

## هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در آب دریا در مناطق بین جزر و مدی سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)

روزبه میرزا<sup>۱\*</sup>، مهدی محمدی<sup>۲</sup>، علی داداللهی سهراب<sup>۳</sup>، احسان عابدی<sup>۴</sup>، علی فخری<sup>۵</sup>

۱- مربی پژوهشی دانشگاه خلیج فارس بوشهر، مرکز مطالعات و پژوهشهای خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر،

پست الکترونیکی: roozbeh\_mirza@yahoo.com

۲- استادیار دانشگاه خلیج فارس بوشهر، مرکز مطالعات و پژوهشهای خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر،

پست الکترونیکی: mehdim1345@gmail.com

۳- استادیار دانشکده منابع طبیعی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، استان خوزستان، خرمشهر،

پست الکترونیکی: p\_dadolahi@yahoo.com

۴- مربی پژوهشی، موسسه ملی اقیانوس شناسی، ایستگاه پژوهشی خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر،

پست الکترونیکی: e.abedi2000@gmail.com

۵- کارشناس پژوهشی مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس، دانشگاه خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر،

پست الکترونیکی: alif140@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱۰

\* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۱۹/۱۱/۱۷

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

### چکیده

حوزه‌ی خلیج فارس دارای حدود دو - سوم از ذخایر نفتی دنیا است و بسیاری از بوم‌سامانه‌های دریایی آن به‌طور جدی در معرض خطر آلودگی نفتی قرار دارند. بنابراین مطالعه بروی وضعیت آلودگی هیدروکربن‌های نفتی خلیج فارس از اهمیت بالایی برخوردار است. هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) به‌علت پراکنش وسیع در محیط زیست و اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای موجودات زنده یکی از مهمترین آلاینده‌های شیمیایی هستند. در این تحقیق غلظت و منشأ ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا سواحل استان بوشهر در طی دو فصل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های آب دریا از ۴ ایستگاه گناوه، بوشهر، دیر و نایبند جمع‌آوری و درون یونولیت حاوی یخ قرار گرفت و به آزمایشگاه مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس انتقال یافت و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۲۰- نگه‌داری شدند. جهت استخراج ترکیبات آلی از نمونه‌های آب دریا از روش استخراج مایع - مایع (LLE) استفاده شد. اجزا به کمک دستگاه GC-MS آنالیز و بازیافت ترکیبات PAHs بیش از ۷۰ درصد بود. دامنه مجموع غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا بین ۱/۵ تا ۵/۹ نانوگرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که غلظت ترکیبات PAHs در نمونه‌های آب دریا در مناطق بین جزر و مدی استان بوشهر در مقایسه با دیگر مناطق خلیج فارس و سایر نقاط جهان بسیار پایین است. بیشترین غلظت ترکیبات PAHs در ایستگاه نایبند مشاهده شد. همچنین نتایج نشان داد که منشأ ورودی ترکیبات PAHs در آب‌های ساحلی استان بوشهر از هر دو منشأ نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پاپرولیتیک) با غالبیت ترکیبات نفتی است. در میان ۱۴ ترکیب PAHs بررسی شده در نمونه‌های آب دریا، ترکیبات سه و چهار حلقه‌ای فراوانترین ترکیبات بودند.

## ۱. مقدمه

ملکولی PAHs معروف هستند و از آنها جهت تعیین منابع وارد کننده ترکیبات PAHs استفاده می‌شود (Magi et al., 2002). چنانچه نسبت فناترن به آنتراسن Phe/Ant بزرگتر از ۱۵ باشد نشان‌دهنده‌ی پتروژنیک (نفثی) بودن منشا PAHs در محیط است و اگر کوچکتر از ۱۰ باشد نشان‌دهنده‌ی منبع پائرولیتیک (سوختی) است (Baumard et al., 1998a,b). اگر نسبت بین فلورانتین به پیرن Flu/Pyr بزرگتر از ۱ باشد، منبع پائرولیتیک و کوچکتر از ۱ پتروژنیک است (Baumard et al., 1998a,b) و چنانچه نسبت هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن مولکولی پایین به هیدروکربن‌های آروماتیک با وزن مولکولی بالا (LMW/HMW) کوچکتر از ۱ باشد منبع پائرولیتیک و اگر بزرگتر از ۱ باشد پتروژنیک است (Tam et al., 2001).

خلیج فارس با ویژگی‌های جغرافیایی و ارزش‌های بوم‌شناختی خاص خود یکی از نادرترین بوم‌سامانه‌های دریایی به‌شمار می‌رود. اهمیت خلیج فارس به‌عنوان منبع مهم اقتصادی و یکی از ذخیره‌گاه‌های ارزشمند نفت و گاز در جهان است و حدود دو-سوم از ذخایر نفت جهان در این خلیج وجود دارد و سالیانه حدود ۲۵۰۰۰ تانکر نفتی و غیر نفتی از طریق تنگه هرمز وارد و از آن خارج می‌شود، بنابراین یکی از پرترددترین آبراه‌های جهان برای تانکرهای نفتی و غیر نفتی است (GEO, 2000; WFB, 1999; Khan, 2002). به دلیل نشت نفت، شستوی تانکرهای نفت کش، تخلیه‌ی آب توازن کشتی‌ها، سکوه‌های بهره‌برداری از چاه‌های نفت و سوانجی مانند برخورد و تصادف کشتی‌های نفتکش و انهدام و آتش سوزی سکوه‌های نفتی، آب‌های خلیج فارس در معرض آلودگی نفتی قرار گرفته است (Munawar et al., 2002, ROPME, 1996;).

استان بوشهر با داشتن ۷۲۵ کیلومتر مرز ساحلی با خلیج فارس از لحاظ اقتصادی و بوم‌شناسی یکی از استان‌های مهم کشور محسوب می‌شود. این استان با دارا بودن ۶۲/۵ درصد از ذخایر گاز کشور، ۸ درصد از ذخایر نفتی کشور و صادرات ۹۵ درصد از نفت خام کشور از پایانه‌ی نفتی خارک به‌عنوان بزرگترین قطب انرژی کشور محسوب می‌شود. سکوه‌های متعدد نفتی اعم از دریایی و خشکی در این استان فعالیت دارند که خود تأکیدی بر انجام تحقیقات زیست محیطی در زمینه آلودگی‌های نفتی است.

مطالعه و تحقیق در مورد هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) در محیط‌های آبی یک بخش بسیار مهمی از بررسی کیفیت محیط زیست است که می‌تواند وضعیت آلودگی و همچنین اثرات این ترکیبات را بروی بوم‌سامانه‌ها تعیین کند (Maskaoui et al., 2002; Fernandes et al., 1997). در میان آلاینده‌های آلی که وارد آب‌های ساحلی می‌شوند، هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) به‌علت دارا بودن خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی و همچنین پایداری در بوم‌سامانه‌های دریایی بیشترین نگرانی را به خود اختصاص داده‌اند (ساری، ۱۳۷۷). هیدروکربن‌های حلقوی (PAHs) گروهی از ترکیبات آلی چربی دوست هستند که از دو یا بیشتر حلقه‌های بنزن بهم جوش خورده تشکیل شده‌اند، که به‌طور عمده از طریق فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌شوند (Mcgroddy and Farrington, 1995). ترکیبات PAHs به‌عنوان گروهی خاص از ترکیبات شیمیایی، در آب کم حل می‌شوند و بسیار چربی دوست هستند و میل شدیدی به جذب و متصل شدن به ذرات معلق و کلوئیدی موجود در ستون آبی و در نهایت ته‌نشست در رسوبات دریایی دارند (Tam et al., 2001). از صد ترکیب پلی آروماتیک حلقوی شناسایی شده آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA)<sup>۱</sup>، ۱۶ ترکیب PAHs را که دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی در حیوانات و انسان هستند را به‌عنوان آلاینده‌های پیشگام معرفی کرده است (Tolosa et al., 2005). ترکیبات PAHs از طریق فرآیندهای مختلفی از جمله، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و شهری، ریزش‌های نفتی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، آتش سوزی جنگل‌ها، انفجار آتشفشان‌ها، آگزوز اتومبیل‌ها و منابع غیرنقطه‌ای مانند رواناب‌های شهری و ته‌نشست‌های اتمسفری وارد محیط‌های آبی می‌شوند (Neff, 1979; Peterson et al., 1997; Simoneit et al., 2002). پاره‌ای از ترکیبات PAHs به برخی دیگر به‌عنوان شاخص به‌کار برده می‌شوند که به نسبت‌های

<sup>1</sup> EPA : Environment Protection Agency

جمله مناطق استان محسوب می‌گردند که دستخوش فعالیت‌های انسانی قرار دارد و فعالیت‌های صیادی و کشتی‌سازی فراوانی در این شهر در حال انجام است. سرانجام ایستگاه نایبند که در روستای هاله که در منطقه پارک ملی نایبند قرار دارد و نیز در منطقه‌ی دیر تا نایبند اوج توسعه صنعتی و شهری در استان بوشهر در حال شکل‌گیری است که انجام مطالعات زیست محیطی را ضروری می‌نماید.

جدول ۱- مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه با دستگاه GPS

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

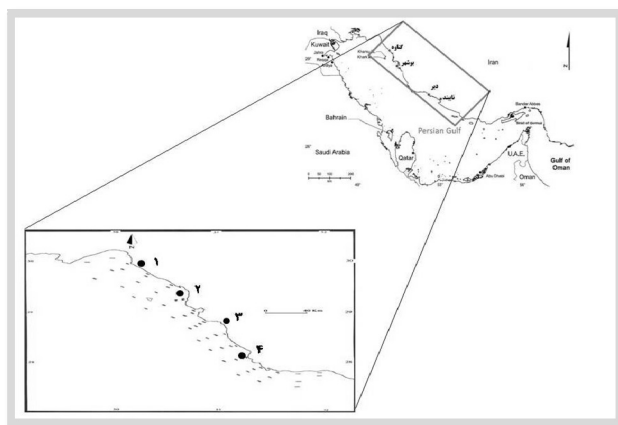
## ۲-۱. استخراج ترکیبات PAHs از آب دریا

استخراج ترکیبات آلی از آب به کمک روش استخراج مایع - مایع<sup>۱</sup> (LLE) انجام شد. قبل از عمل استخراج جهت سنجش دقت انجام کار و محاسبه بازیافت نمونه‌ها مقدار ۵۰ میکرولیتر از پنج استاندارد داخلی شامل (Naphthalene-d8, Phenanthrene-d10, Terphenyl d14, Chrysene-d12, Perylene-d12) به نمونه‌ها اضافه شد. یک لیتر از نمونه‌های آب فیلتر شده داخل قیف‌های جداکننده<sup>۲</sup> ۲ لیتری ریخته، سپس عمل استخراج سه مرتبه به کمک ۱۰۰ میلی لیتر حلال نمک سدیم کلرید اشباع و ۱۰۰ میلی لیتر حلال دی کلرومتان صورت گرفت. در هر مرحله فاز بالایی (آلی) از فاز پایینی (آبی) جدا و در ظروف نگهداری جمع‌آوری گردیدند (APHA, 1992). در ادامه جهت حذف ترکیبات سولفوری، نمونه‌ها در ۷-۸ گرم مس فعال به مدت یک شب قرار گرفت، و حجم نمونه‌های خارج شده از مس به کمک دستگاه روتاری تا حجم ۲ میلی‌لیتر کاهش یافت. برای جداسازی و خالص‌سازی هیدروکربن‌های نفتی، نمونه‌ها از ستون یک و دو کروماتوگرافی عبور داده شدند. ستون یک کروماتوگرافی حاوی سیلیکا ژل غیرفعال (حاوی ۵٪ آب) بود، که جهت جداکردن ترکیبات قطبی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های خروجی از ستون یک کروماتوگرافی تا حجم ۱ میلی‌لیتر کاهش حجم داده و از ستون دو کروماتوگرافی که

همچنین این استان از لحاظ داشتن بوم‌سامانه‌های ساحلی مانند جنگل‌های حرا (مانگرو) و سواحل صخره‌ای، گلی و ماسه‌ای منطقه‌ی مهمی جهت انجام مطالعات بوم‌شناختی و زیست‌شناختی محسوب می‌شود. با توجه به مطالب ذکر شده در بالا مبنی بر آلودگی نفتی خلیج فارس بررسی، پایش و تعیین منشا آلودگی سواحل استان بوشهر نسبت به آلودگی نفتی به خصوص هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی با توجه به مطالعات اندکی که در زمینه این آلاینده‌ها در کشور صورت گرفته و پتانسیل خطر آفرینی که این ترکیبات برای محیط زیست و انسان دارند از اهمیت بالایی برخوردار است. اهداف ما در این تحقیق سنجش غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در آب‌های ساحلی استان بوشهر در طی دو فصل سرد و گرم جهت تعیین وضعیت آلودگی منطقه و همچنین تعیین منابع ورودی ترکیبات PAHs به سواحل استان بوشهر است.

## ۲. مواد و روش‌ها

با توجه به فعالیت صنایع آلوده‌کننده‌ی نفت، گاز و شهری در استان بوشهر، ۴ ایستگاه انتخاب شدند که مشخصات آنها در شکل و جدول (۱) ارائه شده است. یک ایستگاه در منطقه‌ی بین دیلم و گناوه انتخاب شد که دارای یک سری صنایع آلوده‌کننده نفت و گاز نظیر تأسیسات جداکننده نفت از آب بهرکان، چاه‌های نفتی بی بی حکیمه و گاز مایع بینک است. دومین ایستگاه در نزدیکی شهر بوشهر (هلیله) انتخاب شد که استقرار صنایع آلوده‌کننده در آنها مختص به آلودگی‌های شهری ناشی از تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده انسانی، صنعتی و پایانه‌های نفتی شرکت نفت و پخش فرآورده‌های نفتی است.



شکل ۱- نقشه‌ی ایستگاه‌های مورد مطالعه

سومین ایستگاه در شهر دیر (روستا اولی) قرار دارد. دیر نیز از

<sup>1</sup> Liquid- Liquid Extraction

<sup>2</sup> Decanter

بنزو (k) فلورانتن، بنزو (a) پیرن، ایندنو (۱و۲و۳-cd) پیرن و بنزو (ghi) پرلین مشاهده نشد. بیشترین غلظت ترکیبات PAHs مربوط به ترکیب بنزو (e) پیرن در ایستگاه نایبند و کمترین غلظت مربوط به کرایسن در ایستگاه بوشهر بود. دامنه غلظت مجموع ۱۴ ترکیب PAHs در آب ایستگاه‌های مورد مطالعه در سواحل استان بوشهر ماه در بهمن ماه بین ۲/۷ تا ۵/۹ نانوگرم بر لیتر بود (جدول ۳).

جدول ۲- غلظت PAHs بر حسب نانوگرم بر لیتر در آب دریا در سواحل بوشهر در

تیرماه

ترکیبات	گناوه	بوشهر	دیر	نایبند
Dibenzothiophene	۰/۱۵	۰/۰۶	ND	۰/۱۷
Phenanthrene	۰/۳۱	۰/۳۱	۰/۴۶	۱/۱۷
Anthracene	۰/۴۳	۰/۱۲	۰/۵۰	۰/۹۵
2- MethylPhenanthrene	ND	ND	ND	ND
Fluranthrene	۰/۱۷	۰/۵۴	۰/۱۰	۰/۰۲
Pyrene	۰/۲۶	۰/۶۱	۰/۱۰	۰/۰۴
1-MethylPyrene	۰/۲۸	۱/۳۲	۰/۲۹	ND
Benzo[a]anthracene	ND	ND	ND	ND
Chrysene	۰/۰۵	۰/۰۲	ND	۰/۱۱
Benzo[k]fluranthrene	ND	ND	۰/۱۱	ND
Benzo[e]pyrene	۰/۱۶	۰/۰۴	ND	۱/۷
Benzo[a]pyrene	ND	ND	ND	ND
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND
Phe/Ant	۰/۷۲	۲/۵۸	۰/۹۲	۱/۳۳
Flu/Pyr	۰/۶۵	۰/۸۸	۱	۰/۵
ΣPAHs (ng/L)	۱/۸۱	۳/۰۲	۱/۵۶	۴/۱۶

\* ND: Non- Detectable

جدول ۳- غلظت PAHs بر حسب نانوگرم بر لیتر در آب دریا در سواحل بوشهر در

بهمن ماه

ترکیبات	گناوه	بوشهر	دیر	نایبند
Dibenzothiophene	۰/۲۳	۰/۱۲	۰/۷۳	۰/۵۶
Phenanthrene	۰/۴۱	۰/۶۱	۰/۴۱	۱/۱۶
Anthracene	۰/۵۸	۰/۲۸	۰/۸۸	۰/۹۳
2- MethylPhenanthrene	۰/۱۶	ND	ND	۰/۴۲
Fluranthrene	۰/۲۷	۰/۶۴	۰/۱۶	۰/۲۲
Pyrene	۰/۳۹	۰/۸۱	۰/۱۷	۰/۳۴
1-MethylPyrene	۰/۳۸	۱/۲۴	۰/۲۹	ND
Benzo[a]anthracene	ND	ND	ND	ND
Chrysene	۰/۲۶	۰/۴۲	ND	۰/۵۲
Benzo[k]fluranthrene	ND	ND	ND	ND
Benzo[e]pyrene	۰/۱۵	۰/۰۳	۰/۱	۱/۰۶
Benzo[a]pyrene	ND	ND	ND	ND
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ND	ND	ND	ND
Benzo[ghi]perylene	ND	ND	ND	ND
Phe/Ant	۰/۷۰	۲/۱۷	۰/۴۶	۲
Flu/Pyr	۰/۶۹	۰/۷۹	۰/۹۴	۰/۶۴
ΣPAHs (ng/L)	۲/۸۳	۴/۱۵	۲/۷۴	۵/۹۱

\*ND : Non- Detectable

در بهمن ماه بیشترین غلظت ترکیبات PAHs مربوط به ترکیب فنانترن در ایستگاه نایبند و کمترین آن مربوط به ترکیب بنزو (e) پیرن در ایستگاه بوشهر بود. در این ماه نیز ترکیبات بنزو (a) آنتراسن، بنزو (k) فلورانتن، بنزو (a) پیرن، ایندنو (۱و۲و۳-cd)

حاوی سیلیکا ژل فعال بود عبور داده شد. ترکیبات PAHs به وسیله شستشو ستون دو به کمک حلال هگزان/ دی کلرو متان (۳:۱ v/v) جداسازی شدند. در نهایت نمونه‌ها به کمک گاز نیتروژن خالص تا نزدیکی‌های خشک شدن کاهش حجم یافتند و در ۱۵۰ میکرولیتر ایزواکتان حل و درون ویال‌های مخصوص جهت تزریق به دستگاه GC-MS قرار داده شدند (Zakaria et al., 2002).

### ۲-۲. آنالیز نمونه‌ها با دستگاه GC-MS

تمامی نمونه‌ها استخراج شده به کمک دستگاه GC-MS<sup>۱</sup> مدل (Agilent 6890N) آنالیز شدند. دستگاه GC-MS، دارای ستون HP-5MS 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 آشکار ساز انتخاب جرمی 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., 2002).

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. غلظت ترکیبات PAHs در آب دریا

نتایج مربوط به غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا سواحل استان بوشهر در جدول (۲) نشان داده شده است. دامنه‌ی غلظت مجموع ۱۴ ترکیب PAHs در آب ایستگاه‌های مورد مطالعه در سواحل استان بوشهر در تیر ماه فصل تابستان بین ۱/۵ تا ۴/۱ نانوگرم بر لیتر بود. از ۱۴ ترکیب PAHs اندازه‌گیری شده در هیچ‌کدام از ایستگاه‌ها ترکیبات ۲- متیل فنانترن، بنزو (a) آنتراسن،

<sup>۱</sup> Gas chromatography Mass spectroscopy

به‌علت قابلیت تجزیه‌پذیری بیشتر آشکارتر است (Witt, 1995, 2002). Andres و همکاران در سال ۲۰۰۹، ۱۷ ترکیب PAHs را در آب و بیوتا در مصب Bahia Blanca در آرژانتین مورد بررسی قرار دادند. آنها یکی از عوامل بالا بودن غلظت ترکیبات PAHs در آب مصب در زمستان را نسبت به تابستان افزایش استفاده از سوخت‌های فسیلی جهت گرم کردن دانستند که منجر به افزایش ترکیبات PAHs وارد شده در اتمسفر و در نهایت ته‌نشینی آنها در آب بود. نتایج به‌دست آمده از مطالعه حاضر بر روی آب دریا سواحل استان بوشهر با نتایج به‌دست آمده از مطالعه ترکیبات PAHs در آب دریا در سایر نقاط جهان در جدول (۴) مقایسه شده است.

جدول ۴- مقایسه مقادیر tPAHs آب دریا ایستگاه‌های مورد مطالعه با مقادیر tPAHs آب دریا سایر نقاط جهان

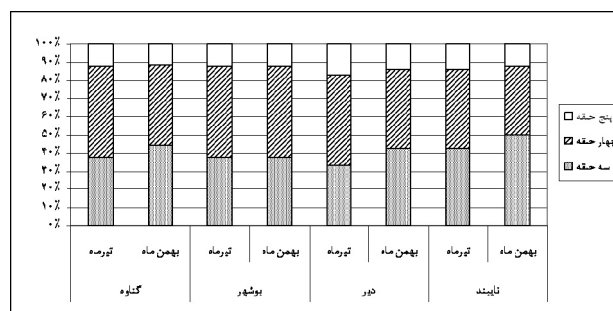
منبع	غلظت tPAHs (ng/l) آب دریا	منطقه مورد مطالعه
Binmen et al., 2009	۱۳۹/۱۶ - ۱۷۱۷/۸۷	دریای Bohai در چین
Zhou et al., 2003	۴۲۳۸ - ۲۹۳۲۵	خلیج Daya در چین
Maldonado et al., 1999	۰/۱۱۳ - ۰/۴۸۹	دریای اژه (شرق مدیترانه)
Witt, 1995	۰/۵ - ۱۴	دریای بالتیک
Law et al., 1997	<۱ - ۲۴۸۱	آب‌های اطراف ولز و انگلستان
Maldonado et al., 1999	۰/۱۸۳ - ۰/۲۱۴	مصب دانوب
Maskaoui et al., 2002	۶۹۶۰۰ - ۲۶۹۲۰	دریای Xiamen در چین
Gustafson and Dichhut, 1997	۲۰ - ۶۵/۷	مصب جاسپیک آمریکا
Fernandes et al., 1997	۴ - ۳۶	مصب و رودخانه Seine فرانسه
Moon et al., 2001	۲/۸ - ۳۲/۶	خلیج Yeong کره
Bihari et al., 2007	ND* - ۳۰۵	خلیج Rijeka دریای آدریاتیک
مطالعه حاضر	۱/۵۶ - ۵/۹۱	سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)

\*ND: Non-Detectable

براساس این مقایسات غلظت tPAHs در آب دریا از سواحل استان بوشهر از غلظت این ترکیبات در دریای Bohai در چین، خلیج دایا در چین، آب‌های اطراف ولز و انگلستان، دریای Xiamen در چین بسیار کمتر است. در حالی که غلظت‌های اندازه‌گیری شده tPAHs سواحل استان بوشهر به‌طور تقریبی در محدوده غلظت‌های tPAHs به‌دست آمده از دریای بالتیک و مصب و رودخانه Seine فرانسه است. همچنین در مطالعه‌ای که میرزا و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی سطح آلودگی و منشأ ورودی ترکیبات PAHs در رسوبات، آب دریا و صدف خوراکی (*Saccostrea cucullata*) مناطق بین جزر و مدی سواحل استان بوشهر (شمال خلیج فارس) انجام دادند، سطح آلودگی ترکیبات PAHs در رسوبات و بافت نرم صدف را کم تا متوسط تعیین کرد که این نتایج تایید کننده این موضوع است که آب‌های ساحلی استان بوشهر دارای سطح پایینی از آلودگی به این ترکیبات هستند.

پایرن و بنزو (ghi) پرلین در هیچ کدام از ایستگاه‌ها مشاهده نشد. در هر دو ماه تیر و بهمن ایستگاه نایبند بیشترین غلظت و دیر کمترین غلظت را داشتند. ترکیبات PAHs به‌علت خاصیت آب‌گریزی، انحلال پذیری کمی در آب دارند و این انحلال‌پذیری با افزایش وزن مولکولی و افزایش ضریب حلالیت<sup>۱</sup> کاهش می‌یابد به‌طوری که غلظت ترکیبات پنج و شش حلقه ای که بیشترین وزن مولکولی و ضریب حلالیت را دارند، غلظت آنها در آب دریا بسیار پایین است و در نتیجه این ترکیبات تمایل بیشتر برای ته‌نشینی در رسوبات دارند (Walker, 2002).

با توجه به مطالب فوق، نتایج حاصل از توزیع ترکیبات PAHs در آب دریا (شکل ۲) در دو ماه تیر و بهمن نشان از غالبیت ترکیبات سه و چهار حلقه‌ای دارد که انحلال‌پذیری بیشتری نسبت به ترکیبات سنگین تر دارند که با نتایج حاصل از بررسی توزیع و غلظت ۱۰ ترکیب PAHs در آب و رسوب خلیج دایا چین در سال ۲۰۰۳ که نشان از غالبیت ترکیبات سه و چهار حلقه‌ای در نمونه‌های آب ایستگاه‌های مورد مطالعه داشت مطابقت دارد (Zhou et al., 2003). همچنین تحقیقی که در آب‌های شمالی خلیج فارس صورت گرفته است حاکی از غالبیت ترکیبات PAHs سه حلقه‌ای از جمله فناترن و مونومتیل فناترن داشت (Ehrhardt and Douabul, 1989).



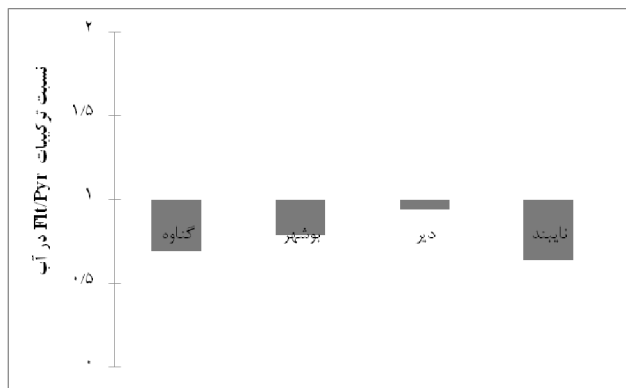
شکل ۲- توزیع ترکیبات PAHs سه، چهار و پنج حلقه‌ای در آب ایستگاه‌های مورد مطالعه در تیرماه و بهمن ماه

غلظت ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده در آب دریا در بهمن کمی بیشتر از غلظت ترکیبات اندازه‌گیری شده در تیرماه بود که احتمالاً علت آن سرعت بیشتر تجزیه ترکیبات PAHs در تیرماه به دلیل بالا بودن دمای آب دریا همچنین افزایش فرآیند اکسایش نوری است. این فرآیند برای ترکیباتی با وزن مولکولی پایین‌تر،

<sup>2</sup> kow

### ۳-۲. تعیین منبع آلودگی از طریق محاسبه نسبت‌های مولکولی در آب دریا

بوشهر و گناوه تحت تاثیر صنایع و تاسیسات مختلف نفتی از جمله تاسیسات جداکننده نفت از آب بهرکان، قرارگیری تقریبی ایستگاه مورد مطالعه روبروی جزیره خارک و آلودگی‌های شهری ناشی از تخلیه‌ی فاضلاب‌های تصفیه نشده انسانی، صنعتی و پایانه‌های نفتی شرکت نفت و پخش فرآورده‌های نفتی است.



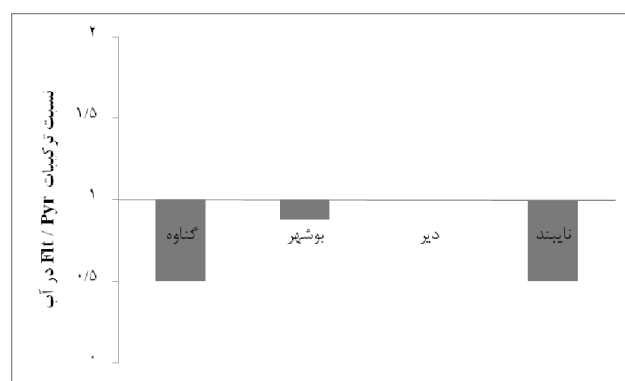
شکل ۴- نسبت فلورانتین به پیرن (Flu/Pyr) در بهمن ماه

در حالی که در ایستگاه‌های دیر و نایبند به علت دور بودن آن‌ها از مراکز صنعتی و اینکه در این ایستگاه به وضوح ورودی از نفت که تامین کننده منابع پتروژنیک باشد وجود ندارد، علت وجود این منابع احتمالاً ناشی از ریزش تصادفی نفت از شناورهای است که بین مسیر عسلویه تا خارک رفت و آمد داشته و تردد قایق‌ها و لنج‌های متعدد صیادی و غیر صیادی است که پساب‌های روغنی و نفتی خود را وارد دریا می‌کنند. براساس نسبت‌های مولکولی اندازه‌گیری شده می‌توان گفت که منشا PAHs در آب دریای سواحل استان بوشهر در بهمن‌ماه و تیرماه از هر دو منابع پایرولیتیک و پتروژنیک با غالبیت منابع پتروژنیک است. در واقع می‌توان گفت ورود PAHs به آب دریا از منابع نفتی بیشتر از ورود این ترکیبات از منابع سوختی است.

به‌طور کلی ترکیبات PAHs با وزن مولکولی سبک‌تر نسبت به ترکیبات با وزن مولکولی سنگین تر اثرات سمی کشندگی بیشتری برای موجودات دریایی دارند (Law et al., 1997). مجموع غلظت PAHs که باعث مرگ و میر ۵۰ درصد از جمعیت ارگانسیم‌های مختلف دریایی می‌شود (Lc50) را کمتر از ۱۰ ppm اندازه‌گیری کردند (Maskaoui et al., 2002; Jorgensen et al., 1991; Barron et al., 1999). نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که غلظت‌های tPAHs اندازه‌گیری شده در ایستگاه‌های مختلف بسیار پایین‌تر از ۱۰ ppm است و از نظر ایجاد سمیت حاد برای ارگانسیم‌های در معرض آب دریا،

در بسیاری از مطالعات جهت تعیین منابع وارد کننده ترکیبات PAHs به محیط زیست از محاسبه نسبت‌های مولکولی استفاده می‌شود. برای این منظور در این مطالعه نیز برای به دست آوردن منابع آلودگی در رسوبات خوریات موسی از دو نسبت Phe/Ant و Flu/Pyr که در مقدمه توضیح داده شد، استفاده گردید. نتایج حاصل از نسبت فنانترن به آنتراسن در هر دو ماه تیر و بهمن در آب دریای ایستگاه‌های مورد مطالعه کوچکتر از ۱۰ بود که نشان‌دهنده‌ی ورود ترکیبات PAHs از منابع پایرولیتیک است. این منابع پایرولیتیک در ایستگاه‌های مورد مطالعه در اثر فعالیت‌های قایق‌ها و شناورهایی است که همواره از ترکیبات نفتی مانند بنزین و گازوئیل به‌عنوان سوخت موتور خود استفاده می‌کنند و در نهایت ترکیبات حاصل از احتراق این ترکیبات نفتی، منابع پایرولیتیک را فراهم می‌سازند. یکی دیگر از منابع پایرولیتیک PAHs در این مناطق ته‌نشینی ترکیبات PAHs موجود در اتمسفر که به ذرات معلق متصل هستند که در اثر جریان‌های بادی می‌توانند در فواصل زیادی جابجا شوند و در اثر فرآیندهایی مثل خروج بارانی و ته‌نشینی‌های خشک وارد آب دریا و در نهایت رسوبات شوند (Witt, 1998).

نتایج نسبت‌های مولکولی حاصل از فلورانتین به پیرن در هر دو ماه تیر و بهمن کمتر از یک بود که نشان‌دهنده‌ی ورودی ترکیبات PAHs از مشتقات نفتی است (شکل‌های ۳ و ۴).



شکل ۳- نسبت فلورانتین به پیرن (Flu/Pyr) در تیرماه

در واقع فراوان‌تر بودن پیرن به فلورانتین موبد حضور PAHs مشتق شده از نفت است (Baumard et al., 1998). منابع وارد کننده PAHs ناشی از مشتقات نفتی (پتروژنیک) در ایستگاه‌های

سواحل مورد بررسی در سطح پایینی هستند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

غلظت ترکیبات PAHs در آب دریا ایستگاه‌های مورد مطالعه در مقاسیه با سایر مناطق ساحلی و بندری در شمال خلیج فارس و همچنین منابع آبی دنیا دارای غلظت‌های بسیار پایینی بودند، که به علت فاصله‌ی نسبتاً زیاد سواحل مورد مطالعه از منابع آلوده‌کننده نقطه‌ای<sup>۱</sup> مانند مراکز صنعتی و اسکله‌های نفتی است. با توجه به حجم بالای صنایع آلوده‌کننده نفتی و گازی و آلودگی‌های شهری ناشی از تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده انسانی و صنعتی در حد فاصل گناوه تا بوشهر انتظار می‌رفت نمونه‌های آب این ایستگاه‌ها غلظت بالاتری از ترکیبات PAHs را نسبت به ایستگاه‌های دیگر داشته باشند، اما نتایج نشان داد که در ایستگاه نایبند غلظت ترکیبات PAHs اندکی بیشتر است که علت آن احتمالاً شکل جغرافیایی خلیج نایبند است که یک خلیج نیمه بسته و جریان‌های جزر و مدی در آن قویتر و پدیده‌ی جابجایی و بازحرکت رسوبات<sup>۲</sup> نیز در آن بیشتر است در نتیجه رها شدن مجدد ترکیبات PAHs موجود در لایه‌های رسوب در ستون آب بیشتر است. بررسی توزیع ترکیبات PAHs و همچنین نسبت‌های مولکولی بین این ترکیبات در آب دریا ایستگاه‌های مورد مطالعه نشان داد که ایستگاه‌های مورد مطالعه در سواحل استان بوشهر تحت تاثیر مخلوطی از ورودی‌های پتروژنیک و پایرولیتیک PAHs هستند. همچنین با توجه به غالبیت ترکیبات ۳ و ۴ حلقه‌ای PAHs ورود ترکیبات PAHs از منابع پتروژنیک اهمیت بیشتری نسبت به منابع پایرولیتیک دارد. همچنین نتایج حاصل از غلظت‌های به دست آمده در آب دریا نشان داد که سواحل استان بوشهر از نظر پتانسیل اکوتاکسیکولوژی برای موجودات دریایی در سطح پایینی هستند، البته با توجه به خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی این ترکیبات، پایش مداوم این محیط ضروری به نظر می‌رسد.

#### منابع

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

- Andres, H.A.; Carla, V.S., Ruben, H.F.; Jorge, E.M., 2009. Polycyclic aromatic in water, Mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahia Blanca Estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85: 67-81.
- APHA (American Public Health Association), 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, in E. G., Arnold, S., Lenore, and D.E., Andrew (eds.), EPS Group incorporation, Hanover, Maryland, USA 3-5.
- Barron, M.G.; Podrabsky, T.; Ogle, S.; Ricker, R.W., 1999. Are aromatic hydrocarbons the primary determinant of petroleum toxicity to aquatic organisms? *Aquatic Toxicology* 46: 253-268.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P., 1998a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 765-776.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Dizer, H.; Hansen, P.D., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediment and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic sea; occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* 47: 17-47.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Sorbe, J.C.; Burgeot, T.; 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.
- Bihari, N.; Maja, F.; Vanda, P., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons and ecotoxicological characterization of seawater, sediment and Mussel (*Mytilus gallaprovincialis*) from the Gulf of Rijeka, the Adriatic Sea, Croatia, *Environmental Toxicology* 52: 379-387.
- Binmen, Mengchangle, He.; Li Tan, Chunye, L.; Xiangchun, Q., 2009. Distribution of polycyclic

<sup>1</sup> Point- source

<sup>2</sup> Remobilization

- Northwestern Black Sea Water. Environmental Sciences Technology. 33: 2693–2702.
- Maskaoui, K.; Zhou, J.L.; Hong, H.S.; Zhang, Z.L., 2002. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China. Environmental Pollution 118: 109, 122.
- McGroddy, S.E.; Farrington, J.W., 1995. Sediment pore water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. Environmental Science Technology 29: 1542–1550.
- Mirza, R.; Mohammady, M.; Dadoloahi, A.; Safahieh, A.R.; Savari, A.; Hajeb, P., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in, seawater, sediment and oyster (*saccostrea cucullata*) from the Northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province), Water, Air and Soil Pollution.
- Moon, H.B.; Ghoi, H.G.; Kim, S.S.; Lee, P.Y., 2001. Distributions of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in seawater and sediment from Yeong-il bay Korea. Journal of the korea society for environmental Analysis, 149-157.
- Munawar, I.F.; Carou, S.; Niblock, H. and Orimer, J., 2002. Aquatic ecosystem health of the Arabian Gulf: Status and research needs. In: Khan, N. Y. Munawar, M.P and Price, A.R.G (Eds), The Gulf Ecosystem: Heath and Sustainability. Bakhuy Publishers, Leiden, PP. 303-325.
- Neff, J.M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers, Barking, Essex, England. 262 PP.
- Petersen, H.; Naf, C.; Broman, D., 1997. Impact of PAH outlets from an oil refinery on the receiving water area – sediment trap fluxes and multivariate statistical analysis. Marine Pollution Bulletin 34: 85-95.
- ROPME/IMO., 1996. The effect of oil on the marine environment- An overview. Kuwait, P.312.
- aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bahia Sea (China). Marine Pollution Bulletin 58: 818-826.
- Ehrhardt, M.G. and A. Douabul., 1989. Dissolved petroleum residues and alkyl benzene photo-oxidation products in the upper Persian Gulf. Marine Chemosphere 26: 363-370.
- Fernandes, M.B.; Sicre, M.A.; Boireau, A.; Tronszynski, J., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. Marine Pollution Bulletin 34: 857–867.
- GEO ( Global Environment Outlook), 2000. United Nations Environment programmed ( UNEP).
- Gustafson, K.E and R.M. Dickhut., 1997. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water : evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations. Environmental toxicological chemistry 16: 452-461.
- Jørgensen, S.E.; Nielsen, S.N.; Jørgensen, L.A., 1991. Handbook of Ecological Parameters and Ecotoxicology. Elsevier, Amsterdam.
- Khan, N.Y., 2002. Physical and human geography. In: Khan, N.Y., Munawar, M.P. and Price, A.R.G (Eds), The Gulf system: Heath and Sustainability. Bakhuy Publishers, Leiden PP. 3-21.
- Law, R.J.; Dawes, V.J.; Woodhead, R.J.; Matthiessen, P., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. Marine Pollution Bulletin 34, 306–322.
- Magi, E.; Bianco, R.; Ianni, C.; Di Carro, M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. Environmental Pollution. 119: 91-98.
- Maldonado, C.; Bayona, J.M.; Bodineau, L., 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the



- and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 31: 237–248.
- Witt, G., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 36: 577–586.
- Witt, G., 2002. Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water bodies of the Baltic Sea. *Marine Chemistry* 79: 49–66.
- Zakaria, M.P.; Takada, H.; Tsutsumi, S.; Ohno, K.; Yamada, J.; Kouno, E. and Kumata, H., 2002. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs. *Environmental Sciences Technological* 36: 1907-1918.
- Zhou, J.L.; Maskaoui, K., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution* 121: 269–28.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Apply Geochemistry* 17: 129–162.
- Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Wang, X.H. and Wong, Y.S., 2001. Contamination of polycyclic aromatic 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.; Cattini, C., 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 50: 1619–1633.
- Walker, C.H., 2002. *Organic pollutants: an ecotoxicological perspective*. 2nd editions. London: Taylor & Francis.
- WFB., 1999. *The world fact book*. The e intelligence agency (CIA), USA, P.132.
- Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water