۸۳). مطالعه آلودگی هوای شهر مرودشت (گزارش منتشرنشده). اداره کل محیط زیست استان فارس.

رئیس اردکانی، ع. ا. (۱۳۸۹). طرح بررسی حریم هیدروژئولوژیکی محوطه میراث جهانی تخت جمشید (گزارش نهایی منتشرنشده). دانشگاه شیراز، مرکز اسناد پایگاه میراث جهانی تخت جمشید.

کرمی، ح.، کشاورز، ح.، الهیاری، ا. و تقی‌زاده، م. م. (۱۳۹۶). بررسی آلاینده‌های هوا ناشی از سوزاندن کاه و کلش گندم، مطالعه موردی: شهرستان مرودشت استان فارس. مقاله ارائه شده در دومین همایش ملی مهندسی عمران و توسعه پایدار. دانشگاه آزاد اسلامی واحد استهبان.

واحد پژوهش آلودگی هوا. (۱۳۷۷). بررسی آلودگی هوا در مجتمع پتروشیمی شیراز (گزارش منتشرنشده). پژوهشگاه صنعت نفت.

وحیدزاده، ر. (۱۳۸۸). آلودگی هوا در هفت‌تپه و چغازنبیل: نقش تحلیل‌های زیست‌محیطی در حفاظت پیشگیرانه از مصالح تاریخی موجود در این محوطه‌ها. در ر. وطن‌دوست (گردآورنده)، مجموعه مقالات هفتمین همایش حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی و تزئینات وابسته به معماری (ص. ۹-۲۵). پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری. (مقاله اصلی در ۱۳۸۴ ارائه شده

است). <https://rcccr.richt.ir/documents/58915/329905/8th-maremmat.pdf/b9fa62ff-8e2b-ae0c-d7f0-411f85a40807?t=1717843084712>