بررسي كمي و كيفي هيدروكربنهاي چندحلقه‌ای آروماتيك (PAHs) در رسوبات جزيره سيري (خليج فارس)

مژگان امتياز جو[1]*, سيما صديقي[2], علي ماشين چيان مرادي[3], عماد رعاياي[4]

۱- استادیار، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران
۲- دانش آموخته کارشناس ارشدآلودگی و حفاظت محیط زیست دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران
۳- استادیار پژوهشی، سازمان حفاظت محیط زیست تهران، تهران، ایران
٤- استادیار، مسؤول HSE شرکت نفت فلات قاره، تهران، ایران

چکیده

به منظور بررسی هیدروکربنهای چند حلقه‌ای آروماتیک در رسوبات جزیره سیری تعداد ۸ ایستگاه انتخاب شد. نمونه‌برداری با گراب ون وین در آذر ماه سال۱۳۸۱ صورت گرفت و نمونه‌ها به آزمایشگاه منتقل گردید. در ابتدا نمونه‌ها کاملاً منجمد و خشک شد و سپس به وسیله عمل سوکسله (استخراج و تغلیظ با حلال) استخراج و به وسیله گاز نیتروژن تغلیظ گردید. نمونه‌های تغلیظ شده از ستون کروماتوگرافی عبور داده شد. در نهایت اندازه‌گیری کیفی به وسیله GC-MS و اندازه‌گیری کمی به وسیله HPLC صورت گرفت.

در اندازه‌گیری کیفی PAHs به کمکGC-MS، ترکیب دی‌متیل نفتالین در چهار ایستگاه و ترکیب هیدروکسی بی‌فنیل در تعداد محدودی از ایستگاهها مشاهده شد. در اندازه گیری کمی PAHs به کمک HPLC کمترین مقدار بنزو آلفا پیرن ۰/۰۱ µg/kg و بیشترین مقدار بنزو(آ) آنتراسن ۱/۱ µg/kg گزارش شد.

کلید واژگان: PAHs، خلیج فارس، رسوب، جزیره سیری و منطقه نفتی.

۱- مقدمه

هیدروکربنهای چند حلقه‌ای آروماتیک (PAHs) جزء فراوانترین مواد بیگانه جانبی در سراسر جهانند که به دلیل خواص سرطانزایی و جهشزایی اهمیت شایان توجهی یافته‌اند [۱].

این مواد با نامهای دیگری چون هیدروکربنهای چند هسته‌ای آروماتیک یا مواد چند حلقه‌ای آلی نیزشناخته می‌شوند. گرچه بعضی از PAHsها به عنوان عوامل سرطانزا و جهشزای عمده شناخته شده‌اند اما رفتار تعداد بسیاری از این هیدروکربنها از نظر فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک هنوز ناشناخته مانده است. به عنوان مثال: ۱-۲ بنزپیرن که در دود سیگار و دودکش وجود دارد، بسیار خطرناک است زیرا به محض ورود به بدن به وسیله بعضی از آنزیمها اکسایش می‌یابد و با DNA سلولی پیوند یافته و موجب جهش در ژنوم می‌شود. به این ترتیب در جریان انتقال اطلاعات ژنتیکی

* نویسندهٔ مسؤول مقاله: تلفن: ۰۹۱۲۲۱۰۶۸۸۳، صندوق پستی: ۱۸۱-۱۹۷۳۵، E-mail: Moz_emtyazjoo@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

مزاحمت ایجاد می‌کند. این هیدروکربنها به محض آزاد شدن در هوا یا آب، جذب ذرات معلق در این محیط می‌شوند. این مهم به دلیل خاصیت آبگریزی زیاد- حلالیت کم در آب - فشار بخار نسبتاً پایین و معطر (آروماتیسیته) آنهاست[۲].

