

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای رسوبات سطحی فراساحل در شمال خلیج فارس، استان بوشهر

فاطمه باطنی^۱، علی مهدی‌نیا^{۲*}، مهری سید هشترودی^۳

۱- دانشجوی دکتری آلودگی محیط‌زیست، پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی، پست الکترونیکی: bateni@inio.ac.ir
۲- دانشیار شیمی تجزیه، گروه علوم زیستی دریا، پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی، پست الکترونیکی: mehdinia@inio.ac.ir
۳- استادیار فیتوشیمی، گروه علوم زیستی دریا، پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی، پست الکترونیکی: hashtroudi@inio.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۱۳

* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۲۴

چکیده

هدف از مطالعه حاضر، تعیین منشأ ترکیبات PAHs در رسوبات فراساحلی خلیج فارس در استان بوشهر است. بدین منظور از ۱۹ ایستگاه (در ۸ خط عمود بر ساحل) در منطقه‌ی فراساحل استان بوشهر نمونه‌برداری انجام گرفت. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به روش استخراج مایع تحت فشار (PLE) استخراج شدند و فرآیند تمیزسازی بافت نمونه (Clean-up) و آنالیز به ترتیب با استفاده از ستون با پایه سیلیکاژل و دستگاه کروماتوگرافی گازی-اسپکترومتری جرمی (GC-MS) انجام شد. درصد بازیابی (Recovery) ترکیبات بیش از ۷۰ درصد بود. دامنه‌ی مجموع غلظت ۱۵ ترکیب PAHs در رسوبات مورد مطالعه از ۶/۵ تا ۳۵/۵ نانوگرم بر گرم وزن خشک به دست آمد. مقایسه نتایج حاصل با داده‌های استاندارد کیفیت رسوب آمریکا، سطح آلودگی کم را در رسوبات مورد مطالعه نشان داد. بیشترین غلظت کل ترکیبات PAH، در ایستگاه ۴ (رسوبات نزدیک جزیره خارک، منطقه نفتی ابوذر) و ایستگاه ۱۵ (منطقه نفتی گلشن) مشاهده گردید. نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAHs به وسیله شکل نمودارهای مقاطع به‌عنوان ابزاری برای شناسایی و ارزیابی منابع انتشار آلودگی به کار رفت. نتایج منشأ مختلط ناشی از احتراق ناقص سوخت و منشاء نفتی را برای ترکیبات PAHs در منطقه نشان داد. مقایسه نتایج حاضر با آخرین نتایج گزارش شده در گشت راپمی در سال ۲۰۰۶، افزایش مقادیر ترکیبات PAHs در رسوبات را به‌طور آشکار به نمایش می‌گذارد؛ این امر نشان‌دهنده‌ی افزایش بار آلودگی منطقه بر اثر فعالیت‌های انسانی در سال‌های اخیر است.

کلمات کلیدی: PAHs، رسوب، آلودگی نفتی، بندر بوشهر، خلیج فارس.

می‌شوند که حضوری فراگیر در محیط‌زیست دارند (Ouyang et al., 2018). ۱۶ ترکیب از ترکیبات PAHs به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت پایش توسط سازمان حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده (USEPA) معرفی شده‌اند. منشأ این ترکیبات

۱. مقدمه
هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، طبقه‌ای از هیدروکربن‌های آلی نیمه فرار و آلاینده‌های آلی پایدار محسوب

گرفته است (Kenin, 2008). در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در ارتباط با ترکیبات PAHs در محیط رسوبی منطقه بوشهر انجام شده است (Abdolahpur Monikh et al., 2014; Abedi et al., 2014; Akhbarizadeh et al., 2016; Arazm et al., 2016; Hoseyn Khezri et al., 2018; Mahmoodi et al., 2013; Mehdiinia et al., 2015; Mirza et al., 2012 a,b; Ranjbar et al., 2017; Safahieh and Mahmoodi, 2014). اغلب مطالعات ذکر شده، منشأ پتروژنیک (نفی) و پاپروژنیک (سوختی) ترکیبات PAHs به صورت مخلوط در رسوبات ساحلی بوشهر تشخیص داده شده است (جدول ۳). مطالعات صورت پذیرفته، بیشتر در رسوبات ساحلی منطقه بوده و رسوبات دور از ساحل کمتر مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین با توجه به اینکه ایران حدود ۱۰٪ ذخایر نفت جهان را در اختیار دارد و حدود ۳۰٪ ذخایر نفت خام ایران در مناطق فراساحل خلیج فارس واقع شده (U.S. Department of Energy, 2018)؛ لذا تحقیقات در ارتباط با ترکیبات PAHs در منطقه فراساحل و تعیین منشأ این ترکیبات در منطقه حائز اهمیت است. اهداف اصلی این پژوهش بررسی توزیع مکانی PAHs در رسوبات فراساحل منطقه بوشهر در سال ۱۳۹۲ و تعیین منابع احتمالی آلودگی آن‌ها در محدوده زمانی مورد مطالعه است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ نمونه‌برداری

با توجه به فعالیت صنایع آلوده‌کننده نفت، گاز و پتروشیمی و همچنین کاربری‌های شهری و صنعتی استان بوشهر، تعداد ۱۹ ایستگاه در ۷ مسیر عمود بر ساحل برای مطالعه انتخاب شدند. مختصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۱ آمده است. رسوبات مورد مطالعه در این پژوهش مربوط به گشت اقیانوس‌شناسی خلیج فارس و دریای عمان (PG-GOOS) بوده که در منطقه استان بوشهر در سال ۱۳۹۲ انجام گرفت. نمونه‌های رسوب با استفاده از گرب ون وین^۲ با سطح مقطع ۰/۱ مترمربع به کمک ابزار وینچ از اعماق مختلف (۲۳ تا ۷۰ متر) جمع‌آوری شدند. نمونه‌های رسوب بعد از برداشت در دمای ۱۰ °C- در

می‌تواند فرآیندهای طبیعی مانند سوختن زیست توده، فوران‌های آتشفشانی و یا دیاژنز^۱ مواد آلی در رسوبات در شرایط بی‌هوازی باشد (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). منابع انسانی نیز باعث انتشار ترکیبات PAHs می‌شوند. منابع انسانی شامل احتراق ناقص زغال سنگ، سوخت‌های فسیلی، انتشار ناشی از رفت و آمد ماشین‌ها، فرآیندهای صنعتی و نشت نفت است (Khan et al., 2015; Ouyang et al., 2018). همچنین برخی ترکیبات PAHs مانند ترکیبات نفتان، فناترن و پرین در اثر فعالیت‌های موریانه‌ها و برخی میکروارگانیسم‌ها نیز ایجاد می‌شوند (Bandowe, 2010).

