

توزیع و منشاء هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات خور

موسی، خلیج فارس

ایرج فقیری^{۱*}

Iraj.faghiri@gmail.com

روزبه میرزا^۲

چکیده

با توجه به اهمیت اکولوژیکی و بیولوژیکی خور موسی از نظر برداشتن فون وسیعی از موجودات و وجود صنایع و تاسیسات مختلف در اطراف آن و ورود آلاینده‌ها به این منطقه، پایش این اکوسیستم حیاتی ضروری است. هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) به علت پراکنش وسیع در محیط‌زیست و اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای موجودات زنده یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های شیمیایی هستند. در این تحقیق توزیع و منشاء ۱۵ ترکیب PAHs در رسوبات خوریات موسی مورد بررسی قرار گرفت.

نمونه برداری و آنالیز در تیرماه ۱۳۸۹ انجام پذیرفت. نمونه‌های رسوب از ۵ خور جعفری، احمدی، اردوله، غزاله و مریموس جمع‌آوری و بر روی یخ به آزمایشگاه انتقال و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۲۰- نگه‌داری شدند. بخشی از نمونه‌ها جهت به‌دست آوردن وزن خشک جدا شدند. نمونه‌های رسوب به کمک پودر سولفات سدیم بدون آب خشک شده و به کمک دستگاه سوکسله و با استفاده از حلال‌های دی‌کلرو متان به مدت ۸ ساعت تحت عمل استخراج قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها از ستون ۱ و ۲ کرماتوگرافی جهت گرفتن فراکشن‌های هیدروکربن عبور داده شدند. اجزاء به کمک دستگاه GC-MS آنالیز شدند. بازیافت ترکیبات PAHs در رسوب و صدف بیش از ۷۰ درصد بود.

دامنه مجموع غلظت ۱۴ ترکیب PAHs در بین ۷۰۳ تا ۳۳۰۲ نانوگرم بر گرم وزن خشک بود. بیش‌ترین غلظت ترکیبات PAHs به- ترتیب در خوریات جعفری، احمدی و اردوله مشاهده شد. رسوبات خوریات موسی دارای سطح آلودگی متوسط تا زیاد بودند. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که منشاء ورودی ترکیبات PAHs در رسوبات خوریات موسی از هر دو منشاء نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پایرولیتیک) با غلبه بر ترکیبات نفتی در ایستگاه جعفری است.

واژه‌های کلیدی: PAH، خورموسی، خور جعفری، رسوبات.

۱- کارشناسی ارشد آلودگی دریا، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، ایران * (مسئول مکاتبات).

۲- کارشناسی ارشد آلودگی دریا، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، ایران.

زمینه و هدف

های مولکولی PAHs معروف هستند، جهت تعیین منشأ PAHs استفاده می‌گردد (۹). چنانچه نسبت فنانترن به آنتراسن Phe/Ant بزرگ‌تر از ۱۵ باشد نشان‌دهنده پتروژنیک بودن منبع PAHs در محیط است و اگر کوچک‌تر از ۱۰ باشد نشان‌دهنده منبع پاپرولیتیک است. اگر نسبت بین فلورانتن به پایرن Flu/Pyr بزرگ‌تر از ۱ باشد منبع پاپرولیتیک و کوچک‌تر از ۱ پتروژنیک است (۱۰ و ۱۱). برای تعیین اثرات آلودگی، تعیین منابع و غلظت آلاینده‌ها در محیط‌های آبی به ارزیابی و پایش محیط نیاز است برای این منظور رسوبات مواد بسیار مفیدی هستند زیرا آلاینده‌ها را در خود نگه داشته و تصویر واضحی از حوادثی که در محیط آبی رخ داده است نشان می‌دهند. بنابراین برای پایش محیط کافی است که غلظت آلاینده در محیط بررسی شود.

خور موسی در استان خوزستان، در سواحل شمالی غربی خلیج فارس واقع شده و شاخص‌ترین اکوسیستم ساحلی از نوع پهنه‌های کشنده یا میان جزر و مدی است که به دلیل شرایط خاص محیطی در نوع خود در خلیج فارس بسیار با اهمیت می‌باشد. برخورداری این منطقه از موقعیت خاص جغرافیایی، منجر به ایجاد مجموعه‌ای از تأسیسات و صنایع پتروشیمی مانند مجتمع‌های پتروشیمی رازی و امام خمینی و نیز بنادر حساس و استراتژیکی مانند ماهشهر و اسکله‌های صادرات نفت شرکت نفت ایران گردیده است. بدون تردید استقرار این مراکز صنعتی در کناره‌های خور موسی موجب ورود حجم عظیمی از آلاینده‌های صنعتی و غیر صنعتی به آن شده است. از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در منطقه می‌توان به پساب‌های صنعتی، فاضلاب و سرریز آمونیاک و اوره تولیدی، فاضلاب‌های آلوده به مواد شیمیایی و نشأت نفت ناشی از حوادث مربوط به نفتکش‌ها و سکوهای نفتی اشاره کرد. با توجه به مطالب ذکر شده مبنی بر صنایع مختلف موجود و منابع ورودی ترکیبات نفتی به دریا در منطقه خور موسی بررسی، پایش و تعیین منشأ آلودگی این خور نسبت به آلودگی نفتی به خصوص هیدروکربن‌های

آلودگی نفتی یک پیامد اجتناب‌ناپذیر بر اثر رشد سریع جمعیت است که بر پایه تکنولوژی نفت قرار دارد. استفاده از منابع نفتی بدون وقفه در مقیاس بزرگ، به طور عمد یا تصادفی در حال افزایش بوده و یکی از بزرگ‌ترین دلایل آلودگی می‌باشد (۱). تولیدات نفتی عمدتاً شامل هیدروکربن‌های غیر حلقوی، هیدروکربن‌های حلقوی هیدروکربن‌های اولئوفین، فلزات سنگین، ترکیبات سولفوری، ترکیبات نیتروژنی، اکسیژن و هیدروکربن‌های آروماتیک است (۲). هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) آلاینده‌های آلی و منشا گرفته از ریزش‌های نفتی بوده و صدمات جدی به محیط دریایی وارد می‌کنند. هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) به علت دارا بودن خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی و هم‌چنین پایداری در اکوسیستم‌های دریایی بیشترین نگرانی را به خود اختصاص داده‌اند. برخی از ترکیبات آن در موجودات آبی تجمع پیدا کرده و به طور مثال در ماهیان به به ترکیبات واسطه سرطان‌زا و جهش‌زا انتقال پیدا کرده که سبب ایجاد جراحات کبدی، توسعه گنادی زودرس و کنترل نشده، بازدارندگی از تخم‌ریزی و توسعه تومورها می‌شود (۳) و در انسان‌هایی که در معرض غلظت بالای این اجزاء قرار می‌گیرند، ابتلا به سرطان ریه، پوست، مثانه و تومور ریه مشاهده شده است (۴).

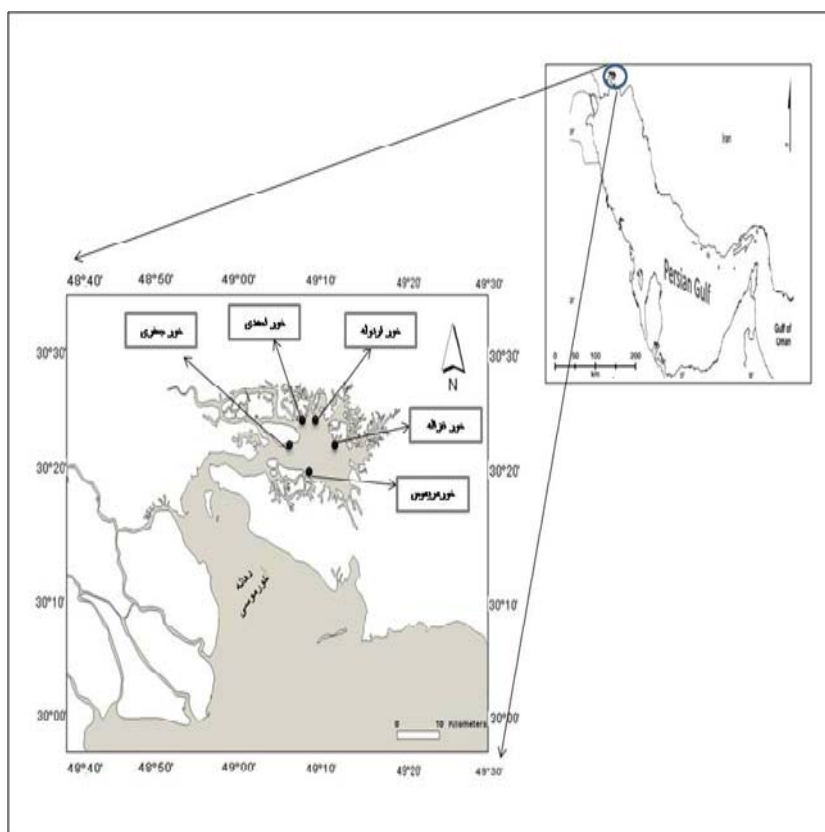
از صد ترکیب پلی آروماتیک حلقوی شناسایی شده آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) ۱۶ ترکیب PAHs را که دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی در حیوانات و انسان می‌باشند را تهیه کرده و این ترکیبات را بیش‌تر مورد مطالعه و توجه قرار داده است (۵). ترکیبات PAHs از طریق فرآیندهای مختلفی از جمله، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و شهری، ریزش‌های نفتی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، آتش‌سوزی جنگل‌ها، انفجار آتشفشان‌ها، آگروز اتومبیل‌ها و منابع غیر نقطه‌ای مانند رواناب‌های شهری و ته‌نشست‌های اتمسفری وارد محیط‌های آبی می‌شوند (۶-۸). پاره‌ای از ترکیبات PAHs به برخی دیگر که به نسبت-

و شکل (۱) آمده است. ایستگاه اول، دوم و سوم که به ترتیب شامل خور های جعفری، احمدی، اردوله هستند به دلیل نزدیکی به خروجی پساب صنایع پتروشیمی بندر امام (ره)، فارابی و رازی پذیرنده بیشترین ورودی مواد آلاینده هستند. ایستگاه چهارم و پنجم که خورهای غزاله و مریموس می باشند، فاصله نسبتاً زیاد از صنایع موجود دارند. فعالیت‌های غالب در این خورها عمدتاً شامل شناورهای صیادی و غیر صیادی است. نمونه برداری از خورهای جعفری، احمدی، اردوله، غزاله و مریموس در تیرماه ۱۳۸۹ انجام گرفت.

آروماتیک حلقوی با توجه به مطالعات اندکی که در زمینه این آلاینده‌ها در کشور ما 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 ۱۵ ترکیب PAHs در رسوبات خور موسی جهت تعیین وضعیت آلودگی منطقه و همچنین تعیین منابع ورودی ترکیبات PAHs به خور می‌باشد.

روش بررسی

با توجه به فعالیت صنایع آلوده کننده در منطقه خور موسی ۵ ایستگاه انتخاب شدند که مشخصات آن‌ها در جدول



شکل ۱- ایستگاه های مورد مطالعه در خور موسی

نمونه‌برداری را بر روی آن نوشته و آن را در مجاورت یخ به آزمایشگاه انتقال داده شد. تمام نمونه تا زمان آنالیز و انجام آزمایشات در دمای ۲۰- نگه داری شدند.

نمونه‌های رسوب از هر ایستگاه با استفاده از گرب ون وین برداشته و لایه سطحی (۵-۰ سانتی متر) آن با استفاده از یک بیلچه استیل قبلاً شسته شده جدا گشته و درون ظرف استیل درب دار قرار داده شد و سپس مشخصات منطقه

جدول ۱- مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه با دستگاه GPS

| شماره | ایستگاه | مختصات جغرافیایی |
|-------|------------|---------------------|
| ۱ | خور جعفری | ۳۰° ۲۵' N ۴۹° ۰۶' E |
| ۲ | خور احمدی | ۳۰° ۲۷' N ۴۹° ۰۷' E |
| ۳ | خور اردوله | ۳۰° ۲۷' N ۴۹° ۰۹' E |
| ۴ | خور غزاله | ۳۰° ۲۵' N ۴۹° ۱۱' E |
| ۵ | خور مریموس | ۳۰° ۲۲' N ۴۹° ۰۸' E |

استخراج ترکیبات PAHs

۱۰ گرم از رسوبات همگن شده بر مبنای وزن خشک، توسط دستگاه فریز خشک آگیری شدند. به منظور آگیری با سدیم سولفات^۲ (Na₂SO₄) یکنواخت شدند. (در تمامی مراحل کار، سدیم سولفات قبل از استفاده در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفت). نمونه‌های همگن شده به استوانه‌های سلولزی (با نام تجاری کارتوش) انتقال یافتند، سپس به هر کارتوش حاوی نمونه، مقدار معینی (۵۰ میکرولیتر) استانداردهای داخلی برای سنجش دقت انجام کار و مقدار بازیافت نمونه^۱ اضافه شد (استانداردهای داخلی^۲ استفاده شده شامل Phenantere- Naphtalene-d₈ -d₁₀-Perylene-d₁₂-Chrysene-d₁₂ بود). در مرحله بعد عمل استخراج توسط سیستم سوکسله، با ریختن ۳۵۰ سی سی از حلال دی کلرومتان^۳، در بالن‌های سوکسله انجام شد. تمامی حلال‌های مورد استفاده تقطیر شدند. در ادامه جهت حذف ترکیبات سولفوری، نمونه‌ها را در ۷-۸ گرم مس فعال به مدت یک شب قرار دادیم و حجم نمونه‌های خارج شده از مس به کمک دستگاه روتاری تا حجم ۲ ml کاهش یافت. برای جداسازی و خالص سازی هیدروکربن‌های نفتی، نمونه‌ها از ستون یک و دو کروماتوگرافی عبور داده شدند. که ستون یک کروماتوگرافی حاوی سیلیکا ژل غیرفعال بود، که جهت جداکردن ترکیبات قطبی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های خروجی از ستون یک کروماتوگرافی تا حجم ۱ ml کاهش حجم دادند و از

ستون دو کروماتوگرافی که حاوی سیلیکا ژل فعال است عبور داده شدند. ترکیبات PAHs به وسیله شستشو ستون دو به کمک ۱۴ ml حلال هگزان/دی کلرو متان (۷/۳) جداسازی شدند. در نهایت نمونه‌ها به کمک گاز نیتروژن خالص تا نزدیکی های خشک شدن کاهش حجم یافتند و در ۱۵۰ میکرولیتر ایزواکتان حل و درون ویال‌های مخصوص جهت تزریق به دستگاه GC-MS قرار داده شدند (۱۲).

دستگاه GC-MS

تمامی نمونه‌ها استخراج شده به کمک دستگاه GC-MS مدل (Agilent 6890N) آنالیز شدند. دستگاه GC-MS، دارای ستون HP-5MS با طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و فیلم نازک ۰/۲۵ میکرومتر نصب شده بر روی دستگاه ایجیلنت (HP) با آشکار سازانتخاب 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 سانتی گراد و ولتاژ الکترونی معادل ۲۰۰۰ الکترون ولت بود. دمای اولیه در ۷۰ درجه سانتی گراد برای ۲ دقیقه نگه داشته شد سپس برنامه افزایش دما به صورت ۳۰ درجه سانتی گراد در دقیقه تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد، ۴ درجه سانتی گراد در دقیقه تا ۳۱۰ درجه سانتی گراد به دستگاه داده شد و دما برای ۱۰ دقیقه ثابت ماند (۱۲).

- 1- Recovery
- 2- Internal Standard
- 3- Dichloromethane (DCM)

یافته ها

PAHs (دو و سه حلقه‌ای) در تمامی ایستگاه نسبت به ترکیبات سنگین (۴ تا ۶ حلقه‌ای) کمتر بود. غلظت ترکیبات سنگین پلی آروماتیک حلقوی که دارای اثرات سرطانزا و جهش‌زا هستند در تمامی ایستگاه‌های مورد مطالعه بالا بود. بر مبنای تقسیم‌بندی Baumard و همکارانش (۱۰) رسوبات جمع‌آوری شده از خوریات موسی دارای سطح آلودگی متوسط تا زیاد است (جدول ۳).

نتایج مربوط به غلظت ۱۵ ترکیب PAHs در رسوبات خور موسی در جدول (۲) نشان داده شده است. دامنه غلظت مجموع ۱۵ ترکیب PAHs در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه بین ۷۰۳ تا ۳۳۰۲ نانوگرم بر گرم وزن خشک بود. بیش‌ترین غلظت ترکیبات PAHs مربوط به ترکیب پنج حلقه ای بنزو (b) فلورانتن در خور جعفری و کم-ترین غلظت مربوط به ترکیب دو حلقه ای اسنفتالین در ایستگاه‌های احمدی و مریموس بود. غلظت ترکیبات سبک

جدول ۲- غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات خوریات موسی

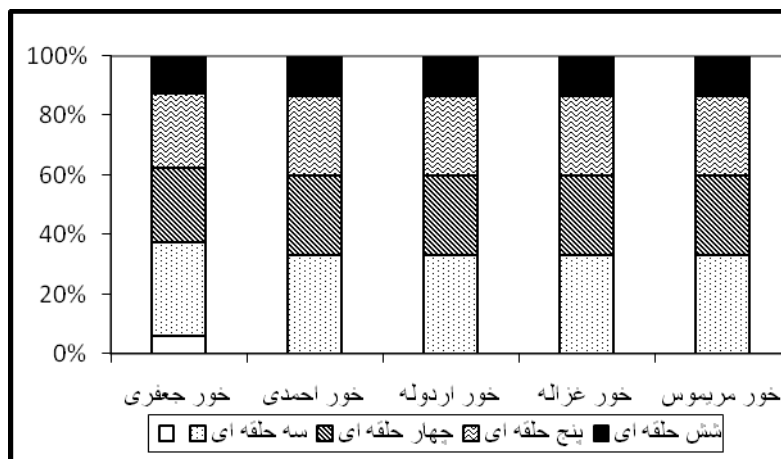
| ترکیبات | جعفری | احمدی | اردوله | غزاله | مریموس |
|-------------------------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Acenaphthylene | ۸۶ | ۷۱ | ۱۰۷ | ۶۳ | ۳۸ |
| Acenaphthene | ۳۷ | ۱۰ | ۱۲ | ۱۱ | ۱۰ |
| Fluorene | ۱۰۱ | ۱۷ | ۶۷ | ۲۰ | ۲۱ |
| Phenanthrene | ۳۸۶ | ۶۹ | ۱۴۵ | ۷۲ | ۶۱ |
| Antheracene | ۲۲ | ۲۴ | ۲۴ | ۲۰ | ۲۰ |
| Fluranthrene | ۳۳۷ | ۷۵ | ۱۱۳ | ۹۴ | ۷۴ |
| Pyrene | ۶۱۶ | ۱۵۳ | ۲۵۲ | ۱۷۵ | ۱۳۲ |
| Benzo[a]antheracene | ۴۳ | ۵۳ | ۵۸ | ۵۱ | ۱۴۷ |
| Chrysene | ۵۰۲ | ۵۱ | ۵۲ | ۴۲ | ۳۸ |
| Benzo[b]flurantherene | ۶۹۰ | ۷۳ | ۶۴ | ۶۱ | ۵۵ |
| Benzo[k]flurantherene | ۲۴ | ۳۰ | ۳۰ | ۲۸ | ۲۵ |
| Benzo[a]pyrene | ۱۲۷ | ۵۳ | ۵۳ | ۵۱ | ۴۶ |
| Dibenzo(gh) antheracene | ۱۱۸ | ۴۶ | ۴۴ | ۴۲ | ۳۷ |
| Indeno[1,2,3-cd]pyrene | ۱۴۰ | ۶۴ | ۶۱ | ۵۵ | ۵۱ |
| Benzo[ghi]perylene | ۷۳ | ۵۲ | ۴۹ | ۴۹ | ۴۸ |
| Phe/Ant | ۱۷/۵۵ | ۲/۸۷ | ۶/۰۴ | ۳/۶ | ۳/۰۵ |
| Flu/Pyr | ۰/۵۴ | ۰/۴۹ | ۰/۴۴ | ۰/۵۳ | ۰/۵۶ |
| ∑PAHs (ng/g dry weight) | ۳۳۰۲ | ۸۴۱ | ۱۱۳۱ | ۸۳۴ | ۷۰۳ |

ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه‌ای داشت، مطابقت داشت. بالاتر بودن غلظت ترکیبات PAHs با وزن ملکولی بالا PAHs نسبت به PAHs با وزن ملکولی پایین در رسوبات مناطق دریایی و رودخانه ای، احتمالاً ناشی از حلالیت پایین این ترکیبات در ستون آبی و در نتیجه تمایل بیش‌تر این ترکیبات برای ته-نشینی در رسوبات می‌باشد. زیرا با افزایش جرم ملکولی این

نتایج حاصل از توزیع ترکیبات PAHs در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه غالبیت ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه‌ای را نشان داد (شکل ۲). که این نتایج با تحقیقات حاصل از Mostafa و همکارانش (۱۳) بروی رسوبات ساحلی خلیج عدن در یمن و Loredana و همکارانش (۱۲) بروی رسوبات ساحلی لاگون Stagnone در ایتالیا که نشان از غالبیت

بنابراین احتمالاً در رسوبات این منطقه نیز ترکیبات سنگین به دلیل حلالیت کم تر در ستون آبی و تمایل به تجمع در رسوبات، از غالبیت بیش تری برخوردارند.

ترکیبات و افزایش ضریب حلالیت این ترکیبات در آب کاهش یافته بنابراین جذب مواد آلی معلق در ستون آبی شده و پس از رسیدن به کف دریا در رسوبات تجمع می یابند (۱۵ و ۹ و ۱۴).



شکل ۲- ترکیبات PAHs سه، چهار، پنج و شش حلقه‌ای در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه

جدول ۳ - مقایسه مقادیر tPAHs رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه با مقادیر tPAHs رسوبات سایر نقاط جهان

| منبع | سطح آلودگی | (ng/g Σ PAHs dw) | منطقه |
|-------------|------------------|-------------------------|-------------------------------|
| (۱۶) | کم تا متوسط | ۱۰-۱۴۰۰ | خور (کایونگی) کره |
| (۱۰) | #کم تا خیلی زیاد | ۱-۲۰۵۰۰ | #غرب دریایی مدیترانه، فرانسه |
| (۱۷) | #متوسط تا زیاد | ۲۰۷-۲۶۷۰ | #خور ما سان کره |
| (۱۸) | #کم تا متوسط | ۰/۵۶-۱۸۰# | مصب چاسپیک آمریکا##### |
| (۱۹) | #کم تا متوسط | ۷/۶-۸۱۳ | خور(تودوس) مکزیک |
| (۲۰) | #متوسط تا زیاد | ۳۲۵-۵۱۹۳# | خلیج (تارناتو) ایتالیا |
| (۲۱) | کم تا زیاد | ۹/۵-۱۹۰ | دریایی یالتیک |
| (۲۱) | #کم | ۲۱-۷۲ | #دلتای نیجر- نیجریه |
| (۲۳) | #کم تا خیلی زیاد | ۷۷/۹-۲۴۶۰۰# | #سواحل دارالسلام تانزانیا |
| (۲۴) | متوسط تا زیاد | ۴۵۴-۳۱۲۰ | ایالت تاباسکو، مکزیک |
| (۵) | کم تا خیلی زیاد# | #۱۳-۶۶۰۰ | خلیج عمان، بحرین## |
| (۵) | #کم | #۰/۵۵-۹۲ | خلیج عمان، قطر### |
| (۵) | #کم | #۰/۶-۹/۴ | #خلیج عمان، امارات### |
| (۲۵) | #کم تا متوسط | ۴۱/۷-۲۲۷/۶# | #سواحل استان بوشهر، خلیج فارس |
| مطالعه حاضر | متوسط تا زیاد | ۷۰۳-۳۳۰۲ | خور موسی، خلیج فارس |

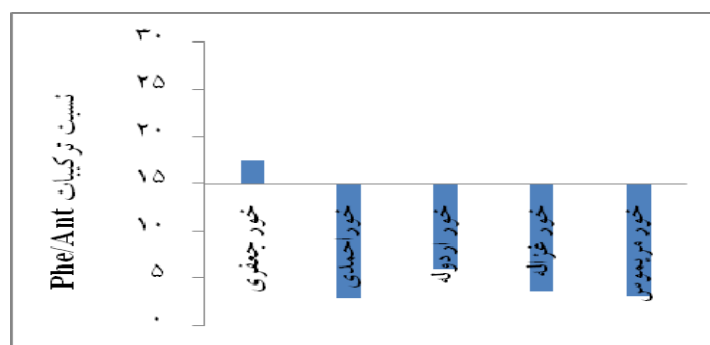
۱۰۰-۱، کم، ۱۰۰۰-۱۰۰، متوسط، ۵۰۰۰-۱۰۰۰، زیاد، ۵۰۰۰۰-۵۰۰۰۰، خیلی زیاد نانو گرم بر گرم وزن خشک (۱۰).

تمامی ایستگاه‌های به استثنای خور جعفری کم‌تر از ۱۰ بود که نشان‌دهنده ورود ترکیبات PAHs از منابع پایرولیتیک در این ایستگاه‌ها بود. این منابع پایرولیتیک در ایستگاه‌ها مورد مطالعه در اثر فعالیت های قایق ها و شناورهای صیادی و غیر صیادی است که همواره از ترکیبات نفتی مانند بنزین و گازوئیل به عنوان سوخت موتور خود استفاده می‌کنند که در نهایت ترکیبات حاصل از احتراق این ترکیبات نفتی، منابع پایرولیتیک را فراهم می‌سازند. یکی دیگر از منابع پایرولیتیک PAHs در این مناطق ورود ترکیبات PAHs حاصل از احتراق مواد سوختی در دمای بالا در صنایع پتروشیمی به اتمسفر است، که به ذرات معلق متصل هستند و در اثر جریان‌های بادی می‌توانند در فواصل زیادی جابجا شوند و در اثر فرآیندهای مثل خروج بارانی و ته نشینی های خشک وارد آب دریا و در نهایت رسوبات بشوند (۲۶).

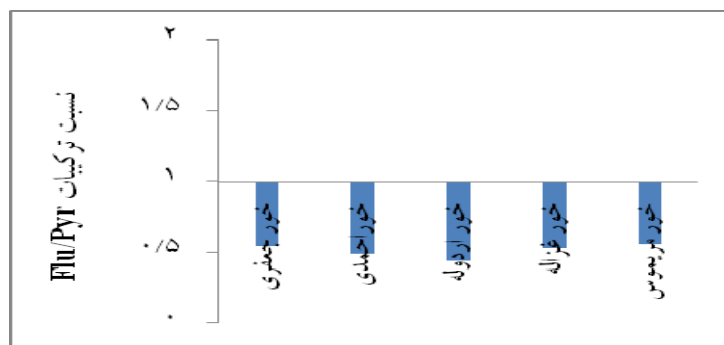
نتایج به‌دست آمده از مطالعه حاضر بر روی رسوبات ایستگاهی با نتایج به‌دست آمده از مطالعات ترکیبات PAHs در رسوبات سایر نقاط جهان در جدول ۳ مقایسه شده است. سطح آلودگی در رسوبات خوربات موسی با رسوبات خور Masan کره، خلیج Tarnato ایتالیا، ایالت Tabasco در مکزیک و رسوبات دریای خزر در آذربایجان که همگی دارای سطح آلودگی متوسط تا زیاد بودند مطابقت داشت.

تعیین منابع آلودگی

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 به‌دست آوردن منابع آلودگی در رسوبات خوربات موسی از دو نسبت Phe/Ant و Flu/Pyr که در مقدمه توضیح داده شد استفاده شد. نتایج حاصل از نسبت Phe/Ant



شکل ۳- نسبت فناترن به آنتراسن (Phe/Ant)



شکل ۴- نسبت فلورانتن به پیرن (Flu/Pyr)

درصد جوامع بیولوژیک در خطرند، ارائه شده است. بسیاری از محققین بیان کردند که ERL و ERM جهت شناسایی سمی یا غیر سمی بودن رسوبات برای موجودات بنتیکی استانداردهای مفیدی هستند (۲۷). در واقع اگر تمامی غلظت‌های PAHs زیر حد ERL باشند رسوبات غیر سمی و در صورتی که تعدادی از غلظت‌ها بالای حد ERM باشند رسوبات دارای اثرات سمی هستند (جدول ۴). همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است ترکیب اسنفتن در خور جعفری بالاتر از حد ERL بود. همچنین ترکیب فلورن در خور جعفری، اردوله، غزاله و مریموس بالاتر از حد ERL بود. در میان ترکیبات سه حلقه‌ای و پنج حلقه‌ای تنها ترکیبات فنانترن و دی بنزو (ah) آنتراسن در خور جعفری بالاتر از حد ERL بود. تمامی غلظت‌های ترکیبات فردی PAHs و غلظت tPAHs در ایستگاه‌های مورد مطالعه پایین‌تر از حد ELM بود. با توجه به جدول فوق می‌توان نتیجه گرفت که غلظت‌های برخی از ترکیبات PAHs در خور جعفری بالاتر از حد استاندارد کیفیت رسوب NOAA هستند و پتانسیل خطر آفرینی و آسیب رسانی برای جوامع کفزی در این خور نسبت به سایر خوریات مورد مطالعه بیش‌تر است.

نسبت دیگری که در این تحقیق جهت تعیین منشاء آلودگی هیدروکربنی مورد استفاده قرار گرفت نسبت بین فلورانتن به پیرن Flu/Pyr بود. نتایج حاصل از این نسبت نشان داد که در تمامی ایستگاه‌های مورد نسبت فلورانتن به پیرن کم‌تر از یک بود که نشان دهنده ورود ترکیبات PAHs از منابع نفتی است. در واقع فراوان‌تر بودن پیرن به فلورانتن موید حضور PAHs مشتق شده از نفت است (۱۱). (در خور موسی تحت تاثیر صنایع و تاسیسات مختلف نفتی از جمله پتروشیمی بندر امام (ره)، پتروشیمی فارابی و رازی، منطقه ویژه اقتصادی و پساب‌های تصفیه نشده انسانی، صنعتی و همچنین پایانه و کارگاه‌های تعمیرات کشتی‌ها و شناورها و ورود انواع مختلف سوخت‌های بنزینی و دیزلی از کلیه شناورها، کشتی‌ها، نفتکش‌ها و قایق‌های موجود در این ایستگاه‌ها می‌باشند. براساس نسبت‌های مولکولی اندازه‌گیری شده می‌توان گفت که منشاء PAHs در رسوبات خوریات موسی از هر دو منابع پیرولیتیک و پتروژنیک با غالبیت منابع پتروژنیک خور جعفری است.

ارزیابی سمیت ترکیبات PAHs در رسوبات

نتایج حاصل از اندازه‌گیری غلظت PAHs ایستگاه‌های مورد مطالعه خورموسی با استاندارد کیفیت رسوب آمریکا^۱ (NOAA) مقایسه شده است. مقایسه با استانداردها یکی از اولین کارهایی می‌باشد که برای تخمین وجود یا عدم وجود آلودگی در منطقه مورد مطالعه صورت می‌گیرد. هدف از تعیین استانداردهای کیفیت رسوبات، محافظت از محیط‌های آبی و تعیین سطح سلامت رسوب از نظر میزان غلظت آلاینده‌ها از جمله ترکیبات آلی است. در استاندارد کیفیت رسوب NOAA دو معیار برای آلودگی در رسوبات بیان شده است که به صورت ERL^۲ حدی که کم‌تر از ۱۰ درصد جوامع بیولوژیک در خطرند و ERM^۳ حدی که کم‌تر از ۵۰

1- National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA)

2- Effects Range-Low (ERL)

3- Effects Range-Median (ERM)

جدول ۴- مقایسه مقادیر ترکیبات PAHs رسوبات، به تفکیک ایستگاه های مورد مطالعه (ng/g dw) با استاندارد

(Long et al., 1995)NOAA

| خورمریموس | خور غزاله | خور اردوله | خور احمدی | خور جعفری | استاندارد NOAA (ng/g dw) | | ترکیبات PAHs |
|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|--------------------------|------|------------------------|
| | | | | | ERM | ERL | |
| ۳۸ | ۶۳ | ۱۰۷ | ۷۱ | ۸۶ | ۲۱۰۰ | ۱۶۰ | اسفتایلین |
| ۱۰ | ۱۱ | ۱۲ | ۱۰ | ۳۷ | ۵۰۰ | ۱۶ | اسفتن |
| ۲۱ | ۲۰ | ۶۷ | ۱۷ | ۱۰۱ | ۵۴۰ | ۱۹ | فلورن |
| ۶۱ | ۷۲ | ۱۴۵ | ۶۹ | ۳۸۶ | ۱۵۰۰ | ۲۴۰ | فنانترن |
| ۲۰ | ۲۰ | ۲۴ | ۲۴ | ۲۲ | ۱۱۰۰ | ۸۵ | آنتراسن |
| ۷۴ | ۹۴ | ۱۱۳ | ۷۵ | ۳۳۷ | ۵۱۰۰ | ۶۰۰ | فلورانتن |
| ۱۳۲ | ۱۷۵ | ۲۵۲ | ۱۵۳ | ۶۱۶ | ۲۶۰۰ | ۶۶۵ | پایرن |
| ۱۴۷ | ۵۱ | ۵۸ | ۵۳ | ۴۳ | ۱۶۰۰ | ۲۶۱ | بنزو(a)آنتراسن |
| ۳۸ | ۴۲ | ۳۰ | ۵۱ | ۲۴ | ۲۸۰۰ | ۳۸۴ | کرایسن |
| ۲۵ | ۲۸ | ۵۳ | ۳۰ | ۱۲۷ | ۱۶۰۰ | ۴۳۰ | بنزو (k) فلورانتن |
| ۴۶ | ۵۱ | ۴۴ | ۵۳ | ۱۱۸ | ۲۸۰۰ | ۴۳۰ | بنزو(a)پایرن |
| ۳۷ | ۴۲ | ۶۱ | ۴۶ | ۱۴۰ | ۲۶۰ | ۶۳ | دی بنزو (ah) آنتراسن |
| ۵۱ | ۵۵ | ۴۹ | ۶۴ | ۷۳ | ۹۵۰ | ۲۴۰ | ایندنو(۱و۲و۳-cd) پایرن |
| ۴۸ | ۴۹ | ۴۹ | ۵۲ | ۷۳ | ۳۳۰ | ۸۵ | بنزو(ghi) پرلین |
| ۷۰۳ | ۸۳۴ | ۱۱۳۱ | ۸۴۱ | ۳۳۰۲ | ۴۴۷۹۲ | ۴۰۲۲ | tPAHs |

بحث و نتیجه گیری

تاسیسات و صنایع پتروشیمی است، در واقع منابع عمده آلودگی نفتی در این خورها تردد شناورها و قایق های صیادی و غیر صیادی و ریزش های تصادفی نفت از این شناورها است. توزیع ترکیبات PAHs در رسوبات خوربات موسی نشان از غالبیت ترکیبات سنگین PAHs (چهار، پنج و شش حلقه- ای) داشت. بررسی توزیع ترکیبات PAHs و همچنین نسبت های مولکولی بین این ترکیبات در رسوبات ایستگاه های مورد مطالعه نشان داد که ایستگاه های مورد مطالعه در خوربات موسی تحت تاثیر مخلوطی از ورودی های پتروژنیک و پایرولیتیک PAHs هستند. همچنین نتایج حاصل از غلظت های به دست آمده در رسوبات خوربات موسی نشان داد که

بیشترین غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات خوربات موسی به ترتیب در ایستگاه های جعفری، احمدی و اردوله مشاهده شد. علت بالا بودن غلظت ترکیبات PAHs در این ایستگاه ها نزدیکی آن ها به صنایع و تاسیسات پتروشیمی امام خمینی (ره)، رازی، فارابی است که بیشترین پساب این تاسیسات را دریافت می کنند. همچنین پایانه و کارگاه های تعمیرات کشتی ها و شناورها و تردد زیاد قایق های و شناورهای صیادی و غیر صیادی در این ایستگاه ها از عوامل بالا بودن غلظت ترکیبات PAHs در این ایستگاه ها است. خورهای غزاله و مریموس به ترتیب کمترین غلظت ترکیبات PAHs را نشان دادند که این موضوع به علت فاصله نسبتاً زیاد این خورها از

- biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 50: 1619–1633.
- 6- Neff, J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects. Applied Science Publishers, Barking, Essex, England. 262 PP.
- 7- 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.
- 8- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129–162.
- 9- 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.
- 10- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology Chemicals* 17: 765–776.
- 11- 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.
- 12- Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E. تنها رسوبات خور جعفری از نظر پتانسیل اکوتاکسیکولوژی و آسیب رسانی به جوامع کفزی در وضعیت هشدار و خطر قرار دارد که با توجه به خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی این ترکیبات پایش مداوم این محیط و ارائه راهکارهایی جهت کاهش آلودگی و ورود این ترکیبات به محیط‌های دریایی ضروری به نظر می‌رسد.
- منابع**
- ۱- دبیری، م، ۱۳۷۹، آلودگی محیط زیست (هوا – آب – خاک – صوت). نشر اتحاد، تهران، ۳۹۹ ص.
- 2- Lima, I., Moreira, S. M., Rendon – Von Osten J., Soares, A. M. V. M. and Guilhermino, L. 2007. Biochemical responses of the marine mussel *Mytilus galloprovincialis* to petrochemical environmental contamination along the North – western coast of Portugal. *Chemosphere* 66, 1230-1242.
- 3- Barbour, E.K., Sabra, A.H., Shaib, H.A., Berckley, A.M., Farajalla, N.S., Zurayk, R.A., Kassaify, Z.G., 2008. Baseline data of polycyclic aromatic hydrocarbons correlation to size of marine organisms harvested from a war-induced oil spill zone of the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 56, 770–797.
- ۴- هالک، ف، ۱۳۸۶، تعیین پراکنش ترکیبات سرطان‌زای پلی‌آروماتیک (PAHs) در هوا با استفاده از مدلسازی در GIS (مطالعه موردی تهران). *مجله محیط شناسی*. سال ۳۴. شماره ۴۷. صفحه ۳۷–۴۲.
- 5- Tolosa, I., de Mora, S.J., Fowler, S.W., Villeneuve, J., Bartocci, J., Cattini, C. 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine

- 19- Macias-Zamora, J.V., Mendoza-Vega, E., 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
- 20- Storelli, M.M., Marcotrigiano, G.O., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons distributions in the sediment from the Mar Piccol, Inian Sea, Italy. *Environmental Contamination Toxicology* 65, 537-544
- 21- Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 31: 237–248.
- 22- 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. *Sciences of the Total Environment* 340, 123–136.
- 23- Gaspare, 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. *Environ. Pollut.* 1-11.
- 24- Botello, A.V., Gonzales, C., Diaz, G. 1991. Pollution by petroleum-hydrocarbons in sediment from continental-shelf of Tabasco State, Mexico. *Bulletin Environment Contamination Toxicology*, 47, 565-571.
- 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.
- 13- Mostafa, A.R., Terry, L.W., Stephen, T.S., Kawi, A.A., Barakat, A.O. 2009. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden. *Marine Systems* 78, 1-8.
- 14- Walker, C. H. 2002. Organic pollutants: an ecotoxicological perspective. 2nd editions. London: Taylor & Francis.
- 15- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Zheng, M., Zhang, Z., Hao, Y., Fang, M., 2007b. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Sci. Total Environ.* 386, 33–41.
- 16- Kim, G.B., Maruya, K.A., Lee, R.F., Lee, J.H., Koh, C.H., Tanabe, S., 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 7–15.
- 17- Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R., Chang, M., 2005. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea.. 50, *Marine Pollution Bulletin* 319–326.
- 18- Foster, G.D., Wright, D.A., 1988. Unsubstituted polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments, clams, and clam worms from Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 19, 459–465.

27- 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. *Environ. Manage.* 19, 81–97.

۲۵- میرزا، ر.، داداللهی، ع.، صفاهیه، ع.ر.، محمدی، م.، سواری، ا.، عابدی، ا.، ۱۳۸۹، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) در رسوبات و صدف صخره ای (*Saccostrea cucullata*) در منطقه بین جزرومدی سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)، نشریه اقیانوس شناسی، شماره پنجم، بهار ۱۳۹۰.

26- Witt, G., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 36: 577–586.