

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در رسوبات و صدف صخره‌ای (*Saccostrea cucullata*) در منطقه بین جزر و مدی سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)

روزبه میرزا^{۱*}، علی دادالهی سهراب^۲، علیرضا صفاهیه^۳، مهدی محمدی^۴، احمد سواری^۵، احسان عابدی^۶

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، استان خوزستان، خرمشهر، پست الکترونیکی: Roozbeh_mirza@yahoo.com

۲- استادیار دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، استان خوزستان، خرمشهر، پست الکترونیکی: P_dodolahi@yahoo.com

۳- استادیار دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، استان خوزستان، خرمشهر، پست الکترونیکی: Safahieh@hotmail.com

۴- استادیار مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر، پست الکترونیکی: mehdim1345@gmail.com

۵- استاد دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، استان خوزستان، خرمشهر، پست الکترونیکی: Savari53@yahoo.com

۶- مربی پژوهشی، موسسه ملی اقیانوس شناسی، استان بوشهر، پست الکترونیکی: E.abedi2000@gmail.com

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۹

*نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: تیر ۱۹

© نشریه علمی - پژوهشی اقیانوس شناسی ۱۳۹۰، تمامی حقوق این اثر متعلق به نشریه اقیانوس شناسی است.

چکیده

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) آلاینده‌هایی هستند که به جهت پایداری و مقاومت در بوسه‌سازمانه‌های دریایی، و دارا بودن اثرات شدید و طولانی مدت بروی موجودات دریایی بیشترین نگرانی را به‌خود اختصاص داده‌اند. در این تحقیق میزان و منشأ ۱۴ ترکیب PAHs در صدف صخره‌ای (*Saccostrea cucullata*) و رسوبات سواحل استان بوشهر مورد مطالعه قرار گرفت. این گونه صدف به‌دلیل پراکنش وسیع جغرافیایی و ارزش خوراکی که در رژیم غذایی مردم بوشهر دارد مورد بررسی قرار گرفت. در تیرماه ۱۳۸۸ نمونه‌های صدف فوق از سواحل صخره‌ای ۴ ایستگاه گناوه، بوشهر، دیر و نایبند جمع‌آوری و بروی یخ به آزمایشگاه منتقل و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۲۰- نگه‌داری شدند. بخشی از نمونه‌ها جهت به‌دست آوردن وزن خشک جدا شدند. بافت‌های نرم به کمک پودر سولفات سدیم بدون آب خشک شده و به کمک دستگاه سوکسله و با استفاده از حلال‌های دی کلرو متان - هگزان (۱:۱۷/۷) به مدت ۸ ساعت تحت عمل استخراج قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها از ستون ۱ و ۲ کروماتوگرافی جهت گرفتن فراکشن‌های هیدروکربن عبور داده شدند. استخراج ترکیبات رسوب نیز به روش فوق صورت گرفت و تنها تفاوت در استفاده از حلال دی کلرومتان در استخراج ترکیبات آلی در دستگاه سوکسله بود. اجزا به کمک دستگاه GC-MS آنالیز شدند. بازیافت ترکیبات PAHs در رسوب و صدف بیش از ۶۵ درصد بود. دامنه مجموع غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در بافت نرم صدف بین ۱۴۶/۹ تا ۲۶۸/۱ نانوگرم بر گرم وزن خشک بود. در حالی که دامنه مجموع غلظت ۱۴ PAHs ترکیبات در رسوبات بین ۴۱/۷ تا ۲۲۷/۶ نانوگرم بر گرم وزن خشک اندازه‌گیری شد. صدف‌های سواحل صخره‌ای استان بوشهر از نظر آلودگی به این آلاینده‌ها در سطح پایینی بودند.

نتایج تحقیق نشان می‌دهد که میزان چربی کل در ایستگاه بوشهر بیش از سایر ایستگاه‌ها بود. بین میزان چربی کل و مجموع غلظت ترکیبات PAHs رابطه خطی مستقیم و معنی داری در سطح ۰/۰۵ مشاهده شد. نتایج حاصل از تعیین منبع آلودگی نشان داد که صدف و رسوب جمع‌آوری شده از سواحل استان بوشهر تحت تاثیر مخلوطی از PAHs - های ناشی از منابع پتروژنیک و پایرولیتیک بودند.

کلمات کلیدی: خلیج فارس، ترکیبات آلی، رسوبات، بوشهر، *Saccostrea cucullata*

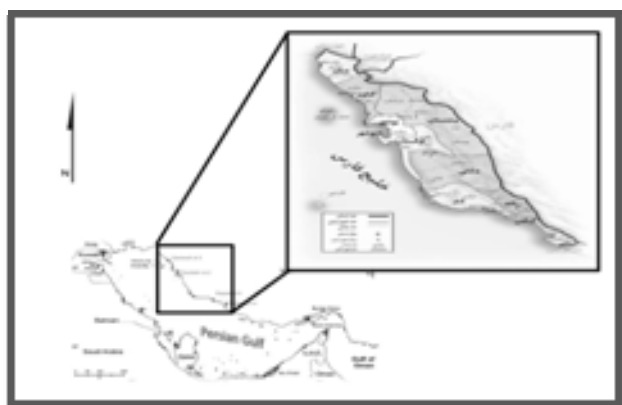
۱. مقدمه

فعالیت‌های صنعتی از منابع پایرولیتیک این ترکیبات به‌شمار می‌روند (Piccardo et al., 2001). نسبت پاره‌ای از ترکیبات PAHs به برخی دیگر که به نسبت‌های مولکولی PAHs معروف هستند، جهت تعیین منشاء PAHs استفاده می‌گردد (Magi et al., 2002). چنانچه نسبت فناترن به آنتراسن Phe/Ant بزرگتر از ۱۵ باشد، نشان‌دهنده پتروژنیک بودن منبع PAHs در محیط است و اگر کوچکتر از ۱۰ باشد، نشان‌دهنده منبع پایرولیتیک است (Baumard et al., 1998a,b). اگر نسبت بین فلورانتن به پایرن Flu/Pyr بزرگتر از ۱ باشد، منبع پایرولیتیک و کوچکتر از ۱ پتروژنیک است (Buamard et al., 1998a,b). و چنانچه نسبت متیل فناترن به فناترن MP/P از ۲ بیشتر باشد، منبع آلودگی هیدروکربنی از منبع پتروژنیک و اگر کمتر از ۲ باشد، از نوع پایرولیتیک است (Zakaria et al., 2003).

