

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره ده، دی ماه ۹۸

بررسی میزان هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs) در رسوبات سطحی

سواحل سیسنگان - بخش جنوبی دریای خزر

حسین باقری^{۱*}

hosseinbagheri@inio.ac.ir

کاظم درویش بسطامی^۲

علی حمزه پور^۳

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۲/۰۵

چکیده

زمینه و هدف: هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs) از مهم ترین آلاینده های محیط زیستی هستند که از منابع مختلفی تولید می گردند و در آب و خصوصاً در رسوبات بسیار پایدار بوده و تجزیه آنان به کندی صورت می گیرد. تعداد ۱۶ ترکیب این آلاینده ها از سوی آژانس بین المللی حفاظت محیط زیست (EPA) جزء ترکیبات خطرناک سرطان زا معرفی شده اند. در این مطالعه میزان ۱۶ ترکیب هیدروکربن حلقوی آروماتیک (PAHs) در رسوبات سطحی سواحل سیسنگان (بخش جنوبی دریای خزر) بررسی گردید.

روش بررسی: ۱۲ نمونه رسوب از چهار ترانسکت به کمک نمونه بردار ون وین برداشت گردید. آنالیز ترکیبات PAHs با استفاده از دستگاه HPLC (کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا) انجام شد و غلظت هر یک از ترکیبات (۱۶ ترکیب) در هر ایستگاه مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: غلظت کل PAH ها در رسوب از ۹۴/۵۵ تا ۳۳۶/۳۳ نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب متغیر بود. بیش ترین غلظت فردی PAHs مربوط به بنزو (b) فلورانتن و فلورانتن با ۹۷/۵ و ۱۳۲ نانو گرم بر گرم بود و ترکیبات بنزو (k) فلورانتن، دی بنزو (a,h) انتراسن، بنزو (g,h,i) پرین، اسنافتیلن، بنزو (a) پیرن و ایندینو در هیچ کدام از ایستگاه ها مشاهده نشد. ماده آلی بین ۹/۹۵-۱/۶۵ درصد متغیر بود.

نتیجه گیری: رسوبات منطقه سیسنگان دارای آلودگی کم تا متوسط بوده و منشا ترکیبات PAHs در رسوبات این منطقه (سیسنگان) بخشی پایروژنیک (منبع فسیلی) و بخشی نیز پتروژنیک می باشد. از مقایسه مقادیر PAHs به دست آمده در این منطقه با مقادیر استاندارد (ISQGS, NOAA) مشخص گردید آلودگی رسوبات در حال حاضر اثر سویی برای موجودات ندارد.

واژه های کلیدی: هیدروکربن های حلقوی آروماتیک (PAHs) - آلودگی - رسوب - سیسنگان، دریای خزر

۱- عضو هیئت علمی پژوهش گاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی، تهران * (مسوول مکاتبات)

۲- کارشناس پژوهشی پژوهش گاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی

۳- کارشناس پژوهشی پژوهش گاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی، تهران

The Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contamination in Sediments of Sisangan Coastal Sediments in South Caspian Sea

Hossein Bagheri^{1*}

Hosseinbagheri@inio.ac.ir

Kazem Darvish Bastami²

Ali Hamzepour³

Accepted: 2016.05.29

Received: 2016.02.24

Abstract

Introduction: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) is the most important environmental pollutants which originated from various sources. They are stable in seawater and especially in sediments and their degradation occur slowly. Sixteen numbers of this pollutant are introduced by Environmental Protection Agency (EPA) as serious carcinogen compounds. In this study, the contents of 16 PAHs compounds were determined in the sediments of Sisangan coastal sediments (South Caspian Sea).

Material and Methods: The sampling was performed by Van Veen grab from 12 sites and 4 transect of the study area. Determination of PAHs (16 components) was performed by high performance liquid chromatography (HPLC).

Results: The results showed that the total concentration of PAHs varied between 94.55- 336.33 ng/g dry weight of sediments. Maximum individual concentration of PAHs was 132, 97.5 ng g⁻¹ belonged to benzo(b) flouranthene and flouranthene and Benzo[k]fluoranthene, dibenzo(a,h)anthracen, benzo(g,h,i)perylene, acenaphylen, benzo(a)pyren and indino were not detected in all of the sampling sites. The total organic matters (TOM) of sampling sites were different from 1.65 to 9.95%.

Conclusion: Comparison of PAHs concentrations in the studied sediments with other places in the world showed (PAHs) pollutions of studied sediments are medium to low and results also showed that PAHs pollutants in this area have both pyrogenic (Fuel) and petrogenic sources. Comparing the values obtained in this area with standard PAHs (ISQGs, NOAA) indicated contaminated sediments are not harmful effect on the creatures.

Keywords: PAHs, Sediment, Pollution, Sisangan, Caspian Sea

1 - Member of Science in Iranian national institute for oceanography and atmospheric sciences (INIOAS) *
(Corresponding author)

2 - Researcher of Iranian national institute for oceanography and atmospheric sciences (INIOAS)

3 - Researcher of Iranian national institute for oceanography and atmospheric sciences (INIOAS)