ترکیبات PAHs به واسطه‌ی حلالیت کم در آب و قابلیت تجزیه پایینی که دارند، به راحتی جذب ذرات خاک و رسوبات می‌شوند (Ouyang et al., 2018). این ترکیبات در نهایت توسط انتقالات اتمسفری و یا از طریق جریان‌های آبی در خاک و رسوبات تجمع می‌یابند (Liu et al., 2009). در نتیجه خاک و رسوبات به مخازن اصلی تجمع این ترکیبات تبدیل شده‌اند. ترکیبات PAHs جذب شده روی ذرات رسوبی ممکن است در محیط آبی آزاد شده و منجر به آلودگی ثانویه شوند (Batu, 2005; Kannan et al., 2005). مطالعات نشان داده است که ضریب پراکندگی نسبت‌های برخی از ایزومرهای PAHs در محیط‌های مختلف ثابت است و بنابراین نسبت ایزومرها در انتقال بین محیط‌های مختلف ثابت می‌ماند (Brewster et al., 2018). از این‌رو، از نسبت غلظت مولکولی ترکیبات PAHs به‌عنوان مشخصه‌ای برای تشخیص منبع انتشار این ترکیبات استفاده می‌شود (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

خلیج فارس به‌عنوان یک دریای نیمه بسته با انرژی هیدرودینامیک پایین، زمان بازچرخش طولانی آب (۳-۵ سال)، عمق کم و شوری بالا، شرایط مناسبی برای ترسیب آلاینده‌ها فراهم ساخته است (Braulik et al., 2010). همچنین استان بوشهر به‌علت قرار گرفتن در ساحل راهبردی خلیج فارس از منظر صادرات و واردات دریایی، صنعت صیادی، وجود ذخایر نفت و گاز (پارس جنوبی و شمالی)، کشتی‌سازی، کشاورزی و نخل‌داری و وجود نیروگاه هسته‌ای از اهمیت راهبردی و اقتصادی برخوردار است؛ به‌گونه‌ای که پایتخت انرژی ایران لقب

^۱ تمامی رویدادهایی که پس از رسوبگذاری در رسوبات رخ می‌دهند، در قلمرو دیاژنز

قرار می‌گیرند.

^۲ Van-veen grab

حلال، استخراج گردیدند. به منظور محاسبه درصد بازیابی روش، ترکیبات دوتره PAHs نیز به سل‌های استخراج افزوده شدند. جدول ۲ مقادیر بازیابی و ترکیبات دوتره استفاده شده را نشان می‌دهد. تمیزسازی نمونه‌های استخراج شده، توسط ستون شیشه‌ای پر شده با پتاسیم هیدروکسید با پایه سیلیکا انجام گرفت. ۳۰ میلی‌لیتر دی کلرو متان برای شستشو مورد استفاده قرار گرفت (Lundstedt et al., 2014). نمونه‌ها بعد از تعویض حلال با تولوئن و تغلیظ تا ۱ میلی‌لیتر به ویال‌های GC انتقال یافته و پس از اضافه نمودن استاندارد داخلی D10- فلئورانتن به GC-MS تزریق گردید. آنالیز در ستون کروماتوگرافی ۲۵mm×۳۰m از نوع DB-5 (USA, PA, Bellefonte, Supelco) و از طریق تزریق در حالت غیرانشعابی^۲ انجام گرفت. برنامه دمایی آون دستگاه GC بدین شرح بود: ۲ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و افزایش تا دمای ۳۰۰ درجه با شیب ۸ درجه بر دقیقه و ماندگاری به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد. از روش پایش یون انتخاب شده (SIM) برای جداسازی و شناسایی ترکیبات هدف استفاده شد. ترکیبات اندازه‌گیری شده به همراه نام اختصاری آن‌ها در جدول ۳ آمده است. حد تشخیص دستگاه مقدار ۰/۰۱ نانوگرم بر گرم بود. لازم به ذکر است که در این مطالعه مقادیر غلظت ترکیبات مختلف در رسوبات همگی بالاتر از حد تشخیص دستگاه بود (جدول ۳).

۳-۲ تعیین منشأ ترکیبات مورد مطالعه

نقشه توزیع مکانی ترکیبات PAHs در رسوبات با استفاده از نرم‌افزار ArcMap، نسخه ۱۰/۳ با استفاده از روش درون‌یابی استخراج شد. در این تحقیق، به منظور تعیین منشأ ترکیبات از نمودار متقاطع^۳ نسبت‌های FI/(FI+Pyr)، IcdP / (IcdP + BghiP)، BaA/BaA+Chr، Ant/(Ant+Phe) استفاده گردید (Brewster et al., 2018; Ranjbar Jafarabadi et al., 2017). به طور کلی ترکیبات PAHs با منشأ نفتی به طور مستقیم به پهنه آبی وارد شده و سپس وارد رسوبات می‌شوند؛ در حالی که ترکیبات با منشأ سوختی ابتدا در اتمسفر منتشر شده و سپس وارد آب و در نهایت در رسوبات تجمع می‌یابند (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). مطالعات نشان

کشتی نگهداری و بلافاصله پس از رسیدن به آزمایشگاه با استفاده از دستگاه خشکاننده انجمادی (Operon, model FDB5503) در دمای ۵۰ °C- و فشار ۱۴۷ mtorr- خشک شده و تا زمان آنالیز در فریزر با دمای ۵۰ °C- نگهداری شدند. نمونه‌ها به منظور حذف ذرات بزرگ‌تر توسط الک با اندازه چشمه‌ی ۲۵۰ میکرومتر غربال شدند. این امر به منظور افزایش همگنی و همچنین ارتباط عمده آلاینده‌ها با ذرات کوچکتر انجام پذیرفت. علاوه بر این استفاده از نمونه‌ها با اندازه ذرات یکسان امکان مقایسه نمونه‌ها با یکدیگر را آسان‌تر می‌سازد (Kersten and Smedes, 2002).