PAHها پس از ورود به محیط آبی، معمولاً از ستون آب خارج و جذب رسوبات اعماق دریایی می‌شوند. بنابراین، آلاینده‌ها در رسوبات حتی کمتر از ستون آب تحت تأثیر فرایندهای بیولوژیک تجزیه می‌شوند. در نتیجه برای مدتهای طولانی و در غلظتهای بالا در رسوبات دریایی می‌مانند[۳] تا جایی که غلظت آنها در رسوبات گاهی تا ۱۰۰۰ برابر ستون آب می‌رسد. این در حالی است که PAHs اصولاً به دلیل پایداری ساختمان شیمیایی و مقاومت ذاتی در برابر تجزیه زیستی و غیر زیستی جزء آلاینده‌های آلی پایدار [1](POPS) محسوب می شود[۵-۳].

PAHs از اتمهای هیدروژن و کربن تشکیل و به صورت دو یا چند حلقه بنزن آروماتیک دیده می‌شوند؛ این حلقه‌ها به حالت خوشه‌ای یا زاویه دار به یکدیگر متصل می‌گردند [۶]. PAHs دارای وزن ملکولی پایین MW PAH، دارای دو یا سه حلقه بنزنند. این گروه بسیار سمی بوده اما خاصیت سرطانزایی کمی دارند.

PAHs دارای وزن ملکولی زیاد[2]، از چهار، پنج یا شش حلقه تشکیل شده‌اند که دارای سمیت پایین و سرطانزایی بالاست. آنتراسن، فلورین و نفتالین مثالهایی از LMW PAH و بنزو آپیرن، بنزو سی فنانترن و دی بنزو (آ-آی) پایرن نمونه‌هایی از HMW می‌باشند. PAHها بر اساس تعداد حلقه‌های موجود در ساختار خود دارای طیف نشری فلورسانس می‌باشند. از مقدار این طیف برای سنجش غلظت این مواد استفاده می‌شود.

ترکیباتی مانند نفتالین و فنانترن برای ماهیها بسیار سمی است زیرا ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک بیش از هیدروکربنهای اشباع، در آب محلولند. آروماتیکها می‌توانند موجودات دریایی را از طریق تماس مستقیم نابود سازند. همچنین با طیف وسیعی بر حلزونهای صدفدار و خرچنگها و بی‌مهرگان دیگر مؤثرند [۷].

مهمترین راه ورود PAHs به اکوسیستمهای آبی، راه یافتن فاضلابهای خانگی و کارخانجات صنعتی به آبها و نشت نفت خام حاوی PAHs است. آتشفشان، آتش‌سوزی جنگلها و مراتع، از منابع دیگر تولید PAH است. حجم عمده این ترکیبات که وارد رودخانه یا دریا می‌شود، ناشی از پیرولیز ترکیبات آلی بخصوص سوختهای فسیلی است. البته بخشی نیز به وسیله میکروارگانیسمها در آب تولید می‌شوند. همچنین تخلیه سیستمهای زباله خانگی و کشاورزی و جریانهای آبهای زیرزمینی نیز مقادیر زیادی از PAH را به محیط زیست وارد می‌کنند. البته آب توازن کشتیها نیز از عوامل مهم انتقال PAHs به محیط می‌باشد [۷-۹].

۱-۲- منطقه نمونه برداري

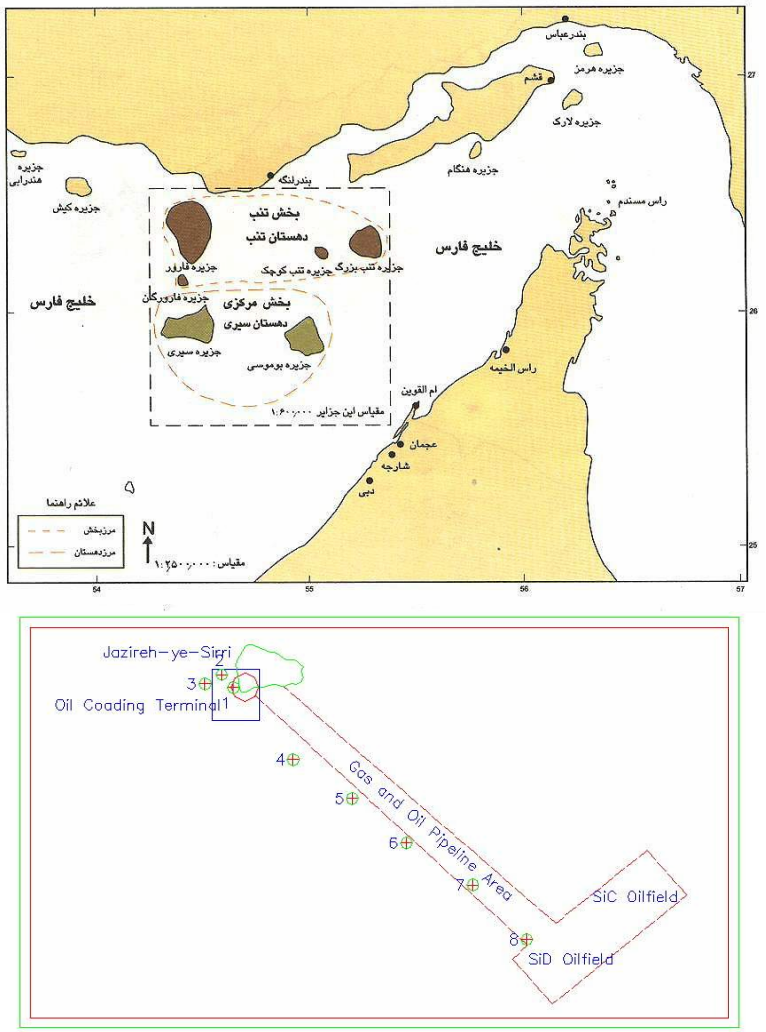
جزیره سیری در جنوب شرقی پهنه آبهای خلیج فارس در طول جغرافیایی °۵۴ و ´۲۹ و °۲۵ و عرض جغرافیایی °۳۵ و ´۲۵ جنوب غربی بندرعباس، واقع شده است (شکل ۱).

از مجموع سکوهای میادین نفتی مربوط به جزیره سیری در دریا روزانه ۱۱۶۳۴۸ بشکه نفت تولید می‌شود [۱۰].

با توجه به عملیات استخراج نفت در اطراف جزیره سیری و همچنین تردد کشتیهای نفت‌کش در این منطقه، نمونه‌برداری از دو ترانسکت یکی در مجاورت جزیره سیری و دیگری در جهت سکوی نفتی نصر انتخاب شد. در ترانسکت نخست ۳ ایستگاه و در ترانسکت دوم ۵ ایستگاه انتخاب شد. ترانسکت اول در بخشی از جزیره که عملیات استخراج و بارگیری انجام نمی‌شد، واقع بود؛ ترانسکت دوم در جهت مکان مربوط به محل استخراج و عملیات بهره‌برداری قرار داشت. مختصات مربوط به ایستگاهها در جدول ۱ ارائه شده است.

1. Persistent organic pollutant
2. High molecular wight PAH

Archive of SID
www.SID.ir



شکل۱ ایستگاههای نمونه‌برداری در خلیج فارس

جدول۱ مختصات طول و عرض جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری

شماره ایستگاه	طول جغرافیایي	عرض جغرافیایي
۱	۵٤° ۳۳/ ٤۱۰É	۲۵° ۵٤/۷۵۰N
۲	۵٤° ۳٤/۰۲۷ E	۲۵° ۵٤/۹۲۱ N
۳	۵٤° ۳٤/٤٦٦ E	۲۵° ۵۵/۱٤۱ N
٤	۵٤ ° ۳۰/۱۳۳ E	۲۵° ۵۰/۵٤۵ N
۵	۵٤° ۲۷/۳٤٤ E	۲۵° ٤۸/۷۳۷ N
٦	۵٤° ۲٤/۵٦۹ E	۲۵° ٤٦/٤۱٤ N
۷	۵٤° ۲۱/۱۰۰ E	۲۵° ٤٤/۵٤٤ N
۸	۵٤° ۱۸/۰۰۵ E	۲۵° ٤۲/۱۵٦ N

www.SID.ir

۲- مواد و روش‌کار

۲-۱- نمونه‌برداري از رسوب

برای نمونه‌برداری از رسوب، دستگاه ون وینگراب[1] استفاده شد، این نمونه‌بردار، دارای دندانه‌هایی است که کاملاً بسته شده و برای نمونه‌برداری از رسوبات شنی بسیار مناسب می‌باشد. این دستگاه به منظور نمونه‌برداری سطحی از رسوب به کف دریا فرستاده شد و پس از برداشت از بستر، رسوبات به ظروف شیشه‌ای از قبل آماده شده منتقل، سپس برچسب‌گذاری و در ادامه روی یخ به آزمایشگاه حمل شد [۱۱].

۲-۲- روش آنالیز

در ابتدا نمونه‌ها کاملاً در سرما خشک شده و سپس به وسیلهٔ سوکسله عمل استخراج انجام شد. تغلیظ به کمک گاز نیتروژن انجام شد؛ برای اینکه جداسازی خوب صورت پذیرد بعد از انجام دادن برش بر روی رسوبات با هگزان و دی‌کلرومتان عمل استخراج و خارج شدن ترکیبات صورت گرفت. سپس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه GC-MS GC:varian۳٤۰۰، Ion trap : MS آنالیز و ترکیبات شناسایی شدند. در این آنالیز از نوع ستون DB–۵ نوع یونیزاسیون :EI طول ستون ۳۰m، قطر داخلی ستون ۰/۲۵mm گاز حامل: He استفاده شد.

همچنین گروه دیگری از نمونه‌ها برای بررسی کمّی به وسیله HPLC مورد بررسی قرار گرفتند. حلال به کار گرفته شده استونیتریل و آب (۷۰:۳۰) و دتکتور: فلورسنس مدل Shimadzu و استانداردهای PAHs کارخانه مرک بود[۱۱].

۳- نتایج و بحث

در بررسی کیفی PAHs به کمک GC-MS ترکیبات آنتراسن، دی‌متیل نفتالین، تری‌متیل نفتالین، بی‌فنیل، هیدروکسی بی‌فنیل شناسایی شد. لازم به ذکر است که در چهار ایستگاه ترکیب دی‌متیل نفتالین، در سه ایستگاه آنتراسن، متیل نفتالین و تری‌متیل نفتالین و در یک ایستگاه هیدروکسی بی‌فنیل مشاهده شد. در ایستگاه دو، هیچ PAHs مشاهده نشد.

کروماتوگرامهای ۱، ۲ و۳ بیانگر میزان PAHs در ایستگاههای مختلف می‌باشد.

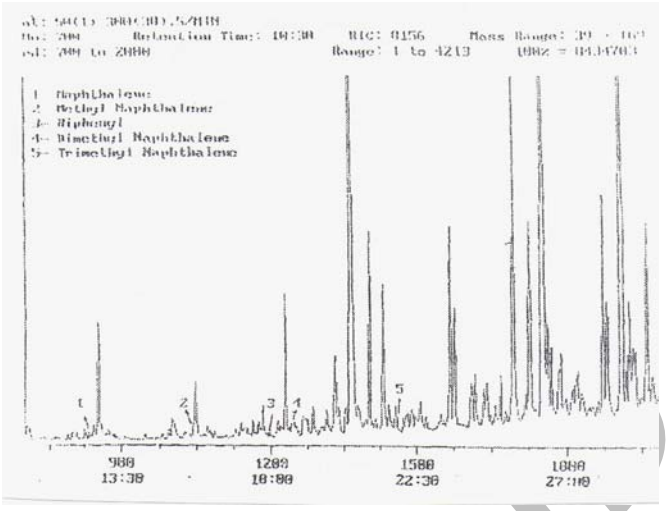
همچنین ترکیبات بنزوجی اچ آی پریلن، بنزو آلفا پیرن، بنزو (آ) آنتراسن، فلورانتن نیز در دوز کمتر مشاهده شد. در اندازه‌گیری کمی PAH به کمکHPLC براساس استانداردهای موجود, چهار استاندارد بنزو جی اچ ای پیرلن، بنزوآلفا پیرن, بنزو (آ) آنتراسن، فلورانتن به دستگاه تزریق شد. نتایج گویای آن است که میزان فلورانتن در ایستگاه یک در بالاترین حد، ۱/۱µg/kg بود. البته در برخی از ایستگاهها مانند ایستگاه ۲ و ٦ PAHs یافت نشد (جدول ۲و ۳).

وجود ترکیباتPAH همچون آنتراسن، فلورانتن، بنزو (آ) آنتراسن- بنزو جی اچ آی پریلن پیشتر نیز در محیطهای دریایی مانند خلیج بازارد گزارش شده است. در بررسیهای انجام شده نیز میزان فلورانتن در دو ایستگاه واقع در خلیج بازارد مقداری بالاتر نسبت به جزیره سیری (۱۱۰–۷۹µg/kg) نشان داد. این در حالی است که این مقدار در جزیره سیری حداکثر ۱/۱µg/kg بود. همچنین در این بررسی مقدار بنزو جی اچ آی پیرلن در خلیج بازارد (۲۸۰–٦٦ µg/kg) و در جزیره سیری حد اکثر ۰/٦ µg/kg بود. با توجه به نتایج حاصل از تجزیه تحلیل اطلاعات موجود در خلیج بازارد و مقایسه آنها با نتایج به دست آمده از جزیره سیری می‌توان نتیجه گرفت که بار آلودگی در خلیج بازارد بسیار بالاتر از جزیره سیری است. یکی از علل آن را می‌توان به آلودگیهای ناشی از نشت نفت و وجود اسکله‌های مختلف در این ناحیه مربوط دانست [۸].

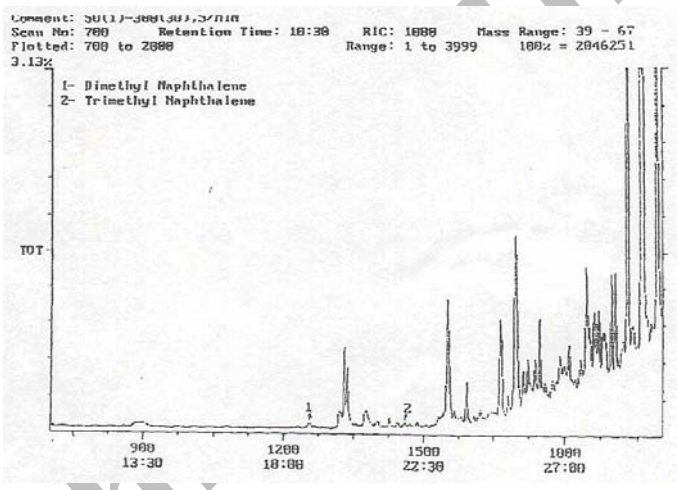
1. Van veen grab

Archive of SID
www.SID.ir

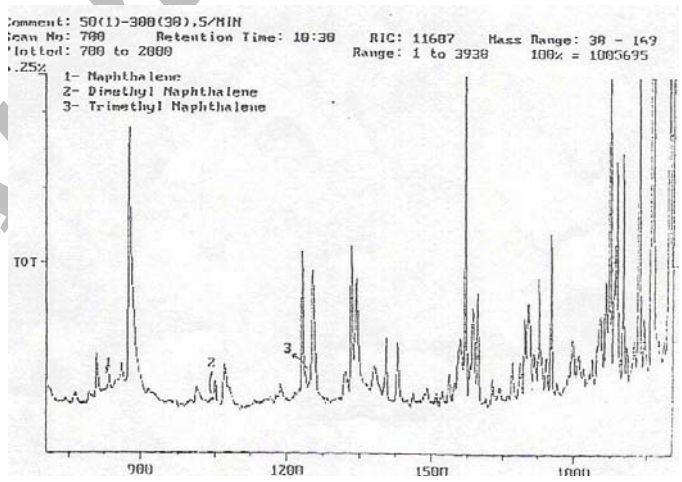
کروماتوگرام۱



کروماتوگرام۲



کروماتوگرام۳



شکل۲ کروماتوگرامهای مربوط به آنالیز دستگاهی GCMS هیدروکربنهای چند حلقه‌ای آروماتیک در رسوبات خلیج فارس- جزیره سیری

کروماتوگرامهای ۱، ۲ و ۳ بترتیب به ایستگاههای شماره ۱، ۳ و ۵ مربوط می باشد.

www.SID.ir

جدول۲ نتایج اندازه‌گیری کیفی PAHs به کمک GC/MS

شماره ایستگاه	نام ترکیب
۱	آنتراسن، فلورانتن، بنزو(آ) آنتراسن، بنزو آلفا پیرن، بنزو جی اچ ای پریلین
۲	در دوز گم بنزو آلفا پیرن ، بنزو جی اچ ای پیریلن
۳	دی متیل نفتالین، تری متیل نفتالین، فلورانتن، بنزو آلفا پیرن، بنزو جی اچ ای پریلن
٤	نفتالین، متیل نفتالین، دی متیل نفتالین، آنتراسن، فلورانتن ، بنزو آلفا پیرن ، بنزو جی اچ ای پریلن
۵	نفتالین، متیل نفتالین، بی فنیل، دی متیل نفتالین، تری متیل نفتالین، فلورانتن ، بنزو آلفا پیرن، بنزو جی اچ ای پریلن
۷	متیل نفتالین، دی متیل نفتالین، تری متیل نفتالین، فلورانتن، بنزو آلفا پیرن، بنزو جی اچ ای پریلن
۸	آنتراسن، فلورانتن، بنزو آلفا پیرن، بنزو جی اچ ای پریلن، بنزو (آ) آنتراسن

جدول۳ نتایج اندازه‌گیری کمی PAHs به کمک HPLC (با توجه به استانداردهای موجود)

شماره ایستگاه	بنزو جي اچ آي پيرلن µg/kg	بنزو آلفاپیرن µg/kg	بنزو(آ) آنتراسن µg/kg	فلورانتن µg/kg
۱	۰/٦۰	۰/٦۰	۱/۱	۱/۱
۲	۰/۳۳	۰/۵۰	ـــــ	ـــــ
۳	۰/۰٦	۰/۱۲	ـــــ	۰/۱۰
٤	۰/۰۳	۰/۰۱	ـــــ	۰/۰٤
۵	۰/۲۳	۰/۰۸	ـــــ	۰/۲۹
۷	۰/۰٦	۰/۰٤	ـــــ	۰/۲۹
۸	۰/۰۵	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۲۲
حداقل	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۰٤
حداکثر	۰/٦۰	۰/٦۰	۱/۱	۱/۱
میانگین	۰/۱۹٤	۰/۱۹٤	۰/٦۲۵	۰/۲۹۱

Archive of SID

www.SID.ir

اندازه‌گیری PAHs در جزیره شلتر[1] نیز ازوجود نفتالین، متیل نفتالین، فنانترین فلورن، فلورانتن و پیرن حکایت دارد. نتایج حاصل از مقایسه با جزیره سیری در ترکیباتی همچون نفتالین، متیل نفتالین مشترک می‌باشند. وجود ترکیبات چند حلقه‌ای آروماتیک در ۱٦ ایستگاه از رسوبات جزایر اسپانیا و فرانسه نیز وجود ترکیباتی همچون آنتراسن، فلورانتن، بنزو (آ) آنتراسن، بنزو پایرن و بنزوپریلن را نشان می‌دهد. ترکیباتی مانند فلورانتن و بنزو (آ) آنتراسن در رسوبات سیری نیز وجود داشت. در دریای بالتیک نیز وجود انواع مختلف از PAHها قابل اندازه‌گیری می باشد؛ از جمله می‌توان ترکیباتی مانند نفتالین، فنانترن، آنتراسن، پایرن، بنزو بی‌فلورانتن، بنزو (آ) پایرن و بنزو جی اچ آی پریلن را نام برد. شایان ذکر است بجز فنانترن و بنزو بی‌فلورانتن بقیه ترکیبات در رسوبات جزیره سیری نیز قابل شناسایی بودند[۸، ۱۲]. با توجه به اینکه سازمان بهداشت جهانی ٦ ترکیب که شامل:

Flouranthene و3,4-Benzofloranthene و13,4-

Benzopyrene 1,12-Benzofloranthene و11,12-

Benzopyperylene Indo-(1,2,3-cd)pyrene

است را به عنوان شاخص آلودگی به PAHs در اکوسیستمها می‌داند و با توجه به اینکه فلورانتن در رسوبات جزیره سیری به میزان بسیار محدودی وجود دارد، این منطقه حداقل آلودگی به PAHs را دارد.

٤- سپاسگزاری

اجرای این کار تحقیقاتی با حمایت مالی و اجرایی شرکت نفت فلات قاره امکانپذیر شد. در این راستا از مساعدتهای ریاست محترم پژوهش و توسعه شرکت نفت فلات قاره، همکاران محترم و زحمت کش جزیره و پژوهشکده شرکت نفت تشکر و قدردانی می شود.

۵- منابع

[1] Cocchieri R. A., Arnese A., Minicucci A. M.; “polyciyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from Itallian central mediterranean coats”; *Mar. Pollut. Bull.*, 1990; 21: 15.

[2] Guzzella L., De Paolis A.; “polyciyclic aromatic hydrocarbons in sediment s of the Adrriatic Sea”; *Mar. Pollut. Bull.*, 1994; 28: 159.

[3] Neff M. J.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in fundamentals of aquatic toxicology, Hemispher, New York; 1985.

[٤] اسماعیلی ساری ع.؛ آلاینده‌ها بهداشت و استاندارد در محیط زیست؛ تهران: نقش مهر؛ ۱۳۸۲.

[۵] امتیازجو م.؛ باکتریهای تجزیه کننده نفت دریای خزر؛ *پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی*؛ واحد تهران شمال- دانشکده علوم و فنون دریایی؛ ۱۳۷٤.

[6] Neff M. J.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment applied science publisher LTD London; 1979.

[7] Walker N., wiltshire G. H.; The breakdown of naphthalene by a soil bacterium, y. gen. Microbiol; 1953; 8: 273.

[8] Awata H., Bates S., Knaub D., Popelka R.; Polynuclear Aromatic Hydrocarbons; Properties and Environmental fate 1-11, Spring; 1998.

[9] Kennish, M. J.; Practical hand book of Estuarine and marine pollution. CRC Press Inc, 1997.

[۱۰] جغرافیای جزایر ایرانی خلیج فارس؛ سازمان جغرافیایی نیروهای مسلح؛ ۱۳۸۱.

[11] MOPAM; Manual of Ocenographic Obserration and Pollutant Analysis Method; 1989.

[12] Yong blood, W. W., Blumer, M.; Polyciyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soil and recent marin sediments, geochim. Cosmochim; Acta; 1995; 39: 1303.

1. Shelter

Archive of SID
www.SID.ir