مقدمه

آلودگی یکی از مهمترین مسائل در حفاظت دریاها و حفظ تعادل اکولوژیک آب ها است، رسوبات محل نهایی تجمع آلودگی ها درپهنه های آبی می باشند و تحت شرایطی می توانند خود به عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند (۱،۲). مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات پیکره های آبی مانند رودخانه ها، مصب ها و بستر دریاها، می تواند گام مؤثری برای یافتن منشأ رسوبات، الگوی پراکنش عناصر و ارزشیابی محیط زیستی وضعیت آلاینده ها موجود در یک منطقه باشد (۳). هیدروکربورهای نفتی به عنوان یکی از منابع آلوده کننده دریای خزر دارای مشتقات مختلفی می باشند که ترکیبات چندحلقه ای آروماتیک (PAHs)^۱ از آن جمله هستند این ترکیبات با توجه به سمیت بالای خود از ترکیبات آلی الویت دار در اکوسیستم های خاکی و آبی شناخته شده اند و برای آب زیان بسیار خطرناک و مهلک هستند. چنان که در اکثر کشورها به عنوان شاخص های آلودگی نفتی مورد بررسی قرار می گیرند (۵،۴). حضور و یا بالا بودن PAHs برای موجودات دریایی و سلامت انسان مضر می باشد زیرا این نوع ترکیبات دارای خواص مختلفی از قبیل سمیت، موتوژنی ک، سرطان زایی و استروژنیک می باشد. در مجموع تقریباً بیش از یک صد نوع ترکیبات PAHs دارای ۲ تا بیش تر حلقه بنزنی یا آروماتیک شناسایی شده است (۶). آژانس حفاظت محیط زیست امریکا ۱۶ نوع را به عنوان آلاینده های آروماتیک

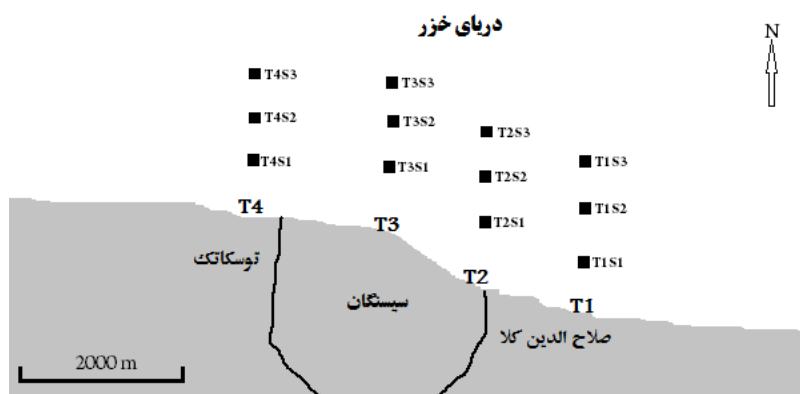
شاخص لیست کرده است.

PAH ها از منابع متفاوتی نظیر سوخت ناقص سوخت های فسیلی، ورود نفت به صورت طبیعی و یا در مراحل استخراج به آب و نهایتاً رسوب و طی بعضی فرآیندهای طبیعی باکتری ها و جلبک ها (با مقادیر کم) تولید می شوند. این ترکیبات از آلاینده های مهم محیط زیست می باشند که حتی در مقادیر کم بسیار سمی هستند (۷،۸). بنابراین در این تحقیق با توجه به اهمیت منطقه از نظر گردش گری و صیادی اندازه گیری این ترکیبات در منطقه از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

مواد و روش ها

نمونه برداری

به منظور بررسی میزان PAH، تعداد ۱۲ ایستگاه در سواحل شهرستان نوشهر محدوده سیسنگان انتخاب گردید (نقشه منطقه مورد مطالعه و موقعیت ایستگاهها در شکل (۱) و مختصات جغرافیایی ایستگاهها در جدول (۱) نشان داده شده است). نمونه برداری توسط نمونه بردار ون وین^۲ از اعماق ۵، ۱۰ و ۱۵ متر انجام شد و حدوداً ۴ سانتی متر از سطح رسوب در داخل ظروف آلومینیومی ریخته و شماره گذاری گردید، مشخصات جغرافیایی محل نمونه برداری توسط دستگاه GPS ثبت شد و نمونه ها پس از جمع آوری و فریز نمودن، به صورت کامل توسط دستگاه فریز درایر خشک شدند.



شکل ۱- نقشه منطقه مورد مطالعه و موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری

Figure 1- Study area map and position of sampling sites

استخراج ترکیبات PAH

استخراج نمونه‌ها طبق روش استاندارد و توسط دستگاه حمام آبی اولتراسونیک صورت گرفت. نمونه توسط دی کلرومتان به مدت یک ساعت در دمای 30°C توسط دستگاه اولتراسونیک مورد استخراج قرار گرفت. در ادامه، پس از قرار دادن ارلن حاوی نمونه به مدت ۲۴ ساعت در حمام 30°C ، مجدداً نمونه به مدت یک ساعت در داخل حمام اولتراسوند قرار داده شد و مشابه شرایط قبل استخراج ادامه یافت و سرانجام محلول توسط پشم شیشه صاف شد (روش استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا).^۱

خالص نمودن نمونه

برای خالص سازی نمونه از روش ستون سیلیکاژل استفاده شد. پس از پر نمودن ستون توسط دوغابی از ۱۰ گرم سیلیکاژل بی آب در دی کلرومتان، ستون توسط ۴۰ میلی لیتر حلال پنتان شست و شو داده شد. سپس نمونه ی محلول در حلال دی کلرومتان به روی سطح سیلیکاژل منتقل گردید و شست و شو با ۲۵ میلی لیتر پنتان ادامه یافت و خروجی ستون دور ریخته شد. در مرحله بعد ستون توسط ۲۵ میلی لیتر مخلوط دی کلرومتان پنتان ۴۰:۶۰ با سرعت ۲ میلی لیتر در دقیقه شست و شو داده شد و این قسمت از نمونه جمع آوری شده و حجم حلال با دستگاه تبخیر خلاء کاهش داده شد. سرانجام حلال در

تحت جریان ملایم نیتروژن با حلال استونیتریل جایگزین و حجم نهایی محلول دقیقاً به ۱ میلی لیتر رسانده شد.