خلیج فارس دریایی کم‌عمق و نیمه بسته‌ای بین شبه جزیره عربستان و ایران است که توسط تنگه‌ی هرمز از خلیج عمان و دریای آزاد جدا شده است. خلیج فارس با ویژگی‌های جغرافیایی و ارزش‌های بوم‌شناختی خاص خود یکی از نادرترین بوم‌سامانه‌های دریایی به‌شمار می‌رود که مجموعه‌ای از موجودات زنده منحصر بفرد را شامل می‌گردد. اهمیت خلیج فارس به‌عنوان منبع مهم اقتصادی و یکی از ذخیره‌گاه‌های ارزشمند نفت و گاز در جهان است و حدود ۴۰٪ از ذخایر نفت و گاز جهان در این خلیج وجود دارد، بنابراین یکی از پرتراکم‌ترین آبراه‌های جهان برای تانکرهای نفتی و غیر نفتی محسوب می‌شود (GEO, 2000; WFB, 1999; Khan, 2002) که موجب گردیده در طی سالیان متمادی این منطقه دستخوش وقایع ناگوار نظیر جنگ، آلودگی‌های نفتی و در نتیجه فجایع عظیم زیست‌محیطی شود. به‌علت نشت نفت در آب‌های خلیج فارس از طریق تخلیه مواد نفتی به‌هنگام شستوی تانکرهای نفت‌کش، تخلیه آب توازن کشتی‌ها، سکوها بهره‌برداری از چاه‌های نفت و سوانجی مانند برخورد و تصادف کشتی‌های نفتکش و انهدام و آتش‌سوزی سکوها نفتی، آب‌های خلیج

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) گروهی از ترکیبات آلی چربی دوست هستند که از دو یا بیشتر حلقه‌های آروماتیک بهم جوش خورده تشکیل شده‌اند، که به‌طور عمده از طریق فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌شوند (Mcgroddy and Farrington., 1995). این ترکیبات از حلالیت نسبتاً کمی در آب برخوردار هستند و میل شدیدی به جذب و متصل شدن به ذرات معلق و مواد کلوئیدی و در نهایت رسوبات داشته و توسط نور فرابنفش خورشید تجزیه می‌گردند (اسماعیلی ۱۳۷۷). از صد ترکیب پلی‌آروماتیک حلقوی شناسایی شده آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)^۱ شانزده ترکیب PAHs را به‌عنوان آلاینده‌های پیشگام معرفی کرده است (Tolosa et al., 2004). پلی آروماتیک‌های حلقوی از گسترده‌ترین آلاینده‌های محیطی هستند که تعدادی از آنها دارای خواص جهش‌زایی و سرطان‌زایی هستند. به همین جهت مطالعات گسترده‌ای در سراسر جهان بروی این آلاینده‌ها صورت گرفته است (Tam et al., 2001). این ترکیبات از طریق فعالیت‌های طبیعی و انسانی بوجود می‌آیند، به‌طوری‌که فعالیت‌های انسانی اهمیت بیشتری دارند و مهمتر از فرآیندهای طبیعی بوده و بیشتر مورد توجه هستند. فرآیندهای طبیعی مثل آتش‌سوزی جنگل‌ها و علفزارها، نشت طبیعی نفت به دریا و فرسایش رسوبات (Piccardo et al., 2001). فعالیت‌های انسانی سبب ایجاد دو منبع نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پایرولیتیک) از ترکیبات پلی آروماتیک‌های حلقوی در محیط زیست می‌شوند، فعالیت‌هایی از قبیل حمل و نقل دریایی تانکرهای نفتی، پالایشگاه‌ها و صنایع نفتی و گازی، تصادفات تانکرهای نفتکش و تخلیه آب توازن از منابع پتروژنیک هیدروکربن‌های حلقوی (PAHs) هستند و سوختن ناقص ترکیبات آلی ناشی از

¹ EPA: Environment Protection Agency



شکل ۱- نقشه ایستگاه‌های مورد مطالعه به صورت نمایی

۱-۲. استخراج ترکیبات PAHs از بافت نرم صدف

۱۰ گرم از بافت خشک همگن شده، به کمک پودر سولفات بدون آب، آگیری شدند. عمل استخراج توسط ۳۵۰ میلی لیتر حلال هگزان - دی کلرومتان به (۱:۷ v/v) به مدت ۸ ساعت در دستگاه سوکسله انجام شد، قبل از مرحله سوکسله جهت سنجش دقت انجام کار و محاسبه بازیافت نمونه‌ها مقدار ۵۰ میکرولیتر از استانداردهای داخلی شامل Phenanthrene-d10- Terphenyl d14 (Naphthalene-d 8- Perylene-d12-Chrysene-d12) به نمونه اضافه شد، در ادامه، جهت حذف ترکیبات سولفور، نمونه‌ها در ۷-۸ گرم مس فعال به مدت یک شب قرار داده شد و سپس حجم نمونه‌های خارج شده از مس را به کمک دستگاه روتاری تا حجم ۲ml کاهش یافت. برای جداسازی و خالص‌سازی، هیدروکربن‌های نفتی نمونه‌ها از ستون یک دو کروماتوگرافی عبور داده شدند. به طوری که ستون یک حاوی سیلیکا ژل غیرفعال، جهت جداکردن ترکیبات قطبی است.