جدول ۱: مختصات نقاط نمونه‌برداری در گشت PG-GOOS در محدوده استان بوشهر

نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	۴۹/۹۲۵۱	۲۹/۵۴۰۸۴
۲	۴۹/۷۰۳۳	۲۹/۲۶۵۰۳
۳	۵۰/۳۰۷۹	۲۹/۳۱۶۷۴
۴	۵۰/۱۱۲۴	۲۹/۰۹۲۱۴
۵	۴۹/۸۷۹۲	۲۸/۹۰۳۷۶
۶	۵۰/۶۰۹۱	۲۸/۸۳۵۹۵
۷	۵۰/۱۹۰۹	۲۸/۴۴۰۸۶
۸	۵۰/۸۷	۲۸/۵۶۳۷۶
۹	۵۰/۷۵۳۷	۲۸/۴۲۹۱۴
۱۰	۵۱/۱۰۲۶	۲۸/۲۰۱۰۹
۱۱	۵۰/۸۹۹۷	۲۷/۹۹۹۶۵
۱۲	۵۰/۷۲۵۸	۲۷/۷۸۶۹۱
۱۳	۵۱/۲۶۶	۲۷/۲۲۹۸
۱۴	۵۱/۲۱۰۶	۲۷/۴۹۱۲۶
۱۵	۵۱/۰۵۶	۲۷/۴۹۱۲۶
۱۶	۵۲/۱۱۹۱	۲۷/۵۹۸۵
۱۷	۵۲/۳۴۴۷	۲۷/۱۵۷۱۱۱
۱۸	۵۲/۱۳۰۳	۲۶/۹۴۷

۲-۲ آنالیز شیمیایی (استخراج، روش اندازه‌گیری، کنترل کیفیت)

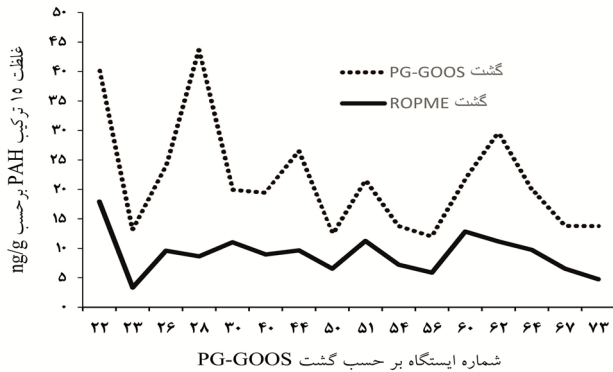
نمونه‌های رسوب با روش استخراج مایع تحت فشار (PLE) و با استفاده از دستگاه (Dionex™ ASE™ 350, USA) استخراج شدند. ۲ گرم از نمونه‌های رسوب با هیدروماتریکس^۱ به طور کامل مخلوط و به سل استخراج ۳۴ میلی‌لیتری PLE انتقال داده شد. استفاده از یک ماده بی‌اثر همچون هیدروماتریکس، علاوه بر جذب رطوبت نمونه، باعث افزایش نفوذ حلال به نمونه می‌شود (Vazquez-Roig and Picó, 2015). نمونه‌های قرار گرفته در سل‌ها با نسبت ۱:۱ استون به نرمال هگزان در دمای ۱۲۰ درجه و فشار ۱۴ MPa با زمان استخراج پویا ۵ دقیقه و سه بار عبور

² Splitless

³ Cross-plot

¹ Hydromatrix

حوزه خلیج فارس) در جدول ۴ آمده است. همچنین به منظور درک انتشار فضایی این ترکیبات پهنه‌بندی این ترکیبات با استفاده از روش کریجینگ^۱ انجام شد (شکل ۱).



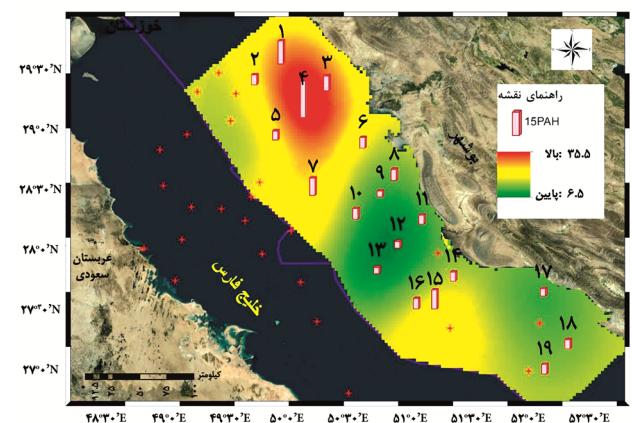
شکل ۲: مقایسه غلظت کل ترکیبات PAHs در گشت PG-GOOS و ROMPE

