

وزارت جهاد کشاورزی
سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور – پژوهشکده اکولوژی دریای خزر

عنوان:

تعیین میزان آلاینده‌های نفتی
(آب، رسوب و ماهی)
در منطقه جنوبی دریای خزر

مجری:

حسن نصراله‌زاده‌ساروی

شماره ثبت

۴۳۲۳۷

وزارت جهاد کشاورزی
سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی
موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر

عنوان پروژه : تعیین میزان آلاینده‌های نفتی (آب، رسوب و ماهی) در منطقه جنوبی دریای خزر

شماره مصوب پروژه : ۸۹۱۰۰-۸۹۰۶-۱۲-۷۶-۱۲

نام و نام خانوادگی نگارنده/ نگارندگان : حسن نصراله‌زاده‌ساروی

نام و نام خانوادگی مجری مسئول (اختصاص به پروژه ها و طرح‌های ملی و مشترک دارد) :-

نام و نام خانوادگی مجری / مجریان : حسن نصراله‌زاده‌ساروی

نام و نام خانوادگی همکار(ان) : نیما پورنگ ، شعبان نجف‌پور، شهریار بهروزی ، رضاپورغلام، سلیمان غلامی‌پور، یوسف علمی، حوریه یونسی‌پور، عبدالله نصراله تبار، شراره فیروزکندیان، مریم رضایی ، عبدالله سلیمان رودی، عبدالحمید آذری ، فرامرز باقرزاده ، احد احمدنژاد، علی اکبر عرب احمدی، مجید ابراهیم زاده ، حسین طالشیان، حمید رضا محمودی ، احترام السادات علوی

نام و نام خانوادگی مشاور(ان) :-

نام و نام خانوادگی ناظر(ان) : مرجان صادقی راد

محل اجرا : استان مازندران

تاریخ شروع : ۸۹/۸/۱

مدت اجرا : ۱ سال و ۸ ماه

ناشر : موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور

تاریخ انتشار : سال ۱۳۹۳

حق چاپ برای مؤلف محفوظ است . نقل مطالب ، تصاویر ، جداول ، منحنی ها و نمودارها با ذکر مأخذ بلامانع است .

«سوابق طرح یا پروژه و مجری مسؤل / مجری»

پروژه : تعیین میزان آلاینده‌های نفتی (آب، رسوب و ماهی) در منطقه جنوبی دریای

خزر

کد مصوب : ۱۲-۷۶-۱۲-۸۹۰۶-۸۹۱۰۰

شماره ثبت (فروست) : ۴۳۲۳۷ تاریخ : ۹۲/۴/۲۴

با مسئولیت اجرایی جناب آقای حسن نصراله‌زاده‌ساروی دارای مدرک تحصیلی دکتری

در رشته علوم زیستی (گرایش محیط زیست) می‌باشد.

پروژه توسط داوران منتخب بخش اکولوژی منابع آبی مورد ارزیابی و

با نمره ۱۹/۳ و رتبه عالی تأیید گردید.

در زمان اجرای پروژه، مجری در :

ستاد پژوهشکده مرکز ایستگاه

با سمت معاون تحقیقات در پژوهشکده اکولوژی دریای خزر مشغول بوده است.

صفحه	عنوان	« فهرست مندرجات »
۱	چکیده
۳	۱- مقدمه
۱۱	۲- مواد و روشها
۱۱	۲-۱- نیم خط ها و انتخاب ایستگاهها
۱۱	۲-۲- نمونه برداری ها و تناوب زمانی
۱۱	۲-۳- موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری
۱۴	۲-۴- نمونه برداریها (آب ، رسوب و ماهی)
۱۴	۲-۵- آماده سازی نمونه آب
۱۵	۲-۶- آماده سازی نمونه رسوب
۱۵	۲-۷- آماده سازی نمونه ماهی
۱۷	۲-۸- تزریق Spike (جهت تعیین Recovery)
۱۷	۲-۹- تزریق استاندارد CRM
۱۷	۲-۱۰- مشخصات دستگاه HPLC
۱۷	۲-۱۱- تعیین نسبت تشخیصی (Diagnostic Ratio)
۱۸	۲-۱۲- تعیین برآورد خطر HQ (Hazard Quotient)
۲۰	۲-۱۳- تعیین فاکتور تجمع زیستی (BAF)
۲۰	۲-۱۴- تعیین غلظت معادل سمیت (TEQ)
۲۱	۲-۱۵- تجزیه و تحلیل آماری
۲۴	۳- نتایج
۲۴	۳-۱- 16PAHs در آب
۳۴	۳-۲- ۱۶PAHs در رسوبات
۴۳	۳-۳- PAHs در ماهی کپوردریایی
۴۸	۴- بحث و نتیجه گیری
۶۵	پیشنهادها
۶۶	منابع
۷۲	چکیده انگلیسی

چکیده

این مطالعه به بررسی غلظت ترکیبات نفتی (16PAHs) در هشتنیم خط عمود بر ساحل (آستارا، انزلی، سفید رود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیرآباد و بندر ترکمن) طی چهار فصل در آب و طی فصول تابستان و زمستان در رسوبات و در بافت خوراکی ماهی کپور (*Cyprinus Carpio*) سواحل ایرانی منطقه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۹ می پردازد. تعداد ۹۴ نمونه آب و ۴۵ نمونه رسوبات سطحی در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متری و همچنین تعداد ۲۸ نمونه ماهی کپور در پره های صیادی و بوسیله ترال طی فصول زمستان و بهار جمع آوری شد. نمونه ها پس از آماده سازی (استخراج مایع-مایع و فرآیند سوکسیله) به روش استاندارد و بوسیله دستگاه گاز کروماتوگرافی با کارایی بالا (HPLC) اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد که میانگین 16PAHs در آب در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان به ترتیب برابر ۲۳۲ (±۷۷)، ۱۲۶۸ (±۸۰۸)، ۵۳۸ (±۱۹۰) و ۱۵۱ (±۵۳) میکروگرم بر لیتر ثبت گردید. همچنین سالانه 16PAHs در آب به همراه خطای معیار (SE) برابر ۲۴/۱۰ (±۸/۱۲) میکروگرم بر لیتر بود. ریسک اکولوژیکی (HQs) مربوط به 16PAHs در آب، شامل ترکیبات Benzo(a)pyrene و Dibenzo(a,h)anthracene می باشد که چند برابر واحد بوده است. میانگین 16PAHs در رسوبات در فصول تابستان و زمستان به ترتیب برابر ۰/۷۷ (±۰/۲۳) و ۱/۲۱ (±۰/۶۴) میکروگرم بر گرم وزن خشک ثبت گردید و میانگین غلظت سالانه 16PAHs در رسوبات به همراه خطای معیار برابر ۰/۹۳ (±۰/۳۳) میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است. ترکیبات Chrysene، Benzo(a)anthracene، Fluoranthene و Benzo(a)pyrene در رسوبات، دارای ریسک اکولوژیکی (HQs) بالاتر از واحد بوده است. میانگین غلظت سالانه 16PAHs در بافت خوراکی ماهی کپور به همراه خطای معیار به ترتیب برابر ۲/۲۱ (±۰/۴۲) میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است.

الگوی تغییرات ترکیبات 2-6 حلقه 16PAHs در آب طی یکسال نشان داد که ترکیبات ۳، ۴، ۵ و ۶ حلقه ایبه ترتیب ۱۰٪، ۷۰٪، ۱۲٪ و ۸٪ را تشکیل داد. همانطوریکه مشاهده می شود ترکیبات ۴ حلقه ای در این منطقه با

درصد بالا در بین این ترکیبات موجود هستند و ترکیب ۲ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید. الگوی تغییرات ترکیبات 2-6 حلقه ای PAHs در رسوب طی دو فصل نیز نشان داد که ترکیبات ۳ حلقه ای ۳۱٪، ۴ حلقه ای ۵۶٪ و ۵ حلقه ای ۱۴٪ را تشکیل می دهند. همانطوریکه مشاهده می شود ترکیبات ۴ حلقه ای با درصد بالا در بین این ترکیبات موجود هستند و ترکیبات ۲ و ۶ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در اکثر ایستگاهها و فصول غلظت ترکیبات ۲ و ۶ حلقه ای آروماتیک در آب، رسوب و ماهی در مقایسه با ترکیبات ۳، ۴ و ۵ حلقه ای کمتر بوده است. همچنین نتایج نشان داد که براساس نسبت های تشخیصی اجزای ترکیبات آروماتیک منشاء ترکیبات نفتی در رسوبات فصل تابستان پتروژنیک (مشخصاً از سوختن نفت خام و وسایل نقلیه) و پیرولیتیک اما در رسوبات فصل زمستان بیشتر پیرولیتیک مشخصاً از سوختن چوب و ذغال سنگ بوده است. با مقایسه نسبت های تشخیصی در آب و رسوب در می یابیم که ترکیبات دارای منشاء پتروژنیک و پیرولیتیک در مناطق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر با درصد های متفاوت موجود می باشد.

نتیجه اینکه، میانگین ترکیبات 16PAHs در آب در مقایسه با استاندارد های مختلف بالاتر بوده است که بیانگر آلوده بودن این منطقه از دریای خزر می باشد و در ضمن بیشتر این آلودگیها دارای منشاء پیرولیتیک (۸۵٪) بوده اند. غلظت این ترکیبات در رسوبات دریای خزر کمتر از راهنمای استاندارد کیفیت رسوبات دریایی کشورهای مختلف بوده است و از نظر کلاسه بندی رسوبات این منطقه در کلاس متوسط (Fair) قرار گرفت. شایان ذکر است ترکیباتی همچون Chrysene، Benzo(a)anthracene و Benzo(a)pyrene (ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا) که در آب و رسوبات مشاهده شدند، در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر نیز حضور داشتند.

کلمات کلیدی: آلاینده نفتی، آب، رسوبات، ماهی کپور، حوزه جنوبی دریای خزر، ایران

مشکلات زیست محیطی دریای خزر دارای خاستگاه متعدد و متنوعی است. از آنجائی که دریای خزر به عنوان یک اکوسیستم بسته محسوب می گردد، لذا بیشتر از دریا های دیگر تحت تاثیر فعالیت های انسانی (anthropogenic) قرار دارد. فلات قاره دریای خزر از یک قرن پیش مورد بهره برداری اتحاد شوروی سابق قرار گرفته و صدها چاه فعال نفت و گاز در بستر آن وجود دارد. در حاشیه این دریا و همچنین در مسیر رودهای بزرگ ورودی به آن، نظیر ولگا، دهها پالایشگاه، مجتمع پتروشیمی، صنایع سنگین و سبک، صنایع سلولزی و چوب، و کارخانجات رنگ و صنایع مختلف وجود دارد و دهها شهر بزرگ در غالب موارد فاضلابهای شهری، صنعتی و کارخانجات شیمیایی خود را به صورت تصفیه نشده به دریا تخلیه می نمایند. بعنوان مثال شهروندان شهرهای مختلف کشور آذربایجان و شهروندانی که در حاشیه رود ولگا و دریای خزر زندگی می کنند همگی فاضلاب خود را بدون هیچگونه تصفیه ای به دریای وارد می کنند (Efendieva, 1993).

افزایش فعالیتهای اخیر صنعتی و نفتی کشورهای حاشیه می تواند آسیب های جدی اکولوژیکی و زیست محیطی را به این دریا وارد نماید. با توجه به غنی بودن مواد نفتی در حوزه های نفتی دریای خزر و امکان بروز حوادثی از جمله نشت نفت، ریخت و پاش مواد نفتی، حوادث کشتیرانی خصوصاً نفتکشها، بروز زلزله، آتش سوزی چاههای نفت، آلودگی دریا در اثر تخلیه فاضلاب و پسابهای صنعتی که در حاشیه دریا و رودهای مهم قرار دارند دور از انتظار نیست (بذرافشان، ۱۳۷۴).

برطبق آمار منتشر شده در سال ۱۹۶۶ مقدار ۴۷۰۰۰ تن نفت از حوزه نفتی آذربایجان وارد دریای خزر شده است. با آنکه در مورد میزان ریخت و پاش مواد نفتی اطلاعات دقیقی در دست نیست لکن می توان گفت در سال ۱۹۷۰ آلودگی نفتی به وسعت ۲۰۰۰ مایل مربع در شمال دریای خزر ثبت شده است. در سال ۱۹۷۱ نیز بر اثر آتش سوزی یکی از چاههای نفت سطح وسیعی از شمال دریای خزر آلوده شده است (Nasrollahzadehet *et al.*, 2005).

رود ولگا با ۷۸ درصد آب شیرین از مهمترین رودخانه‌های وارده به دریای خزر می باشد. همه واحدهای صنعتی روسیه در کنار ولگا است و همه آلودگی‌های نفتی و اتمی از طریق این رودخانه وارد شمال دریای خزر می شود (Katunin, 2000). از طرف دیگر در باکو صنعت بهره برداری نفتی هنوز سنتی است و مقدار ورود آلودگی نفتی بالاست و آلوده‌ترین منطقه دریای خزر است. حتی آلودگی به اندازه‌ای است که همه موجودات آبی در باکوی آذربایجان از میان رفته‌اند و لایه نفتی همه جا را گرفته است. در دریای خزر جهت جریانهای دریایی خلاف عقربه ساعت است و آلودگی ها در این دریا در همه مناطق آن می چرخد. Korotenko و همکاران (۲۰۰۴) گزارش کردند که سالانه حدود ۱۲۲ هزار تن مواد نفتی از طرق مختلف وارد دریای خزر میشوند (جدول ۱-۱). همچنین او اظهار کرد که اگر نشت نفتی در شمال دریا اتفاق بیافتد لکه های نفتی به دلیل چرخش های آبی به حوزه جنوبی خواهد رسید.

جدول ۱-۱- مجموع آلودگی مواد نفتی وارده به دریای خزر (Korotenko et al. , 2004)

ردیف	منابع	مواد نفتی (tons/year)
۱	رودخانه ها	۷۵۰۰۰
۲	شهرها	۱۹۰۰۰
۳	صنایع	۲۸۰۰۰
۴	اتمسفر	۳۵۰
۵	کل	۱۲۲۳۵۰

هیدروکربورهای نفتی دارای مشتقات مختلفی می باشند که ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای که PAHs معروف هستند (از خانواده PACs) از آن جمله اند. این ترکیبات از آلاینده‌های اکوسیستم خاکی و آبی به شمار

می‌روند و نیز این ترکیبات در طبیعت برای آبریان بسیار خطرناک و مهلک هستند (Vodinh, 1989; Baker, 1976). PAHs از فرآیندهای طبیعی که بوسیله فعالیت‌های بیولوژیکی در آب دریا یا محیط (in situ) منشاء می‌گیرند دارای درصد کمی هستند، اما اخیراً "به دنبال افزایش فعالیت‌های انسانی در اکوسیستم‌های ساحلی افزایش یافته است (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۱).

حضور یا بالا بودن PAHs برای موجودات دریایی و سلامت انسان مضر می‌باشد زیرا این نوع ترکیبات دارای خواص مختلفی از قبیل سمیت، موتوژنیک، سرطانزائی و استروژنیک می‌باشد. برای مثال بنزوپیرین a و c هر دو در بدن حیوانات با اسیدهای آمینه واکنش داده و ایجاد انواع بیماری‌های ژنتیکی می‌نمایند (خسروی و کارگشا، ۱۳۸۱)، و نیز ماهی‌های منطقه اروپا و آمریکا که در معرض این نوع ترکیبات قرار داشتند دارای کبدی با جراحی زیاد و تومورمانند بوده‌اند (Ariese et al., 1997).

ترکیبات PAHs با توجه به داشتن گروه‌های مختلف دارای خواص فیزیکی و شیمیایی گوناگونی هستند، بطور مثال، این نوع ترکیبات دارای نقطه ذوب و جوش بالایی بوده و دارای حلالیت و فشار بخار پایینی می‌باشند. حلالیت آنها با افزایش درجه حرارت، کاهش شوری و کاهش وزن مولکولی، افزایش می‌یابد، در نتیجه این نوع ترکیبات لیپوفیلیک بوده و تمایل به جذب مواد آلی و معدنی ذرات معلق و رسوبات داشته (Meyer et al., 2001) و به همین دلیل میزان آن در نواحی آلوده بیشتر بوده و تجمع این نوع ترکیبات در دوکفه‌ایها افزایش می‌یابد. بر همین اساس ماهیان بنتیک خوار و یا گونه‌هایی که از این ماهیان تغذیه می‌کنند دارای مقادیر قابل توجهی از PAHs می‌باشند زیرا روزانه تعداد زیادی از موجودات بنتیک را مورد مصرف قرار داده و در نتیجه PAHs را جذب می‌کنند. بررسیها نشان داده است که در مناطق شهری و صنعتی، میزان PAHs چند هزار برابر بیشتر از نواحی دریایی دست نخورده (دور از ساحل) می‌باشد (Ariese et al., 1997).

این ترکیبات به طبیعت بوسیله احتراق ناقص سوخته‌های فسیلی، ترکیبات آلی، گازهای موتورهای دیزلی درون سوز، نشت نفت نیروگاه‌های برق و فعالیت‌های انسانی از قبیل سیگار و سوزاندن چوب وارد طبیعت می‌شوند (Yaffeet *al.*, 2000). اصلی‌ترین منابع این مواد در آب دریاها کشتیها و قایق‌های موتوری ماهیگیری می‌باشند (خسروی و کارگشا، ۱۳۸۱).

در مجموع تقریباً بیش از یکصد نوع ترکیبات PAHs دارای ۲ تا بیشتر حلقه بنزنی یا آروماتیک شناسایی شده است (Meyeret *al.*, 2001)، آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA) ۱۶ نوع از PAHs را به عنوان آلاینده‌های آروماتیک که برای انسان سمیت زیادی ایجاد کرده است (Andrzej and Zdzislaw, 2005; Chimezie and Hebert, 2006; Wretling *et al.*, 2010) بعنوان شاخص لیست کرده است که در جدول ۱-۲ براساس تعداد حلقه بنزن و سمیت آنها آورده شده است (Ramirez, 1997; DeB Araki, 2000; Mayers *et al.*, 2001).

جدول ۱-۲: ترکیبات پلی آروماتیک (16PAHs) براساس استاندارد EPA

ردیف	نوع ترکیبات	تعداد حلقه	خواص سمیت	طبقه بندی
۱	Naphthalene (Nap)	۲	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۲	Acenaphthylene (Acy)	۳	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۳	Anthracene (Ant)	۳	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۴	Phenanthrene (Phe)	۳	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۵	Fluorene (Flr)	۳	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۶	Acenaphthene (Ace)	۳	سمی غیر سرطانزا	L PAHs
۷	Benzo(a)anthracene (BaA)	۴	سرطانزایی ضعیف	H PAHs
۸	Chrysene (Chry)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	H PAHs
۹	Fluoranthene (Fla)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	H PAHs
۱۰	Pyrene (Pyr)	۴	سرطانزایی ضعیف - تومورژنیک	H PAHs
۱۱	Benzo(b)fluoranthene (BbF)	5	سرطانزایی معمولی	H PAHs
۱۲	Dibenz(a,h)anthracene (DibA)	۵	-	H PAHs
۱۳	Benzo(k)fluoranthene (BkF)	۵	سرطانزایی ضعیف	H PAHs
۱۴	Benzo(a)pyrene (BaP)	۵	سرطانزایی بسیار شدید	H PAHs
۱۵	Indo(1,2,3-cd) pyrene (InP)	۶	سرطانزایی ضعیف یا تومورژنیک	H PAHs
۱۶	Benzo(ghi) perylene (BghiP)	۶	سرطانزایی ضعیف یا تومورژنیک	H PAHs

L PAHs: Low Molecular PAHs (group of PAHs < 4 rings)
 M PAHs= Middle Molecular PAHs (group of PAHs = 4 rings)
 H PAHs: High Molecular PAHs(group of PAHs ≥ 4 rings)
 (Ramirez, 1997, DeB Araki, 2000, Mayers, et al., 2001)

شایان ذکر است که با توجه با مطالب بالاو در نظر گرفتن هدف این تحقیق به برخی گزارشاتی که درخصوص ترکیبات پلی آروماتیک بوده است اشاره ای می شود. رستمی و همکاران(۱۳۸۵) گزارش کردند که در فصل بهار ۱۳۸۳ مقادیر ۱۶PAHs کاهش چشمگیری داشته و در فصل تابستان ۱۳۸۳ به حداقل مقدار رسیده است ولی در فصل پاییز این ترکیبات دارای افزایش بطئی بوده است. اما در مطالعه ی واردی و همکاران (۱۳۸۹) بر خلاف سال ۱۳۸۳ مقادیر ۱۶PAHs در فصل بهار دارای حداکثر بوده است. همچنین در تابستان هر دو سال مقادیر ۱۶PAHs حداقل گزارش شده و در فصل پائیز افزایش نسبی داشته است. زیرا مقادیر ماکزیمم در فصل

سرما با توجه به حلالیت بیشتر مواد آلی در محیط سرد مشاهده گردیده است (رستمی و همکاران، ۱۳۸۵). نتیجه اینکه مقادیر این ترکیبات در برخی ایستگاه ها با توجه به آنالیز اولیه داده ها از مقدار حد آستانه (۱۰ ppb) بالاتر بوده است (Zhou and Maskaoui, 2003). همچنین بر اساس نتایج تحقیقات واردی و همکاران (۱۳۸۹) مقادیر ۱۶PAHs در فصول بهار و زمستان بالاتر از حد استاندارد و دیگر فصول کمتر از حد استاندارد برآورد شده است. همچنین در فصول بهار و زمستان در اکثر نیم خط ها مقادیر ۱۶PAHs بالا حد مجاز، اما در دو فصل دیگر این مقادیر در بیشتر نیم خط ها کمتر بوده است.

نتایج تحقیق نصراله زاده و همکاران (۱۳۹۱) نشان داد که در اکثر ایستگاهها و فصول مختلف غلظت ترکیبات ۲ و ۳ حلقه ای آروماتیک در رسوبات، ماهیان سفید و کفال در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه ای کمتر بوده است. از مقایسه ۱۶PAH رسوبات دریای خزر با مقادیر استاندارد رسوبات NOAA در می یابیم که در اکثر ایستگاهها کمتر از حد مجاز برآورد شده است. ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس منشاء به دو دسته پتروژنیک (petrogenic) و پیروژنیک (pyrogenic) تقسیم شوند (Guo et al., 2006; Bixian et al., 2001). این طبقه بندی بدین صورت است که اگر نسبت پیرن به فلورانتین (Pyr/Fluo) بیش از واحد گردد نشانه این است که این آلودگی منشاء پتروژنیک و یا نفت (فسیلی) دارد و همچنین اگر نسبت بنزو آ پیرن به مجموع بنزو آ پیرن و کرایسن (BaP/Bap+Chry) کمتر از ۰/۳۵ باشد نشانه این است که این آلودگی منشاء پیروژنیک و یا سوختن مواد آلی دارد. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشان می دهد که در سه فصل بهار، پاییز و زمستان نسبت Pyr/Fluo بیش از یک و نسبت BaP/Bap+Chry بیش از ۰/۳۵ تعیین گردید که این نشانی دهد آلودگی این ترکیبات دارای منشأ پتروژنیک و یا فسیلی میباشد. در صورتیکه در فصل تابستان Pyr/Fluo تنها در ترانسکت یک (آستارا) کمتر از واحد بوده است که این آلودگی منشاء پیروژنیک و یا سوختن مواد آلی دارد. همچنین وجود ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات نیز بیشتر منشأ پتروژنیک و یا نفتی (فسیلی) داشته است. میانگین سالانه ترکیبات پلی

آروماتیک در رسوبات (۰/۹۹±۰/۳۳) کمتر از دو گونه ماهی سفید و کفال بوده است. غلظت ترکیبات پلی آروماتیک در ماهی کفال سالیس (۲/۴۶±۰/۶۲) کمتر از ماهی سفید (۲/۷۱±۰/۵۶) میکروگرم بر گرم وزن خشک مشاهده گردید. از میان ۱۶ ترکیب PAH فقط ترکیبات Benzo(a)pyrene، Chrysene، Benz(a)anthracene و Dibenz(a,h)anthracene دارای ریسک اکولوژیکی (HQ) بالاتر از واحد در رسوبات بوده است. شایان ذکر است که در عضله ماهیان مورد بررسی (ماهی کفال سالیس و سفید دریای خزر) ترکیباتی همچون Chrysene، Benz(a)anthracene و Benzo(a)pyrene که به عنوان ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا در رسوبات بوده است مشاهده شده است.

در کشورهای مختلف دنیا اندازه گیری این ترکیبات در رسوبات و بافت آبزیان در اکوسیستم آبی و همچنین بررسی منشاء ترکیبات آروماتیک صورت گرفته است بطور مثال: khairy و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که تغییرات میزان ۱۶ ترکیب پلی آروماتیک در رسوبات دریای مدیترانه برابر ۲/۶۶-nd میکروگرم بر گرم وزن خشک و در بافت صدف ها برابر ۳/۸۸-۲/۴۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است و همچنین منشاء ترکیبات پلی آروماتیک بدلیل بالا بودن غلظت ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه ای پیروژنیک (پیرولیتیک) بوده است Neff; و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که حضور ترکیبات آروماتیک با هر منشائی می تواند بر جمعیت ماکروبتوزها اثر بگذارد Liu; و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی ۱۶ ترکیب آروماتیک در خلیج Laizhou کشور چین گزارش کردند که ترکیبات ۲ تا ۴ حلقه ای بنزنی در رسوبات بیشتر بوده است اما میزان آن از استاندارد SQGs (Sediment Quality Guidelines) کمتر برآورد گردیده است Zhou; و Maskaoui (۲۰۰۳) گزارش کردند که میزان ۱۶ ترکیب آروماتیک در رسوبات خلیج Daya کشور چین برابر ۱/۱۳-۰/۱۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است و این ترکیبات بیشتر منشاء پتروژنیک داشته اند Anyakora; و همکاران (۲۰۰۵) همچنین گزارش کردند که میزان ۱۶ ترکیب آروماتیک در آب، رسوبات و ماهی در منطقه دلتای نیجر در کشور نیجریه

بطور معنی داری بالا بوده است Budzinski و همکاران (۱۹۹۷) ، Wang و همکاران (۱۹۹۹) و Readman و همکاران (۱۹۸۴) عنوان کردند که بر اساس نسبت ترکیبات آروماتیک می توان به منشاء آن پی برد .

بنابراین، در این تحقیق (سال ۱۳۸۹) مروری بر توزیع زمانی- مکانی ترکیبات پلی آروماتیک در آب و رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر و همچنین استمرار بررسیهایقبل خواهد پرداخت. درضمن میزان تجمع این ترکیبات در عضله یک گونه ماهی کپوردریاییکه به عنوان یکی از اصلی ترین ماهیان استخوانی اقتصادی دریای خزر می باشد (عبدالملکی و همکاران، ۱۳۸۶)، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین به منظور مدیریت زیست محیطی و فهم رفتار ترکیبات پلی آروماتیک در محیط، میزان ریسک اکولوژیکی ترکیبات پلی آروماتیک به ویژه برای موجودات زنده و در نهایت مقایسه با مطالعه اخیر و استاندارد های جهانی در زمینه آلاینده هایبافتی و تعیین منشاء آنها در دریای خزر صورت می پذیرد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- نیم خط ها و انتخاب ایستگاهها

نمونه های آلاینده های نفتی از هشت نیم خط شامل آستارا، انزلی، سفید رود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیر آباد و ترکمن در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر جمع آوری گردید. انتخاب ایستگاهها با در نظر گرفتن مناطق تاثیر پذیر آلاینده رودخانه ای، بنادر و منطبق نمودن این ایستگاهها با مطالعات قبلی بوده است. نمونه برداری آب و رسوبات در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر (با حداکثر تاثیر پذیری آلاینده های ساحلی و یا تحت تاثیر دیگر مناطق دریایی) انجام شد.

۲-۲. نمونه برداری ها و تناوب زمانی

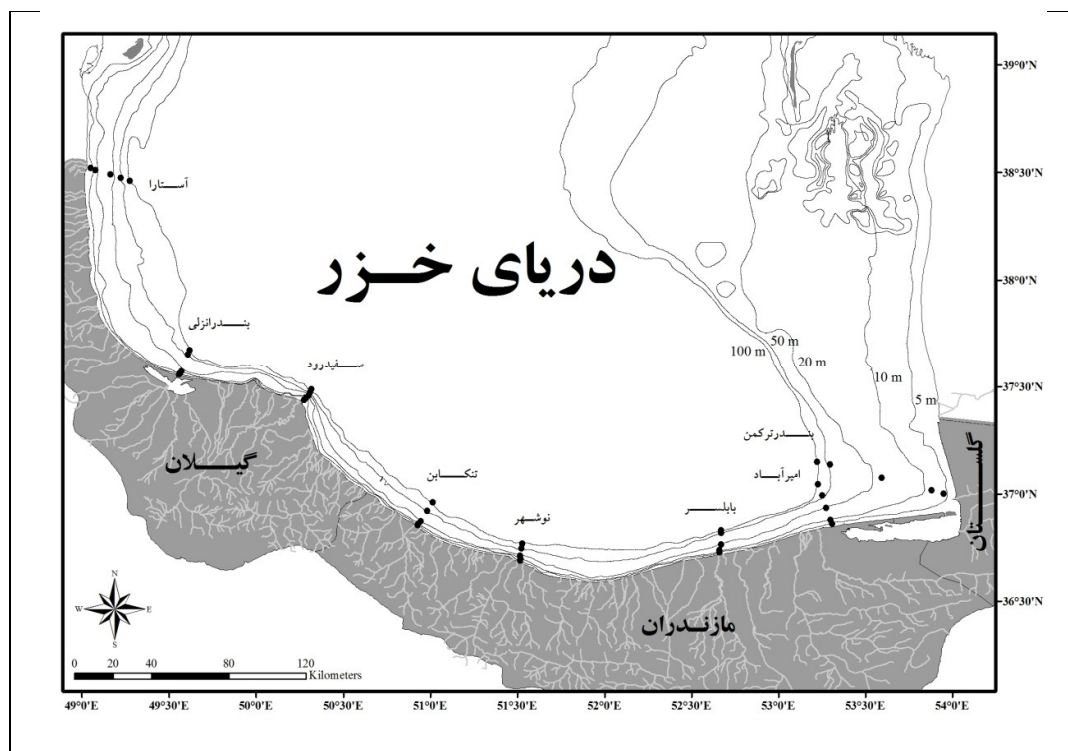
تناوب نمونه برداری برای آب طی چهار فصل (بهار=اردیبهشت، تابستان=مرداد، پاییز=آبان و زمستان=بهمن) و رسوبات طی دو فصل (تابستان و زمستان) در سال ۱۳۸۹ انجام گردید. بر اساس ویژگی های توپوگرافی و سابقه مطالعاتی نیمخط های فوق در سه ناحیه غربی (شامل نیم خط های آستارا، انزلی، سفید رود)، ناحیه مرکزی (شامل نیم خط های تنکابن، نوشهر، بابلسر) و شرقی (شامل نیم خط های امیرآباد و بندر ترکمن) قرار می گیرند.

۲-۳- موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری

موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری به همراه نام ایستگاهها، عمق و نیم خط ها در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۹ در جدول ۲-۱ و شکل ۱-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۲: موقعیت جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری به همراه نام ایستگاهها، عمق و نیم خط ها در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

نام ایستگاه	نیم خط	متر ۱۰	متر ۵۰	متر ۱۰۰
آستارا	۱	۴۸° ۵۶'	۴۹° ۵'	۴۹° ۸'
		طول جغرافیایی		
		۳۸° ۲۵'	۳۸° ۲۳'	۳۸° ۲۲'
		عرض جغرافیایی		
بندر انزلی	۲	۴۹° ۲۹'	۴۹° ۳۱'	۴۹° ۳۲'
		طول جغرافیایی		
		۳۷° ۲۹'	۳۷° ۳۵'	۳۷° ۳۶'
		عرض جغرافیایی		
سفید رود	۳	۵۰° ۱۴'	۵۰° ۱۵'	۵۰° ۱۵'
		طول جغرافیایی		
		۳۷° ۲۴'	۳۷° ۲۵'	۳۷° ۲۶'
		عرض جغرافیایی		
تنکابن	۴	۵۰° ۵۴'	۵۰° ۵۷'	۵۰° ۵۹'
		طول جغرافیایی		
		۳۶° ۴۹'	۳۶° ۵۳'	۳۶° ۵۶'
		عرض جغرافیایی		
نوشهر	۵	۵۱° ۳۰'	۵۱° ۳۰'	۵۱° ۳۰'
		طول جغرافیایی		
		۳۶° ۴۱'	۳۶° ۴۳'	۳۶° ۴۵'
		عرض جغرافیایی		
بابلسر	۶	۵۲° ۳۹'	۵۲° ۳۹'	۵۲° ۳۹'
		طول جغرافیایی		
		۳۶° ۴۴'	۳۶° ۴۹'	۳۶° ۴۹'
		عرض جغرافیایی		
بندرامیر آباد	۷	۵۳° ۱۷'	۵۳° ۱۵'	۵۳° ۱۳'
		طول جغرافیایی		
		۳۶° ۵۳'	۳۶° ۶۰'	۳۷° ۳'
		عرض جغرافیایی		
بندر ترکمن	۸	۵۳° ۵۳'	۵۳° ۱۷'	۵۳° ۱۳'
		طول جغرافیایی		
		۳۷° ۱'	۳۷° ۸'	۳۷° ۹'
		عرض جغرافیایی		



شکل ۱-۱: نیم خط ها و عمق های نمونه برداری ترکیبات نفتی در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

۴-۲- نمونه برداریها (آب ، رسوب و ماهی)

نحوه نمونه برداری (آب ، رسوب و ماهی) بشرح جدول ۲-۲ خلاصه گردید.

جدول ۲-۲: نحوه انجام عملیات نمونه برداری آب، رسوب و ماهی دار تعیین ترکیبات نفتی (۱۶PAHs) درحوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

عوامل	آب	رسوبات	ماهی
دستگاه نمونه بردار	نسکین ساخت شرکت هیدروبیوز	گرب	ترال و پره صیادی
نوع ظرف نگهداری	ظرف شیشه آیدو لیتری	فویل آلومینیمی	فویل آلومینیمی
شستشوی ظرف نمونه برداری	نگهداری و شستشوی به مدت ۲۴ ساعت در سطل با شوینده	-	-
مقدار نمونه	دو لیتر	۲۰۰ گرم	وزن های مختلف ماهی کپور (Cyprinus Carpio)
مقدار مواد تثبیت کننده برای هر نمونه	۱۰۰cc حلال دی کلرومتان	-	-
تعداد نمونه برداشت شده در هر نیم خط و مناطق	۳ نمونه زیر سطحی (اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر) طی چهار فصل	سه نمونه از رسوبات سطحی (اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر)	در مناطق مختلف دریا و پره های صیادی مرکزی و شرقی
تعداد کل نمونه ها	۹۴	۴۵	۲۸

مشخصات نمونه ها از قبیل تاریخ نمونه برداری ، زمان نمونه برداری ، ایستگاه ، عمق بر روی ظروف نمونه درج شد.

۵-۲- آماده سازی نمونه آب

دو لیتر از نمونه آب فیکس شده را به مدت تقریباً ۲۰ دقیقه روی دستگاه شیکر قرار داده و سپس آن را در یک قیف جدا کننده دو لیتری (قیف شماره ۱) ریخته و فرایند استخراج انجام می گیرد. این مرحله دو باره انجام می شود و در انتها مجدداً با جدا شدن فاز آب و حلال ، آب را دور ریخته و فاز حلال بر روی حلال جدا شده در مرحله اول اضافه میگردد. نمونه ها در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگه داری می گردد.

تغلیظ محلول استخراج شده:

نمونه استخراج شده را در فلاکس ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری قابل ارتباط با دستگاه تبخیر کننده گردشی^۱ ریخته و به دستگاه متصل گردید به نحوی که حجم آن به حدود ۱۰ میلی لیتر تقلیل یافت. در مرحله نهایی این ۱۰ ml بوسیله جریان گاز نیتروژن به ۲ ml تغلیظ شد.

۶-۲- آماده سازی نمونه رسوب

مقدار ۳۰۰-۵۰۰ گرم از رسوبات هر ایستگاه را برداشته و هر کدام از نمونه ها را در فویل آلومینومی جداگانه قرار داده و تا زمان رسیدن به آزمایشگاه در داخل یخچال و یا در کنار یخ نگهداری گردیدند. برای خشک کردن رسوبات از فریزدرایر استفاده شد.

مرحله سوکسیله کردن^۲

مقدار ۵ تا ۱۰ گرم از نمونه خشک شده فریزدرایر شده را در کاغذ صافی مخصوص ریخته و به دستگاه سوکسیله منتقل گردید. پس از اضافه نمودن ۳۰۰-۲۵۰ ml حلال مخلوط n-هگزان و دی کلرومتان (۵۰:۵۰)، عملیات استخراج با این دستگاه به مدت یک تا دو روز صورت پذیرفت. یعنی در این مرحله در هر ۲۰-۳۰ دقیقه یک دور عملیات سیفون در سوکسیله انجام شد و حداقل ۱۵-۱۰ بار سیفون گردید. نمونه ها بعد از فرآیند سوکسلهتا حد ۱۵ ml با دستگاه روتاری تغلیظ گردید.

۷-۲- آماده سازی نمونه ماهی

هر کدام از نمونه های ماهی کپور (*Cyprinus Carpio*) جمع آوری شده، در فویل آلومینومی جداگانه قرار داده تا رسیدن به آزمایشگاه در داخل یخچال و یا در کنار یخ نگهداری گردید. در آزمایشگاه پس از بیومتری (اندازه طول کل، وزن و جنسیت) با استفاده از وسایل ضد زنگ و استریل برشگردید. آنگاه با آب دوبار تقطیر

¹Rotary evaporator

²Soxhlet extractor

شستشو داده شد. مقدار ۱۰۰-۲۰۰ گرم از بافت عضلانی هر ماهی برداشت شد. خشک کردن با فریزدرایر انجام گردید (MOOPAM, 1999).

مرحله سوکسیله کردن

مقدار ۵ تا ۱۰ گرم از نمونه خشک شده در فریزدرایر را در کاغذ صافی مخصوص ریخته و به دستگاه سوکسیله منتقل گردید. پس از اضافه نمودن ۲۵۰-۳۰۰ ml حلال متانل، عملیات استخراج با این دستگاه به مدت یک تا دو روز صورت پذیرفت. یعنی در این مرحله در هر ۲۰-۳۰ دقیقه یک دور عملیات سیفون در سوکسیله انجام شد و حداقل ۱۵-۱۰ بار سیفون گردید.

مرحله صابونی شدن^۱

بعد از اتمام عمل استخراج مقادیر ۲۰ ml از پتاس ۰/۷ مولار و ۳۰ ml آب به فلاسک افزوده و عمل استخراج به مدت ۲ ساعت دیگر جهت جداسازی بافت چربی ادامه می یابد. محلول بدست آمده از مرحله صابونی شدن به یک دکانتور یک لیتری منتقل شده و پس از آن با حلال n- هگزان عمل جداسازی انجام شد. تغلیظ محلول استخراج شده همانند نمونه های آب و رسوب صورت پذیرفت (MOOPAM, 1999).

مرحله جداسازی^۲

حلال تقلیل یافته (حجم ۲ میلی لیتر) احتمالاً شامل هیدروکربورهای از نوع غیر حلقوی که حداکثر تا ۳۴ کربن دارند و هیدروکربورهای حلقوی و یا ترکیبات شاخه دار آنها می باشند. جهت جدا کردن هیدروکربورهای حلقوی بوسیله کروماتوگرافی ستونی (آلومینا و سیلیکا) استفاده گردید.

¹Saponification

²Clean up

۲-۸- تزریق Spike (جهت تعیین Recovery)

جهت کنترل کیفی مقدار مشخصی از استاندارد CRM را برداشته و همانند نمونه های اصلی تمامی فرایندها را انجام داده و به دستگاه HPLC تزریق کرده و با استاندارد اولیه مقایسه گردید تا راندمان (Recovery) محاسبه گردد.

۲-۹- تزریق استاندارد CRM

استاندارد تهیه شده با غلظت مشخص به دستگاه HPLC تزریق و بر اساس زمان تاخیر (Retention time) هر ترکیب، میزان سطح زیر پیک تعیین گردید.

۲-۱۰- مشخصات دستگاه HPLC

مشخصات دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC, CECIL, CE4900) با دتکتور ماورای بنفش و فلورسانس بشرح ذیل می باشد:

Column: Pinacel 11 PAH 4 μ m 250*4.6 mm

Detector: UV-Vis and Fluorescence

Carrier: ACN/Water

Oven: 100 °C (2 min.) to 320 °C at (8 °C /min.) final time 15,min.

UV-Vis wave length: 254 nm

Fluorescence wave length: 274-390 nm

Injection volume: 25 μ l

Loop: 20 μ l

Programme: Gradient

۲-۱۱- تعیین نسبت تشخیصی (Diagnostic Ratio)

تعیین منشاء ترکیبات PAHs در آب با استفاده از نسبت های PAHs با وزن مولکولی پایین (LMW PAHs = 2-3 rings) به وزن مولکولی بالا (HMW PAHs=4-6 rings) انجام گرفته است (Boehm and Farrington, 1984). همچنین نسبت ترکیبات سوختنی اصلی (Σ COMB) به ترکیبات 16PAHs نیز

بکار گرفته شده است (Prah and Carpenter, 1983). در این نسبت ترکیبات سوختی اصلی

Fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, شامل PAHs

benzo[ghi]perylene و benzo[e]pyrene, benzo[a]-pyrene, indeno[cd]pyrene میباشد.

همچنین جهت تعیین منشأ این ترکیبات در رسوبات از جدول ۲-۳ که توسط Budzinski و همکاران (۱۹۹۷)،

Wang و همکاران (۱۹۹۹) و Readman و همکاران (۱۹۸۴) ارائه گردیده است استفاده شد.

جدول ۲-۳: نسبت های تشخیصی (Diagnostic Ratios analysis (DRs analysis) منشأ ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات

IP/(IP+Bghi)	BaP/(BaP+Chy)	Fla/(Fla+Pyr)	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Phn/Ant	منشأ ایجاد PAHs
<۰/۲	<۰/۲	<۰/۴	<۰/۱	<۱	>۱۰	پتروژنیک (نفت)
	-	-	>۰/۱	>۱	<۱۰	پیرولیتیک (سوختن)
۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۴-۰/۵	-	-	-	سوختن نفت خام و وسایل نقلیه
>۰/۳۵	>۰/۳۵	>۰/۵	-	-	-	سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید

۱۲-۲- تعیین برآورد خطر HQ (Hazard Quotient)

ارزیابی ریسک اکولوژیک از سمیت تک گونه ای به سمیت چند گونه ای توسعه یافت و سپس منجر به مدل

ریسک اکولوژیک شد. به منظور ارزیابی ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs بر ارگانیزمهای دریای خزر از

روش سهم گذاری (Quotients Approach) استفاده شد تا ارزیابی اولیه ای از ریسک اکولوژیک بعمل آید (

Solomon et al., 2000; Brain et al., 2006). برای اندازه گیری ریسک اکولوژیک ترکیبات PAHs از فرمول زیر

استفاده شد:

$$HQ = C_{\text{exposure}} / TRV$$

در این فرمول HQ بیانگر سهم سمیت، $C_{exposure}$ غلظت محیطی ترکیب و TRV مقادیر مرجع سمیت هر ترکیب میباشد که در جدول ۲-۴ مقادیر آن در آب و رسوبات آمده است. بطور کلی، $HQ > 1$ نشان دهنده ریسک اکولوژیکی مطرح است و $HQ < 1$ به معنای ریسک اکولوژیکی نسبتا کم است. هرچه نسبت HQ بالاتر باشد یعنی ریسک اکولوژیکی بالاتر است.

جدول ۲-۴: مقادیر مرجع سمیت هر ترکیب (TRV) PAHs در آب و رسوب

(Solomon et al., 2000; Brain et al., 2006)

	Water ($\mu\text{g/l}$)	Sediment ($\mu\text{g/kg.dw}$)
Naphthalene	۴۹۰	۱۷۶
Acenaphthylene	NA	NA
Acenaphthene	۲۳	NA
Fluorene	۱۱	۷۷
Phenanthrene	۳۰	۴۲
Anthracene	۰/۳	۵۷
Fluoranthene	۶/۱۶	۱۱۱
Pyrene	۷	۵۳
Benz(a)anthracene	۳۴/۶	۳۲
Chrysene	۷	۵۷
Benzo(b, k)fluoranthene	NA	NA
Benzo(a)pyrene	۰/۰۱۴	۳۲
Dibenzo (a,h) anthracene	۵	۳۳
Benzo(ghi)perylene	NA	NA
Indo(1,2,3-cd) pyrene	NA	NA
TPAHs	NA	۴۰۰۰

NA= Not Available

۱۳-۲- تعیین فاکتور تجمع زیستی (BAF^۱)

محاسبه تجمع زیستی بر اساس فرمول زیر انجام گردید (مقاله Ashaet *al.*, 2010):

$$BAF = (\text{Conc. in organism } (\mu\text{g/g.dw}) / \text{Conc. in water } (\mu\text{g/l})) * 100$$

برای محاسبه BAF ماهی کپور از غلظت متوسط سالانه در آب برای هر ماهی استفاده گردید زیرا این ماهی در طول سواحل مهاجرت می کند. در این مطالعه میانگین ترکیبات نفتی (۱۶PAHs) در آب برابر ۲۴/۱ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

۱۴-۲- تعیین غلظت معادل سمیت (TEQ^۲)

سنجش فاکتور معادل سمیت (TEFs) یکی از روشهای معمول برای شناسایی سمیت ترکیبات PAHs در اکوسیستم است. میزان انفرادی TEFs برای اجزای ترکیبات PAHs توسط محققین مختلف در مقالات زیادی آمده است که در تحقیق حاضر به منبع USEPA (۱۹۹۵) اکتفا گردیده است (جدول ۲-۵). تعیین غلظت معادل سمیت (TEQs) از مجموع مقادیر بدست آمده از TEF و غلظت ترکیبات PAHs با معادله ذیل بدست می آید:

$$TEQ = \sum (C_i * TEF_i)$$

بطوریکه TEQ غلظت معادل سمیت، TEF_i فاکتور معادل سمیت و C_i غلظت هر یک از ترکیبات PAH_i می باشد.

^۱ BAF=Bioaccumulation Factor

^۲TEQ=Toxic Equivalency Quotients

جدول ۲-۵: فاکتور معادل سمیت (TEF^۱) هشت ترکیب هیدروکربورهای پلی آروماتیک (PAHs) با خاصیت سرطانزایی (USEPA, 1995)

ردیف	ترکیبات	TEF
۱	Benz(a)anthracene (BaA)	۰/۱
۲	Chrysene (Chry)	۰/۰۱
۳	Benzo(b)fluoranthene (BbF)	۰/۱
۴	Benzo(k)fluoranthene (BkF)	۰/۱
۵	Benzo(a)pyrene (BaP)	۱
۶	Indo(1,2,3-cd) pyrene (InP)	۰/۱
۷	Dibenzo (a,h) anthracene (DahA)	۱
۸	Benzo(ghi) perylene (BghiP)	۰/۰۱

برای رسوبات و خاک میزان حد مجاز (Benchmark) TEQ_{scancr} براساس روش B (Method B) برابر ۰/۱۳۷ میکروگرم بر گرم و در روش C (Method C) برابر ۱۸ میکروگرم بر گرم می باشد. در مقادیر بالا از TEQ_{scancr} بیانگر سمیت بالا این ترکیبات برای موجودات می باشد (Cal-EPA, 2005).

۱۵-۲- تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه دو گروه از متغیرها یعنی متغیرهای مستقل (ایستگاه، فصل، سال، نیم خط، عمق و ناحیه) و متغیرهای وابسته (کلیه پارامترهای زیستی ماهی) و ترکیبات PAHs (۱۶) در نظر گرفته شدند (Bluman, 1998). داده ها بر اساس یکی از فرایندهای لگاریتم طبیعی / پایه ۱۰ و رتبه بندی انتقال یافته و سپس با رسم نمودار Q-Q نرمال بودن آن تایید گردید (Siapatis *et al.*, 2008). ثبت اطلاعات و کلاسه بندی داده ها در نرم افزار Excel, 2010, 2003 انجام گردید. در این مطالعه، از روش پارامتریک (ANOVA, T-test) بر روی داده های نرمال شده برای آزمایشات چندین نمونه مستقل از هم (فصول با 16PAHs، اعماق مختلف با 16PAHs، نیم خط های

¹TEF=Toxic Equivalence Factors

عمود بر ساحل با 16PAHs و نواحی سه گانه با (16PAHs) جهت مقایسه با یکدیگر اعم از نمونه های آب و رسوب با بکارگیری نرم افزار SPSS (Version 11) نیز استفاده گردیده است. تمام میانگین ها به همراه خطای استاندارد (SE) آورده شده است. همچنین تمام میانگین ها و مجموع ترکیبات آروماتیک (16PAHs) بدون در نظر گرفتن حد تشخیص دستگاه بوده است (Excluding LOD¹). در ضمن واحد غلظت ترکیبات آروماتیک (16PAHs) بر حسب نانوگرم بر لیتر (ng/l) و میکروگرم بر لیتر ($\mu\text{g/l}$) در آب، میکروگرم بر گرم وزن خشک ($\mu\text{g/g.dw}$) و میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک ($\mu\text{g/kg.dw}$) در رسوبات و بافت خوراکی عضله ماهی براساس استانداردهای مختلف بکار گرفته شد.

جهت طبقه بندی داده ها از آزمون مولفه اصلی (PCA²) که روش ریاضی برای تقلیل داده ها است استفاده شده است. در واقع منطق تحلیل عاملی کاهش مجموعه بزرگی از متغیرها به چند عامل اساسی است. در این آزمون تعیین بار عاملی³ بین متغیرهای مختلف براساس چند کمیت تصادفی غیر قابل مشاهده (عامل یا فاکتور) با استفاده از داده های اصلی⁴ انجام می شود (Simenovet al., 2001). در ابتدا آزمون شایستگی داده ها (کفایت نمونه برداری) تحت آزمون کیزر مایر (KMO⁵) انجام می شود. دامنه نوسان KMO بین صفر تا یک است. نحوه قضاوت در باره ضریب آزمون KMO بر اساس قاعده سر انگشتی⁶ و تعداد نمونه ها می باشد (Hair et al., 1998; Stevenson et al., 2003). هر چه مقدار KMO به یک نزدیکتر باشد بدان معناست که روش مولفه اصلی برای آن مجموعه متغیرها مناسبتر است. ارزشیابی وضعیت ماتریس همبستگی بین متغیرها تحت آزمون بارتلت (Bartlett's test) انجام شد (Raftery, 1993). در این آزمون، فرضیه صفر بیانگر آن است که ماتریس ضرایب همبستگی بین متغیرها انجام می گیرد. خروجی این آزمون سطح معنی داری را نشان می دهد که در صورت معنی دار بودن

¹LOD=Limit of Detection

² Principal Component Analysis

³Loading Factor

⁴Original data

⁵Kaiser-Meyer-Olkin Test

⁶Rule of thumb

فرض واحد بودن ماتریس همبستگی رد می شود ($p < 0.05$). مقدار ویژه (Eigenvalue) اساساً روابط بین مجموعه ای از متغیرها را بصورت خلاصه نشان می دهد. نمودار سنگریزه (Scree plot) رسم مقدار ویژه متغیرها است و راهنمای ما در استخراج داده هاست. بار عاملی (Loading factor) نیز ضریب همبستگی یک متغیر با یک عامل را نشان می دهد. سپس جهت تحلیل از روش مولفه های اصلی با تعیین همبستگی بین متغیرها استفاده می شود. در صورت مشخص نشدن دسته عامل برای متغیر، از طریق دوران عاملی^۱ واریماکس استخراج جدید صورت می پذیرد (غیاثوند، ۱۳۸۷).

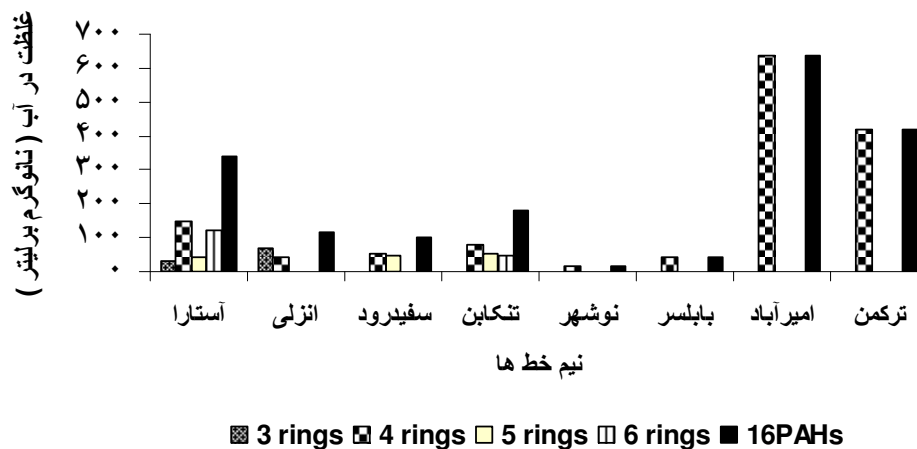
۳. نتایج

۳-۱- 16PAHs در آب

ترکیب ۱۶ PAHs شامل Anthracene، Phenanthrene، Acenaphthene، Fluorene، Acenaphthylene، Naphtalene، Benzo(a)pyrene، Benzo(b)(k)fluoranthene، Benzo(a)anthracene، Chrysene، Pyrene، Fluoranthene، Benzo(g,h,i) perylene، Indeno(1,3,3,cd)pyrene، Dibenzo(a,h)anthracene ها و نواحی مختلف حوزه جنوبی دریای خزر مورد بررسی قرار گرفت. شایان ذکر است که ترکیب دو حلقه ای در تمام فصول، اعماق، نیم خط ها و نواحی کمتر از حد تشخیص دستگاه (LOD) بوده است.

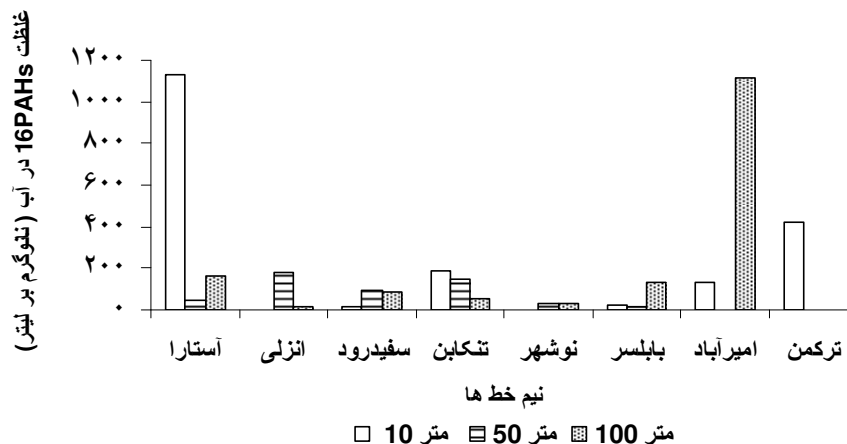
16PAHs در فصل بهار

نمودار ۳-۱ نشان میدهد که ترکیبات PAHs در تمام ایستگاهها و نیم خط ها پراکنده بوده است. ترکیبات ۴ حلقه ای نیز در تمامی نیم خط ها وجود داشته است. دامنه غلظت 16PAHs در فصل بهار ۲۴۶۰ - ND نانوگرم بر لیتر متغیر تعیین شد. میانگین این ترکیبات به همراه خطای معیار برابر $231/6 (\pm 76/9)$ نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۱: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل بهار در نیم خط های مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در این فصل حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۱۰ متر در نیم خط آستارا و در عمق ۱۰۰ متر در نیم خط امیرآباد مشاهده گردید. در ضمن حداکثر مقدار 16PAHs در عمق ۵۰ متر در مقایسه با حداکثر میزان این ترکیبات در دو عمق دیگر زیاد نبوده است (نمودار ۳-۳). میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر ۲۳۹/۵ (±۱۳۷/۵)، ۶۵/۳ (±۲۴/۸) و ۲۰۰/۹ (±۱۳۲/۴) نانوگرم بر لیتر بوده است.



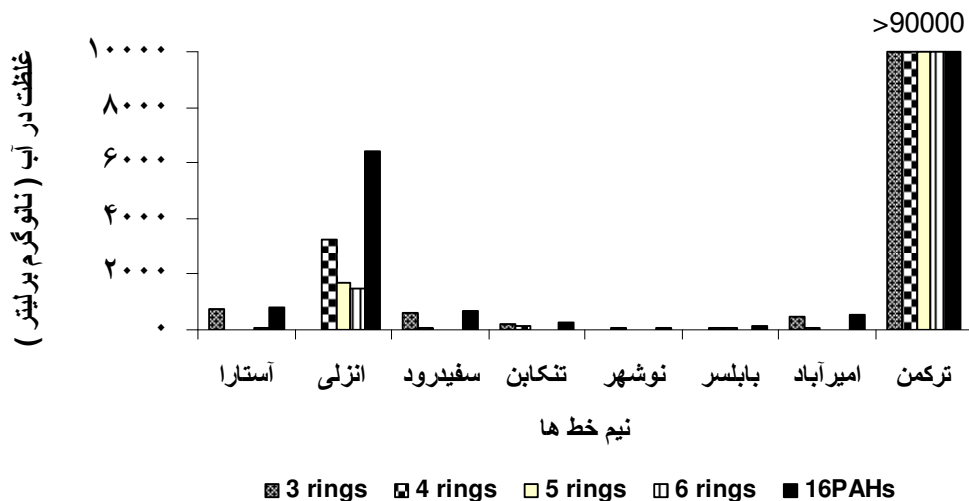
نمودار ۳-۲: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل بهار در نیم خط ها و اعماق مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بترتیب برابر ۱۹۳/۸ (±۱۱۹/۱)، ۶۹/۹ (±۲۲/۷) و ۲۴۴۵/۳ (±۲۳۳۵/۳) نانوگرم بر لیتر بوده است. در این فصل حداکثر 16PAHs در ناحیه شرقی و در نیم خط امیر آباد مشاهده گردید.

تعیین ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به Benzo(a)pyrene برابر ۳/۷۱ واحد بوده است. ترکیبات دیگر دارای ریسک اکولوژیکی نسبتاً پایینی (کمتر از واحد) بوده اند. محاسبه تعیین منشاء ترکیبات PAHs نشان داد که در فصل بهار با درصد فراوانی ۲/۵ (LMW) و ۹۷/۵ (HMW) نسبت LMW/HMW برابر ۰/۰۲۵ و نسبت COMB/16PAHs برابر ۰/۹۸ محاسبه گردید.

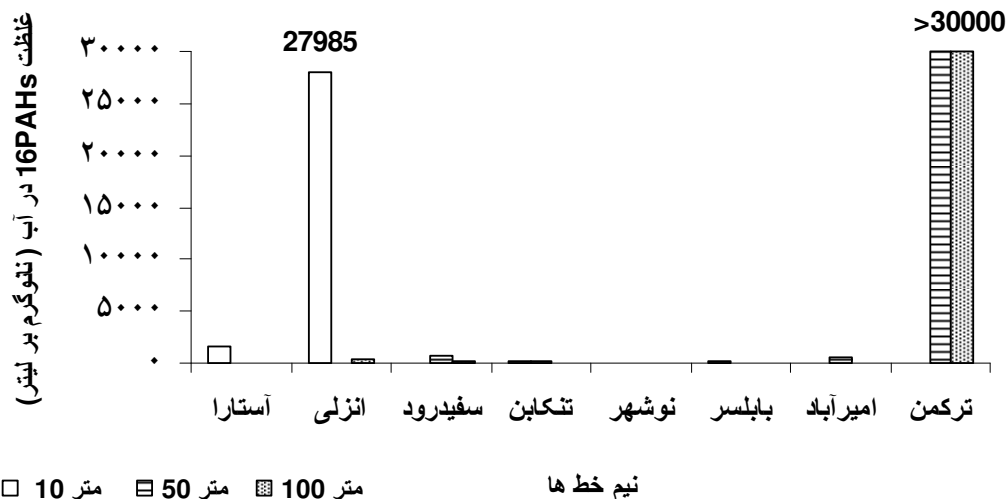
16PAHs در فصل تابستان

بر اساس نمودار ۳-۳ در فصل تابستان نیز همانند فصل بهار پراکندگی ترکیبات PAHs در تمام ایستگاهها و نیم خط ها وجود داشته است و ترکیبات ۴ حلقه ای در تمامی نیم خط ها شناسایی شده است. دامنه غلظت ترکیبات 16PAHs بدون در نظر گرفتن مقادیر نیم خط ترکمن در فصل تابستان برابر ۶۴۱۵ - ND نانوگرم بر لیتر متغیر بوده است. میانگین این ترکیبات به همراه خطای معیار بدون در نظر گرفتن مقادیر نیم خط ترکمن برابر ۱۲۶۸ (±۸۰۸) نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۳: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل تابستان در نیم خط های مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

حداکثر مقدار 16PAHs در عمق ۱۰ متر در مقایسه با حداکثر این ترکیبات در دو عمق دیگر زیاد نبوده است (نمودار ۳-۴). میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) بدون در احتساب نیم خط ترکمن در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر ۴۲۷۸ (±۳۷۰۱)، ۲۹۰ (±۱۰۳) و ۱۴۰ (±۵۰) نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۴: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل تابستان در نیم خط ها و اعماق مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

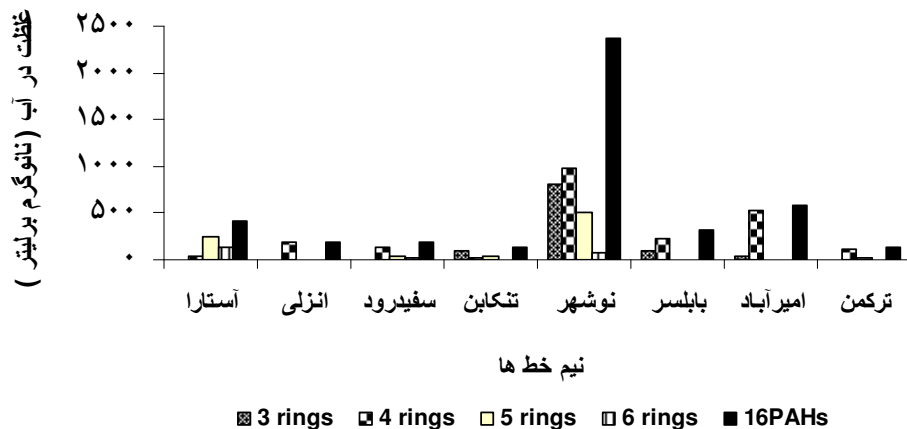
میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بدون اعماق ۵۰ و ۱۰۰ متری نیم خط ترکمن بترتیب برابر ۳۶۰۷ (± 3054)، ۸۶ (± 52) و ۱۴۱ (± 91) نانوگرم بر لیتر بوده است. در این فصل حداکثر 16PAHs در ناحیه شرقی و در نیم خط ترکمن مشاهده گردید.

نتایج تعیین ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به ترکیبات Chrysene، Pyrene، Fluoranthene، Benzo(a)pyrene و Dibenzo(a,h)anthracene چندین برابر واحد بوده است. ترکیبات دیگر دارای ریسک اکولوژیکی نسبتاً پایینی بوده اند.

تعیین منشاء ترکیبات PAHs در این فصل در آب نشان داد که با درصد فراوانی ۱۴٪ (LMW) و ۸۶٪ (HMW) نسبت LMW/HMW برابر ۰/۱۶۱ و نسبت Σ COMB/16PAHs برابر ۰/۸۶ بوده است.

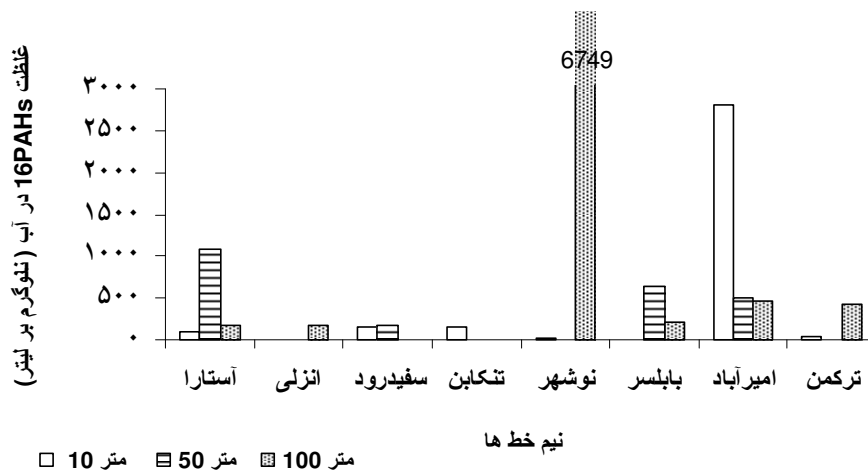
16PAHs در فصل پاییز

همانطور که نمودار ۳-۵ نشان میدهد که ترکیبات PAHs در فصل پاییز نیز در تمام ایستگاهها و نیم خطها پراکنده بوده است. دامنه غلظت این ترکیبات در فصل پاییز برابر $2370 - ND$ نانوگرم بر لیتر متغیر بوده است و میانگین این ترکیبات به همراه خطای معیار برابر $538 (\pm 190)$ نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۵: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل پاییز در نیم خط های مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در این فصل حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۱۰۰ متر در نیم خط نوشهر و در عمق ۱۰ متر در نیم خط امیرآباد مشاهده گردید. همچنین نتایج نشان میدهد که در فصل پاییز حداکثر مقدار مربوط به ترکیب Benzo (a) anthrance در عمق ۱۰ متری بوده است. در ضمن حداکثر مقدار 16PAHs در عمق ۵۰ متر در مقایسه با حداکثر آن در دو عمق دیگر زیاد نبوده است (نمودار ۳-۶). میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر $411 (\pm 344)$ ، $300 (\pm 143)$ و $1026 (\pm 820)$ نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۶: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل پاییز در نیم خط ها و اعماق مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

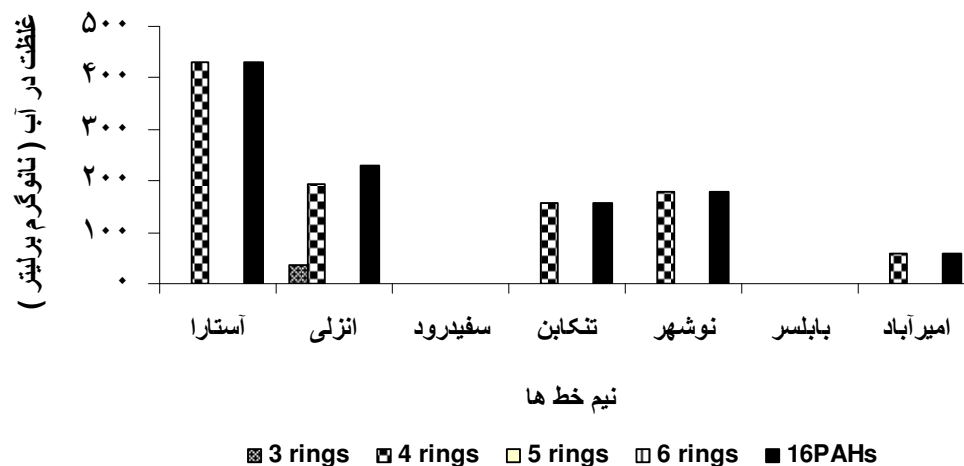
میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بترتیب برابر ۲۰۸ (±۱۱۳)، ۸۵۶ (±۷۶۲) و ۷۰۸ (±۴۳۱) نانوگرم بر لیتر بوده است. در این فصل حداکثر 16PAHs در ناحیه مرکزی و در نیم خط نوشهر مشاهده گردید.

محاسبه میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به Benzo(a)pyrene چند برابر واحد بوده است. ترکیبات دیگر دارای ریسک اکولوژیکی نسبتاً پایینی بوده اند. در تعیین منشاء ترکیبات PAHs در آب در فصل پائیز درصد فراوانی ۱۰ (LMW) و ۹۰ (HMW) نسبت LMW/HMW برابر ۰/۱۱۱ و نسبت \sum COMB/16PAHs برابر ۰/۹۰ محاسبه گردید.

16PAHs در فصل زمستان

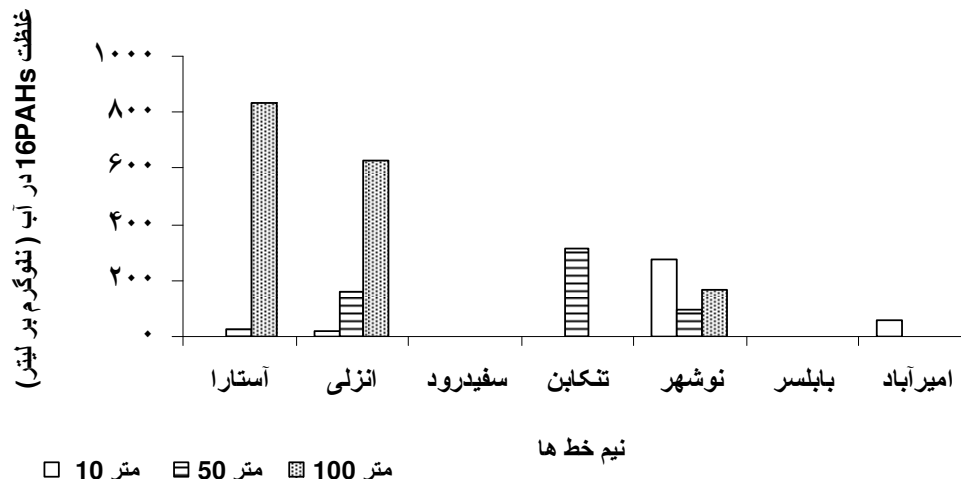
نمودار ۳-۷ نشان میدهد که ترکیبات PAHs در فصل زمستان نیز در تمام ایستگاهها و نیم خط ها وجود داشته است. در این فصل میانگین ترکیبات ۴ حلقه ای نسبت به انواع دیگر در تمامی نیم خط ها حداکثر میزان را دارا

بوده است. دامنه غلظت ترکیبات 16PAHs ۴ حلقه ای در فصل زمستان برابر ۴۳۲-ND نانوگرم بر لیتر متغیر بوده است و میانگین این ترکیبات به همراه خطای معیار برابر ۱۵۱ (±۵۳) نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۷: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل زمستان در نیم خط های مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در فصل زمستان حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۱۰۰ متر در نیم خط آستارا، در عمق ۱۰ متر در نیم خط نوشهر و در عمق ۵۰ متر در نیم خط تنکابن مشاهده گردید (نمودار ۳-۸). نتایج نشان میدهد که در فصل زمستان حداکثر مقدار مربوط به ترکیب Chrysene در عمق ۱۰ متر بوده است. میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر ۵۱ (±۳۹)، ۸۶ (±۴۴) و ۲۳۳ (±۱۳۳) نانوگرم بر لیتر بوده است.



نمودار ۳-۸: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs در فصل زمستان در نیم خط‌ها و اعماق مختلف آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بترتیب برابر ۱۸۶ (±۱۰۶)، ۹۵ (±۴۳) و ۱۹ (±۱۷) نانوگرم بر لیتر بوده است. در این فصل حداکثر 16PAHs در ناحیه غربی و در نیم خط آستارا مشاهده گردید.

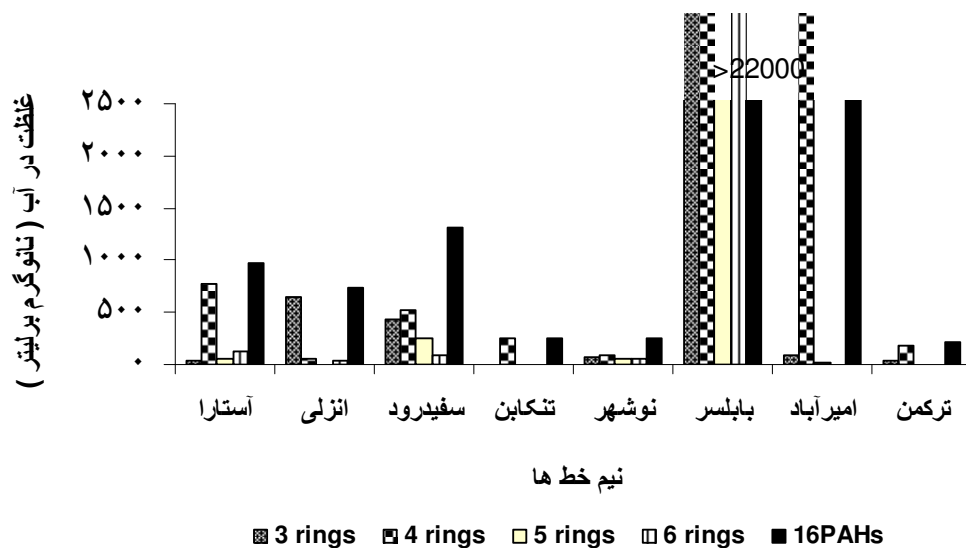
محاسبه میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که کل ترکیبات دارای ریسک اکولوژیکی نسبتاً پایینی بوده اند.

تعیین منشاء ترکیبات PAHs در فصل زمستان در آب نشان داد با درصد فراوانی ۷ (LMW) و ۹۳ (HMW) نسبت LMW/HMW برابر ۰/۰۷۵ و نسبت $\sum \text{COMB}/16\text{PAHs}$ برابر ۰/۹۳ بود.

16PAHs سالانه

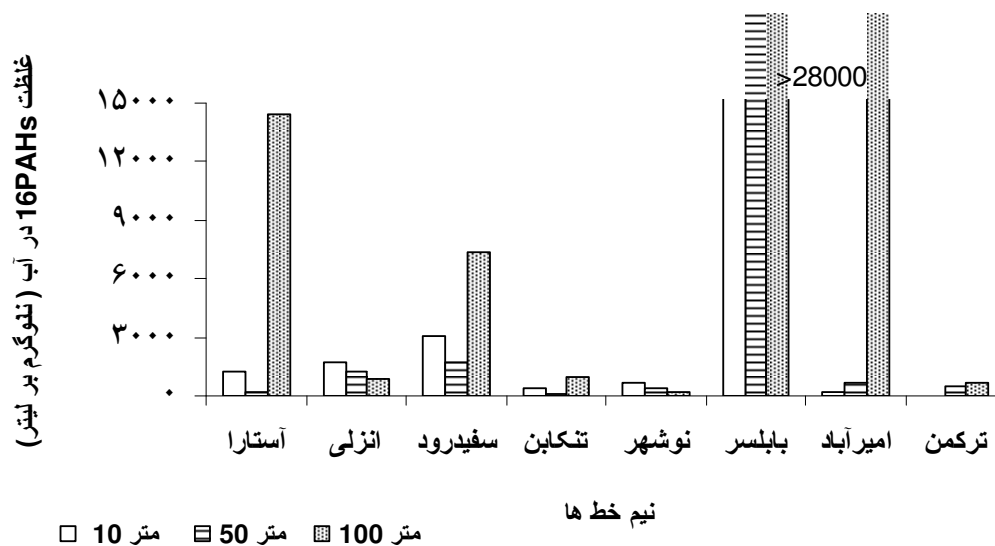
نمودار ۳-۹ نشان می‌دهد که ترکیبات PAHs در تمام ایستگاهها و نیم خط‌ها پراکنندگی داشته است و ترکیبات ۴ حلقه ای نیز در طی سال ۱۳۸۹ در تمامی نیم خط‌ها وجود داشته است. دامنه غلظت این ترکیبات در این سال

برابر ۶۱۰۰۰ ND - نانوگرم بر لیتر بوده است و میانگین این ترکیبات به همراه خطای معیار برابر ۲۴۰۹۷ (±۸۱۱۵) نانوگرم بر لیتر تعیین گردید. در این سال ۱۳۸۹ حداکثر مقدار مربوط به ترکیب شش حلقه ای در عمق ۱۰۰ متر بوده است و حداکثر 16PAHs در ناحیه مرکزی و شرقی در نیمخطهای بابلسر و امیرآباد مشاهده گردید. الگوی تغییرات ترکیبات 2-6 حلقه 16PAHs در آب طی یکسال به نحوی بود که ترکیبات ۳، ۴، ۵ و ۶ حلقه ایبه ترتیب ۱۰٪، ۷۰٪، ۱۲٪ و ۸٪ را تشکیل دادند. همانطور که مشاهده می شود در این منطقه ترکیبات ۴ حلقه ای با درصد بالا در بین این ترکیبات موجود بوده و ترکیب ۲ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید.



نمودار ۳-۹: میزان و الگوی سالانه پراکنش ترکیب 16PAHs در نیم خط های مختلف آبهای حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در این سال حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۱۰۰ متر در نیم خط های بابلسر و امیرآباد مشاهده گردید (نمودار ۳-۱۰). میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بدون در نظر گرفتن نیم خط بابلسر بترتیب برابر ۱۰۳۶ (±۳۸۵)، ۶۷۸ (±۲۱۴) و ۳۴۰۳۲ (±۲۸۰۹۳) نانوگرم بر لیتر بوده است.



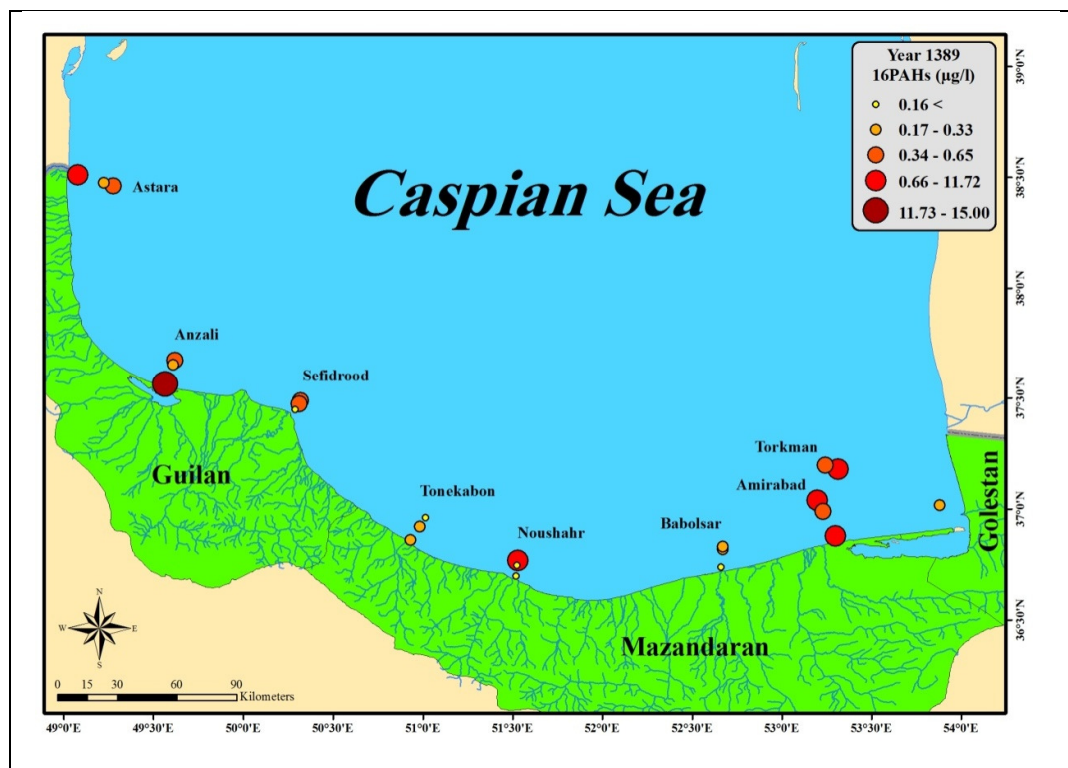
نمودار ۳-۱۰: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs سالانه در نیم خط ها و اعماق مختلف آبهای حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بدون در نظر گرفتن نیم خط ترکمن (فصل تابستان) بترتیب برابر ۱۰۴۹ (±۷۷۳)، ۲۷۹ (±۳۳۷) و ۱۰۲۸ (±۷۰۶) نانوگرم بر لیتر بوده است. تغییرات ترکیبات پلی آروماتیک (۱۶PAHs) در آب سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

محاسبه میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به ترکیبات Benzo(a)pyrene و Dibenzo(a,h)anthracene چند برابر واحد بوده است. ترکیبات دیگر دارای ریسک اکولوژیکی نسبتاً پایینی بوده اند.

در تعیین منشاء ترکیبات PAHs در آب در سال ۱۳۸۹، درصد فراوانی ۱۵ (LMW) و ۸۵ (HMW) نسبت LMW/HMW برابر ۰/۱۷ و نسبت $\sum \text{COMB}/16\text{PAHs}$ برابر ۰/۸۵ محاسبه گردید.

میانگین ۱۶PAHs بین فصول، نواحی و اعماق مختلف با بکارگیری آزمون ANOVA اختلاف معنی داری را نشان نداد ($p > 0.05$).



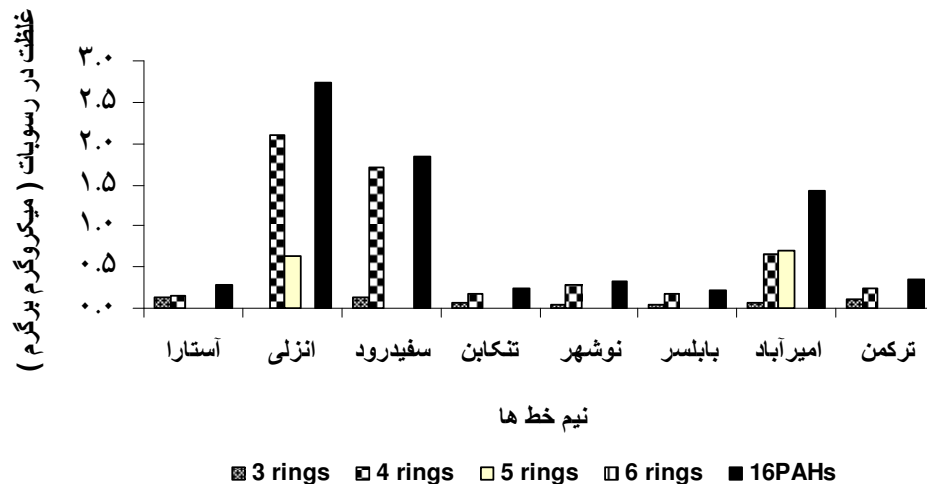
شکل ۱-۲: تغییرات ترکیبات پلی آروماتیک (۱۶PAHs) در آب سواحل ایرانی در حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

۳-۲-۱۶PAHs در رسوبات

فصل تابستان

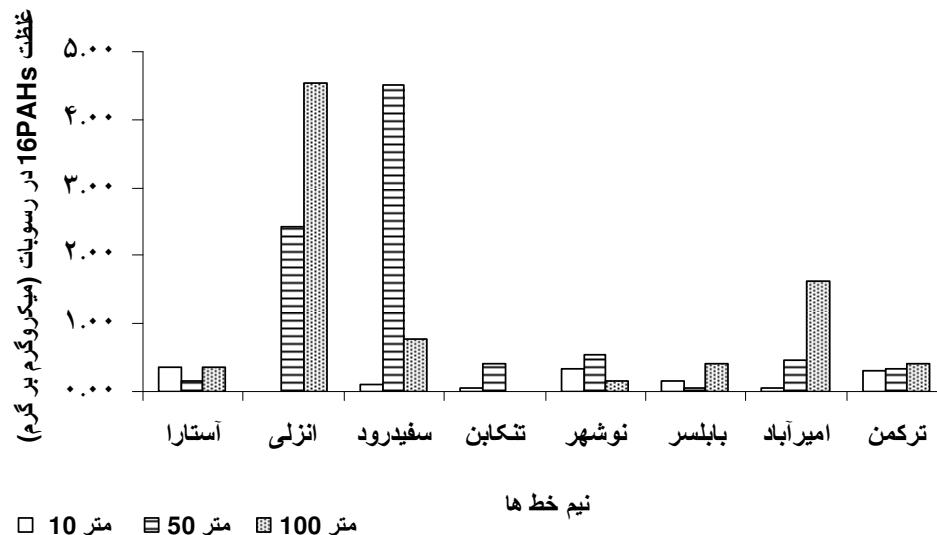
در فصل تابستان ترکیبات Fluoranthene، (a)anthraceneBenzo، Pyrene، دارای حداکثر ۱/۷۹ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است. در این فصل ترکیبات ۲ و ۶ حلقه ای ترکیبات پلی آروماتیک در نمونه ها وجود نداشتند و غلظت آنها زیر حد تشخیص دستگاه (LOD) بوده است. حداکثر غلظت ۱۶PAHs در نیم خط های انزلی

و امیرآباد مشاهده گردید (نمودار ۳-۱۱). مقادیر این ترکیبات با دامنه ND-۲/۳۳ و میانگین 0.93 ± 0.33 میکروگرم بر گرم وزن خشک بر آورد شده است.



نمودار ۳-۱۱: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs رسوبات فصل تابستان در نیم خط های حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در این فصل حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۱۰۰ متر در نیم خط انزلی و در عمق ۵۰ متر در نیم خط سفیدرود مشاهده گردید (نمودار ۳-۱۲). میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر 0.17 ± 0.02 ، $1/11 \pm 0.18$ و $1/0.3 \pm 0.18$ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است.



نمودار ۳-۱۲: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs رسوبات فصل تابستان در اعماق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بترتیب برابر $1/47 (\pm 0/63)$ ، $0/24 (\pm 0/07)$ و $0/53 (\pm 0/19)$ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است.

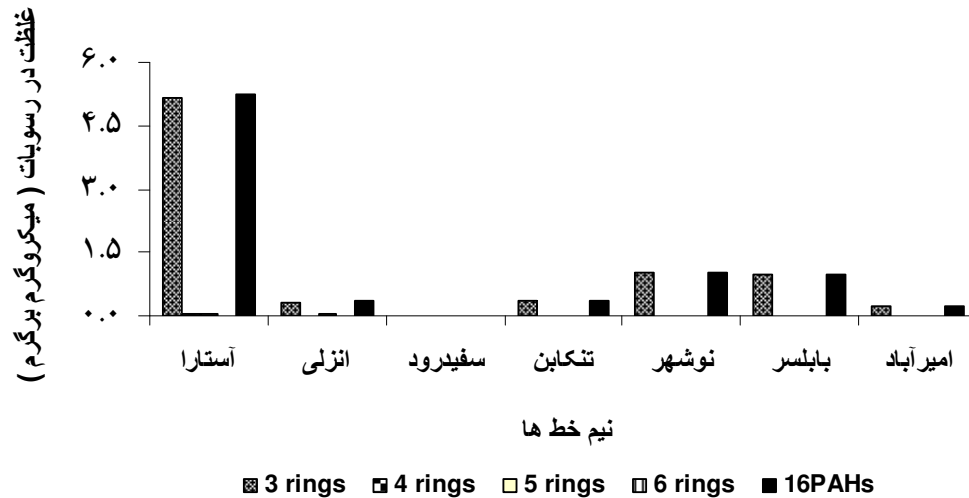
محاسبه میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs در رسوبات فصل تابستان نشان داد که HQs مربوط ترکیبات Benzo(a)anthracene، Chrysene و Benzo(a)pyrene چند برابر واحد بوده است. ترکیبات دیگر دارای ریسک اکولوژیکی کمتر از واحد بوده اند. همچنین HQs مربوط به 16PAHs در این فصل بیشتر از یک (۱/۴۴) برآورد گردید.

فصل زمستان

در فصل زمستان ترکیب Fluoranthene دارای حداکثر $12/1$ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است. در این فصل غلظت ترکیب ۲، ۴، ۵ و ۶ حلقه ای پلی آروماتیک در نمونه ها در بیشترین خطها زیر حد تشخیص دستگاه

(LOD) بوده است. حداکثر میانگین 16PAHs در نیم خط آستارا مشاهده گردید (نمودار ۳-۱۳). مقادیر 16PAHs

دارای دامنه ND-۵/۲۳ با میانگین ۱/۱۷ (± ۰/۴۱) میکروگرم بر گرم وزن خشک بر آورد شده است.

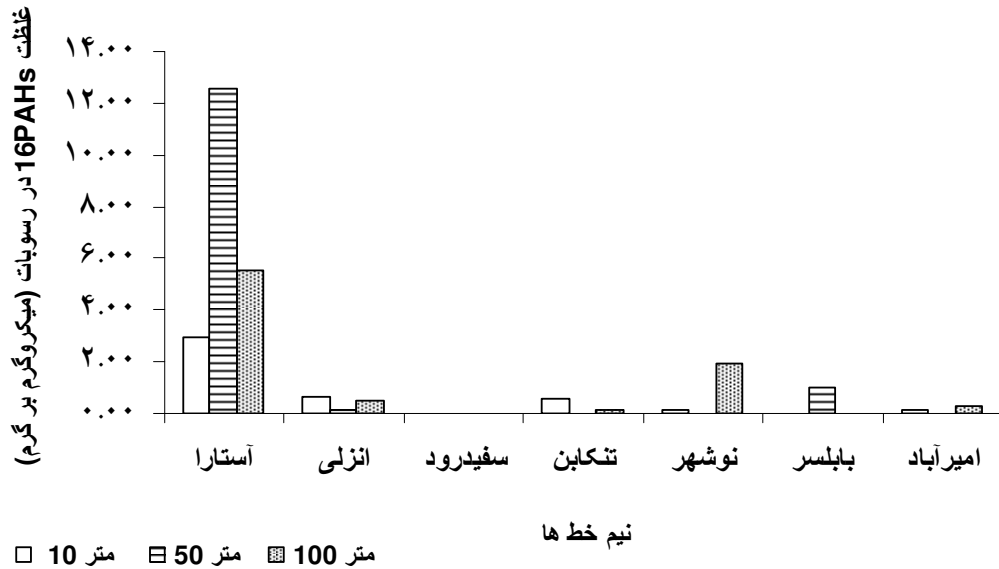


نمودار ۳-۱۳: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs رسوبات فصل زمستان در نیم خط های حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

در این فصل حداکثر غلظت 16PAHs در عمق ۵۰ و ۱۰۰ متری نیم خط آستارا مشاهده گردید (نمودار ۳-۱۴).

میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر بترتیب برابر ۰/۶۴ (±۰/۱۲)، ۱/۹۷

(±۰/۵۳) و ۱/۲۰ (±۰/۲۳) میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است.



نمودار ۳-۱۴: میزان و الگوی پراکنش ترکیب 16PAHs رسوبات فصل زمستان در اعماق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

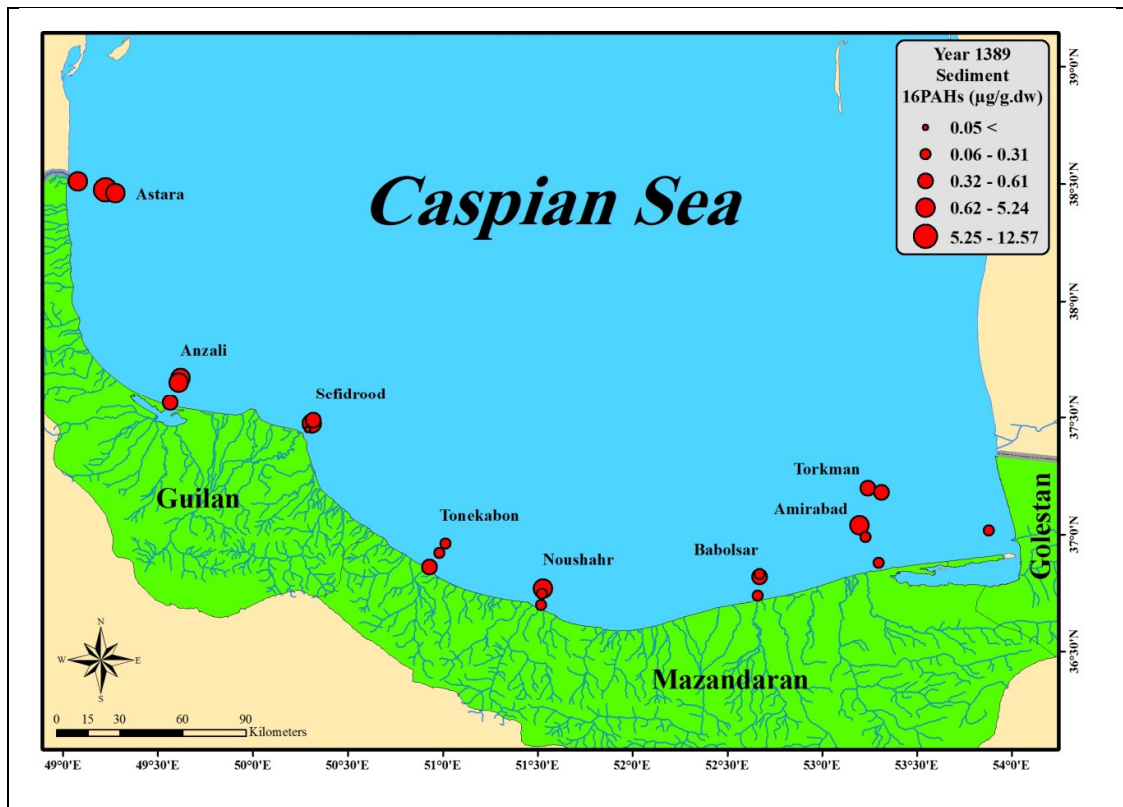
میانگین 16PAHs به همراه خطای معیار (SE) در نواحی غربی، مرکزی و شرقی بترتیب برابر $2/49 (\pm 1/41)$ ، $0/42 (\pm 0/22)$ و $0/16 (\pm 0/08)$ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است.

محاسبه میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAHs نشان داد که HQs مربوط به ترکیب Fluoranthene بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به ۱۶PAHs در این فصل بیش از یک (۱۳/۸) بر آورد گردید.

الگوی تغییرات ترکیبات 2-6 حلقه 16PAHs در توزیع ذرات رسوب طی دو فصل نیز نشان می دهد که ترکیبات ۳ حلقه ای ۳۱٪، ۴ حلقه ای ۵۶٪ و ۵ حلقه ای ۱۴٪ را شامل شدند. همانطوریکه مشاهده می شود ترکیبات ۴ حلقه ای با درصد بالا در بین این ترکیبات موجود هستند و ترکیبات ۲ و ۶ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید.

میانگین ۱۶PAHs بین دو فصل با استفاده از آزمون تی (T-test) و نواحی و اعماق مختلف با بکارگیری از آزمون ANOVA اختلاف معنی داری را نشان نداد ($p > 0.05$).

تغییرات ترکیبات پلی آروماتیک (۱۶PAHs) در رسوبات سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲: تغییرات ترکیبات پلی آروماتیک (۱۶PAHs) در رسوبات سواحل ایرانی در حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

نسبت های تشخیصی (Diagnostic Ratios analysis)

مقایسه نسبت های تشخیصی (DRs) منشاء ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر در جدول ۳-۱ نشان داده شده است. نسبت های مختلف نشان می دهد که در فصل تابستان منشاء ترکیبات نفتی

پتروژنیک و پیرولیتیک بوده است اما در فصل زمستان منشاء ترکیبات نفتی بیشتر پیرولیتیک بوده است و نسبت های تشخیصی مجموع دو فصل مشابه فصل زمستان بوده است.

جدول ۳-۱: مقایسه نسبت های تشخیصی (Diagnostic Ratios analysis (DRs analysis) و منشاء ترکیبات پلی آروماتیک در فصول مختلف رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

IP/(IP+Bghi)	BaP/(BaP+Chy)	Fla/(Fla+Pyr)	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Phn/Ant	منشاء ایجاد PAHs
<۰/۲	<۰/۲	<۰/۴	<۰/۱	<۱	>۱۰	پتروژنیک (نفت)
	-	-	>۰/۱	>۱	<۱۰	پیرولیتیک (سوختن)
۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۴-۰/۵	-	-	-	سوختن نفت خام و وسایل نقلیه
>۰/۳۵	>۰/۳۵	>۰/۵	-	-	-	سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید
۰/۴۸	۰/۲۴	۰/۵۰	۰/۵۰	۱/۰۰	۱/۰۰	نسبت های تشخیصی فصل تابستان ۱۳۸۹
۰/۲۷	۰/۲۰	۰/۷۱	۰/۵۰	۲۲۱	۵/۷۵	نسبت های تشخیصی فصل زمستان ۱۳۸۹
۰/۳۸	۰/۲۲	۰/۶۰	۰/۵۰	۱۰۳	۳/۲۱	نسبت های تشخیصی مجموع دو فصل ۱۳۸۹

مقایسه نسبت های تشخیصی (DRs) و منشاء ترکیبات پلی آروماتیک در اعماق مختلف رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. نسبت های مختلف نشان می دهد که در اعماق مختلف فصل تابستان منشاء ترکیبات نفتی سوخت نفت خام و چوب، ذغال سنگ و نفت سفید و همچنین منشاء پیرولیتیک بوده است اما در اعماق مختلف فصل زمستان منشاء ترکیبات نفتی بیشتر پیرولیتیک بوده است.

جدول ۳-۲: مقایسه نسبت های تشخیصی (Diagnostic Ratios analysis (DRs analysis) و منشاء ترکیبات پلی آروماتیک در اعماق مختلف رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

IP/(IP+Bghi)	BaP/(BaP+Chy)	Fla/(Fla+Pyr)	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Phn/Ant	منشاء ایجاد PAHs
<۰/۲	<۰/۲	<۰/۴	<۰/۱	<۱	>۱۰	پتروژنیک (نفت)
	-	-	>۰/۱	>۱	<۱۰	پیرولیتیک (سوختن)
۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۲۰-۰/۳۵	۰/۴-۰/۵	-	-	-	سوختن نفت خام و وسایل نقلیه
>۰/۳۵	>۰/۳۵	>۰/۵	-	-	-	سوختن چوب، علف، ذغال سنگ و نفت سفید
۰/۵۰	۰/۲۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۱/۰	۱/۰	نسبت های تشخیصی عمق ۱۰ متر (فصل تابستان)
۰/۴۷	۰/۲۱	۰/۵۰	۰/۵۰	۱/۰	۱/۰	نسبت های تشخیصی عمق ۵۰ متر (فصل تابستان)
۰/۴۷	۰/۲۷	۰/۵۰	۰/۵۰	۱/۰	۱/۰	نسبت های تشخیصی عمق ۱۰۰ متر (فصل تابستان)
۰/۲۵	۰/۳۲	۰/۸۱	۰/۶۰	۲۱۶	۰/۶۷	نسبت های تشخیصی عمق ۱۰ متر (فصل زمستان)
۰/۲۵	۰/۱۲	۰/۵۲	۰/۳۷	۱۳۲	۱۶	نسبت های تشخیصی عمق ۵۰ متر (فصل زمستان)
۰/۳۰	۰/۱۷	۰/۸۱	۰/۵۲	۳۰۸	۱/۱	نسبت های تشخیصی عمق ۱۰۰ متر (فصل زمستان)

نسبت تشخیصی BaP/(BaP+Chy) در فصل تابستان نشان می دهد که در نیم خطهای آستارا، نوشهر، بابلسر و بندر ترکمن منشاء ترکیبات نفتی پتروژنیک بوده است اما در همین فصل در نیم خطهای انزلی، سفید رود و امیرآباد منشاء ترکیبات نفتی بیشتر پیرولیتیک بوده است.

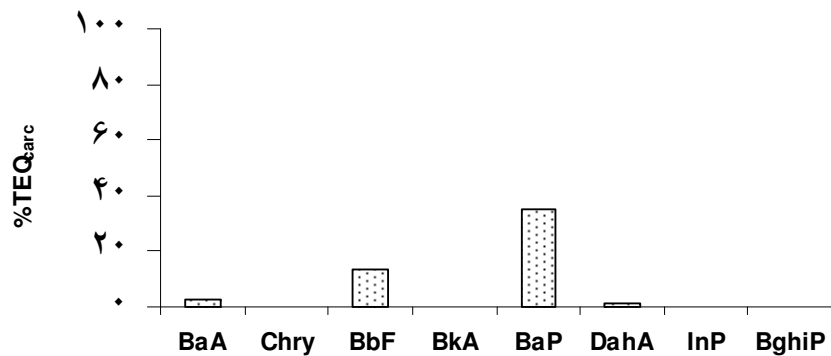
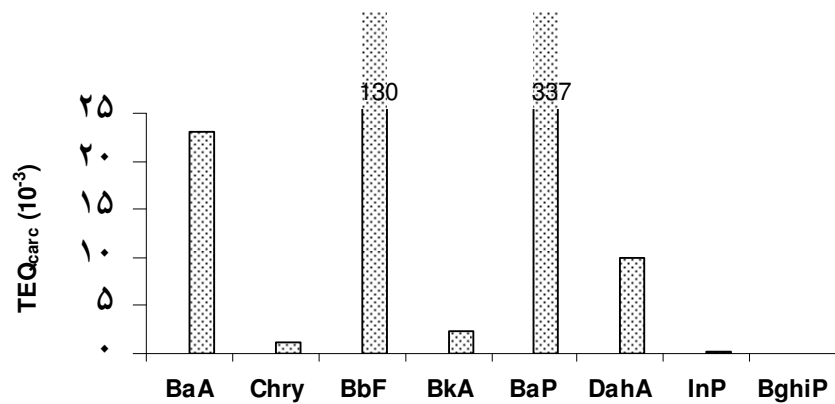
نسبت های تشخیصی مختلف در فصل زمستان نشان می دهد که در نیم خطهای مختلف ترکیبات نفتی دارای هر دو منشاء پتروژنیک و پیرولیتیک بوده است.

نسبت تشخیصی BaP/(BaP+Chy) در فصل تابستان نشان می دهد که در نواحی غربی، مرکزی و شرقی منشاء ترکیبات نفتی پتروژنیک و مشخصاً "سوخت نفت خام و وسایل نقلیه بوده است. در فصل زمستان براساس نسبت

های تشخیصی مختلف منشاء ترکیبات نفتی در ناحیه غربی هم پتروژنیک بوده و هم پیرولیتیک و اما در ناحیه های مرکزی و شرقی بیشتر پیرولیتیک بوده است.

تعیین غلظت معادل سمیت (TEQscancer) در رسوبات:

در تحقیق حاضر غلظت TEQs مربوط به دو ترکیب BaP و DahA در رسوبات سطحی بترتیب برابر ۰/۳۳۷ و ۰/۰۱ میکروگرم بر گرم و درصد آنها برابر ۳۴/۹۸ و ۱/۰۴ نسبت به غلظت کل TEQs (Total PAHs TEQs) بوده است. همچنین نمودار ۳-۱۵ نشان می دهد که بیشترین غلظت TEQs علاوه بر BaP مربوط به ترکیب BkA بوده است.



نمودار ۳-۱۵: تغییرات غلظت و درصد معادل سمیت (TEQ_{s_{carc}}) در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

۳-۳. PAHs در ماهی کپور دریایی

در این بررسی ۲۸ نمونه ماهی کپور صید شده در سواحل جنوب شرقی دریای خزر مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. برخی پارامترهای مرفولوژیکی نمونه های ماهی کپور حوزه جنوبی دریای خزر در جدول ۳-۳ درج گردید. با توجه به اطلاعات بدست آمده در جدول ۳-۳ می توان دریافت که ترکیبات Phenanthrene، Fluoranthene، Pyrene، Benzo(a)anthracene، Chrysene، Benzo(b)(k)fluoranthene، Benzo(a)pyrene و Dibenzo(a,h)anthracene در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر وجود داشته است که مقادیر میانگین این ۸

نوع ترکیب PAHs به ترتیب برابر است با ۰/۰۳۴، ۱/۹۵۰، ۰/۰۸۰، ۰/۰۰۶، ۰/۰۱۷، ۰/۰۰۴، ۰/۰۵۲ و ۰/۰۳۱ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است. همچنین با توجه به اطلاعات بدست آمده می توان دریافت که فراوانی حضور ترکیبات Chrysene، Pyrene، Fluoranthene، Phenanthrene و Benzo(a)pyrene در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر به ترتیب برابر ۳۲، ۶۱، ۷۵، ۳۶ و ۴۳ درصد بوده است. طبق این جدول دامنه تغییرات PAHs در بافت خوراکی ماهی کپور برابر ۷/۷۹۰-۰/۰۴۶ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است. همچنین بالاترین غلظت PAHs با وزن ملکولی کم (۳ حلقه ای) مربوط به Fluoranthene بوده است و مابقی ترکیبات PAHs زیر حد تشخیص دستگاه بوده است.

جدول ۳-۳: میانگین غلظت ترکیبات آروماتیک (PAHs) و درصد هر ترکیب در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر (بر حسب میکروگرم بر گرم وزن خشک)

درصد هر ترکیب	Min.-Max.	Mean ± SE	تعداد نمونه	تعداد حلقه ها	
-	ND	ND	۲۸	۲	Naphtalene
-	ND	ND	۲۸	۳	Acenaphthylene
-	ND	ND	۲۸	۳	Acenaphthene
-	ND	ND	۲۸	۳	Fluorene
۱/۶	۰/۰۰۱-۰/۴۰۵	۰/۰۳۴±۰/۰۱۶	۲۸	۳	Phenanthrene
-	ND	ND	۲۸	۳	Anthracene
۸۹/۷	۰/۰۰۵-۷/۵۸۰	۱/۹۵۰±۰/۳۹۹	۲۸	۳	Fluoranthene
۳/۷	۰/۰۰۵-۰/۳۶۰	۰/۰۸۰±۰/۰۱۷	۲۸	۴	Pyrene
۰/۳	۰/۰۰۲-۰/۱۲۰	۰/۰۰۶±۰/۰۰۴	۲۸	۴	Benzo(a)anthracene
۰/۸	۰/۰۰۲-۰/۰۸۵	۰/۰۱۷±۰/۰۰۵	۲۸	۴	Chrysene
۰/۲	۰/۰۰۵-۰/۱۰۰	۰/۰۰۴±۰/۰۰۴	۲۸	۴	Benzo(b)fluoranthene
-	ND	ND	۲۸	۴	Benzo(k)fluoranthene
۲/۴	۰/۰۰۵-۰/۲۶۰	۰/۰۵۲±۰/۰۱۴	۲۸	۵	Benzo(a)pyrene
۱/۲	۰/۰۰۲-۰/۸۲۰	۰/۰۳۱±۰/۰۲۹	۲۸	۵	Dibenzo(a,h)anthracene
-	ND	ND	۲۸	۶	Indeno(1,3,3,CD)pyrene
-	ND	ND	۲۸	۶	Benzo(g,h,i)perylene
	۰/۰۴۶-۷/۷۹۳	۲/۲۱۱±۰/۴۱۷	۲۸	-	PAHs

ND=Not Detectable

آمار توصیفی تغییرات ترکیبات نفتی بر حسب میکروگرم بر گرم وزن خشک به همراه طول چنگال، وزن و سن ماهی کپور در مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹) در جدول ۳-۴ نشان داده شده است. در این مطالعه مشخص شد که غلظت ترکیبات نفتی و اجزای آن در بافت عضله ماهی کپور با اندازه، وزن و سن همبستگی معنی داری نداشته است.

جدول ۳-۴: آمار توصیفی تغییرات ترکیبات نفتی بر حسب میکروگرم بر گرم وزن خشک به همراه طول چنگالی، وزن و سن ماهی کپور در مناطق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

میانگین	خطای معیار	حداقل	حداکثر	
۲۳/۹۳	۱/۰۹	۱۱/۸۰	۳۷/۵۰	طول چنگالی (سانتیمتر)
۲۸۸/۰۴	۴۱/۵۵	۱۱۰/۰۰	۸۶۵/۰۰	وزن (گرم)
-	-	۲	۵	سن
۲/۲۱۱	۰/۴۱۷	۰/۰۴۶	۷/۷۹۳	16 PAHs

در بررسی سالانه متغیرهای اجزای ترکیبات نفتی در بافت ماهی کپور به همراه طول، وزن و سن در آنالیز مولفه های اصلی (PCA) تغییرات شاخص KMO برابر ۰/۵۰ و آزمون Bartlett دارای اختلاف معنی دار بوده است (جدول ۳-۵). بدین ترتیب با توجه به این شاخص و آزمون می توان آنالیز مولفه های اصلی را بر روی داده های فوق انجام داد. در آنالیز مولفه های اصلی هشت متغیر اجزای ترکیبات نفتی و سه متغیر زیست سنجی بر اساس منحنی سنگریزه ای (Scree plot) و مقدار ویژه (Eigenvalue) بالای یک به چهار مولفه (PC) با ۷۷/۶ درصد از کل واریانس کاهش یافته است. در هر مولفه، متغیرهای دارای ضرایب بارعاملی (Loading Factor) بیش از ۰/۴۰ با توجه به تعداد نمونه ها در نظر گرفته شده است. مولفه یک به تنهایی ۳۱/۶ درصد از کل واریانس را شامل شده است. در این مولفه دو متغیرهای زیستی و پنج متغیر اجزای ترکیبات نفتی با همبستگی معکوس مشارکت داشته

است (جدول ۳-۵). مولفه دو با واریانس ۲۴/۳ درصد از کل واریانس را شامل شد. در این مولفه سه متغیر زیستی با مقدار ویژه قوی مشارکت داشته اند (جدول ۳-۵). مولفه سوم و چهارم به ترتیب با واریانس ۱۲/۴ و ۹/۲ درصد دو ویک جزء از ترکیبات نفتی حضور داشته است.

جدول ۳-۵: روابط بین پارامترهای زیستی و غلظت اجزای ترکیبات نفتی در بافت عضله ماهی کپور دریای خزر در ماتریکس مولفه ها در آنالیز چند متغیره PCA (سال ۱۳۸۹)

مولفه ها				
PC4 (۹/۲ %)	PC3 (۱۲/۴ %)	PC2 (۲۴/۳ %)	PC1 (۳۱/۶ %)	
	-۰/۶۵۱		۰/۴۷۹	Phenanthrene
			۰/۹۰۷	Fluoranthene
			۰/۵۶۰	Pyrene
۰/۷۰۵				Benzo(a)anthracene
	۰/۶۹۷		۰/۵۸۰	Chrysene
		-۰/۵۷۹		Benzo(b)fluoranthene
			۰/۵۵۲	Benzo(a)pyrene
			۰/۹۴۱	PAHs
		۰/۷۸۳	-۰/۵۰۷	FL
		۰/۸۱۲	-۰/۴۹۲	WEIGHT
		۰/۸۲۱		AGE

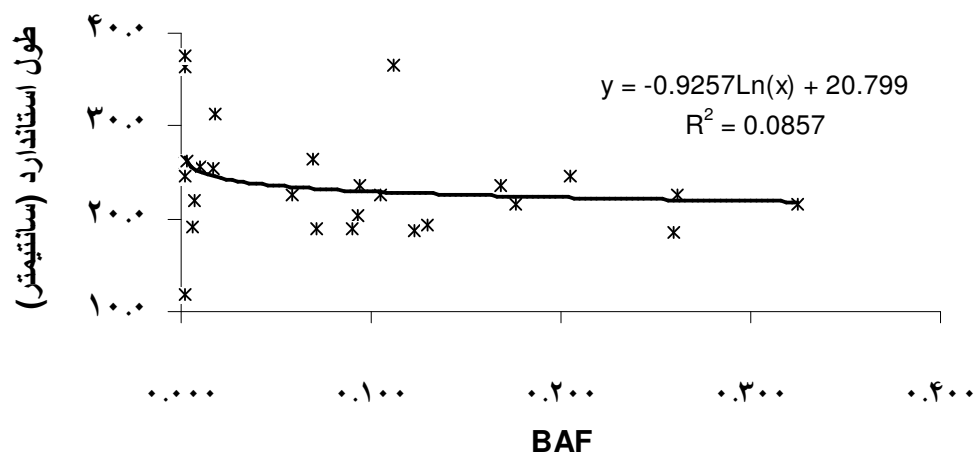
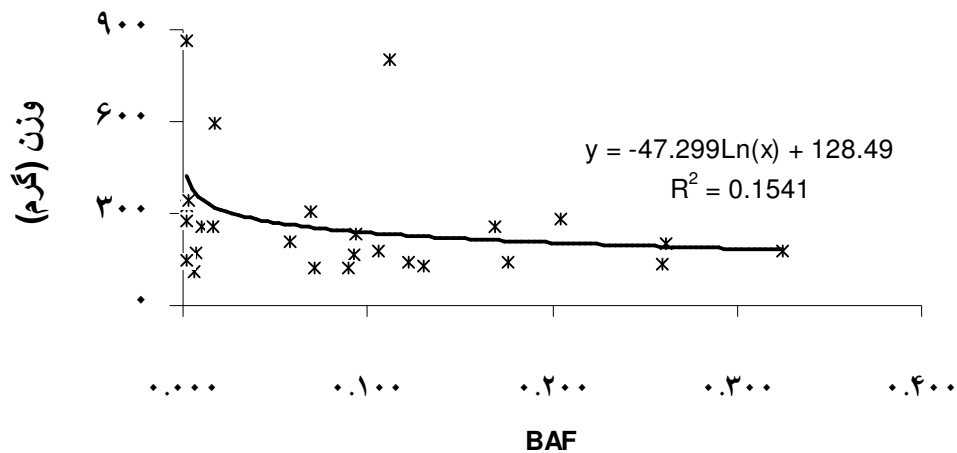
Extraction Method: Principal Component Analysis.

فاکتور تجمع زیستی (BAF):

تغییرات تجمع زیستی اجزای ترکیبات نفتی به همراه طول چنگالیو وزن ماهی کپور در مناطق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹) در نمودار نشان داده شده است. نمودار ۳-۱۶ نشان می دهد که ارتباط بین

فاکتور تجمع زیستی ترکیبات نفتی (16PAHs) با پارامترهای زیستی وزن ($r=0/40$) و طول استاندارد ($r=0/30$)

معکوس بوده است.



نمودار ۳-۱۶: نمودار پراکندگی (Scatter Plot) فاکتورهای تجمع زیستی ترکیبات نفتی با پارامترهای زیستی طول و وزن ماهی کپور به همراه trendline در حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

۴. بحث و نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که ترکیبات ۲ و ۳ حلقه ای درصد فراوانی کمی هم در آب و هم در رسوبات داشته است و در اغلب ایستگاه ها مقادیر این ترکیبات زیر حد تشخیص دستگاه (ND) بوده است که احتمالا بدلیل تجزیه این ترکیبات به ترکیبات دیگر بوده است که بوسیله دستگاه HPLC قابل تشخیص نبودند. چنانکه به عقیده ی Neff (۱۹۷۹) نیز ترکیبات PAHs (جرم ملکولی کم) در آب و رسوبات به عنوان ترکیبات مقاوم محسوب نمی گردند و این ترکیبات بوسیله فرآیندهای طبیعی به ترکیبات قطبی محلول تبدیل میشوند. همچنین الگوی تغییرات ترکیبات ۲-6 حلقه ای PAHs در آب طی یکسال نشان داد که ترکیبات ۳، ۴، ۵ و ۶ حلقه ای به ترتیب ۱۰٪، ۷۰٪، ۱۲٪ و ۸٪ را تشکیل دادند. به این ترتیب ترکیبات با وزن ملکولی متوسط ۴ حلقه ای در این منطقه با درصد بالا در بین این ترکیبات مشاهده شد و ترکیب ۲ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید که با نتایج فوق منطبق می باشد.

بطور کلی نفت در آب به صورت مختلف از قبیل فیلم روی سطح آب، محلول در آب، امولسیون و همچنین متصل به ذرات معلق وجود دارد. در این مطالعه از آنجاییکه نمونه برداری در زیر لایه سطحی صورت گرفت و همچنین با توجه به حلالیت بسیار کم هیدروکربورهای پلی آروماتیک (16PAHs) در آب می توان اظهار نمود که نفت موجود در نمونه ها قاندا " شامل انواع امولسیون و متصل به ذرات معلق در آب بوده است. امولسیونه شدن نفت تحت تاثیر شوینده ها و ترکیباتی از این قبیل در آب تشدید میگردد. اما واردی و همکاران (۱۳۹۰) بر اساس آزمون آماری نشان دادند که بین ترکیبات پلی آروماتیک و شوینده ها در دریای خزر همبستگی وجود نداشته است که موید عدم حضور و یا حضور کم این ترکیبات به صورت امولسینه در آب می باشد. اگر چه واردی و همکاران (۱۳۹۱) در مطالعه سال ۱۳۸۷ نشان دادند که در دریای خزر میزان شوینده ها در برخی ایستگاه ها نزدیک به حد بحرانی بوده است. ترکیبات نفتی چسبیده به مواد معلق غالبا " در ایستگاههای ساحلی که تحت تاثیر رودخانه ها و شستشوی سواحل قرار دارند قابل توجه است. چنانکه در مطالعه ی واردی و همکاران

(۱۳۹۱) مقادیر ۱۶PAHs در نوار ساحلی (عمق ۵ متر نسبت به عمق ۱۰ متر) در فصول بارندگی (بهار و زمستان) و بر آبی رودخانه ها به همراه شستشوی سواحل در مقایسه با نوار دور از ساحل بیشتر بوده است. اما در تحقیق حاضر حداکثر ترکیبات ۱۶PAHs در نوار ساحلی (۵ متر) و دور از ساحل (۵۰ و ۱۰۰ متر) پراکنده بوده است و در تمامی فصول نمونه برداری نقاط حداکثر عمدتاً "در بنادر مهم (انزلی، نوشهر و امیرآباد) متمرکز بوده است که احتمالاً" به دلیل تردد زیاد قایق ها و کشتی ها در این بنادر می باشد. ضمن آنکه اثرات نواحی دیگر یعنی انتقال ترکیبات فوق از ناحیه شمالی و غربی دریای خزر سبب ایجاد غلظت های بالا در نوار دور از ساحل گردیده است. بطور کلی بنظر میرسد توزیع و انتشار مواد نفتی در حوزه جنوبی دریای خزر به عواملی همچون:

- ۱- ورود این مواد از طریق رودخانه های ساحلی از قبیل سفیدرود، تجن، گرگانرود و ... ۲- شستشوی سواحل در اثر بارندگی فصلی ۳- تردد قایق، لنجها و کشتیها در بنادر مهم و دیگر نقاط ۴- چرخش توده آبی از منطقه باکو به سواحل ایران ۵- حرکت سیکلون بزرگ از شمال به جنوب دریای خزر ، وابسته می باشد (Nasrollahzadeh and Malekshomali, 2002). همچنین وجود پالایشگاه در ناحیه غربی خزر می تواند بر افزایش ترکیبات ۱۶PAHs در سواحل منطقه اثر بگذارد (Katunin, 2000). نتایج این تحقیق نشان داد که بعد از نیم خط ترکمن که غلظت بالایی در آن ثبت گردید، بیشترین غلظت این ترکیبات در ناحیه غربی مشاهده شد که این افزایش احتمالاً" به دلیل حرکت توده آبهای آلوده منطقه باکوی آذربایجان از طریق چرخش سیکلونی به این منطقه میباشد.

مقادیر ترکیبات ۱۶PAHs در برخی نیم خط ها و میانگین سالانه آنها با توجه به آنالیز اولیه داده ها از مقادیر حد آستانه مختلف در جدول ۴-۱ بالاتر بوده است اما این میانگین نسبت به استاندارد MPC کمتر برآورد شده است. شایان ذکر است که فقط ۷/۷٪ از کل داده ها (۹۱ نمونه) حاوی ترکیب B[a]Pyr سرطانزا بوده است که از این میان تنها یک نمونه با دارا بودن غلظت ۰/۸۲ میکروگرم بر لیتر (در نیم خط نوشهر) نسبت به استاندارد کیفیت

آب WHO و CCME چند برابر بیشتر بوده است اما نسبت به استاندارد EPA کمتر برآورد گردید اما بقیه نمونه ها از تمام استانداردها کمتر بوده است (جدول ۴-۱).

جدول ۴-۱: مقایسه استاندارد ۱۶PAHs و B[a]Pyr در آب کشورهای مختلف جهان با تحقیق حاضر

مراجع	غلظت PAHs در آب سطحی و دریا ($\mu\text{g/l}$)	ترکیبات آروماتیک	
WHO, 1997	۰/۰۵	16PAHs	WHO
Simko, 2002	۰/۲۰	16PAHs	CEC
Cole <i>et al.</i> , 1999	۱/۰	16PAHs	EQS
Neff and Stubblefield, 1995	۵/۰	16PAHs	-
Zhou and Maskaoui, 2003	۱۰	16PAHs	
Sherret, 2009	۵۰	Oil products	MPC
Wang <i>et al.</i> , 2009	۰/۰۲۸	B[a]Pyr	GB3838-2002
Brook, 1995	۰/۰۱	B[a]Pyr	CCME
WHO, 1997	۰/۱۰	B[a]Pyr	British Columbia
Brook, 1995	۱/۶۰	B[a]Pyr	U.S. EPA
۱۳۸۹	۲۴/۱۰	16PAHs	تحقیق حاضر
۱۳۸۹	۰/۱۶	B[a]Pyr	تحقیق حاضر

Council of European Communities (CEC), the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), the British Columbia Ministry of the Environment and the U.S. EPA. Environmental Quality Standard (EQS), Maximum Permissible Concentration (MPC),

اگرچه ماهیان نسبت به دیگر آبزیان به تغییرات غلظتی ترکیبات نفتی مقاومتر می باشند اما تغییرات غلظتی ترکیبات نفتی می تواند بر بروزیسماری، سرعت تغذیه، رشد و عملکرد ماهیان و نیز محل تخم ریزی و مهاجرت آن ها اثر بگذارد (Aubrey, 1994). در دریای خزر ماهیان خاویاری، سوف و گاوماهیان نسبت به سایر گونه ها مقاومتر می باشند (Ivanov and Sokolskiy, 2000). Sokolskiy و Ivanov (۲۰۰۰) گزارش کردند که غلظت غیر فعال ترکیبات نفتی بر گاوماهیان برابر ۲۰ میلی گرم بر لیتر و برای ماهیان خاویاری این مقدار برابر ۶۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر بوده است. اما برخی مراجع تاکید کردند که در غلظت های ۱-۰/۱ میلی گرم بر لیتر این ترکیبات اثرات منفی و نامطلوب بر ماهیان داشته است (Neff and Stubblefield, 1995; Belyayeva *et al.*, 1998; Ivanov and Sokolskiy,)

2000). با توجه با در نظر گرفتن حد آستانه مجاز این ترکیبات در دریای خزر و مقایسه با تحقیق حاضر می توان دریافت که میانگین غلظت این ترکیبات بر گونه های فوق اثرات نامطلوب نداشته است اما در برخی اعماق با توجه به مقادیر بالا احتمال مسمومیت وجود دارد.

بر اساس نسبت های تشخیصی در فصول مختلف با توجه به غنی بودن ترکیبات آروماتیک با وزن مولکولی متوسط و بالا (HMW 16PAHs) میتوان در نظر گرفت که منشاء ترکیبات نفتی در آب بیشتر پیرولیتیک و یا سوخت مواد آلی بوده است و ترکیبات با منشاء پتروژنیک حداکثر ۱۵٪ از داده ها را شامل گردید (جدول ۴-۲ و ۴-۳).

جدول ۴-۲: میانگین غلظت ($\mu\text{g/l}$) و درصد ترکیبات PAHs با وزن مولکولی پایین (LMW) و بالا (HMW) در فصول مختلف و سالانه آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

منشاء	LMW/HMW	HMW (PAHs)	LMW (PAHs)	
Pyro	۰/۰۲۵	۲/۰۹۰ (%/۹۷/۵)	۰/۰۵۳ (%/۲/۵)	بهار
Pyro	۰/۱۶	۳/۱۹ (%/۸۶)	۰/۵۲ (%/۱۴)	تابستان
Pyro	۰/۱۱	۲/۰۷ (%/۹۰)	۰/۲۳ (%/۱۰)	پاییز
Pyro	۰/۰۸	۰/۵۰ (%/۹۳)	۰/۰۴ (%/۷)	زمستان
Pyro	۰/۱۷	۶۴/۲۸ (%/۸۵)	۱۱/۰۵ (%/۱۵)	سالانه

Pet= Petrogenic (Fossile source), Pyro= Pyrogenic (combustion source)

جدول ۴-۳: میانگین غلظت ($\mu\text{g/l}$) و درصد ترکیبات اصلی سوختنی آروماتیک (ΣCOMB) در فصول مختلف و سالانه آبهای ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر (سال ۱۳۸۹)

منشاء	$\Sigma\text{COMB} / 16\text{PAHs}$	ΣCOMB	16PAHs	
Pyro	۰/۹۸	۲/۰۹ (%/۹۷/۵)	۲/۱۴	بهار
Pyro	۰/۸۶	۳/۱۹ (%/۸۶)	۳/۷۰	تابستان
Pyro	۰/۹۰	۲/۰۷ (%/۹۰)	۲/۳۰	پاییز
Pyro	۰/۹۳	۰/۵۰ (%/۹۳)	۰/۵۳	زمستان
Pyro	۰/۸۵	۶۴/۲۸ (%/۸۵)	۷۵/۳۳	سالانه

Pet= Petrogenic (Fossile source), Pyro= Pyrogenic (combustion source)
 ΣCOMB = Sum of major combustion specific

Wang و همکاران (۲۰۰۹) پایین بودن میانه (Median) غلظت ۱۶PAHs نسبت به میانگین (Mean) همان نمونه ها را بدلیل پایین بودن غلظت در اکثر ایستگاهها دانستند و همچنین تغییرات زیاد غلظت این ترکیبات را دلیل بالا بودن ضریب واریانس (CV) عنوان نمودند. در تحقیق حاضر نیز مشابه نتایج فوق، میانه سالانه آب در دریای خزر (۰/۰۷۵) نسبت به میانگین (۲۴/۱۰) بسیار پایین تر و در اکثر نیم خط ها و اعماق غلظت ترکیبات ۱۶PAHs کم و یا زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. همچنین مقادیر ضریب واریانس در این منطقه بیش از ۱۰۰٪ بوده است که نشان دهنده تغییرات بالای غلظت ترکیبات ۱۶PAHs در نیم خط ها و اعماق مختلف می باشد.

Tuvikene (۱۹۹۵) بیان نمود که در اکوسیستم های زنده غلظت ترکیبات هیدروکربورهای پلی آروماتیک (PAHs) بطور نسبی در رسوبات حداکثر، در ماهی متوسط و در آب کم می باشد. در این تحقیق نیز غلظت PAHs در آب کمتر از رسوبات بوده ولی تنوع ترکیبات آنها در آب بیشتر بوده است. گرچه حلالیت این نوع ترکیبات در آب بسیار کم است ولی به دلیل وجود حلالها و دترجنت ها چه بصورت طبیعی و غیر طبیعی و نیز وجود ذرات معلق در آب دریا، میزان ۱۶PAHs در برخی ایستگاهها و نیم خط ها قابل ملاحظه بوده است که احتمالاً به تخلیه ترکیبات نفتی از رودخانه به دریا و تردد قایقها و نشت مواد نفتی در آن منطقه نیز مرتبط می باشد. الگوی تغییرات ترکیبات ۲-6 حلقه ۱۶PAHs در توزیع ذرات رسوب طی دو فصل نشان می دهد که ترکیبات

۳ حلقه ای ۳۱٪، ۴ حلقه ای ۵۶٪ و ۵ حلقه ای ۱۴٪ را تشکیل می دهند. همانطوریکه مشاهده می شود ترکیبات با وزن مولکولی کم (۳ حلقه ای) و متوسط (۴ حلقه ای) در رسوب با مقادیر مشابه در آب با افزایش ۷ درصدی (۸۷٪) روبرو گردید و ترکیبات ۲ و ۶ حلقه ای در بین این ترکیبات مشاهده نگردید.

در جدول ۴-۴ به مقایسه نتایج تحقیق حاضر با استانداردهای مختلف رسوبات و سالهای پیشین پرداخته شده است. غلظت ۱۶PAHs در رسوبات دو فصل تحقیق حاضر از تمام استانداردهای ERM، ERL، PEL و TEL کمتر بوده است و غلظت میانگین B[a]Pyr نسبت به استاندارد های PEL، ERL، ERM، AET، PEL، JAMP پاریس و MPC کمتر بوده است اما نسبت به حد آستانه های ISQG، TEL، ISQG کانادا و NC هلند بیشتر برآورد گردید. مقایسه نتایج حاضر با نتایج سال های ۱۳۸۳ (نصراله زاده و همکاران، ۱۳۸۳) و ۱۳۸۷ (واردی و همکاران، ۱۳۹۰) به ترتیب بیانگر افزایش و کاهش غلظت ۱۶PAHs و B[a]Pyr است (جدول ۴-۴).

ترکیب ۵ حلقه ای B[a]Pyr در میان ترکیبات پلی آروماتیک یک ترکیب سرطانزا و شاخص در نظر گرفته می شود. در تحقیق حاضر ترکیب B[a]Pyr تنها در ۴ نمونه رسوب (از ۴۵ نمونه رسوب) با ۹٪ فراوانی مشاهده گردیده است. درصد فراوانی این ترکیب در سالهای ۱۳۸۳ و ۱۳۸۷ بترتیب ۴۴٪ و ۱۳٪ را تشکیل داد که در سال ۱۳۸۹ (تحقیق حاضر) روند نزولی داشته است (جدول ۴-۴).

Fernandez و همکاران (۲۰۰۸) بیان نمودند که تعیین اثرات منفی PAHs در موجودات آبی در معرض قرار گرفته بندرت امکان پذیر میباشد. اما محققین بدلیل کم بودن حد مجاز اکوتوکسیکولوژی به استفاده از حد آستانه (Thresholds) اعلام شده در منابع مختلف مبادرت می ورزند (Viguri et al. 2002; Pikkarainen 2004; Tolosa et al. 2004; Cardellicchio et al. 2007). لذا با مقایسه مقادیر بدست آمده در رسوبات مشخص گردید که این مقدار از این ترکیبات اثرات نامطلوبی بر جوامع کفزی نمی گذارد (جدول ۴-۴).

Reyoaral (۲۰۰۱) کلاسه بندی کیفی رسوبات را براساس تغییرات غلظتی هیدروکربورهای نفتی آروماتیک (16PAHs) و (B[a]Pyr) رسوبات انجام داد (جدول ۴-۵). این طبقه بندی از کلاس ۱ (خوب) تا کلاس ۵ (خیلی بد) را شامل می شود. کلاس ۱ نشان دهنده مقادیر پایه و یا مبناء این ترکیبات بدون آلودگی البته نه لزوماً "عاری از اثرات انسان ساخت در نظر گرفته می شود. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که براساس 16PAHs رسوبات دریای خزر در این سال در کلاس ۲ (Fair) قرار گرفته است که در مقایسه با سالهای قبل (۱۳۸۳ و ۱۳۸۷) تغییر در طبقه بندی نداشته است. همچنین براساس غلظت ترکیب B[a]Pyr در این دوره رسوبات دریای خزر در کلاس ۴ (Bad) قرار گرفت که در مقایسه با سال ۱۳۸۷ (کلاس ۵ (Very bad)) بهبود یافته است. لازم به ذکر است که ایستگاههایی که دارای کلاس ۴ یا ۵ بوده اند در سال های ۱۳۸۳ و ۱۳۸۷ کمتر از ۱۵ درصد از نمونه ها را تشکیل دادند.

جدول ۴-۴ : مقایسه تحقیقات مختلف دریای خزر با راهنمای استاندارد کیفیت رسوبات دریایی برای ترکیبات 16PAHs و B[a]Pyr (تمام مقادیر برحسب $\mu\text{g}/\text{kg.dwt}$)
(Long *et al.*, 1995; Long and MacDonald 1998; CCME 1991; ICES, 2003)

OSPAR

تحقیق حاضر (۱۳۸۹)	واردی و همکاران (۱۳۹۰)	نصراله زاده و همکاران (۱۳۸۳)	Background Concentration		Netherlands			Canadian Environmental Quality Guidelines			Effects Levels and Ranges				
			Max.	Min.	MPC	NC	PEL	ISQG	AET	ERM	ERL	PEL	TEL		
Mean±SE Min.-Max. ۳۶۲±۱۸۰	Mean±SE Min.-Max. ۱۲۲۴±۶۶۶	Mean±SE Min.-Max. ۲۱۳±۶۱	JAMP ۱۰۰-۱۰۰۰	۳/۸	۱	۳۰۰۰	۳	۷۶۳	۸۸/۸	۱۱۰	۱۶۰۰	۴۲۰	۷۶۳	۸۸/۸	
(۴ نمونه از ۴۵)	(۴ نمونه از ۳۲)	(۱۰ نمونه از ۲۳)													
۱۰۰۷±۳۲۵	۱۰۴۸±۳۲۵	۸۳۶±۱۰۷									۴۴۷۹۲	۴۰۲	۱۶۷۷۰	۱۶۸	
ND-۱۲۵۶۸	ND-۸۹۲۰	ND-۱۸۷۱									۲			۴	

AET - apparent effects threshold, B[a]P - benzo[a]pyrene, ER-L - effects range-low, ER-M - effects range-median, ISQG - interim sediment quality guideline, JAMP - Joint Assessment and Monitoring Programme, MPC - maximum permissible concentration, NC - negligible concentration, OSPAR - Oslo and Paris Conventions for the Prevention of Marine Pollution, PAH - polycyclic aromatic hydrocarbon, PEL - probable effects level, TEL - threshold effects level

جدول ۴-۵: کلاسه بندی میانگین غلظت (µg/kg.dw) هیدروکربورهای نفتی آروماتیک (16PAHs) و B[a]Pyr در رسوبات دریای خزر (Reyoaral, 2001)

تحقیق حاضر	کلاسه بندی و دامنه غلظتی هیدروکربورهای نفتی آروماتیک					
	۱۰۰۷±۳۲۵	>۲۰۰۰۰	۶۰۰۰-۲۰۰۰۰	۲۰۰۰-۶۰۰۰	۳۰۰-۲۰۰۰	<۳۰۰
کلاس ۲	کلاس ۵	کلاس ۴	کلاس ۳	کلاس ۲	کلاس ۱	
	(Very Bad)	(Bad)	(Poor)	(Fair)	(Good)	
۳۶۲±۱۸۰	>۵۰۰	۲۰۰-۵۰۰	۵۰-۲۰۰	۱۰-۵۰	<۱۰	B[a]Pyre
(۴ نمونه از ۴۵)	کلاس ۵	کلاس ۴	کلاس ۳	کلاس ۲	کلاس ۱	
کلاس ۴	(Very Bad)	(Bad)	(Poor)	(Fair)	(Good)	

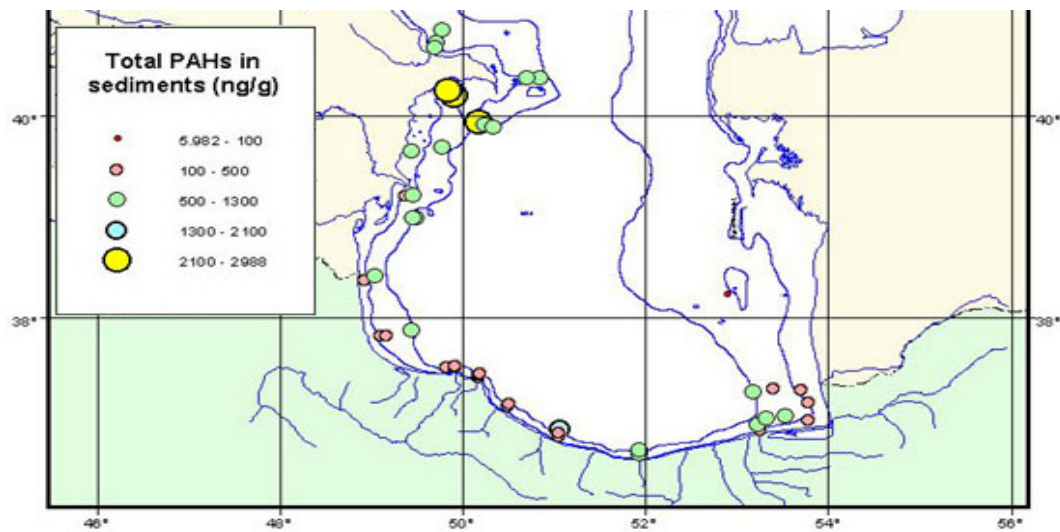
با توجه این که ترکیب B[a]Pyr بعنوان شاخص آلودگی ترکیبات پلی آروماتیک در نظر گرفته می شود و براساس محاسبه غلظت TEQ مربوط به ترکیب B[a]Pyr می توان دریافت که مقدار آن (۰/۳۳۳µg/kg.dw) چند برابر غلظت آستانه (۰/۱۳۷µg/kg.dw) می باشد که با طبقه بندی فوق که رسوبات را از نظر ترکیب B[a]Pyr در کلاس ۴ (Bad) قرار می دهد مطابقت داشته است.

مقایسه مقادیر بدست آمده در این تحقیق با تحقیقات برنامه محیط زیست دریای خزر (CEP) در سال ۲۰۰۲ (Tolosa et al., 2004) نشان می دهد که مقادیر غلظتی این ترکیبات در این گشت های دریایی کمتر از سواحل آذربایجان، روسیه و ایران بوده است ولی از سواحل قزاقستان کمی بیشتر برآورد گردیده است (جدول ۴-۶). نتایج جدول نشان می دهد که غلظت این ترکیبات نسبت به سال ۲۰۰۲ افزایش نسبی (۱/۳ برابر) داشته است که بیانگر آلوده شدن رسوبات این منطقه نسبت به سالهای قبل می باشد اگرچه این میزان کمتر از حد مجاز کیفیت رسوبات دریایی می باشد.

جدول ۴-۶: مقایسه تغییرات غلظت هیدروکربورهای نفتی آروماتیک (16PAHs) در رسوبات دریای خزر

منطقه مورد مطالعه	روش آنالیز	۱۶PAH $\mu\text{g/g.dw}$	مرجع
دریای خزر-ایران	GC-MS	۰/۰۷۲-۰/۹۵۴	Tolosa et al., 2004
دریای خزر- روسیه	GC-MS	۱/۳۴-۷/۷۱۴	Tolosa et al., 2004
دریای خزر - آذربایجان	GC-MS	۰/۳۲۰-۳/۱۱	Tolosa et al., 2004
دریای خزر- قزاقستان	GC-MS	۰/۰۳۵-۰/۶۸۱	Tolosa et al., 2004
دریای خزر-ایران	HPLC	۰/۷۷-۱/۲۵	تحقیق حاضر، ۱۳۸۹

همانطوریکه در مبحث آب اشاره شد ناحیه غربی خزر جنوبی بدلیل وجود پالایشگاه در این منطقه می تواند بر سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر اثر بگذارد (Katunin, 2000; Tolosa et al., 2004). نتایج غلظت ترکیبات ۱۶PAHs رسوبات این تحقیق نیز نشان داد نیم خط های ناحیه غربی (آستارا، انزلی و سفید رود) افزایش بالایی را نسبت به دوناخیه مرکزی و شرقی دارا بود که می تواند به دلیل حرکت توده آبهای آلوده منطقه باکوی آذربایجان از طریق چرخش سیکلونی به این منطقه باشد. این نتایج با یافته های محقق دیگر (شکل ۴-۱) مشابهت دارد.



شکل ۴-۱: تغییرات TPHs در رسوبات خزر جنوبی در سال ۲۰۰۲ (Tolosa et al., 2004)

این نوع ترکیبات براساس جرم مولکولی و تعداد حلقه‌های بنزنی به دو دسته PAHs با جرم مولکولی کم (< 4) (rings) و جرم مولکولی بالا (≥ 4 rings) تقسیم می‌شود که ترکیبات دسته اول سمی می‌باشند ولی خاصیت سرطانزایی بالایی ندارند اما دسته دوم دارای خواص سرطانزایی و تومورژنیک متوسط تا قوی می‌باشند. با توجه به این نکته در آب دریا هر دو دسته از PAHs با غلظت کم در تمام ایستگاهها مشاهده گردید ولی در رسوبات PAHs با جرم مولکولی کم دارای غلظت کمتر از دسته دوم می‌باشد. زیرا وجود کفزیان و همچنین میکروارگانیزم‌های پریکاریوتیک و یوکاریوتیک در رسوبات سبب تجزیه آن‌ها می‌گردد و غلظت ترکیبات PAHs با جرم مولکولی کم کاهش می‌یابد (Daugoilis and McCracken, 2003). علاوه بر تجزیه توسط میکروارگانیزمها عوامل دیگری از قبیل جابجایی و جذب فیزیکی توسط ارگانیزم‌ها هم بر تغییرات غلظتی این ترکیبات اثر می‌گذارد. بر این اساس در اکثر ایستگاهها و فصول غلظت ترکیبات ۲ حلقه ای آروماتیک در مقایسه با ترکیبات ۴ و ۵ حلقه ای، در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر زیر حد تشخیص دستگاه بوده است. مقایسه غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سواحل ایرانی دریای خزر با رسوبات دیگر دریاهای نشان می‌دهد که غلظت ترکیبات نفتی در در رسوبات دریای خزر کمتر از سواحل دریای مدیترانه (جدول ۴-۷)، کشورهای فرانسه و اسپانیا، خلیج برزیل، دریای بالتیک، مصب رودخانه دانوب و دریای سیاه و کمی بیشتر از سواحل دریای سیاه در کشورهای ترکیه، روسیه و اوکراین مشاهده بوده است. تفاوت در تردد کشتیها، فعالیت های دریایی و ورودی رودخانه های مناطق مختلف از عوامل احتمالی کم و زیاد بودن این ترکیبات در دریا های مختلف قید شده است.

جدول ۴-۷: دامنه تغییرات غلظت هیدروکربورهای نفتی آروماتیک (PAHs) در رسوبات نواحی مختلف جهان

منطقه	PAHs ($\mu\text{g/g.dw}$)	مرجع
فرانسه، دریای مدیترانه	۰/۰۰۳۶-۶/۹	Baumard <i>et al.</i> , 1998 (۱۸ ترکیب)
اسپانیا، دریای مدیترانه	۰/۰۰۱-۸/۴	Baumard <i>et al.</i> , 1998 (۱۸ ترکیب)
خلیج کانادا برزیل	۱/۵۷-۱۸/۴۴	Lima, 1997 (۲۳ ترکیب)
دریای بالتیک	۰/۰۱-۱/۸۷	Witt, 1995 (۱۱ ترکیب)
مصب رودخانه دانوب	۰/۰۱-۳/۷	Equipe cousteau, 1993 (۴ ترکیب)
بوسفرس دریای سیاه، ترکیه	۰/۰۱۴-۰/۱۶۸	Readman <i>et al.</i> , 1999 (۱۷ ترکیب)
سوچی، دریای سیاه روسیه	۰/۰۵۸-۰/۳۶	Readman <i>et al.</i> , 1999 (۱۷ ترکیب)
اودسیا دریای سیاه اکرین	۰/۰۶۷-۰/۶۳	Readman <i>et al.</i> , 1999 (۱۷ ترکیب)
دریای سیاه	۰/۰۱۲-۳/۴	Wakcham, 1996 (۲۸ ترکیب)

ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس منشاء به دو دسته پتروژنیک (petrogenic) و پایرولیتیک یا پیروژنیک (pyrogenic=pyrolytic) تقسیم می شوند (Bixian *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2006). نسبت های مختلف نشان داد که در فصل تابستان منشاء ترکیبات نفتی پتروژنیک و سوخت نفت خام بوده است اما در فصل زمستان منشاء ترکیبات نفتی بیشتر پیرولیتیک و سوختن چوب، ذغال سنگ و نفت سفید بوده است و نسبت های تشخیصی مجموع دو فصل مشابه فصل زمستان بوده است. نسبت تشخیصی BaP/(BaP+Chy) در فصل تابستان نشان می دهد که در نواحی غربی، مرکزی و شرقی منشاء ترکیبات نفتی پتروژنیک و مشخصاً "سوخت نفت خام و وسایل نقلیه بوده است. در فصل زمستان براساس نسبت های تشخیصی مختلف منشاء ترکیبات نفتی در ناحیه غربی هم پتروژنیک بوده و هم پیرولیتیک و اما در ناحیه های مرکزی و شرقی بیشتر پیرولیتیک بوده است. در سال ۱۳۸۷ در رسوبات سطحی عمق ۱۰ متر در سه فصل بهار، پاییز و زمستان نسبت Pyr/Fluo بیش از یک و نسبت BaP/Bap+Chry بیش از ۰.۳۵ تعیین گردید (واردی و همکاران، ۱۳۹۰) که این نشان می دهد آلودگی این ترکیبات دارای منشاء پتروژنیک و یا فسیلی می باشد. در صورتیکه در فصل تابستان Pyr/Fluo تنها در نیم خط آستارا کمتر از واحد بوده است که این آلودگی منشاء پیروژنیک و یا سوختن مواد آلی دارد. از مقایسه فصول مورد بررسی در

می‌یابیم که در هر دو تحقیق منشاء نفتی در تابستان بیشتر پتروژنیک بوده است اما در فصل زمستان متفاوت بوده است که میتوان این اختلاف را در تفاوت در عمق نمونه برداری و نسبت های تشخیصی مورد استفاده و همچنین در روش آنالیز نمونه ها دانست. بطور کلی با مقایسه نسبت های تشخیصی این ترکیبات در آب و رسوبات در می‌یابیم که در مناطق مختلف حوزه جنوبی دریای خزر ترکیبات دارای منشاء بیشتر پیرولیتیک می باشد.

مقایسه رسوبات فصول مختلف بر اساس ریسک اکولوژیکی (HQ) نشان میدهد که ترکیبات آروماتیک مقاوم توان ریسک بیولوژیکی بالایی را برای ارگانیزمهای آبری داشته اند. بطوریکه از میان ۱۶ ترکیب PAHs فقط ترکیبات Benzo(a)anthracene، Fluoranthene، Chrysene و Benzo(a)pyrene دارای HQ بالاتر از واحد داشته اند. شایان ذکر است که در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر ترکیباتی همچون Benzo(a)anthracene، Chrysene، Fluoranthene و Benzo(a)pyrene که به عنوان ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا میباشند با درصد فراوانی زیاد مشاهده شده اند.

تجمع غلظت ترکیبات ۱۶PAHs در بافت ماهیان مختلف متفاوت می باشد که این اختلاف به دلایلی از قبیل زمان معرض گذاری (مدت زمان تماس)، درصد چربی، نوع تغذیه و متابولیسم این ترکیبات در ماهیان وابسته است (Rose et al., 2012). بطور مثال ماهیان پر چرب نظیر ماهی آزاد خیلی راحتتر از ماهیان کم چرب بد طعم می شوند زیرا تجمع ترکیبات نفتی در آن بیشتر می باشد (ساداتی پور و شریعتی، ۱۳۸۰). نصراله زاده و همکاران (۱۳۸۳ الف، ب) گزارش کردند از ۲۰ ماهی آزاد آنالیز شده ۱۲ نمونه (۶۰٪) دارای ترکیبات ۲، ۳ و ۴ حلقه ای ۱۶PAHs بوده است و این روند در ماهی سوف آنالیز شده به ۴ نمونه (۲۰٪) رسیده است. زیرا بالاتر بودن چربی در ماهی آزاد و نیز تجمع بیشتر ترکیبات ۱۶PAHs در بافت چربی سبب گردیده است تا ترکیبات فوقدر تعداد بیشتری از ماهی آزاد مشاهده گردد. در سال ۱۳۸۷ از ۱۷ ماهی سفید آنالیز شده ۷ نمونه (۴۲٪) دارای ترکیبات ۴ و ۵ حلقه ای ۱۶PAHs بوده است و این روند در ۱۰ ماهی کفال آنالیز شده به ۳ نمونه (۳۰٪) رسید (واردی و

همکاران، ۱۳۹۱). در تحقیق حاضر از ۲۸ ماهی کپور آنالیز شده ۲۳ نمونه (۸۲٪) دارای ترکیبات ۳، ۴ و ۵ حلقه ای ۱۶PAHs بوده است (Chrysene(43%)> B[a]Pry(61%)> Fluoranthene(75%)> Pyrene(36%)). با مقایسه این گونه ها می توان دریافت که ماهیانی که از کف تغذیه می کنند درصد بیشتری از این ترکیبات با خود دارند. همچنین نتایج نشان داد که ترکیبات ۴ حلقه ای (دارای بیشترین فراوانی حضور و غلظت در آب و رسوبات) در این گونه از ماهی دارای بیشترین درصد می باشد این نکته بیانگر این مطلب است که ترکیبات ۴ حلقه ای هم از طریق آب (توسط برانش) و هم از طریق تغذیه از موجودات کفزی وارد بدن ماهی می شود و در بافت خوراکی آنها تجمع می یابد. همانطوریکه Neff (۱۹۸۵) نیز در تحقیقات خود عنوان نمود این ترکیبات براحتی توسط ماهیان و ارگانیزمهایی که در معرض آب، رسوبات و غذا قرار دارند جذب شده و حتی غلظتشان چند برابر بیشتر نیز می گردد.

مقادیر بدست آمده از میانگین ترکیبات ۱۶PAHs، ۶PAHs و B[a]Pyr در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر و مقایسه آن با استاندارد های جهانی از قبیل استاندارد محیط زیست آمریکا (EPA 16PAHs)، استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO 6PAHs) و استاندارد اروپا (EU) و حد مجازهای دیگر در میابیم که نمونه های ماهی حاوی ترکیبات PAHs بیش از حد مقادیر استاندارد بوده است (جدول ۴-۸). همچنین در مقایسه با سایر ماهیان (سفید و کفال) مندرج در جدول ۴-۸ میانگین ۱۶PAHs (EPA) بیشتری داشته اند اما میانگین ۶PAHs (WHO) کمتری دارا بوده اند.

Neff (۱۹۷۹)، Potrykus و همکاران (۲۰۰۳) تجمع ترکیبات ۳ و ۴ حلقه ای آروماتیک در ماهی را ناشی از منبع پتروژنیک در منطقه مورد نظر بیان نمودند. در تحقیق حاضر درصد تجمع ترکیبات آروماتیک با وزن پایین و متوسط (LMW) بیش از ۹۵٪ بوده است که بیانگر آلوده بودن این ماهی به منابع پتروژنیک در نواحی مختلف حوزه جنوبی دریای خزر می باشد اگرچه این منبع حداکثر ۱۵٪ از منشاء آلودگی را در آب شامل گردید.

Anyakora و همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که ترکیب B[a]Pyr بدلیل خاصیت سرطازایی بسیار شدید بعنوان شاخص آلودگی ترکیبات پلی آروماتیک (PAHs) در محیط زیست مطرح می باشد و همچنین Lu و همکاران (۱۹۷۷) و Varanasi و همکاران (۱۹۸۱) گزارش کردند که ترکیب B[a]Pyr با تجمع در ماهیان و کفزیان توانایی سمیت در آنها را نیز دارد. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که میزان ترکیب B[a]Pyr در ۴۳٪ از بافت خوراکی ماهی کپور بالاتر از حد مجاز بوده است و همچنین با مقایسه سالهای مختلف درمی یابیم که فراوانی این ترکیب نسبت به ماهی سفید (۶٪) و کفال (۳۰٪) در سال ۱۳۸۷ افزایش قابل ملاحظه ای داشته است این افزایش را می توان در افزایش این ترکیب در محیط آبی و رسوبات جستجو کرد.

جدول ۴-۸: مقایسه استاندارد ۱۶PAHs و B[a]Pyr در بافت ماهیان با تحقیق حاضر در کپور دریایی

مراجع	غلظت PAHs در بافت (µg/g.dw)	ترکیبات آروماتیک	نوع آنالیز	
USEPA, 1995	۰/۰۵	16PAHs	GC-MS	U.S. EPA
WHO, 1997	۰/۰۲	6PAHs	GC-MS	WHO
EUHCPDG, 2002	۰/۰۰۰۰۱-۰/۰۰۱	Individual PAHs	GC-MS	EUHCPDG
EFSA, 2008	۰/۰۰۵	16PAHs	GC-MS	EFSA
Simko, 2002	۰/۰۱۰	B[a]Pyr	GC-MS	FAO/WHO
Official Journal of the European Union, 2006	۰/۰۰۲	B[a]Pyr		EU
نصراله زاده و همکاران، ۱۳۸۳ (۲۰ نمونه مربوط به سال ۱۳۸۲)	۰/۳۶±۰/۰۸ - ND	16PAHs ۶PAHs B[a]Pyr	GC-FID	ماهی سوف
نصراله زاده و همکاران، ۱۳۸۳ (۲۰ نمونه مربوط به سال ۱۳۸۲)	۰/۶۸±۰/۴۸ - ND	16PAHs ۶PAHs B[a]Pyr	GC-FID	ماهی آزاد
واردی و همکاران، ۱۳۹۰ (۱۷ نمونه مربوط به سال ۱۳۸۷)	۱/۲۶±۰/۵۸ ۱/۳۷±۰/۴۱ >۰/۰۰۸	16PAHs ۶PAHs B[a]Pyr	GC-FID	ماهی سفید
واردی و همکاران، ۱۳۹۰ (۱۰ نمونه مربوط به سال ۱۳۸۷)	۱/۰۱±۰/۶۵ ۲/۱۶±۰/۷۷ >۰/۰۰۸	16PAHs ۶PAHs B[a]Pyr	GC-FID	ماهی کفال
تحقیق حاضر (۲۸ نمونه مربوط به سال ۱۳۸۹)	۲/۱۷±۰/۴۲ ۰/۱۷±۰/۰۵ ۰/۱۲۱±۰/۰۱۷	16PAHs ۶PAHs B[a]Pyr	HPLC	ماهی کپور

مقادیر این نوع ترکیبات در بافتخوراکی ماهی کپور منطقه ایرانی دریای خزر در تحقیق حاضر همانند ماهیان سفید و کفال (واردی و همکاران، ۱۳۹۰) و ماهی سوف و آزاد دریای خزر (نصراله زاده و همکاران، ۱۳۸۳) بسیار کمتر از ماهیان مناطق کشورهای خلیج فارس بوده است (جدول ۴-۹). فعالیت های زیاد کشتیرانی و تردد کشتی های مختلف در خلیج فارس از مهم ترین دلایل بالاتر بودن غلظت این ترکیبات نسبت به دریای خزر می باشد.

جدول ۴-۹: میزان PAHs در بافت ماهیان کشورهای خلیج فارس سال ۱۹۹۱

کشورها	تعداد گونه‌ها	PAHs در بافت‌های مختلف بر حسب $\mu\text{g/g.dw}$	کبد
کویت	۱	۲۱	ماهیچه
عربستان سعودی	۱	۷/۶-۲۱	-
بحرین	۴	۱/۱-۱۹	۱۱۴-۲۳۹
امارت متحده عربی	۱	۹/۲	-
عمان	۲	۲/۳-۱۹/۷	۱۱۱
			۳۷-۱۹۲

Fowler, *et al.*, 1991

غلظت ترکیبات PAHs در بافت ماهیان مختلف و مناطق مختلف بسته به نوع آلاینده متفاوت می باشد. لذا مقادیر این نوع ترکیبات در بافت‌خوراکی ماهی کپور منطقه ایرانی دریای خزر در تحقیق حاضر همانند ماهیان سفید و کفال (واردی و همکاران، ۱۳۹۰) و ماهی سوف و آزاد دریای خزر (نصراله زاده و همکاران، ۱۳۸۳) کمتر از ماهیان مناطق مختلف دنیا از قبیل سواحل آمریکا، استرالیا، یمن، ژاپن و نیجریه و کمی بیشتر از ماهیان سواحل مصر گردیده است (جدول ۴-۱۰).

جدول ۴-۱۰: تغییرات میزان PAHs در بافت خوراکی (عضله) ماهیان در کشورهای مختلف جهان

مکان نمونه برداری	غلظت ($\mu\text{g/g.dw}$)	مرجع
Puget sound Maryland	۱۶۰	Landlot <i>et al.</i> , 1987
Port phillip Bay Australia	۵۵/۷	Nicholson <i>et al.</i> , 1994
RedSeaCoast of Yemen	۴۹/۲	Dou Abulet <i>et al.</i> , 1997
HiroshimaBay	۰/۲۳-۱۳/۶	Deb <i>et al.</i> , 2000
Soikolo Fishing Settlement (Nigeria)	۶/۷۸	Anyakora <i>et al.</i> , 2005
El-Menofiya governorate (Egypt)	۰/۳۷-۲/۰۱	Nasr <i>et al.</i> , 2010

پیشنهادها

- بررسی مستمر ترکیبات نفتی آب و رسوبات در لایه ها و اعماق مختلف در حوزه جنوبی دریای خزر
- تعیین غلظت این ترکیبات با دستگاههای دقیق تر (GC-MS) جهت شناسایی تمام ترکیبات آروماتیک
- استفاده از روشهای نسبت های تشخیصی دقیق تر (نموداری و مثلثی) جهت تعیین منشاء ترکیبات نفتی
- تعیین ترکیبات آلکانهای نرمال جهت مشخص نمودن منشاء ترکیبات نفتی در آب و رسوبات
- بررسی این ترکیبات سمی و سرطانزا در ماهیان مختلف اقتصادی دریای خزر

منابع

- اسماعیلی ساری، عباس، ۱۳۸۱، آلاینده‌ها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس.
- بذرافشان. علی اصغر. ۱۳۷۴. بررسی پارامترهای فیزیکوشیمیایی، آلودگی های نفتی و فلزات سنگین در جنوب شرقی دریای خزر (قبل از حفاری چاههای نفت) پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه آزاد اسلامی تهران.
- خسروی، ک.، کارگشا، ک.، ۱۳۸۱، روش جدید اندازه گیری هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای در آب با استفاده از برنامه زمانی طول موجی در دستگاه HPLC، اولین سمینار شیمی و محیط زیست ایران، دانشگاه یاسوج، ص ۲۲.
- رستمی خوشباور، ح.ع.، سلطانی، ب.، لالویی، ف.، یلقی، س.، نصراله زاده ساروی، ح.، غلامی پور، س.، نیرانی، م.، مکرمی، ع. ۱۳۸۵. اندازه گیری میزان آلودگی نفتی در آب، رسوبات، کبد، کلیه و عضله ۵ گونه ماهیان خاویاری دریای خزر و بررسی میزان تاثیر این آلودگی ها بر سیستم ایمنی ماهیان خاویاری، مازندران: سازمان مدیریت و برنامه ریزی.
- ساداتی پور، س.م.ت.، شریعتی فیض آبادی، ف.، ۱۳۸۰، آلودگی دریا: ترجمه کتاب آربی، کلارک، ص ۲۱۵.
- عبدالملکی، ش. و غنی نژاد، د. ۱۳۸۶. رهاکردن بچه ماهی سفید و نقش آن در باز سازی ذخائر این ماهی در سواحل ایرانی دریای خزر، ماهنامه آبزیان، ۸ (۸۶)، ص ۹.
- غیاثوند، ا. ۱۳۸۷. کاربرد آمار و نرم افزار SPSS در تحلیل داده ها. تهران: نشر لویه.
- نصراله زاده ساروی، ح.، رضوانی س.، یونسی پور ح. (الف) ۱۳۸۳. بررسی میزان PAHs در ماهی آزاد دریای خزر، اولین کنگره آبزیان در ایران-تهران. ص ۱۲.

- نصراله زاده ساروی، ح.، رضوانی س.، یونسی پور ح. (ب) ۱۳۸۳. سنجش مواد آلاینده نفتی پلی آروماتیک در ماهیان سوف دریای خزر، دومین کنگره بیولوژی کاربردی-مشهد. ص ۲۵.
- نصراله زاده ساروی، ح.، پورغلام ر.، یونسی پور ح.، مخلوق آ. ۱۳۹۱. بررسی هیدروکربن های پلی آروماتیک (۱۶PAHs) در رسوبات و عضله دو نوع ماهی کفال سالیس و سفید دریای خزر. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دوره ۲۲، شماره ۹۴، ۹۰-۷۹.
- واردی، ا.، نصراله زاده ساروی، ح.، نجف پور، ش.، واحدی، ف.، غلامی پور، س.، یونسی پور، ح.، علمی، ی.، طالبیان، ح.، احمد نژاد، ا.، ۱۳۹۰. پروژه بررسی آلاینده های زیست محیطی (فلزات سنگین، هیدروکربورهای نفتی، سورفاکتانت ها و سموم کشاورزی) در سواحل جنوبی دریای خزر. ساری: پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ۸۶۰۸۸-۸۶۰۵-۱۲-۷۶-۲.
- Andrzej, S. and Zdzislaw, E. S. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish: critical review. *Journal of Food Chemistry*, 91:303-311.
- Anyakora, C., Ogbeche, A., Palmmer, P. and Coker, H. 2005. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. *Journal of Chromatography A*, 1073:323-330.
- Asha, P. S., Krishnakumar, P. K., Kaladharan, P., Prema, D., Diwakar, K.K. K. Valsalaand, G. and Bhat, S. 2010. Heavy metal concentration in sea water, sediment and bivalves off Tuticorin. *Journal of the Marine Biology Association of India*, 52(1): 48-54.
- Aubrey, D.G., Glushko, T.A. and Ivanov, V.A. 1994. North Caspian Basin: Environmental status and oil and gas operational issues, Report for Mobil-oil. 650 pages.
- Baek, S.O., Field, R. A. Goldstone, M. E., Kirk, P.W., Lester, J. N. and Perry, R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, and Soil Pollution*, 60(3-4):279-300.
- Baker, J.M. 1976. Marine ecology and oil pollution. New York: John Wiley & Sons.
- Barron, M. G., Heintz, R. and Rice, S. D. 2004. Relative potency of PAHs and heterocycles as aryl hydrocarbon receptor agonists in fish, *Marine Environmental Research*, 58 (2-5):95-100.
- Baumard, P., Budzinski, H., Mchin, Q., Garrigues, P., Burgeot, T. and Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47:77-90.
- Belyayeva, V. N., Ivanov, V. P. and Zilanov, V. K. 1998. Scientific bases of sustainable fishery and regional distribution of commercial objects of the Caspian Sea. Moscow. VNIRO.
- Bixian, F., Jiamo, Z., Gan, L., Zheng, M., Yushun, S. and Xingmin, W. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Applied Geochemistry*, 16:1429-1445.
- Bluman, A.G. 1998. Elementary statistics: a step by step approach. USA: Tom Casson publisher, 3rd edition.
- Boehm, P.D. and Farrington, J.W. 1984. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. *Environmental Science and Technology*, 18: 840-845.
- Brain, R.A., Sanderson, H. and Sibley, P.K. 2006. Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example. *Ecotoxicology Environment Safe*, 64:128-135.

- Brooks, K. M. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbon migration from creosote-treated railway ties into ballast and adjacent wetlands. Res. Pap. FPL-RP-617. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fpl_rp617.pdf
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C. and Garrigues, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58: 85–97.
- Cal-EPA (California Environmental Protection Agency) .2005. Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines, Part II Technical Support Document for Describing Available Cancer Potency Factors. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency. May.
- Cardellicchio, N., Buccolieri, A., Giandomenico, S., Lopez, L., Pizzulli, F. and Spada, L. 2007. Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy), *Marine Pollution Bulletin*, 55 (10-12): 451–458.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1991. Interim Canadian environmental quality criteria for contaminated sites. CCME, Winnipeg.
- Cheung, K. C., Leung, H. M., Kong, K. Y. and Wong, M. H. 2007. Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment, *Chemosphere*, 66 (3):460–468.
- Chimezie, A. and Herbert, C. 2006. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in selected water bodies in the Niger Delta. *African Journal of Biotechnology*, 5 (21): 2024–2031.
- Cole, S., Codling, I.D., Parr, W. and Zabel, T. 1999. Guidelines for managing water quality impacts within UK European marine sites. Prepared by: WRCSwindon Frankland Road Blagrove Swindon Wiltshire SN5 8YF, 13-109.
- Daugulis, A.J. and McCracken, C.M. 2003. Microbial degradation of high and low molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor by two strains of *Sphingomonas* sp.. *Biotechnology Letters*, 25(17). 1441-1444.
- Deb, S.C., Araki, T. and Fukushima, T. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs. *Marine Pollution Bulletin*, 40(10): 882-885.
- Dou Abul, A. A. Z., Heba, H. M. A. and Fareed, K. H. 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbons in fish from the red sea coast of Yemen. *Hydrobiologia*, 352: 251-262.
- Dumont, H.J. 1998. The Caspian Lake: history, biota, structure, and function. *Limnology and Oceanography*, 43:44–52.
- Efendieva, L. M. and Dzhafarov, F.M. 1993. Ecological problems of the Caspian Sea. *Hydro technology Construction*, 1(27):22-23.
- Equipe Cousteau. 1993. Concentration of chemical pollutants in sediments and mussels along the Danube. In: The Danube...for whom and for what? Equipe Cousteau's final report, Paris, 104-126.
- EUHCPDG (European Union Health and Consumer Product Directorate General), 2002. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—Occurrence in Food, Dietary Exposures and Health Effect.
- European Food Safety Authority (EFSA). 2008. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. The EFSA Journal. 724.
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Yang Z. and Fang, M. 2006. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environmental Science and Technology*, 40: 5304–5311.
- Hair, J. F., Anderson, R. E. and Tatham, R. L. 1998. *Multivariate Data Analysis*, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., USA.
- Ivanov, V. P. and Sokolskiy, A. F. 2000. Scientific bases of the protection strategy of Caspian biological resources from oil pollution. Astrakhan, Russia.
- Katunin, D. N. 2000. Ecological and toxicological characteristics of Volga-Caspian basin in the conditions of anthropogenic impact on biological resources and habitat. Fishery studies in the Caspian. Results of scientific research works over 1999. Astrakhan. Caspian Scientific Research Institute of Fishery. Pp 30-44.
- Khairy, M.A., Kolb, M., Mostafa, A.R., EL-Fiky, A. and Bahadir, M. 2009. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). *Journal Hazardous Materials*, 170: 389–397.
- Korotenko, K.A., Mamedov, R.M., Kontar, A.E. and Korotenko, L.A. 2004. Particle tracking method in the approach for prediction of oil slick transport in the sea: modelling oil pollution resulting from river input. *Journal of Marine Systems*, 48:159– 170.

- Landlot, M., Kalman, D., Nevissi, K., Ness, V. and Hafer, F. 1987. Potential toxicant exposure among consumers of recreationally caught fish from urban embayments of Puget Sound. Technical NOAA memorandum, Nos oms-33, Maryland, USA.
- Lima, A.L.C. 1997. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs): Estudo de caso de Guanabara. Master of Sciences dissertation, PUC, Rio de Janeiro, Brazil.
- Liu, A., Lang, Y., Xue, L. and Liu, J. 2009. Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay, *Environmental Monitoring and Assessment*, 159(1-4): 429-436.
- Lu, P.Y., Metcalf, R.L., Plummer, N. and Mandel, P. 1977. The environmental fate of three carcinogens: benzo(a)pyrene, benzidine, vinyl chloride evaluated in laboratory model ecosystems, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 6(2-3):129-142.
- Meyer, J., Moore, J., Pawlisz, A., Smorong, E. and Breton, R.L. 2001. Investigation/ Feasibility study (RI/FS): Baseline Ecological Risk Assessment, Mac-Donald Environmental sciences LTd, British.
- MOOPAM. 1999. Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods, Kuwait.
- Nasr, I.N., Arief, M.H., Abdel-Aleem, A. H. and Malhat, F.M. 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aquatic Environment at El Menofiya Governorate, Egypt, *Journal of Applied Sciences Research*, 6(1): 13-21.
- Nasrollahzadeh, H. S. and Malekshomali, M. 2002. Fluctuation of oil pollution in some important ports of the southern of Caspian Sea. In proceedings of 10th International Congress, 24-25 December, 2002, KspNIRKH: Astarkhan, Russia, 22-25.
- Nasrollahzadeh, H.S., Rezvani, S., Rostami, H. A., Unesipour, H., Laloei, F., Pardakhti, A. R., Zinatizadeh, A.A., Zahed, M.A. and Najafpour, Sh. 2005. Study of the accumulation of petroleum derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in muscles of two bony fish in the Caspian Sea-Iran. In proceeding of International conference on innovation and technology oceanography and sustainable development, 26-29 Sep. 2005, Kuala Lumpur: Malaysia, 34-36.
- Neff, J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects, Applied Science Publishers., London.
- Neff, J.M. 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons, In: Rand G.M. and Petrocelli S.R. (eds), *Fundamental Aquatic Toxicology*, Taylor and Francis: 416-454.
- Neff, J.M., Stout, S.A. and Gunster, D.G. 2005. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments: Identifying Sources and Ecological Hazard. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1(1):22-33.
- Neff, J.M. and Stubblefield, W.A. 1995. Chemical and toxicological evaluation of water quality following the Exxon Valdez oil spill. In: Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters.
- Nicholson, G. j., Theoderopoulos, T. and Fabris, E. J. 1994. Hydrocarbons, Pesticides, PCB and PAH in Port Phillip Bay (Victoria) sand flathead. *Marine pollution Bulletin*, 28:115-120.
- NRC (National Research Council). 1992. Environmental Neurotoxicology. National Academy Press, Washington DC.
- NRC (National Research Council), 1985. Oil in the sea: Inputs, fates and effects. Washington, DC: National Academy Press.
- Official Journal of the European Union, 2006. Commission Regulation (EC) No 1881/2006. Maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Section 6: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: 6.1.2.
- OSPAR, 1997. Agreed background/reference concentrations for contaminants in sea water, biota and sediment. Agreed ecotoxicological assessment criteria for trace metals, PCBs, PAHs, TBT and some organochlorine pesticides, OSPAR Commission, meeting document No. OSPAR 97/15/1, Annexes 5 and 6, <http://www.ospar.org>
- Pikkarainen, A.L. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediments, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24(4-5): 667-679.
- Potrykus, J., Albalat, A., Pempkowiak, J. and Porte, C. 2003. Content and pattern of organic pollutants (PAHs, PCBs and DDT) in blue mussels (*Mytilus trossulus*) from the southern Baltic Sea. *Oceanologia*, 45: 337-355.
- Prah, F.G. and Carpenter, R. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1013-1023.
- Raftery, A. 1993. Bayesian model selection in structural equation models. In K. Bollen & J. Long (Eds.), *Testing structural equation models* (pp. 163-180): Newbury Park, California.
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Coquery, M., Azemard, S., Horvat, M., Wade, T., Daurova, Y., Topping, G. and Mee, L.D. 1999. The Black Sea: A comprehensive

- survey of contamination. Black Sea Environmental Series. Vol. 10, edited by L.D. Mee and G. Topping. UN Publications. New York.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C. and Rhead, M.M. 1984. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic system. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 319:126–131.
 - Reyóaral, 2001. Aluminium plant in Reyðarfjörður, Fjarðabyggð, environmental impact assessment. 1st Phase: 240.00–280.000 tpy, 2nd Phase expansion, up to: 360.000–420.000 tpy. Reyðarálf hf., Reykjavik, Iceland.
 - Rose, A., Ken, D., Kehinde, O. and Babajide, A. 2012. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fish and Invertebrates of Lagos Lagoon, Nigeria. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)*, 3(2): 287–296.
 - Russell, F., Taberski, K., Lamerdin, S., Johnson, E., Clark, R. P., Downing, J. W., Newman, J. and Petreas, M. 1997. Organochlorines and other environmental contaminants in muscle tissues of sportfish collected from San Francisco Bay. *Marine pollution Bulletin*, 34: 1058–1071.
 - Simenov, V., Sarbu, C., Massart, D. L. and Tsakovski, S. 2001. Danube River Water Data Modelling by Multivariate Data Analysis. Springer-verlag. *Mikrochim. Acta*, 137: 243–248.
 - Sherret, S.M. 2009. Pollution of petroleum hydrocarbon in the new damietta harbor, Egypt. *Emirate Journal for Engineering Research*, 14(1):65–71.
 - Siapatis, A., Giannoulaki, M., Valavanis, V. D., Palialexis, A., Schismenou, E., Machias A. and Somarakis, S. 2008. Modelling potential habitat of the invasive ctenophore *Mnemiopsis leidyi* in Aegean Sea. *Hydrobiologia*, 612:281–295.
 - Simko, P. 2002. Determination of Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal Chromatography B.*, 770: 3–18.
 - Solomon, K., Giesy, J. and Jones, P. 2000. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. *Crop Protection*, 19:649–655.
 - Stevenson, J.R., Irz, X. T., Alcalde, R.G., Petit, J. and Morissens, P. 2003. *Coastal aquaculture systems in the Philippines: A Typology of brackish water pond aquaculture systems in the Philippines*. The university of Reading publisher, Philippines.
 - Tolosa, I., De Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J. and Cattini, C. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments, *Marine pollution Bulletin*, 48 (1–2): 44–60.
 - Tuvikene, A. 1995. Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Helsinki, *Annales Zoologici Fennici*, 32: 295–302.
 - USEPA, 1989. Volume I. Human Health Evaluation Manual (HHEM) (Part A, Baseline Risk Assessment). Interim Final, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, USA, EPA/540/1-89/002. NTIS PB90-15558.
 - USEPA. 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. US department of health and human services.
 - Varanasi, U., Stein, J.E., Nishimoto, M., Reichert, W.L. and Collier, T.K. 1987. Chemical carcinogenesis in feral fish: uptake, activation, and detoxication of organic xenobiotics, *Environmental Health Perspectives*, 71:155–170.
 - Viguri, J., Verde, J. and Irabien, A. 2002. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain, *Chemosphere*, 48 (2), 157–165.
 - Vo-Dinh, T. 1989. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications (Volume 101), John Wiley & Sons.
 - Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P. and Mullin, J. 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 Mobile Burn study. *Environmental Science & Technology*, 33: 3100–3109.
 - Wang, L., Yang, Z., Niu, J. and Wang, J. 2009. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 460–465.
 - WHO (World Health Organization), 1997. Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, International Programme on Chemical Safety, *Environmental Health Criteria 202*, Geneva.
 - Willett, K. L., Gardinali, P. R., Sericano, J. L., Wade, T. L. and Safe, S. H. 1997. Characterization of the H4IIE rat hepatoma cell bioassay for evaluation of environmental samples containing polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 32 (4):442–448, 1997.

- Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31:237-248.
- Wretling, S., Eriksson, A., Eskhult, G. A. and Larson, B. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Swedish smoked meats and fish. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(1): 264-272.
- Zhou, J.L. and Maskaoui, K. 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, *China Environmental Pollution*, 121: 269–281.

Abstract

This study was conducted to determine 16 Polyaromatic Hydrocarbons (16PAHs) concentrations in water (during four seasons) and surface sediments (during summer and winter) at eight transects (Astara, Anzali, Sefidroud, Tonekabon, Nowshahr, Babolsar, Amirabad and Turkman) in the southern of Caspian Sea in 2010-2011. 94 samples of water and 45 samples of surface sediments were collected at 10, 50 and 100 meters depths. In addition, 28 samples of fish (*Cyprinus Carpio*) were collected during winter and spring. All samples were prepared by Soxhlet and extracting processes and then determined using High Performance Liquid Chromatography (HPLC) instrument.

Results of current study showed that mean concentration and standard error (\pm SE) of 16PAHs water were observed 232 (\pm 77), 1268 (\pm 808), 538 (\pm 190) and 151 (\pm 53) μ g/l in spring, summer, fall and winter, respectively. In addition, annual mean contents and standard error (\pm SE) of 16PAHs water were registered 24.10 (\pm 8.12) μ g/l. The Hazard Quotation (HQs) were calculated more than unit and belong to Benzo(a)pyrene and Dibenzo(a,h)anthracene compounds. Mean concentration and standard error (\pm SE) of 16PAHs sediment were observed 0.77 (\pm 0.23) and 1.21 (\pm 0.64) μ g/g.dw in summer and winter, respectively. Also, the annual mean contents and standard error (\pm SE) of surface sediments were observed 0.93 (\pm 0.33) μ g/g.dw. The Hazard Quotation (HQs) were calculated more than unit and belong to Fluoranthene, Benzo(a)anthracene, Chrysene and Benzo(a)pyrene. The annual mean contents and standard error (\pm SE) of edible tissue of *Cyprinus Carpio* mussels were observed 2.21 (\pm 0.42) μ g/g.dw.

Annually, pattern of 16PAH compounds were obtained 10, 70, 12 and 8% for 3,4,5, and 6 rings, respectively. Four ring compounds had high content and percentage and 2 ring was not observed in all samples of water. Also, pattern of 16PAH in surface sediments were obtained 31, 56 and 14% for 3, 4, and 5 rings, respectively. Four ring compounds had high content and percentage and 2 and 6 rings were not observed in all samples of surface sediments during two seasons. Result of Diagnostic Ratios analysis (DRs) of sediments showed that the source of oil compounds were petrogenic and pyrogenic in summer and winter, respectively. Based on DRs in water and sediments were observed oil compounds were either petrogenic or pyrogenic with different percentage in the southern Caspian Sea.

In conclusion, the results revealed that in the some transects the 16PAHs concentrations of water were above the threshold levels and more petrogenic (85%) sources which represented polluted condition in this area. 16PAHs concentrations of sediments were below the threshold levels and conditions for this region were showed unpolluted. Also, the Caspian Sea sediments were classified in Class 2 (Fair). According to results of the evaluation's risks to human health associated with consumption of the mussels containing 16PAHs suggest that there is risk for humans.

Keyword: Oil pollutions; Water; Sediments; Fish; Caspian Sea; Iran

Ministry of Jihad – e – Agriculture
AGRICULTURAL RESEARCH, EDUCATION & EXTENSION ORGANIZATION
IRANIAN FISHERIES RESEARCH ORGANIZATION – Caspian Sea Ecology
Research Center

Project Title : Determination of Oil pollutant (water, sediment and fish) in the southern part of Caspian Sea

Approved Number: 12-76-12-8906-89100

Author: Hassan Nasrollahzadeh Saravi

Project Researcher : Hassan Nasrollahzadeh Saravi

Collaborator(s) : N. Porang, Najafpour Sh., Pourgholam R., Gholamipour S., UlomiY., Firouzkandian Sh., Nasrollahtabar A., Rezaei M., Behrozi Sh., SolaimaniroudiA., Azari A.H., Bagherzadeh F., Ahmadnezhad A., Arabahmadi A.A., Ebrahimzadeh M., Younesipour, H., Mahmudi H.R., Taleshian H., Alavi E. S.

Advisor(s): –

Supervisor: M.Sadeghi rad

Location of execution : Mazandaran province

Date of Beginning : 2011

Period of execution : 1 Year & 8 Months

Publisher : *Iranian Fisheries Research Organization*

Date of publishing : 2014

All Right Reserved . No Part of this Publication May be Reproduced or Transmitted without indicating the Original Reference

MINISTRY OF JIHAD - E - AGRICULTURE
AGRICULTURAL RESEARCH, EDUCATION & EXTENSION ORGANIZATION
IRANIAN FISHERIES RESEARCH ORGANIZATION - Caspian Sea Ecology Research
Center

Project Title :
Determination of Oil pollutant (water, sediment and fish)
in the southern part of Caspian Sea

Project Researcher :

Hassan Nasrollahzadeh Saravi

Register NO.
43237