جدول ۱- مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه با دستگاه GPS

شماره	ایستگاه	مختصات جغرافیایی
۱	بندر گناوه	۲۴° ۳۹' N ۲۹° ۳۹' E
۲	بوشهر (نیروگاه)	۲۸° ۵۰' N ۵۲° ۵۰' E
۳	بندر دیر	۲۷° ۴۹' N ۵۱° ۵۵' E
۴	نایبند	۲۳° ۲۴' N ۵۳° ۳۸' E

نمونه‌های خروجی از ستون یک کروماتوگرافی تا حجم ۱ml کاهش داده و از ستون دو که حاوی سیلیکا ژل فعال است عبور داده شدند. جهت جدا کردن ترکیبات PAHs از ۱۴ml حلال هگزان/ دی کلرومتان (۳:۱۷/۷) از ستون دو عبور داده شد. در نهایت نمونه به کمک گاز نیتروژن خالص تا نزدیکی‌های خشک

فارس را در معرض آلودگی شدید نفتی قرار داده است (ROPME., 1996; Munawar et al., 2002). این موارد اهمیت بررسی این بوم‌سامانه‌ی با ارزش را در ارتباط با آلاینده‌های محیطی از جمله آلودگی‌های نفتی و به خصوص ترکیبات خطرناک PAHs بیش از پیش نمایان می‌کند.

نرم‌تان بویژه دوکفه‌ای‌ها به دلیل اینکه صافی خوار هستند (Filter feeder) قادرند مقدار زیادی از آب را فیلتر کنند که همراه این عمل مقادیر زیادی از آلاینده‌ها را در بافت‌های خود تجمع می‌کنند (Stainly et al., 2008). این موجودات به علت ساکن بودن، پراکنش جغرافیایی وسیع، نرخ متابولیسم پایین و تجمع آلاینده‌ها موجودات مناسبی جهت بررسی آلودگی محیط و همچنین استفاده در برنامه‌های پایش زیستی هستند (Bocchetti et al., 2008). لذا یکی از انواع این دوکفه‌ای‌ها یعنی صدف خوراکی (*Saccostrea cucullata*) در ارتباط با این هیدروکربن‌های نفتی مورد مطالعه قرار گرفت.

هدف از مطالعه حاضر، اندازه‌گیری ۱۴ ترکیب PAHs است، که آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) به عنوان آلاینده‌های پیشگام معرفی کرده است، تعیین منبع آلودگی هیدروکربنی در رسوبات و صدف‌های مورد مطالعه و در نهایت بررسی میزان ترکیبات سرطان‌زا و جهش‌زا در بافت نرم صدف خوراکی و بررسی خطرات ناشی از مصرف این صدف خوراکی است.

۲. مواد و روش‌ها

پس از بررسی مقدماتی در مورد زیستگاه‌های طبیعی صدف خوراکی (*Saccostrea cucullata*) در کل سواحل استان بوشهر ۴ ایستگاه انتخاب شد که مشخصات آنها در جدول و شکل (۱) آمده است. نمونه‌برداری از صدف و رسوب در تیرماه ۱۳۸۸ انجام شد و از هر ایستگاه تعداد ۲۰ عدد صدف به کمک قلم و چکش به دقت از صخره‌ها جدا و سپس نمونه‌های رسوب سطحی رسوبات (۵-۰ cm) از محل نمونه‌گیری صدف‌ها به کمک قاشک استیل (قبل شستشو داده) جمع‌آوری شدند. نمونه‌ها بلافاصله در فویل آلومینیومی پیچیده شده و در مجاورت یخ به آزمایشگاه منتقل و تا زمان استخراج و آنالیز در دمای ۲۰- درجه سانتیگراد نگهداری شدند.

بود. مدل Agilent 6890N, GC و مدل Agilent 5973N, MS بود، تزریق به دستگاه به روش انتخاب یونی (SIM)، با استفاده از گاز هلیوم تحت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه و استاندارد خارجی انجام شد. شرایط GC-MS، ظرفیت یونی ۷۰ الکترون ولت، دمای تزریق ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ الکترونی معادل ۲۰۰۰ الکترون ولت بود. دمای اولیه در ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲ دقیقه نگه داشته شد. سپس برنامه افزایش دما به صورت ۳۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، ۴ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد به دستگاه داده شد و دما برای ۱۰ دقیقه ثابت ماند (Zakaria et al., 2003).

۳. نتایج و بحث

۳-۱. غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات

نتایج مربوط به غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در جدول (۲) آمده است. دامنه غلظت ترکیبات PAHs بین ۴۱/۷ تا ۲۲۷/۶ نانوگرم بر گرم وزن خشک بود. بیشترین غلظت مربوط به ایستگاه بوشهر و کمترین غلظت مربوط به ایستگاه نایبند بود. غلظت ترکیبات سنگین پلی آروماتیک حلقوی که دارای اثرات سرطانزا و جهش‌زا هستند در تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه پایین بود. بر مبنای تقسیم بندی Baumard و همکاران (1998a)، رسوبات جمع‌آوری شده از سواحل استان بوشهر دارای سطح آلودگی کم تا متوسط است، که این موضوع ناشی از حلالیت کم، ویژگی آبگریز بودن ($\log K_{ow} = 3-8$) و پایداری زیاد آنها است که موجب می‌شود PAHsها به سرعت جذب رسوبات و ذرات معلق شوند (Low et al., 1997). غلظت مجموع PAHsها در شکل (۲) نشان داده شده است. دامنه نسبت هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن ملکولی پایین به هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن ملکولی بالا (LMW/HMW) بین ۰/۷۴ تا ۹/۴۰ بود، که بیشترین مقدار این نسبت در بوشهر و کمترین مقدار آن در دیر مشاهده شد. نتایج حاصل از مقایسه غلظت ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده در این مطالعه در رسوبات سواحل استان بوشهر با نتایج سایر مناطق دنیا در جدول (۳) نشان داده شده است، سطح آلودگی در رسوبات بررسی شده با رسوبات خور Kyeonggi کره، مصب Chesapeake آمریکا و خور Todos مکزیک که همگی دارای سطح آلودگی کم تا متوسط بودند مطابقت داشت.

