

بررسی هیدروکربن های پلی آروماتیک (PAH) در رسوبات و عضله دو نوع ماهی کفال سالیانس و سفید دریای خزر

حسن نصراله زاده ساروی رضا پورغلام حوریه یونسی پور آسیه مخلوق

چکیده

سابقه و هدف: ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) با توجه به سمیت بالای خود از ترکیبات آلی الویت دار آلودگی در جهان شناخته شده است که به‌عنوان شاخص‌های آلودگی نفتی در نظر گرفته می‌شود. با توجه به وجود چاه‌های نفتی در دریای خزر این ترکیبات یکی از منابع آلوده کننده آن محسوب می‌گردد. این ترکیبات از آلاینده‌های اکوسیستم خاکی و آبی به شمار می‌روند و برای آبزیان بسیار خطرناک و مہلک هستند. هدف از این مطالعه بررسی ۱۶ ترکیب از PAH (آلاینده‌های شاخص ترکیبات نفتی) در رسوبات سطحی و عضله دو نوع ماهی تجاری سفید و کفال سالیانس دریای خزر بوده است.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق تعداد ۳۲ نمونه رسوب از ۸ ایستگاه در هشت نیم خط (در عمق ۱۰ متر) طی چهار فصل و همچنین ۳۴ نمونه ماهی سفید و کفال هر یک ۱۷ قطعه در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها بر اساس روش استخراج حلال مخلوط (هگزان نرمال و دی کلرومتان) با سیستم سوکسیله آماده سازی شده و سپس به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-FID, Shimadzu-14 A) و استاندارد مرجع مورد آنالیز قرار گرفت.

یافته‌ها: مقایسه ۱۶ PAH رسوبات دریای خزر با مقادیر استاندارد رسوبات NOAA نشان می‌دهد که مقادیر آن‌ها در اکثر ایستگاه‌ها بیشتر از حد مجاز نبوده است. همچنین ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات نیز بیشتر منشاء پیرولیتیک داشته است. میزان ترکیبات ترکیبات پلی آروماتیک در ماهی کفال سالیانس (2460 ± 62) کمتر از ماهی سفید (2710 ± 56) میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) بود. اما میزان ترکیبات فوق در هر دو ماهی از میانگین سالانه آن در رسوبات (990 ± 33) میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) بیشتر گردید. بیشتر بودن غلظت ترکیبات آروماتیک در دو گونه ماهی کفال و سفید از غلظت آن در رسوبات، انعکاسی از میزان قابل توجه تجمع زیستی (Bioavailability) بوده است. حداکثر غلظت این ترکیبات در بنادر انزلی، نوشهر و امیرآباد احتمالاً ناشی از فعالیت‌های زیاد کشتیرانی بوده است.

استنتاج: الگوی توزیع PAHs در رسوبات و ماهی مشابه بوده است به‌طوری‌که ترکیبات دارای حلقه بیشتر (4-6 rings) با پتانسیل سرطان‌زایی و موتاژنی غالبیت بالایی داشته و همچنین ریسک اکولوژیکی (HQ) نیز در آن‌ها بالاتر از واحد بوده است.

واژه های کلیدی: ترکیبات پلی آروماتیک، رسوب، ماهی، سواحل ایران، حوزه جنوبی دریای خزر

مقدمه

مشکلات زیست محیطی دریای خزر دارای
خاستگاه متعدد و متنوعی است. از آنجایی که دریای
خزر به عنوان یک اکوسیستم بسته محسوب می‌گردد،
لذا بیشتر از دریاها دیگر تحت تأثیر فعالیت‌های انسان

E-mail: hnsaravi@yahoo.com

مؤلف مسئول: حسن نصرالله زاده - ساری: فرح آباد، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ص. پ. ۹۶۱.

گروه آلاینده، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۹۱/۵/۳۱ تاریخ تصویب: ۹۱/۷/۱۱

ساخت (anthropogenic) قرار دارد. هیدروکربورهای نفتی که یکی از منابع آلوده کننده دریای خزر می باشد دارای مشتقات مختلفی می باشند که ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای (PAHs¹) از آن جمله اند. این ترکیبات از آلاینده های اکوسیستم خاکی و آبی به شمار می روند و برای آبریان بسیار خطرناک و مہلک هستند (۲،۱). PAHs حاصل از فعالیت های بیولوژیکی در رسوبات دریا دارای درصد کمی هستند، اما اخیراً به دنبال افزایش فعالیت های انسانی در اکوسیستم های ساحلی افزایش یافته است (۳). حضور و یا بالا بودن PAHs برای موجودات دریایی و سلامت انسان مضر می باشد زیرا این نوع ترکیبات دارای خواص مختلفی از قبیل سمیت، موتوژنیک، سرطانزایی و استروژنیک می باشد. در مجموع تقریباً بیش از یکصد نوع ترکیبات PAHs دارای ۲ تا بیشتر حلقه بنزنی یا آروماتیک شناسایی شده است (۴). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA²) ۱۶ نوع از PAH را به عنوان آلاینده های آروماتیک شاخص لیست کرده است (جدول شماره ۱) (۵،۶).

جدول شماره ۱: ترکیبات پلی آروماتیک (16PAHs) بر اساس

استاندارد EPA

ردیف	نوع ترکیبات	تعداد حلقه	خواص سمیت	طبقه بندی (وزن ملگولی)
۱	Naphthalene (Nap)	۲	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۲	Acenaphthylene (Acy)	۳	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۳	Anthracene (Ant)	۳	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۴	Phenanthrene (Phe)	۳	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۵	Fluorene (Flr)	۳	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۶	Acenaphthene (Ace)	۳	سمی - غیر سرطان زا	LMWPAHs
۷	Benz(a)anthracene (BaA)	۴	سرطانزایی ضعیف	HMWPAHs
۸	Chrysene (Chy)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	HMWPAHs
۹	Fluoranthene (Fla)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	HMWPAHs
۱۰	Pyrene (Pyr)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	HMWPAHs
۱۱	Benzo(b)fluoranthene (BbF)	۴	سرطانزایی معمولی	HMWPAHs
۱۲	Dibenz(a,h)anthracene (DibA)	۵	-	HMWPAHs
۱۳	Benzo(k)fluoranthene (BkF)	۵	سرطانزایی ضعیف	HMWPAHs
۱۴	Benzo(a)pyrene (BaP)	۵	سرطانزایی بسیار شدید	HMWPAHs
۱۵	Indo(1,2,3-cd)pyrene (InP)	۶	سرطانزایی یا تومورژنیک	HMWPAHs
۱۶	Benzo(ghi)perylene (BghiP)	۶	سرطانزایی یا تومورژنیک	HMWPAHs

LMWPAHs: Low Molecular Weight PAHs (group of PAHs < 4 rings)
HMWPAHs: High Molecular Weight PAHs (group of PAHs ≥ 4 rings)

در کشورهای مختلف دنیا اندازه گیری این ترکیبات در رسوبات اکوسیستم آبی و بافت آبریان و همچنین بررسی منشاء تولید ترکیبات آروماتیک صورت گرفته است به طور مثال: khairy و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که تغییرات میزان ۱۶ ترکیب پلی آروماتیک در رسوبات دریای مدیترانه برابر ۲/۶۶-۲۰ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است و در بافت صدف ها برابر ۳/۸۸-۲/۴۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است (۷). در این مطالعه منشاء ترکیبات پلی آروماتیک به دلیل بالا بودن غلظت ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه ای پیروژنیک (پیرولیتیک) بوده است. Neff و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که حضور ترکیبات آروماتیک با هر منشائی می تواند بر جمعیت ماکروبتوزها اثر بگذارد (۸).

Liu و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی ۱۶ ترکیب آروماتیک در خلیج Laizhou کشور چین گزارش کردند که ترکیبات ۲ تا ۴ حلقه ای بنزنی در رسوبات بیشتر بوده است اما میزان آن از استاندارد^۳ Sediment Quality Guidelines (SQGs) کمتر برآورد گردیده است (۹); Zhou و Maskaoui (۲۰۰۳) گزارش کردند که میزان ۱۶ ترکیب آروماتیک در رسوبات خلیج Daya کشور چین برابر ۱/۱۳-۰/۱۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است و این ترکیبات بیشتر منشاء پیروژنیک داشته اند (۱۰); Anyakora و همکاران (۲۰۰۳) همچنین گزارش کردند که میزان ۱۶ ترکیب آروماتیک در آب، رسوبات و ماهی در منطقه دلتای نیجر در کشور نیجریه به طور معنی داری بالا بوده است (۱۱). Budzinski و همکاران (۱۹۹۷)، Wang و همکاران (۱۹۹۹) و Readman و همکاران (۱۹۸۴) عنوان کردند که بر اساس نسبت ترکیبات آروماتیک می توان به منشاء آن پی برد که به طور خلاصه در جدول شماره ۲ آورده شده است (۱۲،۱۳،۱۴).

۳-SOGs = راهنمای کیفیت رسوبات

1. PAHs = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
2. USEPA = United States Environmental Protection Agency

جدول شماره ۲: چگونگی منشاء ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس نسبت آن ها در رسوبات

BaP/ (BaP+Chy)	Fla/ (Fla+Pyr)	Ant/ (Ant+Phe)	FlaPyr	Phn/Ant	منشاء ایجاد PAHs
<۰/۲	<۰/۴	<۰/۱	<۱	>۱۰	پتروژنیک (نفت)
-	-	>۰/۱	>۱	<۱۰	پیرولیتیک (سوختن)
۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۴-۰/۵	-	-	-	سوختن نفت خام و وسایل نقلیه
>۰/۳۵	>۰/۵	-	-	-	سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید



تصویر شماره ۱: ایستگاه های نمونه برداری به همراه نام ایستگاه ها (عمق ۱۰ متر) و نیم خط ها درحوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۷

نمونه برداری و آماده سازی بافت ماهیان:

۱۷ قطعه ماهی کفال سالیس (Liza saliens) با وزن متوسط 10 ± 117 گرم، گروه سنی ۳ تا ۴ سال و طول $1/5 \pm 24/4$ سانتیمتر در فصل تابستان با استفاده از روش ترال در گشت دریایی به وسیله کشتی گیلان جمع آوری گردید. در حالی که ماهی سفید به تعداد ۱۷ قطعه ماهی سفید (Rutilus frisii kutum) با وزن متوسط 159 ± 724 گرم، گروه سنی ۱ تا ۲ سال و طول $6/0 \pm 41/4$ سانتیمتر در فصل بهار از تعاونی صیادی پره (فرح آباد) دریافت گردید. نمونه های صید شده تحت شرایط فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافت. مقدار ۱۰۰-۲۰۰ گرم از عضله هر ماهی (بافت خوراکی) برداشته و به وسیله دستگاه فریزدرایر خشک گردید. از نمونه های خشک شده طی مراحل سوکسیله کردن، صابونی شدن (Saponification) و جداسازی (Clean up) ترکیبات استخراج گردید و سپس به وسیله دستگاه روتاری و گاز نیتروژن تغلیظ گردید (۱۶). قرائت با دستگاه کروماتوگرافی گازی ($GC-FID^1$):

نمونه های تغلیظ شده رسوبات و ماهی به دستگاه GC-FID (Shimadzu-14 A) مجهز به ستون کاپیلاری

در این تحقیق مروری بر توزیع زمانی- مکانی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر خواهد شد. از آنجایی که ماهی سفید (بیش از ۵۰ درصد از میزان صید) و کفال ماهیان از اهمیت اقتصادی زیادی در دریای خزر برخوردار هستند (۱۵)، لذا میزان تجمع این ترکیبات در عضله دو ماهی اقتصادی فوق (ماهی سفید و کفال) نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین به منظور مدیریت زیست محیطی و فهم رفتار ترکیبات پلی آروماتیک در محیط، میزان ریسک اکولوژیکی ترکیبات پلی آروماتیک به ویژه برای موجودات زنده مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

مواد و روش ها

نمونه برداری و آماده سازی رسوبات

نمونه برداری در سال ۱۳۸۷ طی چهار فصل (بهار، تابستان، پاییز و زمستان)، در حوزه جنوبی دریای خزر در نیم خط های آستارا، انزلی، سفیدرود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیرآباد و ترکمن در عمق ۱۰ متر صورت پذیرفت (تصویر شماره ۱).

در طی نمونه برداری مقدار ۳۰۰-۵۰۰ گرم از رسوبات سطحی به وسیله گرب (van veen grab) در هر ایستگاه برداشته شد و در فویل آلومینیومی پیچیده شد و تحت شرایط فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافت. برای خشک کردن رسوبات از فریزدرایر (Freeze dryer) استفاده شد. استخراج با مخلوط حلال هگزان نرمال و دی کلرومتان (با نسبت ۱۰:۹۰) به وسیله دستگاه سوکسیله (Soxhlet extractor) انجام گردید و سپس به وسیله

1. GC-FID= Gas Chromatography-Flame Ionization Detector

(RTX-5) تزریق شد. سپس از طریق استاندارد مرجع (CRM¹) غلظت مشتقات ۱۶ گانه هیدروکربن های آروماتیک (۱۶PAH) محاسبه گردید.

محاسبه ارزیابی ریسک اکولوژیکی (HQ^2):

ریسک اکولوژیکی به معنی بررسی میزان ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات و اثرات احتمالی منفی بر موجودات در آن اکوسیستم براساس مقایسه با استانداردهای مختلف می باشد. ارزیابی ریسک اکولوژیکی از سمیت تک گونه‌ای آغاز گردید و پس از توسعه به سمیت چند گونه‌ای، به مدل ریسک اکولوژیک تبدیل گردید. به منظور ارزیابی اولیه ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs بر ارگانیزم‌های دریایی روش سهم گذاری (Quotients Approach) بکار می‌رود (۱۸،۱۷). فرمول زیر برای اندازه‌گیری ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs پیشنهاد گردیده است:

$$HQ = C_{exposure} / TRV$$

در این فرمول HQ بیانگر سهم سمیت، $C_{exposure}$ غلظت محیطی ترکیب و TRV^4 مقادیر مرجع سمیت هر ترکیب می‌باشد که در جداول مرجع در منابع مختلف برای رسوبات آمده است (۲۱،۲۰،۱۹). به‌طور کلی، $HQ > 1$ نشان دهنده ریسک اکولوژیکی مطرح است و $HQ < 1$ به معنی این است که ریسک اکولوژیکی نسبتاً کم است و هرچه نسبت HQ بالاتر باشد یعنی ریسک اکولوژیکی بالاتر است.

یافته‌ها

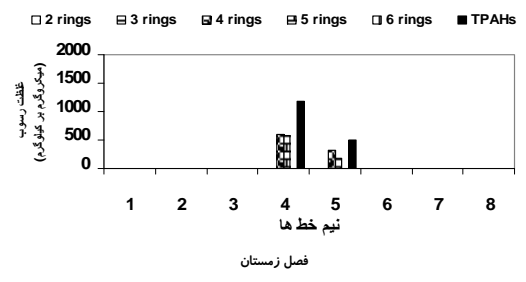
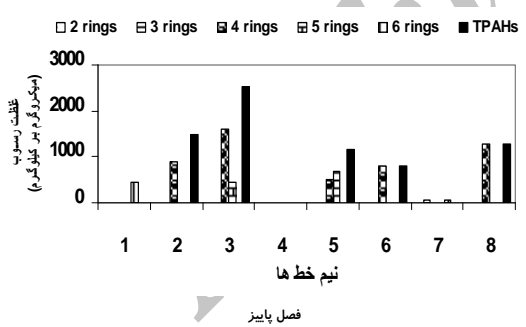
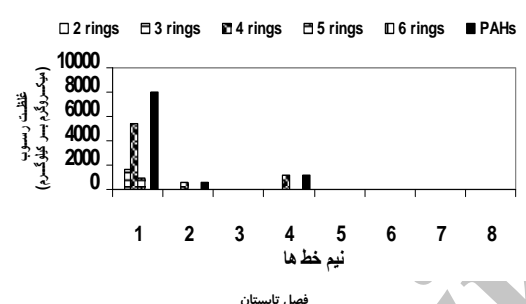
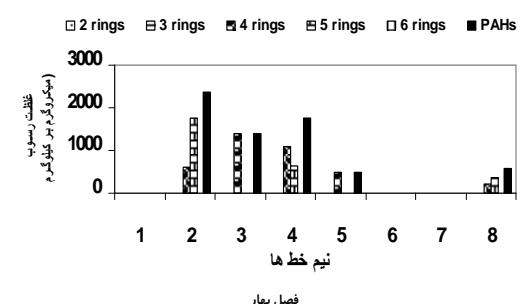
۱۶PAH در رسوبات دریایی خزر

در فصل بهار ترکیبات Pyrene، Anthracene (a)، Benz، Chrysene، Fluoranthene (b)(k) Benzo، Dibenzo (a,h) anthracene با حداکثر ۱۹۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است (نمودار

شماره ۱). در این فصل غلظت ترکیبات ۲،۳ و ۶ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. همچنین میزان ۱۶PAH در نیم خط‌های ۱، ۶ و ۷ کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است. متوسط مقدار ۱۶PAH برابر 16 ± 340 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شده است. در فصل تابستان ترکیبات Fluoranthene، Chrysene، Benz(a)anthracene، Dibenzo(a,h)anthracene، Benzo(b)(k)fluoranthene با حداکثر ۵۴۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. در این فصل غلظت ترکیبات ۲ و ۶ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه بوده است (نمودار شماره ۱). نتایج نشان داد که میزان ۱۶PAH در نیم خط‌های ۳، ۵، ۶ و ۷ و ۸ کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است. متوسط مقدار ۱۶PAH برابر 16 ± 1230 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شده است. در فصل پاییز ترکیبات Acenaphthene، Fluorene، Benz(a)anthracene، Anthracene، Chrysene، Benzo(b)(k)fluoranthene با Dibenzo(a,h)anthracene و Benzo(a)pyrene با حداکثر ۱۲۶۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. در این فصل غلظت ترکیب ۲ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. همچنین میزان ۱۶PAH در نیم خط‌های ۱ و ۷ کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است (نمودار شماره ۱). متوسط مقدار ۱۶PAH برابر 40 ± 1060 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شده است. در فصل زمستان ترکیبات Fluoranthene، Dibenzo(a,h)anthracene با حداکثر ۷۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. در این فصل غلظت ترکیب ۲ و ۶ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. همچنین میزان ۱۶PAH به غیر از نیم خط‌های ۴ و ۵ در سایر نیم خط‌ها کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است (نمودار شماره ۱).

1. CRM= Certified Reference Material
2. HQ= Hazard Quotient
3. $C_{exposure}$ = Exposure Concentration
4. TRV= Toxicity Reference Value

برابر 703 ± 938 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک مشاهده گردیده است. میانگین غلظت ترکیبات آروماتیک با پتانسیل سرطان‌زایی و مونازنی ($\sum PAH_{tox}$) (BaA, BbF, BkF, BaP, Chy, DibP) and InP برابر 738 ± 539 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است.



نمودار شماره ۱: میزان و الگوی ترکیبات PAH ۱۶ رسوبات سطحی در فصول و نیم خط‌های مختلف درحوزه جنوبی دریای خزر

متوسط مقدار PAH ۱۶ برابر 330 ± 66 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شده است. بر اساس غلظت محیطی PAHs در فصول مختلف و مقادیر سمیت مرجع هر یک از ترکیبات PAHs، میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از PAH ۱۶ محاسبه گردید. نتایج در فصل بهار نشان داد که HQs مربوط به ۵ PAHs شامل Dibenz (a,h)anthracene, Chrysene, Benz (a)anthracene, Pyrene و Benzo(a)pyrene، بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمی بیش از یک ($1/3$) بر آورد گردید.

میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از PAH ۱۶ در فصل تابستان نشان داد که HQs مربوط به ۴ PAHs شامل Fluoranthene, Benz (a)anthracene, Chrysene, Dibenz (a,h)anthracene و Anthracene، بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک ($0/3$) بر آورد گردید. میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از PAH ۱۶ در فصل پاییز نشان داد که HQs مربوط به ۵ ترکیب PAHs شامل Fluorene, Benz (a)anthracene, Anthracene و Chrysene، بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک ($0/3$) بر آورد گردید. نتایج ریسک اکولوژیکی (HQ) در فصل زمستان نشان داد که HQs مربوط به ۳ ترکیب PAHs شامل (a,h)anthracene و Chrysene, Benz (a)anthracene و Dibenz بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک ($0/1$) بر آورد گردید.

میانگین سالانه رسوبات به همراه انحراف معیار، مینیمم و ماکزیمم در جدول شماره ۱ آورده شده است. همچنین میانگین سالانه ترکیبات آروماتیک با وزن ملکولی پایین (LMWPAHs) و وزن ملکولی بالا (HMWPAHs) در رسوبات سطحی برابر $54/38 \pm 154/33$ و 934 ± 703 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است و میانگین سالانه ترکیبات آروماتیک (16PAHs)

1. PAH_{tox} = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Toxicity

جدول شماره ۱: متوسط محدوده غلظتی (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) ترکیبات آروماتیک (PAHs) به همراه انحراف معیار، مینیوم و ماکزیمم سالانه هر ترکیب در ترانسکت های مختلف رسوبات ساحلی حوزه جنوبی دریای خزر

Mean \pm SD	Max.	Min	تعداد نمونه	
nd	nd	nd	۳۲	Naphtalene
nd	nd	nd	۳۲	Acenaphthylene
۱۶۱ \pm ۲۹	۹۱۰	nd	۳۲	Acenaphthene
۱۳۳ \pm ۲۲	۷۰۰	nd	۳۲	Fluorene
nd	nd	nd	۳۲	Phenanthrene
۲۳ \pm ۴	۱۳۰	nd	۳۲	Anthracene
۳۰۰ \pm ۵۳	۱۷۰۰	nd	۳۲	Fluoranthene
۹۰ \pm ۲۲	۴۷۰	nd	۳۲	Pyrene
۳۲۰ \pm ۱۳۰	۱۱۶۰	nd	۳۲	Benz(a)anthracene
۲۹۵ \pm ۹۳	۱۴۸۰	nd	۳۲	Chrysene
۱۰۵۰ \pm ۳۹۰	۵۴۲۰	nd	۳۲	Benzo(b)(k)fluoranthene
۵۸۰ \pm ۱۵۰	۳۲۱۰	nd	۳۲	Benzo(a)pyrene
۲۰۰ \pm ۷۵	۹۰۰	nd	۳۲	Dibenz(a,h)anthracene
۸۱ \pm ۱۴	۴۶۰	nd	۳۲	Indeno(1,3,3,CD)pyrene
nd	nd	nd	۳۲	Benzo(g,h,i)perylene
۱۶۹ \pm ۹۹۰	۸۰۲	nd	۳۲	PAHs

nd=not detected

بر اساس غلظت محیطی PAHs در رسوبات سال ۱۳۸۷ و مقادیر سمیت مرجع هر یک از ترکیبات PAHs، میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از ۱۶PAH محاسبه گردید. نتایج نشان داد که HQs مربوط به ۶ ترکیب PAHs، شامل Fluorene، Chrysene، Pyrene، Fluoranthene، Anthracene و PAHs کمتر از واحد بوده است. اما HQs مربوط به ۴ ترکیب PAHs، شامل Benz (a) anthracene، Chrysene، Benzo (a) pyrene و (a,h) anthracene، Dibenzo (a,h) anthracene بیش از واحد بوده است.

(۲) ۱۶ PAH در ماهی کفال و سفید دریای خزر

الف- بررسی میزان ۱۶PAH در عضله ماهی کفال سالیس:

بر اساس اطلاعات به دست آمده ترکیبات Chrysene، Benzo (a) pyrene و Benzo (b) (k) fluoranthene در عضله ماهی کفال مشاهده گردید که مقادیر متوسط این نوع ترکیب PAHs به ترتیب برابر است با ۲۴۰، ۵۳۰ و ۵۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده

است. تغییرات PAHs در عضله ماهی کفال برابر ۵۳۰-۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. همچنین بالاترین غلظت PAHs با وزن ملکولی بالا (۵ حلقه‌ای) مربوط به Benzo (b) (k) fluoranthene بوده است و مابقی ترکیبات PAHs زیر حد تشخیص دستگاه بود.

ب- بررسی میزان ۱۶PAH در عضله ماهی سفید:

در عضله ماهی سفید ترکیبات Chrysene، Benzo (a) pyrene و Benzo (b) (k) fluoranthene مشاهده گردید که مقادیر متوسط این ۳ نوع ترکیب PAHs به ترتیب برابر است با ۱۵۹۰، ۲۹۰ و ۳۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. تغییرات PAHs در عضله ماهی سفید برابر ۱۵۹۰-۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. همچنین بالاترین غلظت PAHs با وزن ملکولی بالا (۵ حلقه‌ای) مربوط به Chrysene بوده است و مابقی ترکیبات PAHs زیر حد تشخیص دستگاه مشاهده گردیده است.

بحث

ترکیبات پلی آروماتیک از آلوده کننده‌های جدی در رسوبات جهان محسوب می گردند. در حال حاضر نیز فراوانی آنها در رسوبات به خصوص در نواحی که فعالیت‌های انسانی چشمگیر باشد سبب اثرات منفی بر موجودات شده است (۲۳،۲۲). این ترکیبات در رسوبات هرگز به تنهایی دیده نمی شوند بلکه به صورت مخلوطی از ترکیبات دیده می شوند. در تحقیق حاضر نیز در رسوبات مخلوطی از ترکیبات پلی آروماتیک مشاهده گردیده است. الگوی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات بستگی به منشاء و همچنین تجزیه طبیعی آنها دارد (۸). با نگاهی به نتایج این تحقیق در میابیم که در اغلب ایستگاه ها مقادیر ترکیبات ۱۶PAH زیر حد تشخیص دستگاه (ND) بوده است که احتمالاً به دلیل تجزیه این ترکیبات به ترکیبات دیگر بوده است.

همان‌طور که Neff (۱۹۷۶) نیز گزارش کرد ترکیبات ۱۶PAH (به خصوص ترکیباتی با جرم ملکولی کم) در رسوبات به عنوان ترکیبات مقاوم محسوب نمی‌گردد (۲۲)، زیرا این ترکیبات علاوه بر حلالیت بیشتر در آب (Khairy et al., 2009) به وسیله فرآیندهای طبیعی به ترکیبات قطبی محلول تبدیل می‌شوند (۷). وجود کفزیان و همچنین میکروارگانیزم‌های پریکاریوتیک و یوکاریوتیک در رسوبات دریا غلظت ترکیبات ۱۶PAH با جرم مولکولی کم را کاهش می‌دهد (۲۴). زیرا میکروارگانیزم‌ها دارای قابلیت تجزیه این دسته از ۱۶PAH می‌باشند. البته عوامل دیگری از قبیل جابجایی و جذب فیزیکی توسط ارگانیزم‌ها هم می‌تواند برای این مورد اثر بگذارد. با توجه به این نکته در رسوبات ۱۶PAH با جرم مولکولی کم دارای غلظت کمتر از دسته دوم (جرم مولکولی بالا) می‌باشند. در مطالعه حاضر در اکثر ایستگاه‌ها و فصول ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای آروماتیک از غلظت و فراوانی (۵ درصد فراوانی) کمتری در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای برخوردار بوده‌اند. همچنین غلظت ترکیبات آروماتیک با پتانسیل سرطانزایی و موتاژنی (BaA, BbF, BkF, BaP, Chy, DibP and InP) (۲۵) در رسوبات ۷۵ درصد از غلظت کل ترکیبات آروماتیک بوده است.

ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس منشأ در رسوبات دریایی به دو دسته پتروژنیک (petrogenic) و پیرولیتیک (pyrolytic) تقسیم می‌شوند (۲۶، ۲۷). نتایج میانگین سالانه به دست آمده در تحقیق حاضر نشان داد که براساس نسبت Fla/Pyr (۲/۴۶) و Ant/(Ant+Phe) (۱/۰) منشأ آلودگی ترکیبات آروماتیک بیشتر پیرولیتیک بوده است. همچنین طبق نسبت‌های Fla/(Fla+Pyr) (۰/۷۱) و BaP/(BaP+Chy) (۰/۶۲) که بیانگر نوع سوختن می‌باشد (جدول شماره ۲) می‌توان نتیجه گرفت که در این ناحیه ترکیبات

آروماتیک عمدتاً از سوختن چوب، ذغال سنگ حاصل گردید. نتایج همچنین نشان داد که در دو فصل بهار و پاییز نسبت BaP/BaP+Chy بیش از ۰/۳۵ و در تابستان نسبت Fla/(Fla+Pyr) بیش از ۰/۵ گردید که نشان می‌دهد این ترکیبات دارای منشأ سوختن چوب، ذغال سنگ می‌باشد. Kerr و همکاران (۱۹۹۹) عنوان نمودند که در نفت خام (petrogenic) ترکیبات پلی آروماتیک ۲ و ۳ حلقه‌ای فقط ۰/۲ تا ۷ درصد فراوانی را تشکیل می‌دهد و در ضمن ترکیبات پلی آروماتیک حاصل از سوختن مواد آلی (pyrolytic) بسته به نوع آن دارای ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای (فراوانی کم) و ۴ حلقه‌ای با بالا (فراوانی زیاد) می‌باشند (۲۸). نسبت‌های به دست آمده در این مطالعه نیز این گفته را تأیید می‌کند. به‌طور کلی منشأ ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات منطقه مورد مطالعه دریای خزر بیشتر پیرولیتیک بوده است.

از مقایسه غلظت ترکیبات ۱۶PAH رسوبات دو فصل بهار و تابستان در میابیم که تنوع این ترکیبات در نیم خط‌های هشت گانه در فصل بهار (۱۰) دو برابر فصل تابستان (۵) بوده است، اگرچه ماگزیم غلظت در فصل تابستان مشاهده گردید. نتایج نشان داد که این ترکیبات در هر سه ناحیه غربی، مرکزی و شرقی در فصول بهار و پاییز مشاهده گردید اما در فصول تابستان و زمستان در برخی نواحی وجود داشت. همچنین نتایج نشان داد که ناحیه غربی دارای بیشترین غلظت این ترکیبات بوده است که این افزایش احتمالاً به دلیل حرکت توده آب‌های آلوده منطقه باکوی آذربایجان از طریق چرخش سیکلونی به این منطقه می‌باشد. شایان ذکر است که این ترکیبات در هر چهار فصل در بنادر مهم این حوزه یعنی بندر انزلی و نوشهر مشاهده گردید که احتمالاً به دلیل تردد زیاد قایق‌ها و کشتی‌ها در این بنادر می‌باشد. از مقایسه PAH ۱۶ رسوبات دریای خزر با مقادیر استاندارد رسوبات NOAA^۱ (۳۰، ۲۹) در می‌یابیم که در تمامی ایستگاه‌ها کمتر از حد مجاز بوده

1. NOAA= National Oceanic and Atmospheric Administration

است. مقادیر به دست آمده در این تحقیق، با تحقیقات CEP^۱ در سال ۲۰۰۲ نیز مقایسه گردید. نتایج نشان داد که مقادیر غلظتی این ترکیبات در این گشت‌های دریایی کمتر از سواحل آذربایجان، روسیه و ایران بوده است ولی از سواحل قزاقستان کمی بیشتر برآورد گردیده است (۳۱).

Baumard و همکاران (۱۹۹۸) براساس میزان ۱۶PAH رسوبات، سطح آلودگی را تقسیم‌بندی کردند. نتایج نشان داد که در دو فصل بهار، زمستان و سالانه با کمتر از ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم سطح آلودگی متوسط را دارا بوده است و در دو فصل تابستان و پاییز با غلظت متوسط بالاتر از ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم در سطح آلودگی بالا قرا گرفته است (۳۲).

بعد از جنگ سال ۱۹۹۱ و همچنین در سال‌های اخیر در برخی مناطق مختلف خلیج فارس، میزان ۱۶PAH در رسوبات ساحلی بالاتر از حد مجاز NOAA (۴۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) برآورد گردید (۳۳، ۳۴) لذا مقادیر این نوع ترکیبات در کفزیان و در نتیجه در بافت ماهیان آن منطقه نیز افزایش یافت (۳۵). در مقایسه، در منطقه ایرانی دریای خزر که مقادیر ۱۶PAH آن کمتر از حد مجاز NOAA به دست آمد مقادیر این نوع ترکیبات در ماهیان مورد تحقیق در مقاله حاضر (بافت ماهیان سفید و کفال) و همچنین در ماهی سوف و آزاد دریای خزر (۳۶) بسیار کمتر از ماهیان مناطق کشورهای خلیج فارس بوده است.

مقایسه مقادیر به دست آمده در این تحقیق با دیگر کشورهای نشان می‌دهد که غلظت ۱۶PAH در بافت خوراکی ماهیان سفید و کفال دریای خزر از ماهیان آنالیز شده در کشورهای مختلف از قبیل ژاپن، استرالیا، خلیج فارس و آمریکا بسیار کمتر است. این تفاوت احتمالاً به دلیل آلودگی کمتر در دریای خزر بوده است. همچنین کم بودن غلظت این نوع ترکیبات در بافت ماهیان ممکن است به دلیل پایین بودن فاکتور غلظت

زیستی در ماهی و انجام فرآیند بیوترانسفورماسیون و متابولیت در بافت‌های مختلف در بدن ماهی نباشد که سبب خروج این نوع ترکیبات به فرم هیدرولیز از بدن ماهی شده است. این امر منجر به کم شدن غلظت مسمومیت حاصل از ۱۶PAH در ماهیان می‌شود (۳).

نتایج تحقیق حاضر براساس محاسبه ریسک اکولوژیکی (HQ) در رسوبات نشان داد که ترکیبات آروماتیک دارای حلقه بیشتر (High-ring) توان ریسک بیولوژیکی بالایی (اثرات احتمالی منفی اکولوژیکی) را برای ارگانیزم‌های آبی داشته‌اند. به طوری که از میان ۱۶ ترکیب PAH فقط ترکیبات Benz (a) anthracene، Dibenzo (a,h) و Benzo (a) pyrene، Chrysene anthracene دارای HQ بالاتر از واحد بوده‌اند. وجود ترکیباتی همچون Chrysene، Benz (a) anthracene و Benzo (a) pyrene (به عنوان ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا در رسوبات) در عضله دو ماهی مورد بررسی در این تحقیق از نکات حائز اهمیت می‌باشد، زیرا این ترکیبات احتمالاً بر کیفیت عضله ماهی اثرات منفی خواهند داشت.

ماهیان پر چرب نظیر ماهی آزاد خیلی راحتتر از ماهیان کم چرب بد طعم می‌شوند زیرا تجمع ترکیبات نفتی در آن بیشتر می‌باشد (۳۳). نصراله زاده و همکاران (۱۳۸۳) گزارش کردند از ۲۰ ماهی آزاد آنالیز شده ۱۱ تای (۵۵ درصد) آن دارای ترکیبات ۲، ۳ و ۴ حلقه ای PAH بوده است و این روند در ماهی سوف آنالیز شده به ۴ نمونه (۲۰ درصد) رسیده است (۳۴). با توجه به این موضوع که ماهی آزاد دارای چربی بیشتری است و تجمع این نوع ترکیبات در بافت چربی بیشتر است لذا ترکیبات ۱۶PAH در تعداد بیشتری از ماهی آزاد مشاهده شده است. در تحقیق حاضر از ۱۷ ماهی سفید آنالیز شده ۷ تای (۴۲ درصد) آن دارای ترکیبات ۴ و ۵ حلقه ای PAH بوده است و این روند در ۱۷ ماهی کفال آنالیز شده به ۳ نمونه (۱۸ درصد) رسیده است.

2. CEP= Caspian Environment Programe

و Dibenz(a,h)anthracene دارای ریسک اکولوژیکی (HQ) بالاتر از واحد در رسوبات بوده است. شایان ذکر است که در عضله ماهیان مورد بررسی (ماهی کفال سالینس و سفید دریای خزر) ترکیباتی همچون Chrysene، Benz(a)anthracene و Benzo(a)pyrene (ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا در رسوبات) مشاهده شده است. بنابراین با توجه به اثرات منفی این ترکیبات بر سلامت انسان، بایستی مصرف این گونه ماهیان با احتیاط صورت پذیرد. ضمناً جهت کسب نتایج مطمئن تر برای تعیین ریسک سلامت انسان در خصوص این ترکیبات باید تعداد بیشتری از ماهی های فوق مورد آنالیز قرار گیرد.

سپاسگزاری

بدینوسیله لازم می دانم از ریاست و معاونین محترم پژوهشکده که امکانات لازم در اجرای این پژوهش فراهم نمودند تشکر و قدردانی نمایم. از همکاران محترم آزمایشگاهها جناب آقای سلیمان غلامی پور، شراره فیروزکندیان، احد احمدنژاد، مجید ابراهیمزاده که در نمونه برداریها، آماده سازی و آنالیز نمونهها مشارکت داشتند کمال تشکر را دارم.

References

1. Baker JM. Marine ecology and oil pollution, New York: John Wiley and sons, 1976.
2. Vodinh T. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications (Vol 10), John wiley sons, 1989
3. Esmaili Sari A. Pollution Health and Environmental Standards. Tehran: Naghsh Mehr Publications, 2002 (Persian).
4. Meyer J, Moore J, Pawlisz A, Smorong E, Breton RL. Investigation/ Feasibility study (RI/FS): Baseline Ecological Risk Assessment, British: Mac-Donald Environmental sciences LTd, 2001
5. Deb SC, Araki T, Fukushima T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs. Mar Pollut Bull 2000; 40(10): 882-885.
6. Ramirez P. Environmental contaminants in the aquatic Bird feed chain of an oil refinery wastewater pond, U.S fish and wildlife service, 1997.
7. Khairy MA, Kolb M, Mostafa AR, EL-Fiky

مقایسه مقادیر به دست آمده از میزان متوسط ترکیبات PAH ۱۶ در بافت خوراکی ماهیان سفید و کفال دریای خزر بر اساس استانداردهای جهانی از قبیل استاندارد محیط زیست آمریکا EPA ۱۶ PAH (۵۰ $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dw}$)، استاندارد سازمان بهداشت جهانی WHO ۶ PAH (۲۰ $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dw}$) و استاندارد اروپا EU BaP (۸ $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dw}$) در میابیم (۳۷) که این نمونه ها مقادیر PAH ۱۶ آن ها بیش از حد استاندارد بوده است. از آنجایی که نوع و گونه ی ماهیان کشورهای مختلف در اکوسیستم های متفاوت، خواص فیزیولوژی هر گونه ماهی و نیز عکس العمل ماهی ها در برابر آلودگی ها یکسان نمی باشد، لذا استفاده از تکنیک بیومارکرهای هیستوپاتولوژیک به عنوان یک شاخص بسیار مناسبی در ارزیابی سلامت ماهی جهت آلوده بودن و یا نبودن بافت خوراکی ماهیان مفید می باشد.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در اکثر ایستگاهها و فصول غلظت ترکیبات ۲ و ۳ حلقه ای آروماتیک در رسوبات و ماهی در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه ای کمتر بوده است. از میان ۱۶ ترکیب PAH فقط ترکیبات Benzo(a)pyrene، Chrysene، Benz(a)anthracene

1- WHO= World Health Organization
2- EU= Europe

- A, Bahadir M. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). *J Hazard Mater* 2009; 170: 389–397
8. Neff JM, Stout SA, Gunster DG. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments: Identifying Sources and Ecological Hazard. *Integrated Environ. Assess Manag* 2005; 1(1):22–33.
 9. Liu A, Lang Y, Xue L, Liu J. Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay, *Environ Monit Assess* 2009; 159(1-4): 429-436.
 10. Zhou JL, Maskaoui K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China *Environ Pollut* 2003; 121: 269–281
 11. Anyakora C, Ogebeche A, Palmer P, Coker H. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement, *J Chromatogr* 2005; 1073: 323–330.
 12. Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar Chem* 1997; 58: 85–97
 13. Readman JW, Mantoura RFC, Rhead MM. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic system. *Fresenius J Anal Chem* 1984; 319:126–131
 14. Wang Z, Fingas M, Shu YY, Sigouin L, Landriault M, Lambert P et al. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 Mobile Burn study. *Environ Sci Technol* 1999; 33: 3100–3109.
 15. Abdollmaleki Sh, Ghaninezhad D. Role of release of Fry *Rutilus Fririsi Kutum* in Fish Stock in the Iranian Coastal of the Southern Caspian Sea. *J Abzian* 1386; 8(86): 9-12 (Persian).
 16. MOOPAM. Manual of oceanographic observations and pollutant Analyses Methods, Kuwait, VI 20, 2005
 17. Brain RA, Sanderson H, Sibley PK. Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example. *Ecotox Environ Safe* 2006; 64: 128–135.
 18. Solomon K, Giesy J, Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. *Crop Prot* 2000; 19: 649–655.
 19. USEPA (United States Environmental Protection Agency). Guidelines for ecological risk assessment, EPA/630/R-95/002F, Washington, DC, (www.epa.gov/iris; <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tox/TOXselect?select=nrad>), Accessed July 20, 1998.
 20. MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems, *Arch Environ Contam Toxicol* 2000; 39: 20–31.
 21. Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 1996; 22:624–638
 22. Neff JM. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. London: Applied Science Publishers, 1979
 23. Neff JM. Bioaccumulation in marine organisms. Effects of contaminants from oil well produced water. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2002.
 24. Daugulis AJ, McCracken CM. Microbial degradation of high and low molecular

- weight polyaromatic hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor by two strains of *Sphingomonas* sp. *Biotechnol Lett* 2003; 25(17):1441-1444.
25. World Health Organization (WHO). IARC Monographs, vol. 46, France; International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1989
 26. Bixian F, Jiamo Z, Gan L, Zheng M, Yushun S, Xingmin W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Appl Geochem* 2001; 16: 1429-1445
 27. Guo Z, Guo T, Lin G, Zhang Z, Fang M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 5304-5311
 28. Kerr JM, Melton HR, McMillen SJ, Magaw RI, Naughton G. Polyaromatic hydrocarbon content in crude oils around the world. SPE 52724. Paper presented at the 1999 SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference; Austin, TX. Richardson (TX), USA: Society of Petroleum Engineers, 1999
 29. Brooks KM. Polycyclic aromatic hydrocarbon migration from creosote-treated railway ties into ballast and adjacent wetlands. Res. Pap. FPL-RP-617. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 53 p. (<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fplrp617.pdf>). Accessed September 26, 2004.
 30. State Water Resources Control Board (SWRCB). Policy for Implementation of Toxics Standards for Inland Surface Waters, Enclosed Bays, and Estuaries of California (Phase 1 of the Inland Surface Waters Plan and Enclosed Bays and Estuaries Plan). State Water Resources Control Board, California: California Environmental Protection Agency, Sacramento, 2000.
 31. De Mora S, Sheikholeslami, MR. Interpretation of Caspian Sea sediment data. CEP. 2002
 32. Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environ Toxicol Chem* 1998;17: 765-776.
 33. Mahmoodi M, Safahieh AR, Nikpour Y, Ghanemi, K. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediment of Bushehr Coastal Zone-Iran. *Iranica J Energy & Environ* 2012; 3(2):173-179.
 34. Mirza R, Faghiri I, Abedi E. Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Khure-Musa Estuarine, Persian Gulf. *W J Fish Mari Sci* 2012 4(2): 136-141.
 35. Fowler SW, Readman JW, Oregioni B, Villeneuve JP, McKay K. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: an assessment of temporal and spatial trends. *Mar Pollut Bull* 1993; 27:171-182.
 36. Nasrollahzadeh HS and Unesipour H. Study on PAHs Concentration in Edible Tissue of *Salmo caspius*, Proceeding: First Congress in Aquaculture in Iran, Tehran. 1383 (Persian).
 37. Sadatipour SLT, Shariati Feizabadim F. Sea Pollution: Translated Clark, A.B. 1380 (Persian).