نتایج حاصل نشان می‌دهد که ایستگاه ۴ آلوده‌ترین ایستگاه منطقه مورد مطالعه است ($\sum 15\text{PAHs} = 35/5 \text{ ng/g}$). این ایستگاه در جنوب جزیره خارک قرار دارد (شکل ۱). مجموعه سکوه‌های مجتمع نفتی ابوزر در منطقه نفتی خارک و در جنوب غرب جزیره خارک قرار دارد که با داشتن ۸۹ حلقه چاه، روزانه ۱۸۵ هزار بشکه نفت تولید می‌کند. نفت این میدان با خط لوله‌ای برای تصفیه و صادر شدن به جزیره خارک منتقل می‌شود؛ بنابراین احتمالاً منشأ این ترکیبات مرتبط با این سکوی نفتی و عملیات مرتبط با آن است. همچنین ایستگاه ۱۵ نیز حاوی ترکیبات PAHs بیش از ایستگاه‌های اطراف است ($\sum 15\text{PAHs} = 15/7 \text{ ng/g}$). در نزدیکی این ایستگاه نمونه‌برداری میدان گازی گلشن واقع شده است که یکی از میدان‌های گازی ایران است که در ۱۸۰ کیلومتری جنوب شرقی بوشهر و ۶۵ کیلومتری ساحل خلیج فارس قرار دارد. حجم گاز موجود در مخزن این میدان بین ۴۲ تا ۵۶ هزار میلیارد فوت مکعب است. با توجه به شکل ۲ بیشترین اختلاف نیز مرتبط با این دو ناحیه دیده می‌شود. ایستگاه‌های ۴ و ۱۵ برای ۱۵ ترکیب PAHs، به ترتیب افزایش غلظت 27 ng/g و ۸ را نسبت به داده‌های گشت راپمی در سال ۲۰۰۶ (ROPME, 2013) نشان دادند که این امر لزوم توجه محیط زیستی بیشتر به این مناطق را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج تحقیق حاضر با مطالعات انجام شده در این منطقه، نشان می‌دهد که غلظت کل ترکیبات PAHs رسوبات فراساحل، کمتر از میزان آن‌ها در سواحل منطقه بوشهر است (جدول ۴).

می‌دهند که نسبت‌های تشخیصی می‌توانند بر اساس پایداری ایزومرها و دمای تشکیل آن‌ها برای منشأیابی ترکیبات استفاده شوند (Brewster et al., 2018). همچنین غلظت ترکیبات با استاندارد کیفیت رسوب آمریکا مقایسه شد. در این استاندارد، دو خطر برای آلودگی رسوبات به صورت ERL (حدی که کمتر از ۱۰ درصد جوامع زیست‌شناختی در خطر هستند) و ERM (حدی که کمتر از ۵۰ درصد جوامع زیست‌شناختی در خطرند) بیان شده است (Long et al., 1995) (جدول ۳).

۳. نتایج و بحث

غلظت ۱۵ ترکیب اندازه‌گیری شده در منطقه مورد مطالعه در جدول ۳ آمده است. شکل ۱ غلظت کل ترکیبات PAHs در رسوبات فراساحل خلیج فارس در منطقه بوشهر را نشان می‌دهد (شکل ۱).



شکل ۱: پهنه‌بندی غلظت کل ترکیبات PAHs با استفاده از ایستگاه‌های پایش شده

در بین ۱۶ ترکیب دارای اولویت پایش اندازه‌گیری شده، نفتالن به علت تغییرات زیاد در بازایی از نتایج کنار گذاشته شد. نتایج حاصل برای ۱۵ ترکیب نشان می‌دهد که غلظت ترکیبات از ۶/۵ تا ۳۵/۵ رسوب متغیر است. به منظور مقایسه داده‌ها در گشت حاضر با گشت راپمی، با توجه به اینکه نقاط نمونه‌برداری در دو گشت دقیقاً بر هم منطبق نیستند؛ ایستگاه‌های نزدیک به هم به منظور مقایسه انتخاب گردید. برای سه ایستگاه ۸، ۱۱ و ۱۹ هیچ ایستگاه متناظری در گشت راپمی وجود نداشت. مقایسه نتایج حاضر با نتایج گشت راپمی در سال ۲۰۰۶ میلادی نشان داد که غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات افزایش یافته است (ROPME, 2013) (شکل ۲). دامنه تغییرات ترکیبات PAHs در منطقه راپمی (کل

¹ Kriging

جدول ۲: ترکیبات دوتره استفاده شده و مقادیر بازیابی محاسبه شده

ترکیب	D8-Naphthalene	D8-Acenaphthylene	D10-Acenaphthene	D10-Fluorene	D10-Phenanthrene	D10-Pyrene	D12-Chrysenes	D14-Dibenz[a,h]anthracene	D14-Dibenzo[a,i]pyrene
میانگین درصد بازیابی	۷۴/۰	۷۷/۷	۸۰/۴	۷۸/۹	۸۹/۸	۸۸/۹	۸۶/۴	۷۳/۳	۸۸/۳

جدول ۳: غلظت ترکیبات PAHs در تحقیق حاضر به همراه راهبرد کیفیت این ترکیبات در رسوبات (ng/g) ERL برابر با حدی است که کمتر از ۱۰ درصد جوامع زیست‌شناختی در خطر هستند.

ردیف	نام ترکیب	ERL	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵
۱	Acenaphthylene	۴۴	-۰/۴	-۰/۸	-۰/۸	-۰/۲	-۰/۱۱	-۰/۱	-۰/۷	-۰/۴	-۰/۵	-۰/۱۱	-۰/۲	-۰/۸	-۰/۴	-۰/۷۶	-۰/۹۵
۲	Acenaphthene	۱۶	-۰/۲۶	-۰/۸	-۰/۸	-۰/۱۵	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۱۷	-۰/۸	-۰/۱۴	-۰/۹	-۰/۷	-۰/۷	-۰/۱۳	-۰/۹۵	-۰/۹۵
۳	Fluorene	۱۹	-۰/۶۶	-۰/۸۹	-۰/۹۶	-۰/۷۰	-۰/۴۷	-۰/۴۸	-۰/۵۳	-۰/۴۷	-۰/۴۶	-۰/۳۳	-۰/۲۸	-۰/۳۳	-۰/۴۵	-۰/۶۳	-۰/۶۳
۴	Phenanthrene	۲۴۰	-۰/۳	-۰/۴۹	-۰/۵۲	-۰/۵۷	-۰/۴۹	-۰/۴۵	-۰/۹۲	-۰/۴۹	-۰/۳۳	-۰/۱۹	-۰/۱۹	-۰/۳۳	-۰/۴۵	-۰/۶۳	-۰/۶۳
۵	Anthracene	۸۵/۳	-۰/۵	-۰/۵۵	-۰/۵۴	-۰/۸۱	-۰/۳۳	-۰/۳۳	-۰/۴۵	-۰/۴۵	-۰/۵۹	-۰/۵۷	-۰/۴۴	-۰/۴۵	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۶	Fluoranthene	۶۰۰	-۰/۲۲	-۰/۵۵	-۰/۵۸	-۰/۶۰	-۰/۹۳	-۰/۸۴	-۰/۹۶	-۰/۹۶	-۰/۷۵	-۰/۸۶	-۰/۴۴	-۰/۴۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۷	Pyrene	۶۶۵	-۰/۵۲	-۰/۶۹	-۰/۷۰	-۰/۳۲	-۰/۳۲	-۰/۳۸	-۰/۹۶	-۰/۵۸	-۰/۷۹	-۰/۳۸	-۰/۳۲	-۰/۳۲	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۸	Benzo[a]anthracene	۲۶۱	-۰/۷۸	-۰/۲۵	-۰/۷۷	-۰/۲۲	-۰/۲۲	-۰/۲۴	-۰/۱۴	-۰/۱۹	-۰/۲۴	-۰/۱۴	-۰/۱۳	-۰/۱۳	-۰/۵۳	-۰/۵۳	-۰/۵۳
۹	Chrysenes	۴۸۴	-۰/۵۶	-۰/۷۴	-۰/۷۰	-۰/۹۳	-۰/۳۶	-۰/۵۲	-۰/۲۲	-۰/۴۰	-۰/۳۳	-۰/۳۳	-۰/۳۳	-۰/۳۳	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۰	Benzo[b]fluoranthene	-	-۰/۵۴	-۰/۳۱	-۰/۳۱	-۰/۸۹	-۰/۵۶	-۰/۵۲	-۰/۱	-۰/۴۱	-۰/۴۱	-۰/۴۱	-۰/۴۱	-۰/۴۱	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۱	Benzo[k]fluoranthene	-	-۰/۲۰	-۰/۵۲	-۰/۲۸	-۰/۳۰	-۰/۱۷	-۰/۳۵	-۰/۱۳	-۰/۱۶	-۰/۲۰	-۰/۱۶	-۰/۱۳	-۰/۱۳	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۲	Benzo[a]pyrene	۴۳۰	-۰/۹۳	-۰/۲۹	-۰/۷۸	-۰/۸۹	-۰/۲۷	-۰/۲۱	-۰/۴۲	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۱۷	-۰/۱۷	-۰/۱۷	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۳	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	۶۲/۴	-۰/۹۱	-۰/۵۶	-۰/۸۴	-۰/۵۴	-۰/۴۹	-۰/۵۰	-۰/۷۷	-۰/۳۳	-۰/۴۴	-۰/۴۲	-۰/۳۳	-۰/۳۳	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۴	Dibenz[a,h]anthracene	-	-۰/۱۰	-۰/۲۴	-۰/۴۵	-۰/۱۳	-۰/۲۴	-۰/۲۰	-۰/۳۶	-۰/۱۱	-۰/۱۱	-۰/۱۲	-۰/۱۲	-۰/۱۲	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴
۱۵	Benzo[g,h,i]perylene	-	-۰/۰۴	-۰/۸۰	-۰/۱۰	-۰/۷۸	-۰/۸۵	-۰/۷۰	-۰/۷۵	-۰/۶۹	-۰/۵۷	-۰/۵۳	-۰/۵۳	-۰/۵۳	-۰/۷۴	-۰/۷۴	-۰/۷۴

جدول ۴: مقادیر غلظت کل ترکیبات PAHs بر حسب ng/g وزن خشک در رسوبات بر اساس مطالعات انجام شده در منطقه

موقعیت پایش رسوب	تعداد ترکیب پایش شده	محیط مورد بررسی	تعیین منشأ	مقایسه با استاندارد	ΣCPAHs	منبع
بندرگناه، بوشهر، دیر و نایبند	۱۴	رسوب و صدف	سوختی و نفتی با غالبیت نفتی	کمتر از استاندارد	۴۱/۷-۲۲۷/۵	Mirza et al., 2012 a,b
پنج ایستگاه در سواحل بوشهر	۱۶	آب دریا و رسوب	-	بیشتر از استاندارد	۸۴۵-۴۷۹۰	Mahmoodi et al., 2013
منطقه ویژه پارس شمالی	۱۵	رسوب	مخلوط سوختی و نفتی با غالبیت سوختی	کمتر از استاندارد	۸۶/۵-۳۰/۲	Abedi et al., 2014
بوشهر ایستگاه‌های رافال، شغاب، آب شیرین کن، لیان، هلیله	۱۶	رسوب	-	بیشتر از استاندارد در اغلب ایستگاه‌ها	۸۴۴/۹۵-۴۷۹۰/۳۳	Safahieh and Mahmoodi, 2014
سواحل بوشهر در ایستگاه‌های کالو، بردخون، خورهای پیازی، بوپاتیل و هاله	۱۵	رسوب و صدف	-	کمتر از استاندارد	۲۸/۹-۱۲۷/۱	Arazm et al., 2016
منطقه ویژه پارس شمالی	۱۶	رسوب	سوختی و نفتی	کمتر از استاندارد	۲۹۲/۲ ± ۵۴/۴۴	Hoseyn Khezri et al., 2018
منطقه راهیمی	۴۱	رسوبات	اغلب سوختی	کمتر از استاندارد	۱۵/۹-۱۲۲۹	ROPME, 2013
تنگستان، هندجان و بوشهر	۹	رسوب و ماهی	-	بیشتر از استاندارد	۳۱۰/۷-۱۱۰۶/۵	Abdolahpur Monikh et al., 2014
بندر بوشهر، بندر رستمی	۱۴	رسوب	سوختی	کمتر از استاندارد	۳۷۱-۶۱۱	Mehdinia et al., 2015
جزیره خارک	۱۶	رسوب	نفتی و سوختی	کمتر از استاندارد	۲/۹-۲۵۳/۳	Akhbarizadeh et al., 2016
جزایر مرجانی خلیج فارس	۳۰	رسوب	نفتی و سوختی	کمتر از استاندارد در اغلب ایستگاه‌ها	۸۸۴-۷۰	Ranjbar Jafarabadi et al., 2017

تقسیم‌بندی انجام گرفته توسط Budzinski و Baumard (۱۹۹۸)، رسوبات مورد مطالعه دارای سطح آلودگی کم هستند. در این تقسیم‌بندی مناطق با غلظت آلودگی کل ترکیبات اولویت‌دار PAH کمتر از ۱۰۰ ng/g به عنوان مناطق دارای آلودگی کم، بین ۱۰۰ تا ۱۱۰۰ ng/g دارای بار آلودگی متوسط و بیش از آن را دارای بار آلودگی بالا طبقه‌بندی می‌کند (Baumard and

یکی از دلایل آن می‌تواند فاصله گرفتن از خشکی و منابع انسانی متعدد واقع شده در ساحل باشد؛ از دلایل دیگر این موضوع می‌تواند جریانات عمقی خلیج فارس باشد. طبق تحقیقات انجام شده توسط Sadrinasab و Kämpf (۲۰۰۶)، جریانات عمقی که بیشترین تاثیر را بر رسوبات منطقه دارند؛ از سمت فراساحل به سمت ساحل است. به طور کلی با توجه به

آلودگی سوختی نیز اغلب از ساحل فاصله بیشتری داشته‌اند. با توجه به این موضوع می‌توان گفت که نشست‌های اتمسفری، منبع عمده آلودگی در این ایستگاه‌ها می‌باشند؛ لذا می‌توان نتیجه گرفت سوخت ناشی از تردد کشتی‌ها، سوختن فلرهای میدین نفتی و گازی در منطقه، بیشترین تاثیر را در انتشار ترکیبات PAHs فراساحل منطقه داشته و به طور کلی منشأ سوختی در انتشار ترکیبات PAHs در مناطق دورتر غالب است. علی‌رغم این که طی سال‌های ۱۳۹۰ تا ۱۳۹۷ بیشترین حادثه نشت نفتی در سکوی ابوذر (نزدیک جزیره خارک) رخ داده است (Department of Marine Environment, 2017) اما اثر غالب نشت نفت در این منطقه با استفاده از نسبت‌های تشخیصی مشاهده نشده است.

Viñas و همکاران (۲۰۱۰) نیز برای ارزیابی نشت نفت از مقادیر تشخیصی PAHs استفاده نمودند که نتایج حاصل از نسبت‌های $FL/(FL + PYR)$, $ANT/(ANT + PHE)$, $BaA/(BaA + CHR)$ نشان‌دهنده منشأ سوختی ترکیبات PAHs در ساحل شمالی اسپانیا بود. نتایج این محققین هیچ‌گونه شواهدی از نشت نفت سال ۲۰۰۱ در این منطقه، نشان ندادند (Viñas et al., 2010). همچنین شناسایی منابع ایجاد آلودگی در نزدیکی یک پایانه نفت برزیل نشان داد که این منطقه به طور عمده توسط احتراق تحت تأثیر قرار گرفته است و منابع انتشار چندگانه در نزدیکی پایانه شناسایی شد (Da Silva and Bicego, 2010). همچنین در مطالعات انجام شده در سواحل بوشهر نیز منشأ نفت به تنهایی مشخص نشده است و در اغلب موارد همچون مطالعه حاضر منشأ مخلوط سوختی و نفتی و یا سوختی به تنهایی در ایستگاه‌های مورد مطالعه شناسایی شده است (جدول ۴) که با مطالعه‌ی حاضر همخوانی دارد. در ارتباط با ایستگاه ۴ که طبق نمودارهای مقاطع منشأ سوختی از نوع سوخت زیست توده برای آن به دست آمده است، می‌توان گفت نزدیکی به فلرهای میدین نفتی جزیره خارک می‌تواند از عوامل موثر در ظهور و بروز این ناپاکی باشد. نسبت‌های تشخیصی مرتبط با سوخت گاز در منابع به درستی مطالعه نشده است، اما Pampanin و Sydnnes (۲۰۱۳) مطالعه جامعی در ارتباط با حضور و تأثیر PAHs بر محیط‌های آبی انگلستان انجام دادند. همچنین این محققین غلظت این ترکیبات در فلرهای مرتبط با تأسیسات گازی فراساحلی مرتبط با شرکت OLF، UKOOA و OGP را مورد بررسی قرار دادند (Pampanin and Sydnnes, 2013). محاسبه‌ی نسبت‌های

(Budzinski, 1998). مقایسه داده‌های غلظت ترکیبات با استاندارد کیفیت رسوب آمریکا نشان داد که در تمام ایستگاه‌ها خطر آلودگی رسوبات کمتر از مقدار ERL است (جدول ۳). این امر نشان‌دهنده‌ی خطر پایین رسوبات منطقه از نظر ترکیبات پایش‌شده برای موجودات منطقه است. مقدار ترکیبات PAHs رسوبات ساحلی بوشهر و جزایر آن در مطالعات مختلف کمتر از حد استاندارد گزارش شده است (Abedi et al., 2014; Akhbarizadeh et al., 2016; Arazm et al., 2016; Hoseyn Khezri et al., 2018; Mehdinia et al., 2015; Mirza et al., 2012 a,b; Ranjbar Jafarabadi et al., 2017). در این میان تنها Safahieh و Mahmoodi (۲۰۱۴) و همچنین Monikh و همکاران (۲۰۱۴)، غلظت ترکیبات اندازه‌گیری شده را بیش از حد مجاز عنوان نمودند. از طرف دیگر نمونه‌برداری Safahieh و Mahmoodi (۲۰۱۴) در نزدیکی منابع آلاینده ساحلی انجام گرفته است و همچنین نمونه‌برداری Abdolahpur و Monikh و همکاران (۲۰۱۴) نیز در نزدیکی مناطق نفتی و گازی ساحلی انجام گرفته که علاوه بر میدین نفتی از پساب‌های شهری نیز به طور مستقیم تأثیر پذیرفته‌اند.

در مطالعه‌ی حاضر به منظور تعیین منشأ ترکیبات PAHs از نمودارهای مقاطع استفاده شد. شکل ۳، نمودارهای مقاطع را نمایش می‌دهند. در این نمودارها، محور X نسبت $Fl/(Fl + Pyr)$ و نمودار Y نسبت‌های $BaA/(BaA + Chr)$ و $Ant/(Ant + Phe)$ را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۳، منشأ نفتی به تنهایی برای ترکیبات PAHs در رسوبات مورد پایش تشخیص داده نشده است و به طور کلی چهار منشأ برای ترکیبات شناخته شد که سه منشأ آن به طور مختلط بود (سوختی حاصل از مواد نفتی و زی‌توده، سوخت ناشی از مواد نفتی و منشأ نفتی) و یک منشأ تنها حاصل از سوخت ناشی از مواد نفتی تعیین شد. هر سه نمودار منشأ مختلط نفت و سوخت و یا منشأ سوخت به تنهایی را برای تمام ایستگاه‌ها به جز ایستگاه ۴ (آلوده‌ترین ایستگاه) به نمایش می‌گذارند. در تمام نمودارها، یکی از منشأ‌های آلودگی برای ایستگاه شماره ۴، سوخت زی‌توده تعیین شده است. منشأ مختلط نفتی و سوختی برای ایستگاه‌های ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۱، ۱۳، ۱۵، ۱۶ و ۱۸ در تمام نمودارها مشخص شده است. این ایستگاه‌ها به ساحل و یا میدین نفتی نزدیک‌تر هستند. این امر نشان می‌دهد که آلودگی‌های نفتی ناشی از نشت نفت در این ایستگاه‌ها باید مورد بررسی قرار بگیرند. ایستگاه‌ها با منشأ

سال‌های اخیر است و می‌تواند به‌عنوان هشدار برای مسوولان و مدیران محیط‌زیست باشد. لزوم توجه بیشتر به شرایط منطقه زمانی مشخص می‌شود که ایستگاه‌های نزدیک به میادین نفت و گازی، بیشترین آلودگی به ترکیبات PAHs را به معرض نمایش گذاشتند. نمودارهای متقاطع، منبع اصلی سوختن و به همراه آن نشت نفت در منطقه را به‌عنوان منشأ ترکیبات PAHs در منطقه نشان داد.

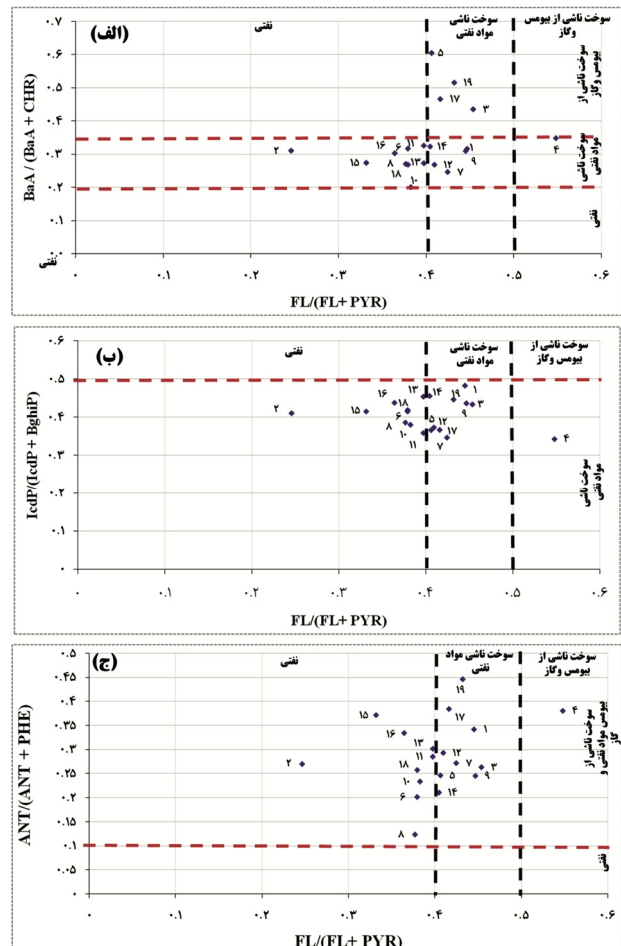
۵. سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از صندوق حمایت از پژوهشگران و فن‌آوران کشور به دلیل حمایت‌های مالی پروژه با کد ۹۶۰۰۴۴۶۰ قدردانی بعمل آورند.

منابع

- Abdolahpur Monikh, F.; Hosseini, M.; Kazemzadeh Khoei, J.; Ghasemi, A.F., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sediment, benthic, benthopelagic and pelagic fish species from the Persian Gulf. *International Journal of Environmental Research*, 8(3): 839-848.
- Abedi, E.; Saleh, A.; Mehdinia, A.; Rahmanpoor, S.; Arebi, I.; Mirza, R.; Fooladi, H.; Ahmadpour, F., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in intertidal surface sediments of north Pars special economic energy zone, Bushehr. *Journal of Oceanography*, 5(17): 33-40. (In Persian)
- Akhbarizadeh, R.; Moore, F.; Keshavarzi, B.; Moeinpour, A., 2016. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 108(1-2): 33-45.
- Arazm, A.R.; Mahmoodi, F.; Safahieh, M.; Mohammadi, M., 2016. Correlation between polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in sediment and razor clam (*Solen roseomaculatus*) from Khors of Bushehr

تشخیصی برای داده‌های این مطالعه منشأ سوزاندن زیست توده را نشان داد؛ بنابراین می‌توان اذعان داشت احتمالاً فلرهای موجود در جزیره خارک یکی از منشأهای حضور ترکیبات PAHs در ایستگاه ۴ است.



شکل ۳: نمودارهای متقاطع نسبت‌های تشخیصی (آستانه‌های تعیین شده برای نمودارها از تحقیق Brewster و همکاران (۲۰۱۸) اقتباس شده است).

۴. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که رسوبات فراساحل خلیج فارس طبق تقسیم‌بندی Baumard و Budzinski (۱۹۹۸) و استاندارد رسوب امریکا در منطقه بوشهر، سطح آلودگی کم را نشان می‌دهند؛ با این حال مقایسه نتایج با گشت راپمی در سال ۲۰۰۶ (ROPME, 2013) افزایش مقادیر ترکیبات PAHs در رسوبات را به طور آشکار به نمایش می‌گذارد. این امر نشان‌دهنده‌ی اثر فعالیت‌های انسانی بر رسوبات منطقه در

- assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments (Case study: Pars special economic energy zone). *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27(160): 56-75. (In Persian)
- Kämpf, J.; Sadrinasab, M., 2006. The circulation of the Persian Gulf: a numerical study. *Ocean Science*, 2(1): 27-41.
- Kannan, K.; Johnson-Restrepo, B.; Yohn, S.S.; Giesy, J.P.; Long, D.T., 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan inland lakes. *Environmental Science and Technology*, 39(13): 4700-4706.
- Kenin, A., 2008. Physical and human geography of Bushehr. Tolo Danesh. Tehran, Iran. 112P. (In Persian)
- Kersten, M.; Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 4(1): 109-115.
- Khan, M.F.; Latif, M.T.; Lim, C.H.; Amil, N.; Jaafar, S.A.; Dominick, D.; Nadzir, M.S.M.; Sahani, M.; Tahir, N.M., 2015. Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5. *Atmospheric Environment*, 106: 178-190.
- Liu, Y.; Chen, L.; Huang, Q.; Li, W.; Tang, Y.; Zhao, J., 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407(8): 2931-2938.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1): 81-97.
- Lundstedt, S.; Bandowe, B.A.M.; Wilcke, W.; Boll, E.; Christensen, J.H.; Vila, J.; Grifoll, M.; Faure, P.; Biache, C.; Lorgeoux, C.; Larsson, M., 2014. First intercomparison study on the analysis of oxygenated Province. *Environmental Researches*, 6(12): 85-96. (In Persian)
- Bandowe, B.A., 2010. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) and their parent-PAHs in soil-analysis, sources and fate. Doctoral dissertation, Departement of chemistry, Mainz University, 198p.
- Batu, V., 2005. Applied flow and solute transport modeling in aquifers: fundamental principles and analytical and numerical methods. CRC Press. Florida, USA. 696P.
- Baumard, P.; Budzinski, H., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 17(5): 765-776.
- Braulik, G.T.; Ranjbar, S.; Owfi, F.; Aminrad, T.; Dakhteh, S.M.H.; Kamrani, E.; Mohsenizadeh, F., 2010. Marine mammal records from Iran. *Journal of Cetacean Research and Management*, 11(1): 49-63.
- Brewster, C.S.; Sharma, V.K.; Cizmas, L.; McDonald, T.J., 2018. Occurrence, distribution and composition of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the Lower Fox River, Wisconsin, US. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5): 4974-4988.
- Da Silva, D.A.M.; Bicego, M.C., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. *Marine Environmental Research*, 69(5): 277-286.
- Department of Marine Environment, Office of Marine Pollution., 2017. Booklet on Marine Oil Pollution Incidents in Iranian Waters (2012-2016). 47P. (In Persian)
- Hoseyn Khezri, P.; Hatami Manesh, M.; Haghshenas, A.; Mirzaei, M.; Arbabi, M.; Mohammadi Bardkashki, B., 2018. Source identification and ecological risk

- Hydrocarbon. InTech. London, United Kingdom. 117P.
- Ranjbar Jafarabadi, A.R.; Bakhtiari, A.R.; Toosi, A.S., 2017. Comprehensive and comparative ecotoxicological and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reef surface sediments and coastal seawaters of Iranian Coral Islands, Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145: 640-652.
- ROPME, 2013. State of the Marine Environment Report-2013 ROPME/GC-16 /1-ii. Regional organization for protection of the marine environment, Kuwait, 225P.
- Safahieh, A.; Mahmoodi, M., 2014. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediment of Bushehr, *Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3): 25-33.
- Tobiszewski, M.; Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162: 110-119pp.
- U.S. Department of Energy, 2018. Country analysis brief: Iran. Energy information administration. retrieved January 7, 2019. <https://www.eia.gov/beta/international/analysis.php?iso=IRN>
- Vazquez-Roig, P.; Picó, Y., 2015. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71: 55-64.
- Viñas, L.; Franco, M.A.; Soriano, J.A.; González, J.J.; Pon, J.; Albaigés, J., 2010. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. *Environmental Pollution*, 158(5): 1551-1560.
- polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 57: 83-92.
- Mahmoodi, M.; Safahieh, A.; Ghanemi, K.; Nikpour, Y.; Mahdavian, A., 2013. Examination of PAHs contamination in Bushehr shoreline in summers. *Journal of Oceanography*, 4: 49-58. (In Persian)
- Mehdinia, A.; Aghadadashi, V.; Fumani, N.S., 2015. Origin, distribution and toxicological potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Bushehr coast, The Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 90(1-2): 334-338.
- Mirza, R.; Faghiri, I.; Abedi, E., 2012a. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Khure-Musa estuarine, Persian Gulf. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 4(2): 136-141. (In Persian)
- Mirza, R.; Mohammadi, M.; Sohrab, A.D.; Safahieh, A.; Savari, A.; Hajeb, P., 2012b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater, sediment, and rock oyster *Saccostrea cucullata* from the northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province). *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(1): 189-198.
- Ouyang, Z.; Gao, L.; Yang, C., 2018. Distribution, sources and influence factors of polycyclic aromatic hydrocarbon at different depths of the soil and sediments of two typical coal mining subsidence areas in Huainan, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163: 255-265.
- Pampanin, D.M.; Sydnese, M.O., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons a constituent of petroleum: presence and influence in the aquatic environment. In: