

Source Identification and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Sediment of Caspian Sea; Guilan Province

Mohsen Mohammadi Galangash¹,
Zohreh Ebrahimi Sirizi²

¹ Assistant Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh sara, Guilan, Iran

² PhD Student in Environmental Pollution, Department of Environmental Sciences, School of Natural Resources, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received February 4, 2017 Accepted July 24, 2017)

Abstract

Background and purpose: The Caspian Sea as a largest lake in the world has always been exposed to many kind of pollutants caused by population density, industrial and agricultural activities along the coastal areas. Undesirable effects of pollutant on aquatic life, human and public health call for periodic assessment of contamination for coastal environment management.

Materials and methods: In this study, sediment and *Gammarus spp* samples were evaluated at 11 sampling sites on the Southwest coastline of the Caspian Sea in Guilan province. To measure hydrocarbon components, the samples were extracted by a Soxhlet extractor and 16 PAHs components in sediment and biota specimens were analyzed using Agilent GC-MS.

Results: Total mean concentrations of PAHs in sediment and living samples were 19.8 ng/g and 35.4 ng/g, respectively. The results showed that in 16 component of PAHs, the concentration of naphthalene at all sites was higher (10-35%) than the others. PAHs compounds diagnostic ratios for the identification of contamination sources illustrated that PAHs pollution in the region are originating from pyrogenic and petrogenic bases.

Conclusion: Risk assessment of sediment toxicity showed that according to international sediment quality guidelines, the mean level of total PAHs at all stations were in low range and some compounds were moderately polluted. These levels of sediment pollution are not serious threat for the region in near future.

Keywords: Caspian Sea, Guilan province, PAHs, sediments

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (155): 128- 140 (Persian).

منشأ یابی و ارزیابی خطر هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک (PAHs) در رسوبات ساحلی دریای خزر، استان گیلان

محسن محمدی گلنگش^۱

زهره ابراهیمی سیریزی^۲

چکیده

سابقه و هدف: دریای خزر بزرگ ترین دریاچه دنیا است که به دلیل تراکم جمعیتی، فعالیت های کشاورزی و صنعتی در حاشیه خود، همواره در معرض آلاینده های مختلف قرار دارد. با توجه به آثار نامطلوبی که آلاینده ها بر حیات آبریان و سلامت انسان ها و بهداشت عمومی می گذارند، بررسی وضعیت آلودگی در محیط های آبی همواره برای مدیریت محیط زیست سواحل ضروری است.

مواد و روش ها: در این پژوهش علمی، ۱۱ ایستگاه در سواحل دریای خزر در محدوده استان گیلان به منظور ارزیابی آلودگی رسوبات و هم چنین نمونه های گاماروس به ترکیبات هیدروکربنی چند حلقه ای، مورد مطالعه قرار گرفتند. برای آنالیز ترکیبات، ابتدا عملیات استخراج نمونه ها با استفاده از دستگاه سوکسله انجام شد. سپس با استفاده از دستگاه GC-MS، تعداد ۱۶ ترکیب PAHs در هر بخش از نمونه های رسوب و نمونه های زیستی مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفتند.

یافته ها: در این تحقیق، میانگین غلظت PAHs حدود $19/8 \text{ ng/g}$ در رسوب و حدود $35/4 \text{ ng/g}$ در بافت موجود زنده به دست آمد. در بین ۱۶ ترکیب مورد بررسی، نفتالین با ۱۰-۳۵ درصد در تمام ایستگاه ها از بالاترین سهم برخوردار بود. بررسی های نسبت ترکیبات PAHs به منظور تعیین منشأ آلودگی نشان داد که آلودگی این ترکیبات در بیش تر منطقه، منشأ پتروژنیک و پاپروژنیک دارد.

استنتاج: ارزیابی سمیت رسوبات بر اساس راهنمای بین المللی نشان داد که بر اساس میانگین کل PAH، رسوبات منطقه در دامنه اثر کم و بر اساس برخی اجزا از میزان آلودگی متوسط برخوردار می باشند. این مقدار از آلودگی برای آینده نزدیک، تهدیدی جدی برای رسوبات منطقه به حساب نمی آید.

واژه های کلیدی: دریای خزر، استان گیلان، PAHs، رسوبات

مقدمه

کرده است. بالا آمدن سطح آب دریای خزر و تخریب بسیاری از صنایع که اغلب در نواحی ساحلی بودند، مشکل را دو چندان کرده است (۲). بسته بودن دریای خزر و ارتباط نداشتن آن با آب های آزاد باعث می شود تا آلودگی وارد شده به آن، سالیان طولانی در آن باقی بماند. وجود مناطق جمعیتی متعدد در سواحل

یکی از قطب های تولید نفت جهان، دریای خزر است. این دریا به عنوان بزرگ ترین دریاچه دنیا، یکی از مهم ترین پیکره های آبی سطح زمین محسوب می شود (۱). شهری شدن، صنعتی شدن، ایجاد بندر و پالایشگاه ها و هم چنین ترکیبی از حمل و نقل دریایی و ریزش های اتفاقی و یا عمدی، محیط این دریا را آلوده

مؤلف مسئول: محسن محمدی گلنگش - گیلان، صومعه سرا، میدان انتظام، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه گیلان، گروه محیط زیست

Email: m_mohammadi@guilan.ac.ir

۱. استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان، ایران

۲. دانشجوی دکتری آلودگی های محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۱۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۳/۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۲

عمده در مورد PAHs به علت پایداری بالای بسیاری از این ترکیبات در محیط است. هم چنین به علت خصوصیت آب گریزی که این آلاینده ها دارند، در رسوبات عمقی و ساحلی اکوسیستم های دریایی انباشته می شوند و موجودات بنییک را به طور مستقیم و موجودات پلاژیک را به طور غیرمستقیم در معرض خود قرار می دهند (۸). این ترکیبات به علت خاصیت چربی دوستی که دارند، توسط ارگانسیم های زنده جذب شده و برای آن ها ایجاد خطر می نمایند و سپس از طریق زنجیره غذایی به بدن انسان وارد می شوند (۹).

PAHs براساس خواص و وزن مولکولی شان به دو دسته ی کلی تقسیم می شوند: دسته ی اول، LMW هستند که از دو یا سه حلقه بنزنی متصل به هم تشکیل شده اند و دسته ی دوم، HMW هستند که از بیش از سه حلقه ی بنزنی متصل به هم تشکیل شده اند LMW ها، سمیت حاد دارند، در صورتی که HMW ها، پتانسیل سرطان زایی بالایی از خود نشان می دهند. بنابراین فرم های مختلف PAHs در تعیین میزان سمیت شان نقش دارد. منابع عمده ی PAHs در محیط زیست، منابع انسانی هستند که خود به دو گروه Petrogenic و Pyrogenic تقسیم می گردند. منابع پتروژنیک شامل نفت خام و فرآورده های نفتی مثل نفت سفید، بنزین، سوخت دیزلی، روغن موتور و آسفالت می شود که از طریق ریزش های نفتی و عملیات معمولی تانکرها مثل تخلیه ی آب توازن به صورت مستقیم وارد محیط های دریایی می شوند. اما منابع پیروژنیک از احتراق ناقص مواد آلی مثل زغال، نفت و چوب به وجود می آیند و از طریق فرآیندهایی مثل بهره برداری های صنعتی، نیروگاه های برق، ذوبکاری ها، زباله سوزها، وسایل نقلیه و آتش سوزی جنگل ها، ابتدا به صورت گاز یا دوده به اتمسفر وارد می شوند و سرانجام از طریق ریزش های مستقیم اتمسفری و رواناب های سطحی به محیط های دریایی راه می یابند. بنابراین نظر به این که بخش عمده آلودگی های نفتی در اثر حرارت و فرآیندهای

این دریا باعث ورود مقادیر چشمگیری از انواع فاضلاب های خانگی و صنعتی به آن شده است. توسعه فعالیت های اکتشاف و استخراج نفت در کشورهای حاشیه دریای خزر نیز باعث ورود حجم بالایی از انواع هیدروکربن های نفتی به این دریاچه شده است (۳). با گسترش فعالیت های مربوط به اکتشاف و استخراج نفت در این منطقه، پیش بینی می شود شهرنشینی و فعالیت های اقتصادی در اطراف این منطقه افزایش یابد.

هیدروکربن ها یکی از اجزای موجود در محیط های آبی مخصوصاً رسوبات می باشند. هیدروکربن های موجود در محیط های آبی از دو منشأ کلی ناشی می شوند: یکی بیولوژیکی بوده که از گیاهان و پلانکتون ها ناشی می گردد و دیگری از نفت و فرآورده های آن منشأ می گیرد. هیدروکربن ها، صرف نظر از منشأ شان، پس از ورود به محیط های آبی، تحت تأثیر فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک قرار می گیرند و سرانجام به علت خصوصیت آبگریزی که این ترکیبات دارند، جذب رسوبات شده و در آن جا ذخیره می شوند (۴).

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) گروهی بزرگ از آلاینده های محیطی را تشکیل می دهند. این ترکیبات از پراکنش بسیار وسیعی در محیط زیست برخوردارند و منشأ اصلی ورود آن ها به محیط زیست، نفت و فرآورده های نفتی می باشد. این آلاینده ها دسته بزرگی از سرطان زا های محیطی را نیز تشکیل می دهند که در همه جا از جمله آب، هوا و خاک دیده می شوند و به واسطه مقاومت شان در محیط های مختلف، برای سلامتی انسان مضر هستند. این ترکیبات به عنوان آلاینده های در اولویت آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا در نظر گرفته شده اند و به علت خواص سرطان زایی، جهش زایی و سمیتی که دارند، در مکان های آلوده به نفت از اجزای هدف برای مطالعه ی آلودگی به شمار می روند (۵). چندین گزارش از افزایش شیوع سرطان در جانداران دریایی از مکان هایی که ریزش نفتی داشته اند، منتشر شده است (۶، ۷). نگرانی

بیولوژیکی و تابش نور آفتاب تجزیه می شوند، بنابراین حضور برخی از اجزای تشکیل دهنده پایدار آن‌ها در اکوسیستم‌ها می‌تواند بیان‌گر روند تجزیه و حتی اثرگذاری آن‌ها در محیط‌های پذیرنده را در گذر زمان نشان دهد.

در این تحقیق، به منظور بررسی آلودگی نفتی سواحل خزر، رسوبات ساحلی این دریا در محدوده استان گیلان جمع‌آوری شده و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

همجواری دریای خزر با انواع صنایع و شهرک‌های صنعتی و همین‌طور زمین‌های کشاورزی که به دلیل شرایط محیطی و بهره‌برداری بی‌رویه، مدام در معرض فرسایش‌های آبی قرار دارند، باعث شده که همواره حجم بالایی از آلاینده‌ها وارد رودخانه‌ها شوند و در نهایت به دریا سرازیر شوند. پس از بررسی شرایط مختلف در منطقه، با توجه به استانداردهای پیشنهاد شده برای مطالعات زیست محیطی که مورد تایید سازمان حفاظت محیط زیست ایران می‌باشد، نمونه برداری‌ها بر اساس استاندارد انجام شد (۱۰).

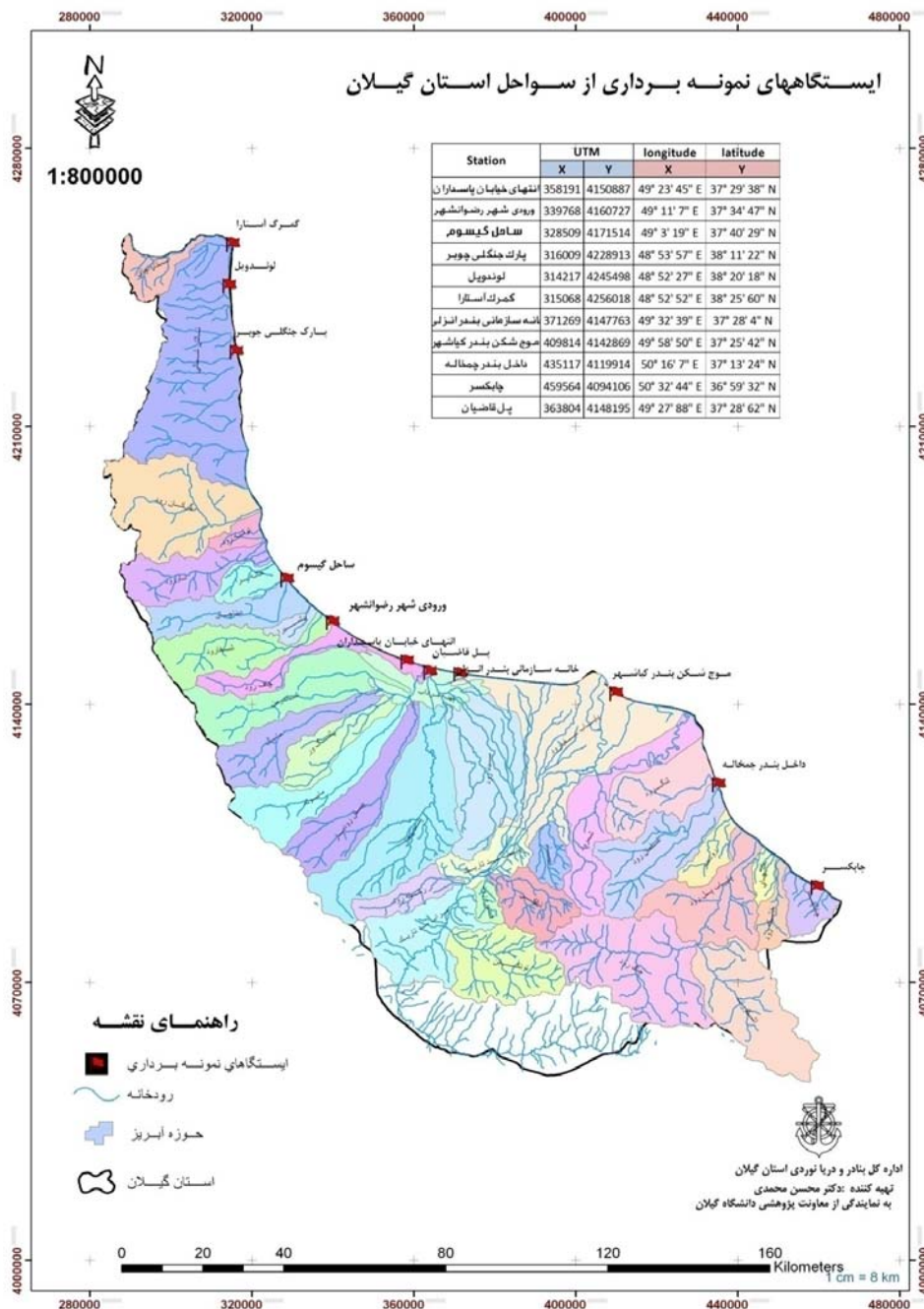
در طول سواحل استان گیلان، تعداد ۱۱ ایستگاه انتخاب گردید. این ایستگاه‌ها در محدوده شرق و غرب استان گیلان به مرزهای محلی با استان مازندران و مرز بین‌المللی آستارا منتهی می‌شوند. در شرق ایستگاه چابکسر و در غرب ایستگاه ساحل گمرک آستارا محدوده منطقه مورد مطالعه را تشکیل می‌دهند. با توجه به برنامه‌های توسعه‌ای سازمان بنادر و دریانوردی در استان گیلان، مقرر گردید در محدوده احداث بنادر کياشهر و چمخاله نیز به منظور کسب اطلاعات پایه زیست محیطی قبل از احداث بنادر مذکور، دو ایستگاه نمونه‌برداری در نظر گرفته شد تا مطالعات و مباحث زیست محیطی با نتایج حاصل از این تحقیق در آینده

مورد ارزیابی قرار گیرد. گام بعدی در تعیین ایستگاه در محدوده بندر قدیمی و فعال انزلی بود که در این راستا، دو ایستگاه در شرق و غرب محدوده‌ی این بندر با در نظر گرفتن فعالیت بندری و جریان‌های غالب دریایی تعیین شد. ایستگاه شرقی بندر انزلی در محدوده‌ی واحدهای مسکونی تعاونی مسکن بنادر و دریانوردی و ایستگاه شرقی آن در انتهای خیابان پاسداران تعیین گردید. در مسیر سواحل غربی، رودخانه شفارود یکی از رودخانه‌هایی است که به‌علت وجود انواع تأسیسات صنعتی در افزایش بار آلودگی می‌تواند موثر باشد. بر این اساس، یک ایستگاه در جهت شرقی این رودخانه در نظر گرفته شد تا وضعیت و عملکرد بار آلاینده‌ها و تأثیر آن‌ها طی جریان‌های ثابت غرب به شرق در منطقه‌ی بندر انزلی مورد ارزیابی قرار گیرد. سایر ایستگاه‌های منطقه غرب بر اساس فعالیت‌های توریستی و تمرکز فعالیت‌های انسانی تعیین گردیدند که از این ایستگاه‌ها می‌توان به سواحل گیسوم و پارک جنگلی چوبر اشاره کرد که پس از بررسی‌های میدانی تعیین گردیدند. علاوه بر این مقرر شد یک ایستگاه نیز در زیر پل غازیان در نظر گرفته شود تا مقادیر ورودی انواع آلاینده‌ها از طریق تالاب انزلی به محدوده فعالیت‌های بندر مشخص شود.

از رسوب نمونه‌های ترکیبی تهیه شده در طول هر ایستگاه، سه تکرار جمع‌آوری شد تا نمونه تهیه شده گویای شرایط کامل تری از تمام منطقه نمونه‌برداری باشند. در محدوده ساحلی از عمق کم‌تر از یک و نیم متر در محدوده یک کیلومتر طولی بخش ساحلی از رسوبات تهیه شد. در هر ایستگاه که نمونه‌های گاماروس وجود داشت، از طریق الک نمودن رسوبات بستر، این نمونه‌ها جمع‌آوری شدند. پس از انجام نمونه‌برداری، نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای جمع‌آوری شدند و برای محافظت، داخل پلاستیک‌های حباب دار قرار گرفتند. نمونه‌های تهیه شده در یخدان‌های یونیلیتی

شدند. قبل از نمونه برداری، وسایل نمونه برداری با اسید ۵ درصد، حلال های آلی و آب دیونیزه شستشو شدند. شکل شماره ۱، موقعیت ایستگاه های نمونه برداری را نشان می دهد.

حاوی یخ قرار گرفتند و به آزمایشگاه منتقل شدند نمونه های تهیه شده در یخدان های یونیلیتی حاوی یخ قرار گرفتند و به آزمایشگاه منتقل شدند و تا انجام آزمایش های لازم در سردخانه (-20°C) نگهداری



شکل شماره ۱: موقعیت ایستگاه های نمونه برداری

اندازه‌گیری ترکیبات نفتی چندحلقه‌ای آروماتیک

(PAHs) در رسوب به روش استاندارد MOOPAM

بر اساس این استاندارد، ابتدا به مقدار ۵ تا ۱۰ گرم نمونه freeze-dry شده، توزین شد و ۱۰۰ میکرولیتر از استاندارد داخلی n-C19 D40 و ۱۰۰ میکرولیتر ساروگیت به آن اضافه گردید و عمل استخراج با دستگاه سوکسوله و ۲۵۰ میلی‌لیتر مخلوط حلال هگزان/دی کلرومتان (۱:۱) در مدت ۸ ساعت انجام شد. به منظور حذف مزاحمت سولفور از نمونه‌ها، مقداری مس فعال شده به نمونه‌ها اضافه گردید و نمونه‌ها به مدت یک شبانه روز در این وضعیت نگهداری شدند. سپس با سدیم سولفات بدون آب نمونه خشک گردید و داخل استوانه مدرج ریخته شد و توسط جریان ملایمی از گاز نیتروژن، حجم ماده استخراج شده به ۱ میلی‌لیتر رسانده شد. به منظور پاکسازی نمونه‌ها، ۵ گرم (یا ۱۰ میلی‌لیتر) سیلیکا و ۱۰ گرم (یا ۱۰ میلی‌لیتر) آلومینای آماده‌سازی شده به ترتیب به ستون اضافه شد و در آخر ۱ گرم سولفات سدیم اضافه گردید تا از مزاحمت‌های لایه اول در زمان ریختن حلال جلوگیری شود. سپس نمونه به قسمت بالای ستون اضافه گردید و با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر هگزان، ستون شستشو داده شد تا فراکسیون اول که حاوی هیدروکربن‌های آلیفاتیک می‌باشد، جدا گردید. سپس ۳۰ میلی‌لیتر مخلوط هگزان و دی کلرومتان ۹ به ۱ اضافه شد تا فراکسیون دوم حاوی هیدروکربن‌های آروماتیک نیز با این حلال از ستون خارج شد. در نهایت نمونه تغلیظ و به دستگاه تزریق شد. برای کنترل کیفی آزمایش نیز از استاندارد SRM4171AEA استفاده گردید. آنالیز ترکیبات هیدروکربنی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج جرمی Agilent Technologies مدل 5975 C به همراه یک کروماتوگراف گازی Agilent مدل ۷۸۹۰ A ساخت کشور آمریکا انجام شد. ستون به کار رفته در دستگاه به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و فاز ساکن به ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بود و گاز حامل به کار رفته

برای دستگاه نیز هلیوم با درصد خلوص بالا در حدود ۹۹/۹۹۹ درصد بود.

آنالیز هیدروکربن‌های نفتی در موجودات زنده

(PAHs) به روش استاندارد MOOPAM

۵ تا ۱۰ گرم نمونه Freeze-dry شده توزین گردید و استانداردهای داخلی مشابه رسوب به آن اضافه گردید و با استفاده از دستگاه سوکسوله و ۲۰۰ میلی‌لیتر حلال متانول استخراج انجام شد. پس از این که فرآیند استخراج کامل شد، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول KOH 2 مولار (آبی) به ظرف اضافه گردید و روش سوکسوله جهت صابونی شدن چربی‌ها ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. محتویات استخراج شده داخل ظرف همراه با ۳۰ میلی‌لیتر آب (تقطیر شده و استخراج شده با هگزان) به یک دکانتور جدا کننده منتقل شد و با ۹۰ میلی‌لیتر هگزان استخراج گردید. عمل استخراج با ۵۰ میلی‌لیتر هگزان تکرار گردید. سپس همه هگزان‌های استخراج شده ترکیب شد و توسط پشم شیشه صاف گردید و توسط سولفات سدیم، آب زدایی شد. فاز آبی توسط اسید سولفوریک ۱ مولار اسیدی گردید و با ۳۰ میلی‌لیتر هگزان، ۳ مرتبه در قیف جداکننده استخراج شد. سپس هگزان تغلیظ گردید و لیپیدها توسط بالانس الکتریکی وزن شدند. در نتیجه میزان کل لیپیدها برابر است با وزن لیپید به دست آمده از فاز آبی و فراکسیون اولی هگزان. سپس فاز آبی دور ریخته شد. فراکسیون هگزان توسط روتاری تا حدود ۱۵ میلی‌لیتر تغلیظ شد. سپس به یک استوانه مدرج انتقال داده شد و با نیتروژن تا حجم ۱ میلی‌لیتر در گرم از نمونه Freeze-dry شده رسانده شد (این مسئله از چسبیدن لیپیدها به لوله‌ها جلوگیری می‌کند). به منظور پاکسازی نمونه‌های زنده، همانند نمونه‌های رسوب عمل شد؛ به این صورت که ۵ گرم (یا ۱۰ میلی‌لیتر) سیلیکا و ۱۰ گرم (یا ۱۰ میلی‌لیتر) آلومینای آماده‌سازی شده به ترتیب به ستون اضافه شد و در آخر ۱ گرم سولفات سدیم اضافه گردید تا از

ساخت کشور آمریکا انجام شد. ستون به کار رفته در دستگاه به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و فاز ساکن به ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر بود و گاز حامل به کار رفته برای دستگاه نیز هلیوم با درصد خلوص بالا در حدود ۹۹/۹۹۹ درصد بود.

یافته ها

نتایج حاصل از آنالیز هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای در رسوب و در بافت موجود زنده به ترتیب در جداول شماره ۱ و ۲ آورده شده است. در این تحقیق، میانگین غلظت PAHs حدود ۱۹/۸ ng/g در رسوب و حدود ۳۵/۴ ng/g در بافت موجود زنده به دست آمد.

مزاحمت های لایه اول در زمان ریختن حلال جلوگیری شود. سپس نمونه به قسمت بالای ستون اضافه گردید و با استفاده از ۲۰ میلی لیتر هگزان ستون شستشو داده شد تا فزاکسیون اول که حاوی هیدروکربن های آلیفاتیک می باشد، جدا گردید. سپس ۳۰ میلی لیتر مخلوط هگزان و دی کلرومتان ۹ به ۱ اضافه شد تا فزاکسیون دوم حاوی هیدروکربن های آروماتیک نیز با این حلال از ستون خارج شد. در نهایت نمونه تغلیظ و به دستگاه GC-MS تزریق شدند.

آنالیز هیدروکربن ها با استفاده از دستگاه طیف سنج جرمی Agilent Technologies مدل 5975 C به همراه یک کروماتوگرافی گازی Agilent مدل AV۸۹۰

جدول شماره ۱: نتایج حاصل از آنالیز PAHs در رسوب (ng/g)

چاکسر	جمخاله	کیشهر	تعاونی بندر	بل غازیان	پاسداران	رضوانشهر	گیسوم	چوبر	لوندویل	آستارا	
۴/۸	۳/۹	۱/۸	۲/۱	۸/۴	۵/۴	۱/۸	۳/۲	۳/۹	۴/۵۵	۱۰/۲	Naphthalene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	Acenaphthylene
۱/۹	۱/۳	۱/۱	۲	۳/۳	۱/۲	۱/۷	۱/۳	۲	۱/۷۸	۲	Acenaphthene
۱/۴	۲	۲	۱/۷	۱۸	۲	۱/۳	۰/۸	۱/۶	۳/۲۳	۱/۵	Fluorene
۲	۰/۹	۱/۱	۰/۹	۵/۵	۲	۲	۱/۲	۱/۸	۱/۸۲	۱/۷	Phenanthrene
۱/۸	۱	۱/۲	۱	۴/۱	۲/۳	۲/۱	۱/۴	۱/۱	۱/۹۱	۳/۱	Anthracene
۱/۴	۲/۴	۳/۱	۱	۲/۹	۳/۶	۲/۳	۲/۱	۳/۱	۲/۴۷	۲/۸	Fluoranthene
۲/۳	۱/۸	۳/۹	۲/۱	۴/۸	۴/۱	۱/۹	۱/۳	۵	۳/۲۲	۵	Pyrene
۱/۶	۲	۲	۲	۲	۱/۸	۱/۵	۰/۹	۱/۸	۱/۷۳	۱/۷	Chrysene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	Benzo [b] fluoranthene
۱/۱	۱/۱	۱	۱	۱/۱	۱/۱۲	۱/۱	۱/۱	۱/۱۱	۱/۰۴	۱/۱۱	Benzo [k] fluoranthene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	Benzo [a] pyrene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	Dibenzo [ah] anthracene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	Indeno [123-cd] pyrene
۱۸/۳۱	۱۶/۴	۱۷/۲	۱۲/۸۶	۵۰/۱	۲۳/۵۲	۱۵/۷	۱۳/۳۲	۲۱/۴۵	۱۹/۸۲	۲۹/۱۴	Total-PAH

N.D: Non Detected

جدول شماره ۲: نتایج حاصل از آنالیز هیدروکربن ها در بافت زنده (ng/g)

چاکسر	جمخاله	کیشهر	تعاونی بندر	چاکسر	رضوانشهر	پاسداران	
۱۸/۶	۲۰/۳	۱۱/۲	۱۰/۶	۱۰/۴	۸/۹		Naphthalene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		Acenaphthylene
۱/۹	۱/۱	۱/۸	۱/۴	۱/۶	۱/۸		Acenaphthene
۱/۶	۱/۷	۱/۲	۱/۹	۲	۱/۷		Fluorene
۲	۵/۶	۱/۷	۱۰/۵	۲	۵/۲		Phenanthrene
۳/۲	۳/۸	۲/۸	۱/۱	۲/۳	۴/۳		Anthracene
۲/۹	۲/۷	۲/۱	۱/۹	۱/۵	۳/۲		Fluoranthene
۴	۵	۵	۳/۸	۴	۴/۳		Pyrene
۱/۸	۱/۷	۱/۴	۱/۷	۲/۳	۲/۰		Chrysene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		Benzo [b] fluoranthene
۵	۵	۱/۶	۱/۱	۱/۲	۳/۱		Benzo [k] fluoranthene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		Benzo [a] pyrene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		Dibenzo [ah] anthracene
N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D		Indeno [123-cd] pyrene
۴۱/۰۴	۴۶/۹۱	۲۸/۷۸	۳۴/۰۲	۲۷/۳۰	۳۴/۴۵		Total-PAH (ppb)

N.D: Non Detected

بحث

نفتالین، به علت حلالیت زیاد در آب به عنوان ترکیباتی که مستقیماً برای موجودات دریایی سمیت دارند، در نظر گرفته می شوند (۱۷).

ارزیابی کیفیت رسوب با استفاده از آستانه حد مجاز بیولوژیکی:

به منظور ارزیابی کیفیت رسوب از نظر آلودگی به ترکیبات PAHs، از استانداردهای موجود در این زمینه استفاده گردید. یکی از این استانداردها که توسط Long و همکاران تعریف شده، به صورت دو حد آستانه ERL و ERM مشخص گردیده است (۱۸).

ERL در واقع غلظتی از آلاینده است که در مقادیر پایین تر از آن، اثرات بیولوژیکی به ندرت قابل مشاهده است. از طرفی اگر غلظت آلاینده بیش تر از مقدار ERM باشد، اثرات بیولوژیکی مغایر، به فراوانی رخ می دهد. در مطالعه حاضر خوشبختانه مقدار Total PAHs در همه ایستگاهها پایین تر از حد آستانه بیولوژیکی بود.

به جز Total PAHs، میزان تک تک ۱۶ ترکیب PAH جزء EPA نیز با استاندارد مقایسه گردید. نتایج این مقایسه نیز نشان داد که همه ترکیبات، غلظتی کم تر از ERL داشتند؛ نتایج حاصل از مقایسه غلظت PAHs با استاندارد، در جدول شماره ۵ آمده است.

جدول شماره ۵: مقایسه غلظت PAHs (ng/g) در رسوب با استاندارد EPA

این مطالعه		ERM	ERL	Compounds
Maximum	Average			
۱۰/۲	۴/۵۵	۲۱۰۰	۱۶۰	Naphtalene
N.D	N.D	۶۴۰	۴۴	Acenaphthylene
۳/۳	۱/۷۸	۵۰۰	۱۶	Acenaphthene
۱۸	۳/۲۳	۵۴۰	۱۹	Fluorene
۵/۵	۱/۸۲	۱۵۰۰	۲۴۰	Phenanthrene
۴/۱	۱/۹۱	۱۱۰۰	۸۵۳	Anthracene
۳/۶	۲/۴۷	۵۱۰۰	۶۰۰	Fluoranthene
۵	۳/۲۲	۲۶۰۰	۶۶۵	Pyrene
N.D	N.D	۱۶۰۰	۲۶۱	Benzo[a]anthracene
۲	۱/۷۳	۳۸۰۰	۳۸۴	Chrysene
N.D	N.D	NA	NA	Benzo[b]fluoranthene
۱/۱۲	۱/۰۸	NA	NA	Benzo[k]fluoranthene
N.D	N.D	۱۶۰۰	۴۳۰	Benzo[a]pyrene
N.D	N.D	NA	NA	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
N.D	N.D	۲۶۰	۶۳/۴	Dibenzo[a,h]anthracene
N.D	N.D	NA	NA	Benzo[ghi]perylene
۵۰/۱	۲۱/۶۲	۴۴۷۹۲	۴۰۰۰	Σ16PAHs

ERL: Effects Range Low, ERM: Effects Range Median,
NA: Not Available
N.D: Non Detected

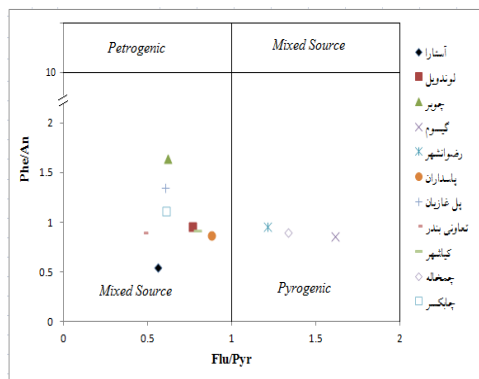
نتایج نشان داد میزان هیدروکربن ها حلقوی آروماتیک در بافت موجود زنده، بیش تر از میزان آن در رسوب می باشد. همان طور که می دانیم موجودات زنده به علت داشتن چربی در بافت های خود قادرند آلاینده ها را به طور موثر جذب و در بافت های خود ذخیره نمایند. این موضوع به خوبی در شکل شماره ۲ نمایان است.

نتایج نشان داد که غلظت PAHs در بافت زنده بیش تر از میزان آن در رسوب می باشد، اما همبستگی معنی داری بین میزان PAHs در رسوب و بافت زنده مشاهده نگردید. اما نکته بسیار حائز اهمیت در این رابطه، وجود همبستگی مثبت و معنی دار بین غلظت نفتالین در رسوب و بافت زنده می باشد ($p=0/003$, $r=0/83$). این مسئله گویای این واقعیت است که PAH های سبک وزنی مثل نفتالین به راحتی در آب حل می شوند و به آسانی در اختیار آبزیان قرار می گیرند. در واقع قابلیت دسترسی زیستی نفتالین برای موجودات زنده بسیار بیش تر از سایر PAH ها می باشد. در صورتی که این قابلیت برای سایر PAH ها به خصوص PAH های سنگین وزن بسیار کم تر است.

به علت نقطه جوش کم تا متوسط نفتالین، این ترکیب سمی ترین جزء نفت برای موجودات دریایی می باشد. بنابراین حضور این آلاینده در اکوسیستم می تواند از تداوم ورود این آلاینده در محیط زیست باشد، در غیر این صورت همان گونه که اشاره شده، به علت فراریت بالا، در کوتاه ترین زمان نسبت به سایر اجزای تشکیل دهنده نفت خام می تواند از محیط به روش تبخیر خارج شود (۱۱، ۱۲) و می تواند در غلظت های بالا، سبب تحریک رفتار موجودات دریایی شود (۱۳، ۱۵). هم چنین نسبت ضریب اکتانول به آب کم نفتالین (۳/۰۱-۳/۴۵) اشاره به این دارد که این ترکیب آب گریزی متوسطی دارد. بنابراین هم تمایل دارد که جذب ذرات معلق شود و هم در دسترس موجودات دریایی قرار گیرد (۱۶). ترکیبات PAH با ضریب اکتانول به آب کم، مثل

روی می دهد به تشکیل آنتراسن کمک می کند و این نسبت کاهش می یابد؛ بنابراین منشأ پائین پیک PAHs با مقادیر کم این نسبت مشخص می گردد (۲۲، ۴۵). به طور کلی نسبت Ph/An بیش تر و کم تر از ۱۰، به ترتیب اشاره به منشأ پتروژنیک و پائین پیک PAH دارد (۴۶).

نسبت فلورانتین به پیرن (Flu/Py) یکی دیگر از نسبت هایی که به طور گسترده برای این منظور استفاده می گردد. مقادیر بالای این نسبت (بالتر از ۱) اشاره به منشأ پائین پیک دارد، در حالی که مقادیر پایین آن (کم تر از ۱) به منشأ پتروژنیک اشاره می نماید (۲۲، ۴۵). به منظور فراهم ساختن یک تخمین درست از منشأ ترکیبات PAH، Budzinski و همکاران، دو نسبت ذکر شده در بالا، یعنی Ph/An و Flu/Py را با هم پلات کردند و در این پلات دو ناحیه تعریف نمودند؛ ناحیه ای که در آن نسبت های $Ph/An > 10$ و $Flu/Py < 1$ باشد. به طور قوی منشأ پتروژنیک را مورد تأیید قرار می دهد و بالعکس. ناحیه دارای نسبت $Ph/An > 10$ و $Flu/Py > 1$ به طور حتم منشأ پائین پیک را مشخص می نماید. دو ناحیه باقی مانده در این پلات حاکی از منشأ ترکیبی یعنی پتروژنیک و پائین پیک این ترکیبات می باشند (۴۶). در مطالعه حاضر نیز این پلات تهیه گردید. همان طور که در شکل مشخص است، منشأ آلودگی نفتی در رسوبات در تمامی ایستگاه ها به جز سه ایستگاه گیسوم، رضوان شهر و چمخاله ترکیبی از منابع پتروژنیک و پائین پیک می باشد و در سه ایستگاه ذکر شده، منشأ پائین پیک غالبیت دارد.



شکل شماره ۳. پلات نسبت های Ph/An و Flu/PyT به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات

نتایج حاصل از مقایسه غلظت PAHs در تحقیق حاضر با سایر نقاط دنیا در جدول شماره ۶ آورده شده است. همان طور که از داده های جدول پیداست، خوشبختانه آلودگی این منطقه در مقایسه با سایر نقاط دنیا، در حد کم تا متوسط می باشد.

جدول شماره ۶: مقایسه غلظت PAHs رسوبات در مطالعه حاضر با سایر نقاط دنیا

منطقه	ΣPAHs (ng/g)	منبع
Tabasco State, Mexico	۴۵۴.۶۱۱۰ (Σ ^{۱۵} PAHs)	۲۱
Gulf of Mexico, USA	۶.۲۳۳۰ (Σ ^{۱۸} PAHs)	۲۰
Saudi Arabia, Gulf	۱۱۰۰۰.۰۰۰۰ (Σ ^{۱۳} PAHs)	۲۲
West Mediterranean Sea	۱۱۰.۰۰۰۰ (Σ ^{۱۳} PAHs)	۲۲
Mediterranean Sea	۱۴۶.۱۰۵۰ (Σ ^{۱۸} PAHs)	۲۳
Santos Harbour, Brazil	۸۰.۰۰۰۰ (Σ ^{۱۷} PAHs)	۲۴
Izmit Bay, Turkey	۲۰۰.۰۰۰۰ (Σ ^{۱۵} PAHs)	۲۵
Black Sea	۷۰.۰۰۰ (Σ ^{۱۶} PAH)	۲۶
Santander Bay, Northern Spain	۲۰.۰۰۰ (Σ ^{۱۵} PAHs)	۲۷
Sochi, Black Sea, Russia	۶۱/۲.۳۳۸ (Σ ^{۱۷} PAHs)	۲۶
Black Sea, Ukraine	۶۱/۲.۳۳۸ (Σ ^{۱۷} PAHs)	۲۶
Coastline, Black Sea, Ukraine	۷/۲.۱۲۶ (Σ ^{۱۷} PAHs)	۲۶
Western Harbour, Alexandria, Egypt	۸.۱۳۱۵۰ (Σ ^{۱۳} PAH-s)	۲۸
Hsin-tai coastal area, Taiwan	۹۸/۱.۲۰۸ (Σ ^{۱۷} PAHs)	۲۹
Gao-Ping River, Taiwan	۸.۳۵۶ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۰
Caspian Sea sediments, Iran	۹۴.۱۷۸۹ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۱
Caspian Sea sediments, Russia	۶.۳۴۵ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۱
Caspian Sea sediments, Azerbaijan	۳۳۸.۲۹۸۸ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۲
Tianjing, China	۷۸۷.۱۹۴۰۰ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۳
Gulf and the Gulf of Oman, Oman	۱/۲.۳۰ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۳
Gulf and the Gulf of Oman, Bahrain	۱۲.۲۰۰ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۳
Gulf and the Gulf of Oman, Qatar	۱/۵۰.۹۲ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۳
Gulf and the Gulf of Oman, UAE	۰.۷۸/۹/۴ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۳
Suez Gulf/ Egypt	۱۵۸.۱۰۴۳ (Σ ^{۱۵} PAHs)	۳۳
Gemlik Bay, Turkey	۵۰/۸.۱۳۴۸ (Σ ^{۱۳} PAHs)	۳۵
coastal areas, China	۱۸۸.۲۳۷ (Σ ^{۱۸} PAHs)	۳۶
Meiliang Bay, Taihu Lake, China	۱۲۰.۴۷۵۴ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۷
Daliao River watershed, China	۶۱/۵.۸۴۰/۵ (Σ ^{۱۸} PAHs)	۳۸
Marine environment, Korea	۸/۸۰.۱۸۵۰۰ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۳۹
Naples' harbour, southern Italy	۴.۳۱۷۷۴ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۴۰
Hadramout coast, Gulf of Aden, Yemen	۲/۲.۰۰/۴ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۴۱
Mangrove forest, Persian Gulf	۲۲۲.۰۲۲۸ (Σ ^{۱۶} PAHs)	۴۲
سواحل خزر استان گیلان	۱۲.۰۰ (Σ ^{۱۶} PAHs)	مطالعه حاضر

تعیین منشأ PAHs

به طور کلی یکی از روش های تعیین منشأ PAHs استفاده از نسبت های موجود بین ترکیبات PAH می باشد. به علت اختلاف در واکنش پذیری، حلالیت و خصوصیات ترمودینامیکی بین برخی از جفت ایزومرهای PAH، از آن ها برای تعیین منشأ استفاده می گردد (۴۴، ۴۳). از آن جا که این ترکیبات در برابر تجزیه زیستی مقاوم هستند، می توانند همچون اثر انگشت برای تعیین ویژگی های یک نفت مشخص مورد استفاده قرار گیرند.

یکی از نسبت هایی که به طور وسیع برای این منظور مورد استفاده قرار می گیرد، نسبت فناترن به آنتراسن (Ph/An) است. فناترن و آنتراسن هر دو ایزومرهای یکدیگر هستند. نفت اغلب فناترن بیش تری نسبت به آنتراسن دارد. فناترن به طور خاص پایدارتر از آنتراسن است، بنابراین در آلودگی پتروژنیک این نسبت خیلی زیاد است، اما دماهای بالا که در پروسه های سوختن

در این تحقیق مشخص گردید علیرغم فعالیت‌های گسترده اکتشاف و استخراج نفت در دریای خزر و فعالیت‌های توسعه و صنعت در اطراف آن، خوشبختانه آلودگی نفتی در این دریا در حد کم تا متوسط می‌باشد. عظیمی و همکاران نیز که آلودگی نفتی رسوبات سطحی دریای خزر و تالاب انزلی را بررسی نمودند، به نتایج مشابهی دست یافتند. بررسی‌های تعیین منشأ نیز منشأ ترکیبی (پتروژنیک و پایروژنیک) را مورد تأیید قرار داد (۴۷). بنی امام و همکاران نیز که منشأ ترکیبات PAH را در رسوبات جنوب دریای خزر مورد بررسی قرار دادند، به نتایج مشابهی برای منشأ این ترکیبات دست یافتند (۴۸). نتایج تحقیقات نعمتی و همکاران بر روی منشأیابی یکی از ترکیبات PAH به نام پرلین منشأ بیوژنیک را برای این ترکیب مشخص نمود (۴۹). در تحقیق حاضر مقایسه غلظت آلاینده‌ها با استانداردهای موجود نشان داد که این میزان آلاینده‌ها خطر جدی را با خود به همراه ندارند. اما در هر حال پایش‌های دوره‌ای آلاینده‌ها در این منطقه توصیه می‌شود.

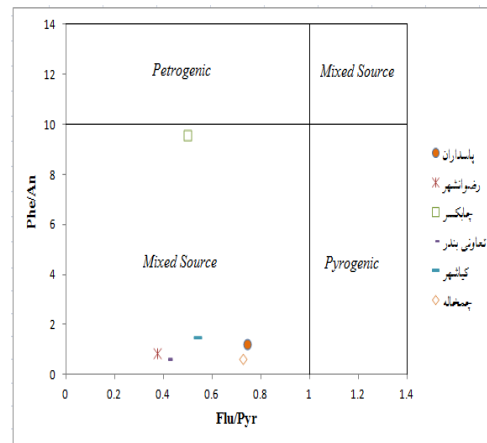
سپاسگزاری

این طرح با حمایت مالی اداره کل بنادر و دریانوردی استان گیلان به انجام رسیده است. لذا نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از تمامی دست اندرکاران این اداره کل تشکر و قدردانی نمایند.

References

- Jafari N. Review of pollution sources and controls in Caspian Sea region. *J Ecol Nat Environ*. 2010; 2(2): 25-29.
- Mehdiyoun K. Ownership of oil and gas resources in the Caspian Sea. *Am J Int Law*. 2000; 94(1): 179-189.
- Nasrollahzadeh A. Caspian Sea and its ecological challenges. *Caspian J Env Sci*. 2010; 8(1): 97-104.
- Tolosa I, de-Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar Pollut Bull*. 2004; 48(1-2): 44-60.
- Ke L, Wong TWY, Wong YS, Tam NFY. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong

نتایج حاصل از تعیین منشأ آلودگی نفتی در بافت زنده نشان داد که در تمامی ایستگاه‌ها، منشأ ترکیبی می‌باشد.



شکل شماره ۴: پلات نسبت های Ph/An و Flu/Pyr به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH در بافت زنده

نتایج هم چنین نشان داد نفتالین در هر ۱۱ ایستگاه درصد نسبتاً بالایی (۳۵-۱۰ درصد) از کل ترکیبات PAH را به خود اختصاص می‌دهد. بالا بودن نسبی میزان نفتالین، ورود PAHs را به دریا، از یک منشأ پتروژنیک (ورود مستقیم نفت خام) مورد تأیید قرار می‌دهد. بیشترین این درصد مربوط به ایستگاه آستارا می‌باشد. این ایستگاه نزدیکترین ایستگاه به کشور آذربایجان می‌باشد و در نزدیکی مرز ایران و آذربایجان قرار دارد. به علت وجود فعالیت‌های گسترده اکتشاف و استخراج نفت در این کشور و جریان پادساعت گرد آب خزر از سمت آذربایجان به ایران، متأثر شدن سواحل کشورمان از فعالیت‌های توسعه این کشور دور از ذهن نمی‌باشد.

- following an oil spill. *Mar Pollut Bull.* 2002; 45(1-12): 339-347.
6. Al-Yakoob SN, Saeed T, Al-Hashash H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: exposure assessment for Kuwaiti consumers after the Gulf oil spill of 1991. *Environ Int.* 1994; 20(2): 221-227.
 7. Colombo JC, Barreda C, Bilos NC, Migoya MC, Skorupka C. Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environ Pollut.* 2005; 134(2): 267-276.
 8. Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, Takada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine and marine sediments in Thailand. *Mar Pollut Bull.* 2006; 52(8): 942-956.
 9. Neff JM. Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier, Oxford, 2002; p. 452.
 10. MOOPAM. Standard methods for Chemical Analysis of Petroleum Hydrocarbons. Regional organization for the Protection of the Marine Environment, Kuwait. 3rd ed. 1999. P, 10.
 11. Anderson JW, Neff JM, Cox BA, Tatem NE, Hightower CM. Characteristics of dispersions and water soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish. *Mar Biol.* 1974; 27(1): 75-88.
 12. Moore SF, Dwyer RL. Effects of oil on marine organisms: A critical assessment of the published data. *Water Res.* 1974; 8(10): 819-828.
 13. Hargrave BT, Newcome BT. Crawling and respiration as indices of sublethal effects of oil and dispersant on an intertidal snail *Littorina litorea*. *Journal of Fisheries Research Board of Canada.* 1973; 30(12): 1789-1792.
 14. Linden O. Sublethal effects of oil on mollusk species from the Baltic Sea. *Water Air Soil Poll.* 1977; 8(3): 305-313.
 15. Nagarajah R, Antonette-Sophia AJ, Balasubramanian T. Behavior of some intertidal mollusks exposed to water soluble fractions of diesel. *Mar Pollut Bull.* 1985; 16(7): 267-271.
 16. Bates K, Young W, Sutton A. Proposed environmental quality standards for naphthalene in water. Environment Agency R&D Technical Report, 1997; P 54.
 17. Sverdrup LE, Nielson T, Krogh PH. Soil ecotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in relation to soil sorption, lipophilicity, and water solubility. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(11): 2429-2435.
 18. Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage.* 1995; 19(1): 81-97.
 19. Botello AV, Gonzalez C, Diaz G. Pollution by petroleum-hydrocarbons in sediments from continental shelf of Tabasco State, Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1991; 47: 565-571.
 20. Wade TL, Jackson TJ, Sericano JL, Wong JM, Brooks JM, Summers J, Macauley JM. Gulf coast sediments organic contaminant distribution: results from EPA EMAPNC program. Long Beach Convention Center. Long Beach California. 1995; vol. 22-24, p.1993.

21. Readman JW, Barocci J, Tolosa I, Fowler SW, Oregioni B, Abdulraheem MY. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following 1991 the war related oil spills. *Mar Pollut Bull.* 1996; 32: 493–498.
22. Baumard P, Budzinski H, Michon Q, Garrigues P, Burgeot T, Bellocq J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediment records. *Estuar Coast Shelf S.* 1998; 47(1): 77–90.
23. Gogou A, Bouloubassi I, Stephanou EG. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Mar Chem.* 2000; 68: 265–282.
24. Nishigima FN, Weber RR, Bicego MC. Aliphatic and aromatic hydrocarbons insediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Mar Pollut Bull.* 2001; 42: 1064–1072.
25. Tolun LG, Okay OS, Grains AF, Tolay M, Tüfekci H, Kiratli N. The pollution status and the toxicity of surface sediments in Izmit Bay (Marmara Sea), Turkey. *Environ Interpret.* 2001; 26: 163–168.
26. Readman JW, Fillmann G, Tolosa I, Bartocci J, Villeneuve JP, Cattini C, Mee JW. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar Pollut Bull.* 2002; 44: 48–62.
27. Viguri J, Verde J, Irabien A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere.* 2002; 48: 157–165.
28. Mostafa AR, Barakat AO, Qian Y, Wade TL. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the western harbour of Alexandria, Egypt. *J Soils Sediments.* 2003; 3: 173–179.
29. Fang MD, Lee CL, Yu CS. Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Hsinta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Mar Pollut Bull.* 2003; 46: 941–953.
30. Doong RA, Lin YT. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gaoping River, Taiwan. *Water Res.* 2004; 38: 1733–1744.
31. Tolosa I, de Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar Pollut Bull.* 2004; 48(1–2): 44–60.
32. Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, Wu SP, Li BG, Cao J, Liu WX, Xu FL, Wang XJ, Shen WR, Wong PK. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Pollut.* 2005; 134: 97–111.
33. Tolosa I, de Mora S, Fowler SW, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Mar Pollut Bull.* 2005; 50(12): 1619–1633.
34. El Nemer A, Khaled A, El Sikaily A. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf. *Environ Monit Assess.* 2006; 118: 59–112.
35. Ünlü S, Alpar B. Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere.* 2006; 64(5): 764–777.

36. Liu WX, Chen JL, Lin XM, Tao S. Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea. *Mar Pollut Bull.* 2007; 54(1): 113–116.
37. Qiao M, Wang C, Huang S, Wang M, Wang Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ Interpret.* 2006; 32: 28–33.
38. Guo W, He M, Yang Z, Lin C, Quan X, Wang H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere.* 2007; 68(1): 93–104.
39. Yim UH, Hong SH, Shim WJ. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere.* 2007; 68: 85–92.
40. Sprovieri M, Feo ML, Prevedello L, Manta DS, Sammartino P, Tamburrino S, Marsella E. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere.* 2007; 67(5): 998–1009.
41. Mostafa AR, Wade TL, Sweet ST, Al-Alimi AKA, Barakat AO. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *J Marine Syst.* 2009; 78: 1-8.
42. Ebrahimi-Sirizi Z, Riyahi-Bakhtiyari A. Petroleum pollution in mangrove forests sediments from Qeshm Island and Khamir Port-Persian Gulf, Iran. *Environ Monit Assess.* 2013; 185(5): 4019-4032.
43. Gschwend PM, Hites RA. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim Cosmochim Ac.* 1981; 45(12): 2359-2367.
44. Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khalil M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ Sci Technol.* 1989; 23(7): 888-894.
45. Benlahcen KT, Chaoui A, Budzinski H, Bellocq J, Garrigues P. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Mar Pollut Bull.* 1997; 34(5): 298 – 316.
46. 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(1-2): 85–97.
47. Yancheshmeh RA, Bakhtiari AR, Mortazavi S, Savabieasfahani M. Sediment PAH: contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. *Mar pollut bull.* 2014; 84(1): 391-400.
48. Baniemam M, Moradi AM, Bakhtiari AR, Fatemi MR, Khanghah KE. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the southern Caspian Sea. *Mar pollut bull.* 2017; 117(1): 478-485.
49. Varnosfaderany MN, Bakhtiari AR, Gu Z, Chu G. Perylene as an indicator of land-based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. *Mar pollut bull.* 2014; 80(1): 124-131.