آنالیز ترکیبات PAH

نمونه های خارج شده از ستون کروماتوگرافی پس از تغلیظ و تغییر حلال (حلال مناسب برای تزریق به دستگاه)، آماده آنالیز توسط دستگاه بودند. در ابتدا با تزریق هر یک از ۱۶ ترکیب PAH به طور جداگانه، زمان بازداری هر یک از آنها تعیین شد و منحنی واسنجی (کالیبراسیون) نیز با استفاده از غلظت های مختلف محلول (۲۰۰، ۱۵۰، ۱۴۰، ۱۰۰، ۷۰، ۵۰) نانو گرم بر گرم) مخلوط PAH رسم گردید. نمونه های رسوب ایستگاه های نمونه برداری شده و نیز نمونه های CRM در شرایط کاملاً مشابهی به دستگاه تزریق شدند.

دانه بندی رسوبات و اندازه گیری مواد آلی (TOM)

جهت دانه بندی رسوبات از دستگاه دانه بندی لیزری Horbia LA-950 پژوهش گاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی استفاده گردید و درصد ماسه، سیلت و رس مشخص شد هم چنین محتوای مواد آلی رسوب مورد استفاده در ابتدای کار با استفاده از دستگاه کوره الکتریکی اندازه گیری گردید (۳۰) در این روش مقدار دلخواه از رسوب خشک وزن شده و در آون به مدت ۲۴ ساعت قرار داده و سپس به مدت ۴-۶ ساعت در کوره در دمای 450°C سانتی گراد حرارت داده می شود.

جدول ۱- نتایج دانه بندی رسوبات و موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های برداشت آنها

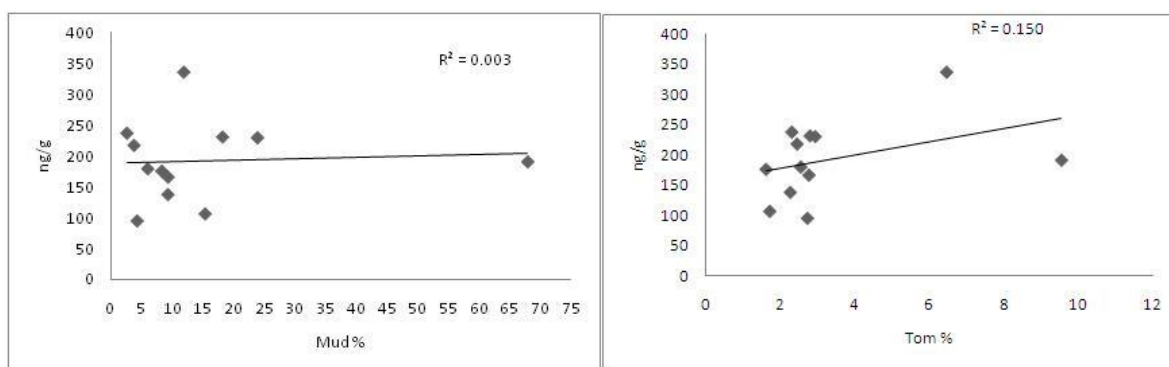
Table 1- Results of grain size distributions and geographical location of sediment sampling

شماره ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	%شن(پیل)	%ماسه	%سیلت	%رس	%ماده آلی
St1	۵۱° ۵۰' ۳۰/۳۰"	۳۶° ۳۴' ۵۰/۴۰"	۰	۹۷/۳	۲/۷	۰	۲/۳۲
St2	۵۱° ۵۰' ۳۹/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۱۳/۵۰"	۰	۹۳/۹۱	۶/۰۹	۰	۲/۵۶
St3	۵۱° ۵۰' ۴۷/۳۰"	۳۶° ۳۵' ۳۵/۴۰"	۰	۸۱/۸۲	۲۸/۱۷	۱/۱۱	۲/۸۱
St4	۵۱° ۴۹' ۳۶/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۰۶/۰۰"	۰	۸۴/۵۶	۱۵/۵۳	۰	۱/۷۳
St5	۵۱° ۴۹' ۴۵/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۲۲/۰۰"	۰	۹۵/۶۳	۴/۱۳	۰/۲۴	۲/۷۴
St6	۵۱° ۴۹' ۵۷/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۴۴/۰۰"	۰	۸۸/۰۴	۱۰/۹۵	۱/۰۱	۶/۴۷
St7	۵۱° ۴۸' ۳۹/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۱۹/۰۰"	۰	۹۶/۱۵	۳/۸۳	۰	۲/۴۶
St8	۵۱° ۴۸' ۴۳/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۳۸/۰۰"	۰	۹۰/۶۲	۹/۲۷	۰/۰۱	۲/۷۸
St9	۵۱° ۴۸' ۴۹/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۵۵/۰۰"	۰	۷۶/۰۴	۲۳/۵۸	۰/۲۴	۲/۹۵
St10	۵۱° ۴۷' ۳۱/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۲۶/۰۰"	۲/۷۸	۹۱/۶۱	۵/۲۳	۰/۳۸	۱/۶۳
St11	۵۱° ۴۷' ۳۴/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۴۲/۰۰"	۰	۹۰/۶۲	۹/۳۵	۰	۲/۲۸
St12	۵۱° ۴۷' ۴۰/۰۰"	۳۶° ۳۵' ۱۸/۰۰"	۰	۳۲/۰۲	۶۳/۵۵	۴/۴۳	۹/۹۵

نتایج و بحث

ایستگاه ۱۲ با ۹/۹۵ درصد و کمترین آن در ایستگاه ۱۰ با ۱/۶۳ درصد به دست آمد به طور کلی دامنه تغییرات سیلت، رس، ماسه و ماده آلی به ترتیب بین ۰-۴/۴۳، ۲/۷-۶۳/۵۵، ۹۷/۳-۳۲/۰۲ و ۱/۶۳-۹/۹۵ بود (جدول ۱). با توجه به سطوح ویژه و قدرت جذب ذرات دانه ریز (خصوصاً رس ها) و امکان تمرکز بیش تر ترکیبات نفتی در این نوع رسوبات در این پژوهش ارتباط نزدیکی بین ماده آلی و دانه بندی و ترکیبات PAH در این منطقه مشاهده نمی شود (شکل ۲).

آنالیز دانه بندی و میزان ماده آلی در ایستگاه های مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. بیش ترین میزان ماسه در ایستگاه ۱۲ با ۹۷/۳ درصد و کم ترین میزان آن ۳۲/۰۲ درصد در ایستگاه ۱۲ مشاهده گردید. هم چنین بیش ترین مقدار سیلت در ایستگاه ۱۲ با ۶۳/۵۵ درصد و کم ترین میزان آن در ایستگاه ۱ با ۲/۷ درصد به دست آمد. بیش ترین میزان رس در ایستگاه ۱۲ با ۴/۴۳ درصد به دست آمد و تنها در ایستگاه ۱۰ با ۲/۷۸ درصد شن مشاهده شد. بیش ترین مقدار ماده آلی در

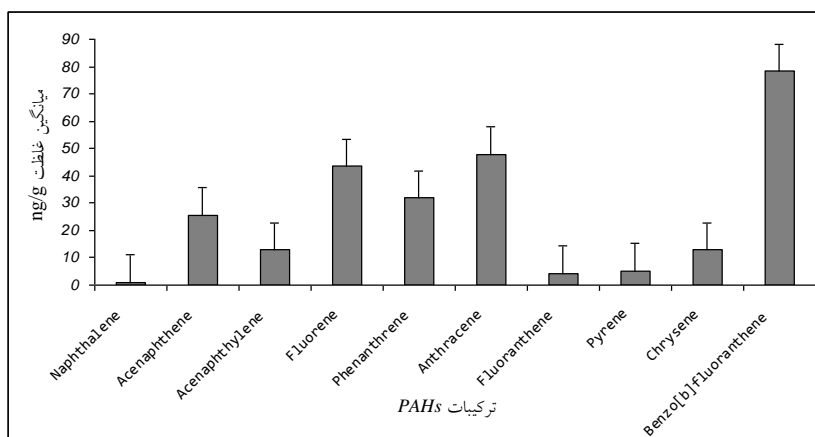


شکل ۲- هم بستگی ترکیبات PAH با ماده آلی و گل

Figure 2-Correlation of PAHs with clay and TOM

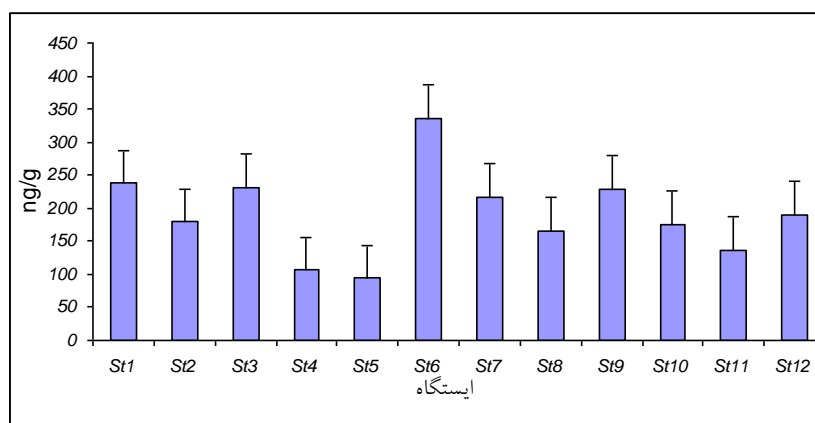
میانگین فردی هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک در کل ایستگاه های مورد مطالعه نیز بنزو(b) فلورانتن و انتراسن با غلظت میانگین ۷۸/۱۸ و ۴۷/۷۹ نانوگرم بر گرم بیش ترین مقدار و نفتالن کم ترین مقدار را داشت (شکل ۳). در میان ایستگاه های مورد مطالعه، ایستگاه های شماره ۹ و ۱۰ به ترتیب دارای بیش ترین غلظت مجموع هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک و ایستگاه های ۴، ۵ و ۱۱ کم ترین مجموع هیدروکربن های چند حلقه ای را داشتند (شکل ۴).

نتایج حاصل از آنالیز ترکیبات PAH در جدول ۲ نشان داده شده است. بیشترین غلظت فردی هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک مربوط به بنزو(b) فلورانتن با ۱۲۲ و ۱۳۲ نانوگرم بر گرم وزن خشک در ایستگاه های شماره ۶ و ۱۱ به دست آمد. بعد از این فلورن با ۹۷/۵۰ نانوگرم بر گرم نیز در ایستگاه ۶ به دست آمد. به طور کلی ۶ ترکیب بنزو(k) فلورانتن، دی بنزو(a,h) انتراسن، بنزو(g,h,i) پرین، اسنافتیلین، بنزو(a) پیرن و ایندینو در هیچ کدام از ایستگاه ها مشاهده نشد. همچنین کرایزن در ۴ ایستگاه ۸، ۷، ۹ و ۱۰ مشاهده نشد. در غلظت



شکل ۳- غلظت میانگین (±انحراف معیار) فردی ترکیبات PAH در رسوبات سیسنگان (نانوگرم بر گرم وزن خشک)

Figure 3- Average concentration (±SD) of individual PAHs in Sisangan sediments (ng/g dry weight)



شکل ۴- غلظت مجموع (±انحراف معیار) ترکیبات PAH در ایستگاه های مختلف رسوبات سیسنگان

(نانوگرم بر گرم وزن خشک)

Figure 4- Total concentration (±SD) of PAHs in Sisangan sediments (ng/g dry weight)

جدول ۲- آنالیز ترکیبات PAHs در رسوبات منطقه سیسنگان (برحسب نانوگرم بر گرم ماده خشک)

Table 2-Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in Sisangan sediments (ng/g dry weight)

میانگین	ایستگاه ها												PAHs
	St12	St11	St10	St9	St8	St7	St6	St5	St4	St3	St2	St1	
۰/۹۳	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	۴/۱۰	Nd	Nd	Nd	۴/۰۰	۳/۰۰	<i>Naphthalene</i>
۲۵/۷۱	۷/۰۰	۴/۰۰	۲۵/۰۰	۳۸/۰۰	۱۹/۰۰	۳۰/۰۰	۷۸/۰۰	۱۳/۰۰	۱۰/۰۰	۴۰/۰۰	۳/۰۰	۳۴/۵۵	<i>Acenaphthene</i>
۱۲/۸۵	۲/۰۰	۲/۰۰	۸/۰۰	۱۲/۰۰	۵/۰۰	۱۱/۰۰	۷۶/۰۰	۳/۰۰	۳/۰۰	۱۴/۰۰	۵/۰۰	۱۳/۱۵	<i>Acenaphthylene</i>
۴۳/۵۷	۲۸/۲۰	۳/۰۱	۳۵/۸۲	۴۸/۸۹	۴۸/۷۳	۵۷/۲۸	۹۷/۵۰	۲۱/۰۰	۲۷/۵۰	۵۴/۰۳	۴۸/۲۰	۵۱/۶۷	<i>Fluorene</i>
۳۱/۸۵	۲۲/۹۰	۶/۰۳	۴۷/۳۸	۶۱/۷۱	۳۶/۴۱	۳۴/۰۰	۱۴/۳۰	۱۲/۲۰	۱۹/۳۰	۴۲/۰۰	۳۴/۴۱	۵۱/۵۷	<i>Phenanthrene</i>
۴۷/۷۹	۸۶/۰۰	۷۰/۰۰	۴۶/۰۰	۵۲/۰۰	۴۰/۰۰	۷۶/۰۰	۱۳/۸۰	۱۶/۰۰	۲۰/۰۰	۴۸/۲۱	۴۲/۳۷	۶۳/۱۰	<i>Anthracene</i>
۴/۲۸	۳/۶۰	۲/۱۰	۲/۵۰	۷/۰۰	۶/۰۰	۲/۹۹	۴/۸۰	۲/۸۰	۹/۰۰	۱/۳۰	۸/۰۰	۱/۲۴	<i>Fluoranthene</i>
۵/۱۷	۷/۸۰	۸/۰۰	۱/۴۰	۱/۷۰	۱/۵۰	۳/۴۷	۷/۴۱	۵/۴۰	۵/۱۰	۵/۳۰	۵/۰۰	۹/۹۰	<i>Pyrene</i>
۱۲/۸۲	۲۹/۰۰	۳۰/۰۰	Nd	Nd	Nd	Nd	۳۹/۱۰	۱۴/۰۰	۱۰/۰۰	۱۷/۲۰	۱۳/۱۰	۱/۴۵	<i>Chrysene</i>
۷۸/۱۸	۴۲/۰۰	۱۲۲/۹۰	۹۵/۰۰	۷۴/۹۰	۹۳/۰۰	۲۷/۰۰	۱۳۲/۰۰	۷۱/۵۰	۲۱/۷۰	۸۹/۱۰	۹۳/۲۰	۷۵/۸۰	<i>Benzo[b]fluoranthene</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>Benzo[k]fluoranthene</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>dibenzo(a,h)anthracen</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>banzo(g,h,i)perylene</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>acenaphtylen</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>banzo(a)pyren</i>
-	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	<i>indino</i>
۱۹۱/۷۸	۱۹۰/۷	۱۳۷/۴۳	۱۷۵/۶	۲۲۹/۷۹	۱۶۵/۹۴	۲۱۷/۴۴	۳۳۶/۳۳	۹۴/۵۵	۱۰۶/۰۷	۲۳۰/۹۵	۱۷۹/۴	۲۳۷/۲۱	مجموع PAHs

منفی بر موجودات می شود (۱۱). این ترکیبات در رسوبات هرگز به تنهایی دیده نمی شوند بلکه به صورت مخلوطی از ترکیبات دیده می شوند. در تحقیق حاضر نیز در رسوبات مخلوطی از ترکیبات پلی آروماتیک مشاهده گردید. الگوی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات بستگی به منشاء و هم چنین تجزیه طبیعی آن ها دارد (۱۲)، با نگاهی به نتایج این تحقیق در می یابیم برخی از ترکیبات در حد تشخیص دستگاه نبوده است که احتمالاً به ترکیبات دیگر تجزیه گردیده است. به طور عمده فعالیت های انسانی باعث دو منبع اصلی پتروژنیک و پاپروژنیک ترکیبات پلی آروماتیک حلقوی در محیط زیست می شوند. پتروژنیک (وزن مولکولی پایین) به آن دسته از ترکیباتی گفته می شود که از نفت خام منشا می

بر اساس تقسیم بندی Baumard و همکاران (۱۹۹۸) (۱۰) رسوبات بر مبنای PAHs به چهار گرو تقسیم بندی می شوند که بر این اساس ۱۰۰-۰ نانو گرم بر گرم دارای آلودگی کم، ۱۰۰۰-۱۰۰ نانو گرم بر گرم دارای آلودگی متوسط، ۵۰۰۰-۱۰۰۰ نانو گرم بر گرم دارای آلودگی زیاد و بیش تر از ۵۰۰۰ نانو گرم بر گرم دارای آلودگی خیلی زیاد می باشند، بنابر این ایستگاه ۵ دارای آلودگی کم و بقیه ایستگاه ها دارای آلودگی متوسط بوده و بنابر این رسوبات سواحل سیسنگان دارای آلودگی متوسط می باشند. ترکیبات پلی آروماتیک از آلوده کننده های جدی در رسوبات جهان محسوب می گردند و در حال حاضر نیز فراوانی آن ها در رسوبات به خصوص در نواحی که فعالیت های انسانی چشم گیر باشد، سبب اثرات

منشا پایرولیتیک دارند. توجه به نسبت (Flt/Flt+Pyr) تعدادی از ایستگاه‌ها آلودگی با منشا پتروژنیک دارا می‌باشند (کمتر از ۰/۴) بنابراین صراحتاً نمی‌توان منشا خاصی را برای آلودگی‌های این منطقه ابراز نمود، اما احتمالاً تردد قایق و لنج‌های متعدد صیادی و غیر صیادی که پساب‌های روغنی و نفتی خود را وارد دریا می‌کنند، احتراق ترکیبات موتورهای شناورهای صیادی و کشتی‌های حامل مواد نفتی و باری و زغال و چوب بستر دریا موجب گردیده در منطقه مورد مطالعه با مخلوطی از ترکیبات پتروژنیک و پایرولیتیک برخورد کنیم. این امر مشابه تحقیقی است که Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ گزارش نمودند (۱۶) که در آن سهم آلودگی‌های نفتی سواحل ایرانی دریای خزر را حدود ۵۰ درصد ابراز نمودند که می‌توان تا حدودی به آلودگی‌های نفتی کشور آذربایجان و جریان‌های عمومی دریای خزر نیز نسبت داد. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط اقتصادی و همکاران (۱۷) در رسوبات بخش جنوب شرقی دریای خزر (خلیج گرگان) نیز میزان PAHs بین ۵۱۶/۱۸-۱۰۷/۸۷ نانو گرم بر گرم بود و منشا پتروژنیک و پایروژنیک عامل تمرکز این ترکیبات معرفی گردید.

گیرند و پایروژنیک (وزن مولکولی بالا) به آن دسته از ترکیباتی گفته می‌شود که از احتراق سوخت‌های فسیلی به وجود می‌آیند. منابع پتروژنیک معمولاً PAHs‌های با وزن مولکولی کم با ۲ تا ۳ حلقه بنزنی هستند در حالی که پایروژنیک دارای وزن مولکولی بالا با ۴ تا ۶ حلقه بنزن را شامل می‌شوند. برای به دست آوردن منشا آلودگی از نسبت‌های مختلفی استفاده می‌شود (۱۳). از جمله این نسبت‌های مولکولی، نسبت بین ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد می‌باشد. از نسبت انتراسن به آنتراسن و فناترن (Ant /Ant+Phen) است که مقادیر کم‌تر از ۰/۱ نشان دهنده منشا پتروژنیک مقادیر بیشتر نشان دهنده منشا پایرولیتیک می‌باشد هم‌چنین از نسبت فلورانتن به پایرین و فلورانتن (Flt/Flt+Pyr) با مقادیر کم‌تر از ۰/۴ می‌توان منشا نفتی یا پتروژنیک و مقادیر بین ۰/۴ تا ۰/۵ مربوط به احتراق حاصل از موتور نفتکش‌ها و شناورها هم‌چنین مقادیر بیشتر از ۰/۵ نیز به علف‌ها، چوب و زغال بستر دلالت دارد (۱۵،۱۴) در این تحقیق نیز از این دو نسبت استفاده گردید. با توجه به مقادیر به دست آمده از نسبت (Ant /Ant+Phen) در جدول (۳) نشان دهنده این می‌باشد که ترکیبات PAHs در رسوبات سیسنگان

جدول ۳- نسبت ترکیبات PAH در ایستگاه‌های مختلف در رسوبات سیسنگان

Table 3- Diagnostic ratios of PAHs in different stations of Sisangan sediments

ایستگاه	Ant/Ant + ph	Flt/Flt + Py
پتروژنیک	<۰/۱	<۰/۴
احتراق سوختی	-	۰/۴-۰/۵
پایروژنیک	>۰/۱	>۰/۴
St1	۰/۵۵	۰/۱۱
St2	۰/۵۵	۰/۶۲
St3	۰/۵۳	۰/۲۰
St4	۰/۵۱	۰/۶۴
St5	۰/۵۷	۰/۳۴
St6	۰/۴۹	۰/۳۹
St7	۰/۶۹	۰/۴۶
St8	۰/۵۲	۰/۸۰
St9	۰/۴۶	۰/۸۰
St10	۰/۴۹	۰/۶۴
St11	۰/۹۲	۰/۲۱
St12	۰/۷۹	۰/۳۲

که میزان این ترکیبات به ترتیب بین ۱۳۷۷-۲۴، ۲۰۴/۸-۴۲/۵، ۲۰۰۰۰-۸۰ و ۹/۱-۱۴۰۰ نانو گرم بر گرم می باشد (جدول ۴).

از سویی مطالعات صورت گرفته در جنوب کشورمان (۲۲، ۲۳، ۲۵)، برخی خلیج های کشور چین (۱۸)، خلیج سن دیگو آمریکا (۱۹) و خلیج ماسان در کشور کره (۲۰) نشان داد

جدول ۴- مقایسه غلظت PAHs (نانوگرم بر گرم ماده خشک) در رسوبات سیسنگان با سایر نقاط دنیا

Table 4- Comparison of PAHs levels (ng/g dry weight) in the Sisangan sediment with other world locations

Reference	Range	Sites
<i>This study</i>	۹۴/۵۵-۳۳۶/۳۳	<i>Sisangan</i>
<i>Eghtesadi et al. (2014)</i>	۱۰۷/۸۷-۵۱۶/۱۸	<i>Gorgan Bay</i>
<i>Tolosa et al. (2004)</i>	۹۴-۱۷۸۹	<i>South Caspian Sea</i>
<i>Rahmanpour et al (2013)</i>	۷۲/۱۷-۲۷۷/۷۷	<i>Hormuz strait, Persian Gulf</i>
<i>Eghtesadi et al. (2002)</i>	۲۴-۱۳۷۴	<i>Northern Persian Gulf</i>
<i>Hu et al. (2009)</i>	۹۷/۲-۲۰۴/۸	<i>Laizhou Bay, China</i>
<i>Anderson et al. (1996)</i>	۸۰-۲۰۰۰۰	<i>San Diego Bay, USA</i>
<i>Kim GB et al (1999)</i>	۹/۱-۱۴۰۰	<i>Masan Bay, Korea</i>
<i>Ningjing et al(2010)</i>	۱۴۴/۵-۲۹۱/۷	<i>Liaodong Bay, China</i>
<i>Yan et al. (2009)</i>	۴۲/۵-۱۵۸/۲	<i>Daya Bay, China</i>
<i>Mirza et al., 2012</i>	۴۱/۷-۲۲۷/۵	<i>Coastal of Boushehr, Persian Gulf</i>

آلودگی ترکیبات نفتی در رسوبات بیان شده است که به صورت^۴ LEL حدی که کم ترین اثر مضر را بر جوامع بیولوژیک در بر دارد و^۵ SEL حدی که اثرات مضر شدیدی بر محیط زیست و جوامع بیولوژیک در بر دارد، ارایه شده است. در راهنمای کانادا نیز دو سطح برای آلودگی فلزات مطرح شده که به صورت^۶ TEL (حد آستانه) و^۷ PEL (حدی که موجب اثرات زیان آور می شود) بیان می گردد (۱۳). برای ارزیابی اثرات اکولوژیکی و تاثیرات رسوبات منطقه سیسنگان مقایسه ای بین مقادیر PAHs در این منطقه با مقادیر استاندارد انجام شد. نتایج بیان کرد بیش تر مقادیر به دست آمده کم تر از SEL و بیش تر از LEL بوده است و مطابق استاندارد کانادا مشخص می گردد مقادیر به دست آمده برای موجودات اثر سویی ندارد (جدول ۵).

در ضمن نتایج حاصل از اندازه گیری غلظت میانگین ترکیبات PAH در رسوبات سواحل سیسنگان با دو مورد از مهم ترین راهنماهای کیفیت رسوب^۱ در جهان از جمله راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA^۲) و نیز راهنمای کیفیت رسوب کانادا (ISQGS^۳) مقایسه شده است (جدول ۵). این مقایسه با توجه به این که این راهنماها مربوط به آب های شور دریایی بوده ولی دریای خزر، پهنه ای نیمه شور است، لذا کاملاً صحیح نیست، لکن با توجه به نبود اطلاعات و مقادیر مرجع برای این پهنه ای نیمه شور به ناچار از این راهنماهای دریایی برای مقایسه نتایج استفاده شده است. یکی از پر کاربردترین راهنماهای کیفیت رسوب در پایش محیط های دریایی، راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA) است (۱۲). در راهنمای کیفیت رسوب NOAA دو خطر برای

4-Lowest Effect Level
5-Severe Effect Level
6-Threshold Effect Level
7-Probable Effect Level

1- Sediment Quality Guide Lines
2- National Oceanic and Atmospheric Administration
3- Canadian interim marine sediment quality

جدول ۵- مقایسه ترکیبات PAHs در رسوبات سیسنگان با مقادیر استاندارد های جهانی آن

Table 5- Comparison of PAHs in Sisangan sediments and standard guidelines

PEL	TEL	SEL	LEL	میانگین به دست آمده	ترکیبات PAHs
۳۹۱	۳۴/۵۷	۱۶۰۰	۱۶۰	۰/۹۳	<i>Naphthalene</i>
۱۲۸	۵/۸۷	۵۰۰	۱۶	۲۵/۷۱	<i>Acenaphthene</i>
۸۸/۹	۶/۷۱	۶۴۰	۴۴	۱۲/۸۵	<i>Acenaphthylene</i>
۱۴۴	۲۱/۳	۵۴۰	۱۹	۴۳/۵۷	<i>Fluorene</i>
۵۵۴	۸۶/۷	۱۵۰۰	۲۴	۳۱/۸۵	<i>Phenanthrene</i>
۲۴۵	۴۶۹	۱۱۰۰	۸۵	۴۷/۷۹	<i>Anthracene</i>
۱۴۹۴	۱۸۲/۲	۵۱۰۰	۶۰۰	۴/۲۸	<i>Fluoranthene</i>
۱۳۹۸	۱۵۳	۲۱۰۰	۶۶۵	۵/۱۷	<i>Pyrene</i>
۸۴۶	۱۰۸	۲۸۰۰	۳۸۴	۱۲/۸۲	<i>Chrysene</i>
-	-	-	-	۷۸/۱۸	<i>Benzo[b]fluoranthene</i>
-	-	۳۱۶۰	۵۵۲	۲۶۳/۱۵	مجموع ترکیبات PAHs

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از پژوهش گاه ملی اقیانوس شناسی و علوم جوی و شرکت تجاری صنعتی سنا برق جهت حمایت و مساعدت در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می نمایم.

منابع

- Vodinh, T., 2005. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds: A Series of Monographs Fishing Settlement. J Chromatogr, 1073 (1-2): 323-330.
- Baker.JM., 1976. Marine ecology and oil pollution. 1st ed. New York: John Wiley and sons.
- Meyer, J., Moore, J., Pawlisz, A., Smorong, E., Breton, RL., 2001. Investigation/ Feasibility study (RI/FS): Baseline Ecological Risk Assessment. British: Mac-Donald Environmental sciences.
- Wang, Z., Fingas, M., Shu, YY., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., et al., 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 Mobile Burn studies. Environ Sci Technol; 33: 3100-3109.
- Yu K. C., Tsal L. J., Chen S. H., Ho S. T., 2001. Chemical binding of heavy metals in anionic river sediments. Water Research.; 35 (17): 4086-4096.
- Izquierdo C., Usero J., Gracia I.; Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic Coast of Spain. Marine Pollution Bulletin; 1997; 34(2): 123-128.
- Shajan, K.P. 2001. Geochemistry of Bottom Sediments from a River-Estuary-Shelf Mixing Zone on the Tropical Southwest Coast of India. Bull. Geol. Surv. Japan, v.52 (8), pp.371-382.

15. Liu, Y., Ling, C.N., Zhao, J.F., Huang, Q.H., Zhu, Z.L., Gao, H.W., 2008. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 154, 298–305.
16. Tolosa, I.; Mora, S.I.; Fowler, S.w.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C., 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from Persian Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1619-1633.
17. Eghtesadi Araghi, P., Darvish Bastami, K., Rahmanpoor, S., 2014. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*.2:298-305
18. Hu, N.J., Shi, X.F., Huang, P., Liu, J.H., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea, China. *Environ Earth Sci* (revised).
19. Anderson, JW, Newton, FC., Hardin, J., Tukey, RH., Richter, KE., 1996. Chemistry and toxicity of sediments from San Diego Bay, including a biomarker (P450 RGS) response. In: Bengtson DA, Henshel DS (eds) *Environmental toxicology and risk assessment. Biomarkers and risk assessment* (Vol. 5), Philadelphia, pp 53–78.
20. Kim, GB, Maruya, KA, Lee, RF., Lee, JH., Koh, CH., Tanabe, S., 1999. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Mar Pollut Bull* 38:7–15.
21. Ningjing, Hu., Xuefa, Shi., Peng Huang., Jian Mao., Jihua Liu., Ying Winiarczyk, S., Adaszek, L., Stefanctkova, A., Pettko, B., Cislakova, L., Puchalski, A., 2007. Ecological investigations for borreliosis and ehrlichiosis in pig and cattle populations in the Lublin voivodeship. *Med Weter* 63: 561-565.
9. Zhihuan, Z., H. Fengpeng, et al. (2007). "Vertical distribution and environmental significance of sulfur and oxygen heterocyclic aromatic hydrocarbons in soil samples collected from Beijing, China." *Environ Pollut*.
10. Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J.C., Burgeot, T., Bellocq, J., 1998. Concentration of PAH in various marine organisms in relation to those in sediments to trophic level. *Mar. Poll. Bull.* 36: 951-960.
11. Neff, JM., 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Effects of contaminants from oil well produced water. Amsterdam, the Netherlands, Elsevier.
12. Neff, JM., Stout, SA., Gunster, DG., 2005. Ecological Risk Assessment of Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying sources and ecological hazard. *Integer Environ Assess Manag*; 1(1): 22-33.
13. Wagener, A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry* 121, 67–79.
14. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515.

- Liu., Deyi Ma.,2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Liaodong Bay, Bohai Sea, China. *Environ Sci Pollut Res*11356-010-0359-2.
22. Mirza, R., Mohammadi, M., Dadolahi Sohrab, A., Safahieh, A., Savari, A., Hajeb, P., 2012. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seawater, Sediment, and Rock Oyster *Saccostrea cucullata* from the Northern Part of the Persian Gulf (Boushehr Province). *Water Air Soil Pollut*, 223 (1), 189- 198.
23. Eghtesadi, P., Riazi, G., Taghikhani, M., and Ranaei Siadat S. O., 2002. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Persian Gulf as indicated by kinetic and thermodynamic criteria. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(5), 704-
24. Yan, W., Chi, J.S., Wang, Z.Y., Huang, W.X., Zhang, G., 2009. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. *Environ Pollut* 30:1-8.
25. Rahmanpoor, S., Ghafourian, H., Hashtroudi, SM., Darvish Bastami, K., 2013. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Hormuz strait, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*.78:224-229.