شدن کاهش حجم یافت و در ۱۵۰ میکرولیتر ایزواکتان حل و درون ویال‌های مخصوص جهت تزریق به دستگاه GC-MS قرار داده شدند (Zakaria et al., 2006).

۳-۲. استخراج ترکیبات PAHs از رسوب

جهت استخراج هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای از رسوبات، ۱۰ گرم از نمونه توسط سدیم سولفات^۱ (Na₂SO₄) آبگیری شد. لازم به ذکر است که در کلیه مراحل کار، سدیم سولفات قبل از استفاده در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت. عمل استخراج به کمک ۳۵۰ میلی‌لیتر حلال دی کلرو متان به مدت ۸ ساعت در دستگاه سوکسله انجام شد. باقی مراحل مشابه استخراج ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف بود (Zakaria et al., 2006).

۳-۳. اندازه‌گیری میزان چربی کل در بافت صدف

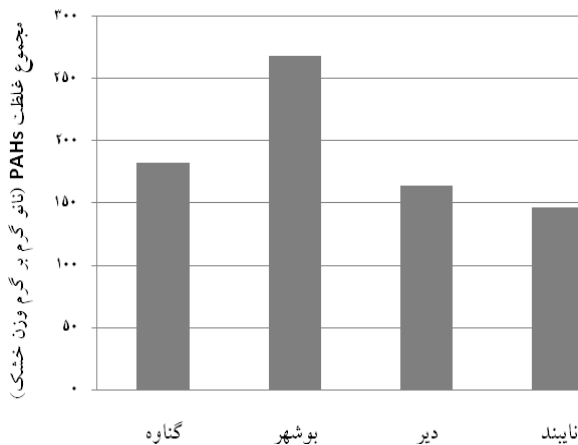
برای اندازه‌گیری میزان چربی بافت صدف (*S. cucullata*) ۵ گرم از بافت تر هموژن شده با ۱۵ میلی لیتر حلال متانول/کلروفرم (۷/۱) هموژن و سپس عمل سانتریفوژ و فیلتر انجام شد. این کار ۲ مرتبه دیگر تکرار شد و محلول‌های خروجی از فیلتر جمع‌آوری و ۵ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد و خوب هم زده شدند. در نهایت با انجام عمل سانتریفوژ دو فاز آلی و آبی از هم جدا شدند فاز آبی (بالایی) حذف و فاز پایینی (آلی) توسط سوافات سدیم خشک و سپس فیلتر شد. پس از ثبت وزن بالن ته گرد خالی، حلال خروجی از ستون در بالن جمع‌آوری گردید. حلال فوق توسط رتاری و گاز نیتروژن خالص تبخیر و خشک شدند. سپس وزن بالن ته گرد به‌همراه چربی درون آن ثبت شد و از بالن ته گرد خالی کم شد. بدین ترتیب درصد وزن لیپید به ازای ۵ گرم بافت تر از طریق اختلاف وزن اولیه و ثانویه تعیین شد (Perez-Palacios et al., 2008).

۳-۴. دستگاه GC-MS

تمامی نمونه‌های استخراج شده به‌کمک دستگاه GC-MS آنالیز شدند. دستگاه GC-MS دارای ستون سلیکاژل با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۳۲ میلی متر و فیلم نازک ۰/۲۵ میکرومتر نصب شده بر روی دستگاه ایجیلنت (HP) با آشکارساز انتخاب جرمی

¹ Anhydrous

خشک بود. صدف‌های جمع‌آوری شده از ایستگاه بوشهر دارای بیشترین غلظت ترکیبات PAHs بود، در حالی که کمترین آن مربوط به ایستگاه نایبند بود. در میان ترکیبات سنگین پلی آروماتیک‌های حلقوی که نسبت به آروماتیک‌های سبک دارای خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی هستند، تنها ترکیبات بنزو (a) پایرن و بنزو (e) پایرن مشاهده شدند. دامنه نسبت هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن ملکولی پایین به هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن ملکولی بالا (LMW/HMW) بین ۱/۳۰ تا ۳/۷۸ بود، که بیشترین مقدار این نسبت در دیر و کمترین مقدار آن در گناوه مشاهده شد. نتایج مربوط به غلظت ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- غلظت ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف

مقایسه بین نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج بدست آمده از مطالعات ترکیبات PAHs بر روی دوکفه‌ای‌های سایر نقاط جهان نشان داد که مجموع PAHs در دوکفه‌ای *S. cucullata* ایستگاه‌های مورد مطالعه در سواحل استان بوشهر از مقادیر مجموع PAHs اندازه‌گیری شده در بافت نرم *Mytilus gallaoprovincialis* از خلیج یونان، *Mytilus edulis* در غرب دریای بالتیک و *Ligurian* ایتالیا، *Crassostrea gigas* از خور سانفرانسیسکو کمتر بود. در حالی که به‌طور تقریبی در محدوده غلظت این ترکیبات در بافت نرم *Saccostrea cucullata* از سواحل دارالسلام تانزانیا، *Saccostrea cucullata* از سواحل عمان در خلیج عمان، *Mytilus gallaoprovincialis* دریای مدیترانه، *Crassostrea virginica* در مصب Svannah آمریکا قرار داشت.

جدول ۲- غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه

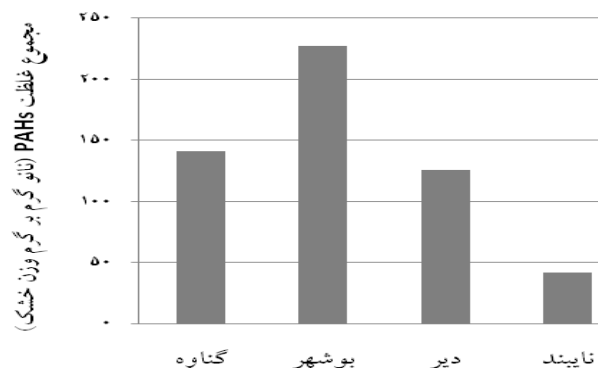
نام ترکیب	گناوه	بوشهر	دیر	نایبند
Dibenzothiophene	۱۱/۹۹	۲۸/۶۶	۳۱/۹۹	۷/۳۷
Phenanthrene	۲۹/۲۴	۵۹/۹۰	ND*	۵/۷۶
Anthracene	۱۲/۸۱	۳۰/۴۵	۷/۷۴	۲/۸۵
2- MetylPhenanthrene	۶۴/۵۳	۸۶/۷۰	ND	۸/۸۲
Fluranthrene	۲/۴۲	۶/۳۲	۲۴/۴۴	۴/۰۶
Pyrene	۳/۶۹	۴/۷۲	۲۶/۴۷	۴/۸۶
1 -MetylPyrene	۶/۹۴	۲/۹۲	۲۱/۵۷	ND
Benzo[a]anthracene	۰/۳۸	ND	ND	۰/۱۶
Chrysene	۱/۶۷	۱/۵۶	۱/۳۷	۱/۰۷
Benzo[k]fluranthrene	ND	ND	۹/۰۳	۲/۹۲
Benzo[e]pyrene	۳/۳۰	۱/۲۴	۲/۳۶	۳/۸۳
Benzo[a]pyrene	۰/۰۶	۲/۹۳	ND	۰/۰۲
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	۰/۴۱	۲/۱۷	ND	ND
Benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND
∑PAHs (ng/g dry weight)	۱۴۱/۴۴	۲۲۷/۵۷	۱۲۵/۹۷	۴۱/۷۲
LMW/HMW	۵/۲۸	۹/۴۰	۰/۷۴	۱/۴۶

ND : Not Detected*

جدول ۳- مقایسه غلظت ترکیبات PAHs در رسوب سواحل بوشهر با رسوب سایر نقاط جهان

منطقه	∑PAHs (ng/g dw)	سطح آلودگی	منبع
خور (کایونگی) کره	۱-۱۴۰۰	کم تا متوسط	Kim et al. (1999)
غرب دریای مدیترانه، فرانسه	۱-۲۰۵۰۰	کم تا خیلی زیاد	Baumard et al. (1998a)
خور ما سان کره	۲۰۷-۲۶۷۰	متوسط تا زیاد	Yim et al. (2005)
مصب چاسیک آمریکا	۰/۵۶-۱۸۰	کم تا متوسط	Foster and Wright (1998)
خور (تودوس) مکزیک	۷/۶-۸۱۳	کم تا متوسط	Macia-Zamora et al. (2002)
خلیج (تارناتو) ایتالیا	۳۲۵-۵۱۹۳	متوسط تا زیاد	Storelliard and Marcotrigiano (2000)
دریای بالتیک	۹/۵-۱۹۰	کم تا زیاد	Witt (1995)
دلای نیجر- نیجریه	۲۱-۷۲	کم	Olajire et al. (2005)
سواحل دارالسلام تانزانیا	۷/۹-۲۴۶۰۰	کم تا خیلی زیاد	Gaspere et al. (2008)
سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)	۴۱/۷-۲۲۷/۶	کم تا متوسط	مطالعه حاضر

۱۰۰- کم، ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ متوسط، ۵۰۰۰-۱۰۰۰۰ زیاد، ۵۰۰۰۰-۵۰۰۰۰۰ خیلی زیاد نانو گرم بر گرم وزن خشک (Baumard et al., 1998a).



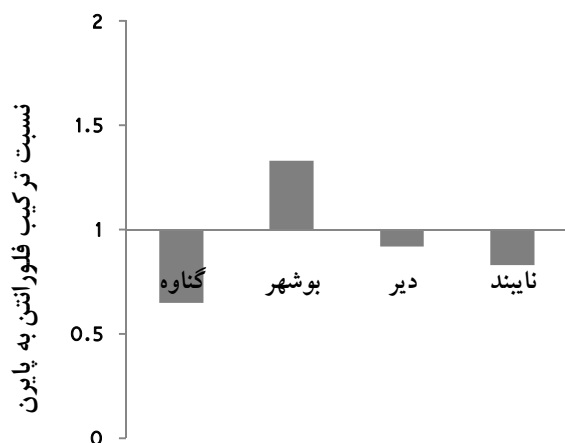
شکل ۲- غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات

۲-۳. غلظت ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف

نتایج مربوط به غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در بافت نرم صدف خوراکی در جدول (۴) آمده است. دامنه غلظت ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف بین ۱۲۵/۴۴ تا ۲۳۲/۱۶ ng/g وزن

هیدروکربنی از نوع پایرولیتیک (منابع فسیلی) است و اگر بیشتر از ۱ باشد، منبع هیدروکربنی از نوع پتروژنیک (منابع نفت خام) است (Tam et al., 2001).

نسبت دیگری که جهت تعیین منبع آلودگی استفاده شد، نسبت بین فلورانتن به پایرن است که مقادیر بیش تر از ۱ نشان‌دهنده منبع پایرولیتیک است و کمتر از ۱ منبع آلودگی هیدروکربنی از نوع پتروژنیک است را نشان می‌دهد (Baumard et al., 1998). نتایج حاصل از نسبت ترکیبات سبک PAHs به ترکیبات سنگین در رسوبات مورد مطالعه نشان داد که به استثنای ایستگاه دیر در باقی ایستگاه‌های مورد مطالعه منبع ورودی ترکیبات PAHs پتروژنیک است. درحالی‌که نتایج مربوط به نسبت فلورانتن به پایرن در رسوب که در شکل (۴) آمده است، نشان داد که تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه به استثنای بوشهر که دارای منابع پایرولیتیک است، PAHs ورودی از منابع پتروژنیک تامین می‌شوند، در واقع فراوانتر بودن پایرن به فلورانتن موید حضور PAHs مشتق شده از نفت است (Baumard et al., 1999).



شکل ۴- نسبت فلورانتن به پایرن در رسوب

نتایج مربوط به این دو نسبت نشان داد که رسوبات در سواحل استان بوشهر تحت تاثیر مخلوطی از منابع پتروژنیک و پایرولیتیک با غالبیت منابع پتروژنیک است. در واقع می‌توان گفت ورود PAHs به رسوبات مناطق مورد مطالعه از منابع نفتی بیشتر از ورود این ترکیبات از منابع سوختی است که علت آن را می‌توان احتمالاً ریزش تصادفی نفت از شناورهای که بین مسیر عسلویه تا خارک رفت و آمد داشته و تردد قایق‌ها و لنج‌های متعدد صیادی و غیر صیادی که پساب‌های روغنی و نفتی خود را وارد دریا می‌کنند و احتراق ترکیبات از موتورهای شناورهای

جدول ۴- مربوط به غلظت ترکیبات PAHs در بافت نرم صدف خوراکی S.cucullata

ترکیبات	گناوه	بوشهر	دیر	نایبند
Dibenzothiophene	۱۲/۸۴	۳۲/۵۴	۱۵/۸۵	۶/۲۲
Phenanthrene	۴۵/۳۸	۵۳/۷۴	۴۵/۳۱	۲۶/۱۴
Antheracene	۱۱/۴۲	۱۵/۰۰	ND*	۶/۳۹
۲-Methylphenanthrene	۳۳/۴۲	۷۷/۴۶	۶۸/۶۴	۴۷/۷۸
Fluranthrene	۳/۵	۱۴/۲۴	۲/۵۷	۸/۷۰
Pyrene	۵/۲۸	۱۵/۷۷	۶/۹۲	۱۰/۶۶
1-Methylpyrene	۸/۴۶	۲۹/۸۲	۲/۷۸	۱۶/۲۳
Benzo[a]anthracene	ND	ND	ND	ND
Chrysene	۱۹/۱۸	۱/۳۶	۴/۳۵	۱/۰۶
Benzo[k]fluranthrene	ND	N.D	ND	۲۲/۷۷
Benzo[e]pyrene	۴۲/۲۶	۳۷/۹۵	۱۷/۷۱	۰/۸۲
Benzo[a]pyrene	ND	۰/۱۸	ND	۰/۱۵
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND
ΣPAHs(ng/g dry weight)	۱۸۲/۲۴	۲۶۸/۰۶	۱۶۴/۱۳	۱۴۶/۹۲
LMW/HMW	۱/۳۰	۲	۳/۷۸	۱/۴۳

ND : Not Detected*

همان‌طور که در شکل (۶) آمده است، ارتباط بسیار خوبی بین میزان چربی در بافت صدف و مجموع غلظت PAHs در ایستگاه‌های مختلف مشاهده شد، که این موضوع به‌علت ویژگی‌های PAHs - ها به‌عنوان آلاینده‌های چربی دوست است که به‌راحتی می‌توانند از غشای سلولی عبور کرده و در بافت‌های چربی موجودات تجمع یابند به‌ویژه ترکیباتی که دارای $\log K_{ow} > 5.5$ هستند. بنابراین میزان چربی بافت عامل مهمی در تعیین میزان غلظت بین ترکیبات آبریز است (McElroy et al., 1989).

۳-۳. تعیین منبع آلودگی

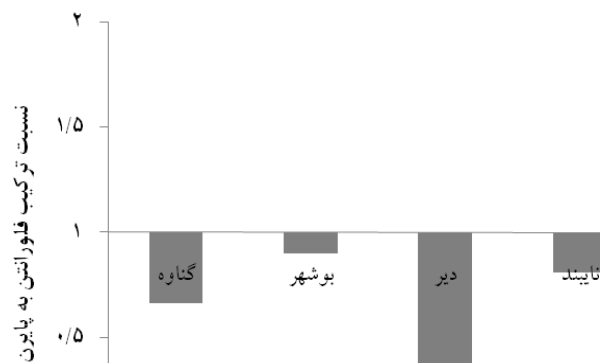
فعالیت‌های انسانی سبب ایجاد دو منبع نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پایرولیتیک) از ترکیبات پلی آروماتیک‌های حلقوی در محیط زیست می‌شوند. منابع پایرولیتیک شامل PAHsهایی است که از احتراق سوخت فسیلی ناشی شده و پتروژنیک به آن دسته از PAH - هایی اطلاق می‌شود که از نفت خام منشا می‌گیرند (Suhaimi et al., 2007). منابع پتروژنیک اغلب شامل PAHs - هایی با وزن ملکولی کم با ۲ تا ۳ حلقه بنزنی هستند، در حالی که منابع پایرولیتیک به وسیله PAH - هایی با وزن ملکولی بالا شامل ۴ تا ۶ حلقه بنزنی غالبیت پیدا کرده‌اند (Beliaeff et al., 2002). در این مطالعه جهت تعیین منشا آلودگی از نسبت‌های مولکولی که در سایر مطالعات نیز بسیار به‌کار رفته، استفاده شد. از جمله این نسبت‌های مولکولی، نسبت بین ترکیبات سبک نفتی به ترکیبات سنگین نفتی، LMW/HMW است، در واقع به ترکیبات PAHs که دارای ۲ و ۳ حلقه بنزنی هستند، ترکیبات سبک و به ترکیبات PAHs با ۴ تا ۶ حلقه بنزنی سنگین می‌گویند. اگر نسبت ترکیبات سبک به سنگین کمتر از ۱ باشد، منبع

این‌طور بیان کرد که به‌دلیل نزدیکی این ایستگاه به شهر بوشهر و وجود منابع آلوده‌کننده شهری از جمله تخلیه فاضلابهای تصفیه نشده انسانی، صنعتی و پایانه‌های نفتی شرکت نفت و پخش فرآورده‌های نفتی، وجود شناورها و قایق‌های متعدد صیادی در مجاورت ایستگاه فوق و همچنین تردد کشتی‌های نفتکش و غیر نفتکش در بین مسیر عسلویه تا جزیره خارک دانست. از طرفی دیگر با توجه به رابطه مستقیم و معنی‌دار بین چربی بافت صدف خوراکی و غلظت ترکیبات PAHs در ایستگاه‌های مورد مطالعه، تجمع بیشترین چربی در صدف‌های منطقه بوشهر و نیز تمایل ترکیبات پلی‌آروماتیک حلقوی به تجمع در بافت‌های چربی با توجه به ویژگی‌های آبگریز آنها، می‌تواند دلایلی مبنی بر بالا بودن غلظت PAHs در صدف خوراکی باشند. در تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه بین ۸۰ تا ۹۰ درصد ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای اندازه‌گیری شده در بافت نرم صدف ترکیبات ۳ و ۴ حلقه‌ای از قبیل، فنانترن، آنتراسن، متیل فنانترن، فلورانترن، پیرن و ۱- متیل پیرن هستند، در مقایسه با ترکیباتی با وزن مولکولی سنگین‌تر که غالب بودن ترکیبات سبک‌تر نشان‌دهنده این موضوع است که این صدف خوراکی غالباً در معرض PAHs - هایی هستند که به‌وسیله آب حمل می‌شوند نسبت به ترکیبات آروماتیکی که در رسوبات یا متصل به ذرات معلق هستند. در آخر با توجه به ارزش خوراکی این صدف، از شش ترکیب، بنزو(a) پیرن، بنزو(a) آنترسن، بنزو(b) فلورانتن، بنزو(k) فلورانتن، کرایسن و دی بنزو(a,h) آنتراسن که IARC در سال ۱۹۸۶ به‌عنوان ترکیبات سرطان‌زا و جهش‌زا نام برد، صدف‌های خوراکی مورد مطالعه به استثنای کرایسن و بنزو(a) پیرن که در غلظت بسیار پایینی مشاهده شد فاقد ترکیبات سرطان‌زا بودند. بنابراین صدف‌های خوراکی مورد مطالعه از نظر پتانسیل سرطان‌زایی سطح بسیار پایینی دارند. در نهایت با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت سواحل که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته‌اند در مقایسه با سایر نقاط آبی دنیا از نظر آلودگی به آلاینده‌های خطرناک محیطی سطح پایینی را نشان می‌دهند، البته با توجه به خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی این ترکیبات پایش مداوم این محیط ضروری به نظر می‌رسد.

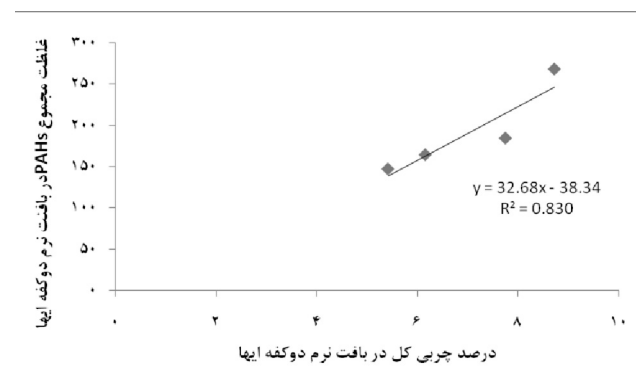
منابع

اسماعیلی ساری، ع. ۱۳۸۱. آلاینده‌ها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست. انتشارات نقش مهر. تهران. ۷۶۷ صفحه.

صیادی و کشتی‌های حامل مواد نفتی و باری دانست که موجب گردیده در مناطق مورد مطالعه با مخلوطی از ترکیبات پتروژنیک و پایرولیتیک برخورد کنیم. نتایج مربوط به ترکیب فلورانتن به پیرن در بافت نرم صدف خوراکی در شکل (۵) آمده است. در بررسی‌های مربوط به منشا آلودگی هیدروکربنی در بافت صدف نیز مشخص شد که ترکیبات PAHs موجود در صدف نیز مخلوطی از ترکیبات پتروژنیک و پایرولیتیک است، یعنی در واقع این گونه صدف در معرض ترکیبات نفتی PAHs و همچنین ترکیبات سوختی PAHs قرار دارد.



شکل ۵- نسبت فلورانتن به پیرن در بافت صدف



شکل ۶- همبستگی غلظت مجموع PAHs بافت نرم دوکفه ایها و درصد چربی کل ایستگاه‌های مورد مطالعه

۴. نتیجه‌گیری

بیشترین غلظت ترکیبات پلی‌آروماتیک‌های حلقوی در رسوب و بافت نرم صدف در ایستگاه‌های مورد مطالعه در ایستگاه بوشهر و کمترین آن در ایستگاه نایبند مشاهده شد. علت بالا بودن غلظت ترکیبات PAHs در ایستگاه بوشهر را می‌توان

- Bulletin. 38: 7–15.
- Kumar, K. S.; Sajwan, K. S.; Richardson, J. P. and Kannan, K. 2008. Contamination profiles of heavy metals, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment and oyster collected from marsh/estuarine Savannah GA. USA. *Marine Pollution Bulletin*. 56: 136–162.
- Law, R.J.; Dawes, V.J.; Woodhead, R.J. and Matthiessen, P. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sea water around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*. 34: 306–322.
- Macias-Zamora, J.V., Mendoza-Vega, E. and Villaescusa-Celaya, J.A. 2002. PAHs composition of surface marine sediments: a comparison to potential local sources in Todos Santos Bay. B.C., Mexico *Chemosphere*. 46: 459–468.
- Magi, E., Bianco, R., Ianni, C. and Di Carro, M. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution*. 119: 91–98.
- Md Suhaimi, E.; Ab. Khalik, W.; Zaleha, H.; Wee Boon, S.; Mohd Suhaimi, H.; Shamsiah Abd, R.; Nazaratul, A.A.S. and Ariffin, T. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination in the sediments of east coast Peninsular Malaysia. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 11(1): 70-75.
- Munawar, M.P.; Price, A. R. G.; Munawar, I.F.; Carou, S.; Niblock, H. and Orimer, J. 2002. Aquatic ecosystem health of the Persian Gulf : Status and research needs. In Khan, N., Y., Munawar, M.P. and Price, A. R.G. *The Persian Gulf Ecosystem: Health and Sustainability* . Bakuys Publishers. Leiden. 303-325.
- McGroddy, S.E. and Farrington, J.W. 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science Technology*. 29: 1542–1550.
- Baumard, P.; Budzinski, H. and Garrigues, P. 1998a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western mediterranean sea. *Environmental Toxicology Chemicals*. 17: 765–776.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Sorbe, J.C., Burgeot, T. and Bellocq, J. 1998b. Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin*. 36: 951–960.
- Beliaeff, B.; O'Connor, T.; Munsch, C.; Raffin, B. and Claisse, D. 2002 . Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in mussels and oysters in France and United states. *Environmental Toxicology Chemicals* (21) 9: 1783–1787.
- Bocchetti, R.; Fattorini, D.; Pisanelli, B.; Macchia, S.; Oliviero, L.; Pilato, F.; Pellegrini, D. and Regoli, F. 2008. Contaminant accumulation and biomarker response in caged mussels, *Mytilus gallaprovincialis*, to evaluate bioavailability and toxicology effects of remobilized chemicals during dredging and disposal operation in harbor areas. *Aquatic Toxicology*. 89: 257-266
- Foster, G.D. and Wright, D.A. 1988. Unsubstituted polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments, clams, and clam worms from Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*. 19: 459–465.
- Gaspere, L.; Machiva, J. F.; Mdachi, S. J. M.; Streck, G. and Brack, W. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam. Tanzania. *Environmental Pollution*. 20: 1-11.
- GEO (Global Environmental Outlook). 2000. United National Environment Programme (UNEP).
- Kim, G.B.; Maruya, K.A.; Lee, R.F.; Lee, J.H.; Koh, C.H. and Tanabe, S. 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay. Korea. *Marine Pollution*

- hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamp. *Environmental Pollution*. 114: 255-263.
- Tolosa, I.; de Mora, S.J.; Fowler, S.W.; Villeneuve, J.; Bartocci, J. and Cattini, C. 2004 Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Persian Gulf and the Gulf of Oman. *Marine pollution bulletin*. 50: 1619–1633.
- Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine pollution bulletin*. 31: 237–248.
- Yim, U.H.; Hong, S.H.; Shim, W.J.; Oh, J.R. and Chang, M. 2005. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine pollution bulletin*. 50: 319–326.
- Zakaria, M.P. and Mahat, A.A. 2006. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments in the Langat Estuary. *Coastal Marine science*. 30(1): 387-395.
- Zakaria, M.P.; Takada, H. and Kumata, H. 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Distribution in suspended matter and sediments: Langat river as a model for the Malaysian aquatic environments. *Water & Drainage*.
- McElroy, A.E.; Farrington J.W., and Teal J.M. 1989. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbon in the aquatic environment. CRC Press. US. 1-39.
- Olajire, A.A.; Altenburger, R.; Kuster, E. Brack, W. 2005. Chemical and ecotoxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments of the Niger Delta, Southern Nigeria. *Science Total Environmental* 340: 123–136
- Piccardo, M. T., Coradeghini, R. and Valerio, F. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in native and caged mussels. *Marine pollution bulletin*. 42: 951-956.
- Perez-Palacios, T.; Ruiz, J.; Martin, D; Muriel, E. and Antequera, T. 2008. Comparison of different methods for total lipid quantification in meat and meat products. *Food Chemistry*. 110:1025-1029
- ROPME/IMO. 1996. The effect of oil on the marine environment-An overview. Kuwait. 312 pp.
- Storelli, M.M. and Marcotrigiano, G.O. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in sediments from the Mar Piccol. Ionian Sea, Italy. *B. Environmental Contaminant Toxicology*. 65: 537–544.
- Tam, N. F. Y.; Ke, L.; Wang, X. H. and Wong, Y. S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic