

ارزیابی میزان تجمع و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در آب، رسوب و جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* در سواحل شمالی دریای مکران

چکیده

ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با توجه به سمیت بالای خود از ترکیبات آلی بااهمیت در اکوسیستم‌های خاکی و آبی بوده و برای آبریان بسیار خطرناک و مہلک هستند. به همین دلیل در این تحقیق، میزان تجمع ترکیبات مختلف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های رسوب، آب و جلبک قهوه‌ای *Cystoseira indica* در طول سواحل شمال دریای مکران در ۱۰ ایستگاه در پاییز ۱۳۹۷ مورد ارزیابی قرار گرفت. سنجش میزان غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به‌وسیله دستگاه HPLC صورت پذیرفت. میزان میانگین غلظت کل ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های رسوب ۶۲/۹۸ نانوگرم بر گرم وزن خشک، در نمونه‌های آب ۳/۷۱ میکروگرم بر لیتر، در جلبک ۶/۰۰۳ نانوگرم بر گرم وزن خشک سنجش گردید. تفاوت معنی‌داری بین میزان آلودگی به این ترکیبات در نمونه‌های آب و رسوب و جلبک در ایستگاه خلیج چابهار و کمترین آن در ایستگاه پسابندر مشاهده شد ($P < 0.05$). نتایج بیانگر پایین‌تر بودن آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوب نسبت به استانداردهای بین‌المللی است. نتایج حاصل از تعیین منبع آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای بر اساس نسبت‌های فلورانتین/پایرن، کرایسن/بنزو ای آنتراسن نشان داد که رسوبات منطقه با منشأ پتروژنیک و در برخی موارد پیرولیتیک است. نتایج این تحقیق همچنین نشان‌دهنده‌ی ریسک اکولوژیک پایین این ترکیبات در سواحل شمالی دریای مکران است.

واژگان کلیدی: هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، دریای مکران، آب، رسوب، جلبک، *Cystoseira indica*

سودابه کردی^۱

محمود نصیری^{۲*}

محمود سینایی^۳

۱. گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی، چابهار، ایران
۳. گروه شیلات، مرکز تحقیقات زیست‌محیطی دریایی، واحد چابهار، دانشگاه آزاد اسلامی، چابهار، ایران

*مسئول مکاتبات:

mdnassiri@cmu.ac.ir

کد مقاله: ۱۳۹۸۰۳۰۷۲۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۸

مقاله برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی

ارشد است.

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای ناشی از فرایندهای طبیعی در طول میلیون‌ها سال در خلال چرخه‌های بیوژئوشیمیایی زمین حضور داشته‌اند. بااین‌حال افزایش روند استفاده از سوخت‌های فسیلی و سایر ترکیبات توسط انسان به‌ویژه پس از دوره صنعتی شدن جهان منجر به افزایش بی‌رویه حضور این ترکیبات در طبیعت شده است. ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از طریق رودخانه، مصب، آب‌های ساحلی، اتمسفر و صنایع وارد اکوسیستم‌های دریایی می‌گردند. به دلیل پیچیدگی و فراگیر بودن آلودگی به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در شبکه غذایی دریایی و خاصیت چربی‌دوستی این ترکیبات آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای تبدیل به مسئله جهانی گردیده است که نیازمند توجه و تلاش جامعه جهانی به آن است (Durand and Ruban, 2004). زمانی که این ترکیبات به اکوسیستم‌های آبی وارد می‌شوند به دلیل بالا بودن میزان ضریب اکتانول و آب (K_{ow}) به‌راحتی توسط ترکیبات آلی سطح ذرات معلق یا رسوبات جذب می‌شوند و از سوی دیگر به دلیل خاصیت چربی‌دوستی به‌راحتی وارد بدن موجودات می‌شوند (Chimezie *et al.*, 2005). بااین‌حال ترکیبات مختلف هیدروکربن‌های آروماتیک چند

حلقه‌ای تأثیرات فیزیولوژیک متعددی بر روی موجودات آبی به‌جای می‌گذارند. تأثیرات سمی شامل آسیب‌های عصبی، اختلالات تولیدمثلی، اختلال در رشد، ایجاد ناهنجاری در رشد، ایجاد تغییرات در پاسخ‌های رفتاری، کاهش تنفس و نرخ ضربان قلب، افزایش وزن کبد، کلیه و کیسه شش، کاهش میزان فتوسنتز و ... می‌باشد. بیشترین سمیت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای مربوط به سمیت سلولی (سیتوتاکسیک)، جهش‌زایی می‌باشد (Tuvikene, 1995; Rojas *et al.*, 2004; Van der Oost *et al.*, 2003; Sinaei *et al.*, 2019).

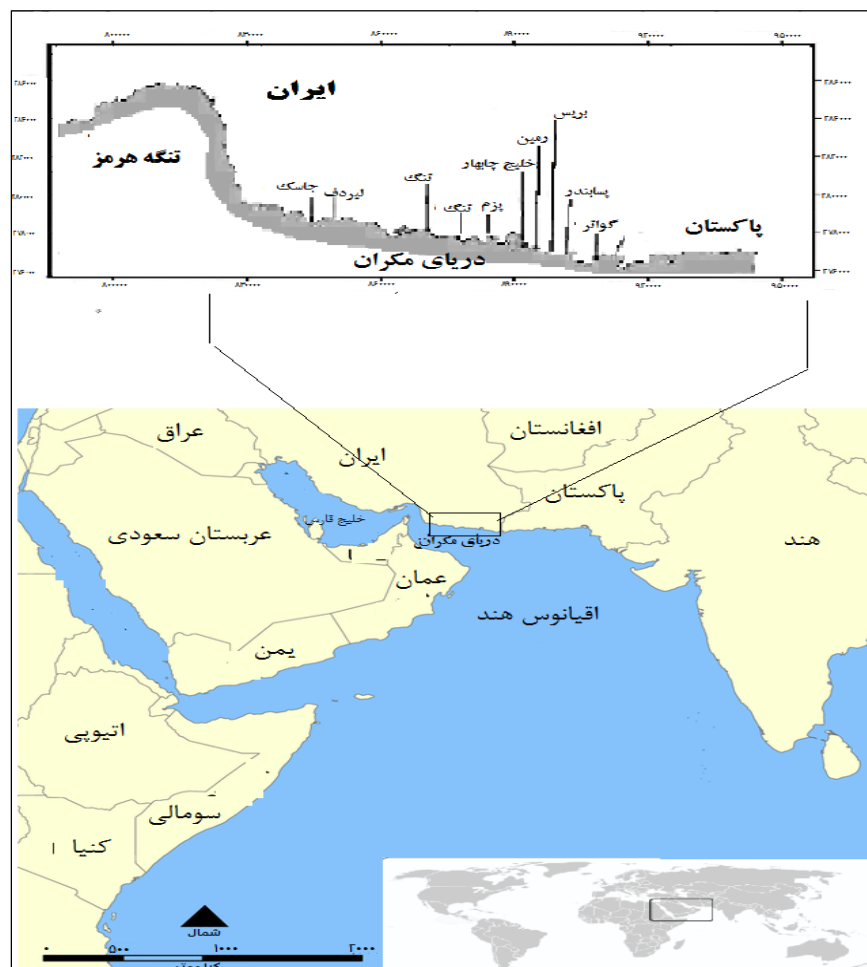
جلبک‌ها به دلیل اینکه در دیواره سلولی خود دارای پلی ساکاریدهایی مانند آلژینات و کاراژینات هستند در مقایسه با سایر موجودات توانایی بالاتری در جذب عوامل آلاینده دارند، به همین دلیل در سال‌های اخیر استفاده از جلبک‌ها به‌عنوان شاخص زیستی در ارزیابی سلامت زیست‌محیطی مورد توجه زیادی قرار گرفته است (Rajfur *et al.*, 2011; زارع و همکاران، ۱۳۹۱). از میان جلبک‌های قهوه‌ای گونه *Cystoseira indica* به دلیل تراکم و فراوانی زیاد در منطقه، رشد در اندازه‌های بزرگ و همچنین دارا بودن ترکیبات باارزش مانند اسید آلژینیک، ید، ویتامین‌ها و املاح از اهمیت بالایی برخوردار است (جمیلی و همکاران، ۱۳۹۴؛ Sinaei *et al.*, 2018).

دریای مکران با دارا بودن ویژگی‌های جغرافیایی و ارزش‌های بوم‌شناختی خاص خود، یکی از مهم‌ترین بوم‌سازگان‌ها به‌شمار می‌رود (Sinaei *et al.*, 2018). دریای مکران به دلیل توسعه سریع صنایع مختلف نظیر آبی‌پروری، پتروشیمی و پالایشگاه، فولاد، لنگرگاه‌ها و بندرها و متعاقب آن افزایش فعالیت‌های کشتیرانی، در معرض تهدیدات زیست‌محیطی قرار گرفته است (Sinaei and Loghmani, 2019). در واقع، بار آلودگی ناشی از منابع فوق‌الذکر و تغییر محتمل ساختار تنوع زیستی منطقه از جمله تبعات منفی این فعالیت‌ها و همچنین به‌عنوان فرضیه این تحقیق به‌شمار می‌آید. مطالعات زیادی در زمینه‌ی بررسی میزان آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در جهان و اکوسیستم‌های دریایی مختلف صورت گرفته است (Sinaei and Mashinchian, 2004; Tolosa *et al.*, 2005; Mille *et al.*, 2007). ولی تاکنون مطالعه کاملی که مشخص‌کننده‌ی میزان آلودگی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در منطقه (سواحل شمالی دریای مکران) باشد، صورت نگرفته است. در این سواحل که سواحل استان هرمزگان و سیستان و بلوچستان را پوشش می‌دهد، عمدتاً فعالیت‌های تحقیقاتی صورت گرفته در مورد عوامل آلاینده غالباً در محدوده استان هرمزگان بوده و مطالعات انجام‌شده در بخش شرقی دریای مکران عمدتاً در محدوده استان سیستان و بلوچستان و صرفاً در ناحیه خلیج چابهار تمرکز یافته است. از این‌رو این تحقیق باهدف بررسی وضعیت میزان آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در آب، رسوب و جلبک قهوه‌ای *C. indica* به‌عنوان شاخص زیستی در سواحل شمالی دریای مکران صورت گرفته است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد بررسی سواحل شمالی دریای مکران در استان‌های هرمزگان و سیستان و بلوچستان (از خلیج گواتر تا بندر جاسک) در نظر گرفته شده است. تعداد ده ایستگاه واقع در این سواحل انتخاب و عملیات نمونه‌برداری در پاییز ۱۳۹۷ صورت گرفت (شکل ۱). نمونه‌های جلبک قهوه‌ای *C. indica* به‌صورت فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافت. نمونه‌های رسوب از ۸ سانتی‌متر بالایی رسوبات توسط گروپ و با پنج تکرار در هر ده ایستگاه ($N=50$) جمع‌آوری و در سینی استیل تمیز قرار گرفت و سپس به‌وسیله یک قاشق تمیز مکعبی به عمق ۵ سانتی‌متر از سطح رسوب برداشته و در فویل‌های آلومینیومی پیچیده و برچسب‌گذاری شدند. نمونه‌های رسوب هم‌زمان با جمع‌آوری نمونه‌های آب و جلبک برداشت گردید. نمونه‌های رسوب در یخ تا آزمایشگاه حمل و در دمای -20°C درجه سانتی‌گراد تا زمان سنجش ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای نگهداری گردید. نمونه‌های آب منطقه بین جزرومدی توسط ظروف شیشه‌ای برداشت گردید. قابل‌ذکر است که نمونه‌برداری از رسوبات از همان محل جمع‌آوری نمونه‌های جلبک صورت پذیرفت.

جهت استخراج ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از جلبک *C. indica* از روش Perugia و همکاران (۲۰۰۷) استفاده گردید. قطعات جلبک خشک (۲ گرم) با محلول KOH اتانولیک ۱ مولار با نسبت ۱ به ۳ درون سیستم رفلاکس قرار داده شد. حجم نمونه‌ها توسط دستگاه تبخیرکن چرخان کاهش و به حدود ۱ میلی‌لیتر رسانده شد. جهت استخراج ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از نمونه‌های رسوب از پروتکل Moopam (۱۹۹۹) استفاده گردید.



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری.

نمونه‌های خشک‌شده رسوب توسط دستگاه فریز درایر (مدل OPR-FDB-5503) به همراه مخلوط n-هگزان و دی کلرو متان با نسبت حجمی ۱:۱ درون سیستم سوکسله قرار داده شد. نمونه‌ها توسط دستگاه تبخیرکن چرخان تا حجم ۵ میلی‌لیتر تغلیظ گردید. نمونه‌ها جلبک و رسوب با کمک جریان گاز نیتروژن (مدل N-E VAP 112) با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد کاملاً خشک گردید. سپس ۱ میلی‌لیتر استونیتریل به نمونه‌ها اضافه گردید (Moopam, 1999). نمونه‌ها در این مرحله آماده تزریق به دستگاه HPLC گردیدند. جهت استخراج ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از نمونه‌های آب طبق روش توصیه‌شده توسط Baker و Bashe (۱۹۹۰) و نیز ISO (۲۰۰۲) عمل گردید. ۸ میلی‌لیتر

ارزیابی میزان تجمع و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در آب، رسوب و جلبک قهوه‌ای ... / کردی و همکاران

نمونه‌ها با ۲۵ میلی‌لیتر هگزان و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. نمونه‌ها به قیف جداکننده منتقل و فاز استخراج‌شده با سولفات سدیم خشک گردید. فاز هگزان خشک با استفاده از تبخیرکن چرخان تبخیر گردید. مایع استخراجی را تا رسیدن به حجم 50 ± 50 میکرو لیتر با جریان آرام گاز نیتروژن تغلیظ شد. ۲۵۰ میکرو لیتر N,N-دی متیل فرم آمید به محلول اضافه و تا حجم ۲۵۰ میکرو لیتر تغلیظ گردید. جهت آنالیز میزان غلظت شانزده ترکیب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (آلاینده‌های شاخص ترکیبات نفتی) (جدول ۱) در نمونه‌های رسوب و جلبک از دستگاه HPLC مدل Hewlett-Packard 1100 استفاده گردید.

جدول ۱: ترکیبات مختلف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای آنالیز شده (آلاینده‌های شاخص ترکیبات نفتی).

نام اختصاری ترکیب	نام کامل ترکیب	نام اختصاری ترکیب	نام کامل ترکیب
Na	naphthalene	B(a)A	benz(a)anthracene
AC	acenaphthylene	Ch	chrysene
ACE	acenaphthene	B(b)Fl	benzo(b)fluoranthene
F	Fluorene	B(k)Fl	benzo(k)fluoranthene
Ph	phenanthrene	B(a)Py	benzo(a)pyrene
A	anthracene	IPy	indeno(1,2,3-c,d)pyrene
Fl	fluoranthene	DB(ah)A	dibenz(a,h)anthracene
Py	pyrene	B(ghi)Pe	benzo(ghi)perylene

تمام شرایط تزریق نمونه‌های جلبکی شبیه نمونه‌های رسوب و آب است با این تفاوت که در نمونه‌های جلبک از دتکتورهای فلورسانس و در نمونه‌های آب و رسوب از دتکتور UV استفاده شد. میزان حد تشخیص دستگاه برای نمونه‌های جلبک $0.18-0.4$ نانوگرم بر گرم وزن خشک و برای نمونه‌های رسوب $0.5-1.4$ نانوگرم بر گرم وزن خشک و برای نمونه‌های آب $0.1-1.12$ میکروگرم بر لیتر بود. برای تنظیم دستگاه و تعیین غلظت ترکیبات موردنظر از محلول استاندارد kit 610-N-Supelco 4-7351 محصول شرکت SUPLCO استفاده گردید. کالیبراسیون دستگاه توسط محلول استاندارد در ۶ غلظت مختلف به همراه محلول استاندارد درونی در غلظت ثابت انجام شد. همچنین استاندارد درونی در غلظت ثابت به‌تمامی نمونه‌ها قبل از انجام عمل هضم یا استخراج اضافه شد. تعیین دقت دستگاه توسط آنالیز محلول‌های استاندارد رقیق‌شده انجام شد. جهت تست کنترل کیفی در بین هر ده نمونه آزمایشی، یک نمونه محلول استاندارد (بلانک) توسط دستگاه آنالیز گردید. تکرار آنالیز محلول نشان داد که RSD در تمام موارد کمتر از ۷ درصد است.

شاخص‌های مولکولی بر اساس ویژگی پایداری ترمودینامیکی ترکیبات پلی آروماتیک توسعه پیدا کرده‌اند (Zuloaga *et al.*, 2009). بر این اساس از نسبت‌های مختلف جهت تعیین منبع آلاینده هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در منطقه نمونه‌برداری استفاده گردید (Zuloaga *et al.*, 2009) (جدول ۲).

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با نرم‌افزار SPSS و پیرایش نوزدهم انجام پذیرفت. آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA) و پس‌آزمون Tukey در سطح معنی‌داری ۵ درصد جهت تعیین وجود و یا عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین داده‌ها استفاده شد.

جدول ۲: نسبت‌های مورد استفاده جهت تعیین منبع آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در سواحل شمالی دریای عمان.

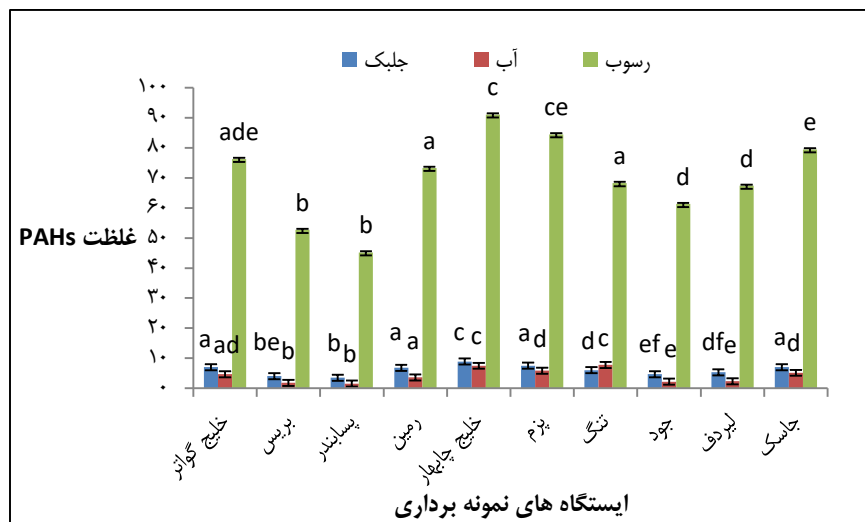
نسبت	منشأ پتروژنیک	منشأ پیرولیتیک
فلورانتن/پایرن	<۱	>۱
کرایسن/بنزو ای آنتراسن	<۱	>۱
ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد	<۱	>۱

نتایج

میزان تجمع زیستی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در جلبک *C. indica* در جدول شماره ۳ نشان داده شده است. از بین شانزده ترکیب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای فقط سه ترکیب (AC, Ph, F) در نمونه‌های جلبک در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری مشاهده گردید (جدول ۳) که از میان ترکیبات مذکور، Ph بیشترین میزان را در ایستگاه خلیج چابهار ($3/42 \pm 0/65 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$) نشان می‌دهد. نتایج مربوط به مجموع غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای ($\Sigma_{16\text{PAH}}$) به همراه آنالیز آماری آن در ایستگاه‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

در جدول ۴ مقادیر مربوط به غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری نشان داده شده است. از میان ترکیبات آنالیز شده در رسوبات ترکیبات: N, A, ACE, B(k)Fl, B(b)Fl, B(a)Py, IPy DB(ah)A, B(ghi)Pe در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه بود (برای نمونه‌های رسوب کمتر از $0/1-5/4 \text{ ng g}^{-1} \text{ dw}$). در میان ۱۶ ترکیب سنجش شده، ترکیب Ch بیشترین میزان را در بین نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های مختلف نشان می‌دهد. نتایج مربوط به مجموع ۱۶ ترکیب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای ($\Sigma_{16\text{PAH}}$) به همراه آنالیز واریانس یک‌طرفه ANOVA در ایستگاه‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

میزان غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای آنالیز شده در نمونه‌های آب ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری در جدول ۲ نشان داده شده است. از میان ترکیبات آنالیز شده در آب ترکیبات: Py, Ph, Ch, Fl, F, AC, B(a)A, F در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری یافت گردید، اما در ایستگاه‌های بریس، پسابندر، تنگ، جود و لیردف ترکیب AC یافت نگردید. نتایج مربوط به مجموع ۱۶ تایی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای ($\Sigma_{16\text{PAH}}$) به همراه آنالیز واریانس یک‌طرفه ANOVA در ایستگاه‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین میزان مجموع ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های آب، رسوب و جلبک در ایستگاه خلیج چابهار و کمترین میزان آن در ایستگاه پسابندر یافت گردید.



شکل ۲: مجموع غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای

(جلبک: ng g⁻¹ dw ; رسوبات: ng g⁻¹ dw و آب: μg l⁻¹) در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری (۱۳۹۷).

بررسی الگوی پراکنش ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های زیستی (جلبک) و غیر زیستی (رسوب و آب) بر اساس تعداد حلقه‌های بنزی نشان‌دهنده غالبیت ترکیبات چهار حلقه‌ای در جلبک و نمونه‌های رسوب از ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری است. در نمونه‌های آب مربوط به ایستگاه‌های مختلف ترکیبات سه حلقه‌ای دارای غالبیت بودند (شکل ۳).



شکل ۳: الگوی پراکنش ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (۱۳۹۷).

نتایج مربوط به نسبت فلورانتین/پایرن در نمونه‌های رسوب و آب کمتر از یک و برای نسبت کرایسن/بنزو ای آنتراسن در رسوب در ایستگاه‌های خلیج چابهار، گواتر، جاسک و پزم بیشتر از یک را نشان می‌دهد. نتایج مربوط به بررسی ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد در نمونه‌های رسوب میزان کمتر از یک (منشأ پتروژنیک) را نشان می‌دهد. در نمونه‌های جلبک به دلیل عدم یافتن ترکیبات موردنظر امکان تعیین منبع آلودگی از طریق این نسبت‌ها میسر نگردید. همچنین در نمونه‌های آب نیز امکان برقراری نسبت کرایسن/بنزو ای آنتراسن میسر نبود.

جدول ۳: مقادیر سنجش شده (میانگین \pm انحراف معیار) ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در جلبک *Cystoseira indica* (ng/g.dw) در سواحل شمالی دریای مکران در پاییز ۱۳۹۷.

PAHs	گواتر	بریس	پسانندر	رمین	خلیج چابهار	خلیج پزم	تنگ	جود	لیردف	جاسک
N	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
AC	۲/۰۱ \pm ۰/۵ ^{deac}	۱/۰۴ \pm ۰/۴ ^{dbec}	۱/۰۰ \pm ۰/۳ ^{debc}	۲/۰۰ \pm ۰/۵ ^{aeed}	۲/۲۳ \pm ۰/۵ ^{ac}	۲/۱۲ \pm ۰/۵ ^{ead}	۱/۷۸ \pm ۰/۵ ^{ced}	۱/۲۴ \pm ۰/۵ ^{de}	۱/۴۳ \pm ۰/۵ ^{ec}	۲/۰۱ \pm ۰/۵ ^{aeed}
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	۲/۰۲ \pm ۰/۵ ^{adc}	۱/۰۰ \pm ۰/۴ ^{dbc}	۰/۸۱ \pm ۰/۳ ^{bd}	۲/۰۰ \pm ۰/۴ ^{ac}	۲/۳۴ \pm ۰/۵ ^{ac}	۲/۱۳ \pm ۰/۵ ^{dac}	۱/۷۳ \pm ۰/۴ ^{dac}	۱/۳۲ \pm ۰/۵ ^d	۱/۵۳ \pm ۰/۵ ^d	۲/۰۲ \pm ۰/۵ ^{ac}
Ph	۳/۰۱ \pm ۰/۶ ^{adc}	۲/۰۰ \pm ۰/۵ ^{cb}	۱/۶۸ \pm ۰/۴ ^b	۲/۸۰ \pm ۰/۶ ^c	۳/۴۲ \pm ۰/۶ ^d	۳/۲۴ \pm ۰/۶ ^d	۲/۵۳ \pm ۰/۶ ^c	۲/۱۱ \pm ۰/۵ ^c	۲/۳۷ \pm ۰/۵ ^a	۳/۰۱ \pm ۰/۶ ^{adc}
A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Py	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(a)A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ch	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(b)Fl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(k)Fl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(a)Py	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
IPy	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DB(ah)A	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B(ghi)Pe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ 16PAH	۷/۰۴ \pm ۰/۵ ^{fa}	۴/۰۴ \pm ۰/۴ ^{be}	۳/۴۹ \pm ۰/۴ ^b	۶/۸۰ \pm ۰/۵ ^{ca}	۸/۰۹ \pm ۰/۵ ^{ca}	۷/۴۹ \pm ۰/۵ ^{ca}	۶/۰۴ \pm ۰/۵ ^{cd}	۴/۶۷ \pm ۰/۵ ^{ef}	۵/۳۳ \pm ۰/۵ ^{fd}	۷/۰۴ \pm ۰/۵ ^{fa}

حروف مشابه نشان‌دهنده عدم وجود اختلاف معنی‌دار در هر ردیف است (p > ۰/۰۵): nd: non detected (nd < ۰/۱۸-۰/۴ ng g⁻¹ dw)

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج مربوط به غلظت مجموع ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای ($\Sigma_{16}PAH$) در جلبک بین ۳/۴۹ نانوگرم بر گرم وزن خشک (ایستگاه پسابندر) تا ۸/۰۹ نانوگرم بر گرم وزن خشک (ایستگاه خلیج چابهار) به دست آمد. وجود آلاینده‌ها به موقعیت جغرافیایی منطقه بستگی دارد و آبزایی که در نزدیکی مناطق صنعتی زندگی می‌کنند می‌توانند دارای آلودگی بیشتری باشد. این امر وجود آلودگی کمتر در سواحل پسابندر را نسبت به ساحل خلیج چابهار تأیید می‌کند. از سوی دیگر ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با وزن مولکولی مشابه می‌توانند دینامیک انتقال متفاوتی را در شرایط محیطی مختلف از خود نشان دهند (Lemke and Kennedy, 1997; Dudhagara *et al.*, 2016). میزان غلظت ترکیبات شانزده‌گانه هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای سنجش شده در این مطالعه در نمونه‌های زیستی و غیر زیستی الگوی متفاوتی را نشان نمی‌دهد. الگوی ترکیبات پلی آروماتیک بستگی به منشأ و همچنین تجزیه طبیعی آن‌ها دارد. وجود الگوهای متفاوت می‌تواند نشان‌دهنده ریزش پساب‌های مختلفی باشد که به آب وارد می‌شود، به نظر می‌رسد عدم توسعه صنعتی سواحل و در پی آن عدم وجود و ورود ترکیبات و پساب‌های مختلف دلیل اصلی عدم تغییر در الگوها باشد. با نگاهی به نتایج این تحقیق درمی‌یابیم که اغلب مقادیر ۱۶ ترکیب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه بوده است که این امر احتمالاً به دلیل تجزیه این ترکیبات به ترکیبات دیگر نیز می‌تواند باشد. Agah و همکاران در سال ۲۰۱۶ در خلیج چابهار نیز الگوهای متفاوتی در غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های زیستی و غیر زیستی مشاهده نکردند که با نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق مشابهت دارد. اما نتایج Sinaei و Mashinchian در سال ۲۰۱۴ در سواحل شمال غرب خلیج فارس بیانگر وجود الگوهای متفاوت در غلظت این ترکیبات در نمونه‌های زیستی و غیر زیستی بوده است که این امر می‌تواند به دلیل آلودگی بیشتر و همچنین تنوع منابع آلاینده در سواحل خلیج فارس نسبت به سواحل شمالی دریای مکران باشد.

بررسی الگوی پراکنش ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های جلبک *C. indica* بیانگر حضور میزان بالای ترکیبات با ساختار سه حلقه‌ای است. حضور ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با وزن مولکولی کم در نمونه‌های جلبک، می‌تواند در نتیجه انتقال ترکیبات با وزن مولکولی بالا به رسوبات از طریق جذب به ذرات معلق باشد (Meador *et al.*, 1995). این عوامل می‌تواند در تغییر الگوی پراکنش و همچنین میزان این ترکیبات تأثیرگذار باشد (Perugini *et al.*, 2007; Abdulazeez, 2017). میزان سمیت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای همانند سایر مواد شیمیایی به میزان در دسترس بودن زیستی آن‌ها بستگی دارد. آلاینده‌های با وزن مولکولی بالا به دلیل کمتر بودن میزان در دسترس بودن زیستی دارای سمیت پایین‌تری هستند (Sinaei and Loghmani, 2019; Perugini *et al.*, 2007). بر این اساس حضور ترکیبات با وزن مولکولی کمتر در نمونه‌های جلبک می‌تواند ناشی از دسترسی زیستی بالاتر این ترکیبات و افزایش میزان سمیت آن‌ها برای ارگانسیم‌ها و موجودات ساحلی و دریایی باشد. Agah و همکاران (۲۰۱۶) روند مشابهی را در رابطه با الگوی پراکنش این ترکیبات، در خلیج چابهار گزارش کردند.

نتایج بررسی ترکیبات در نمونه‌های آب در سواحل شمالی دریای مکران، روند مشابهی را با نمونه‌های جلبک نشان می‌دهد. Law و همکاران (۱۹۹۷) نتایج مشابهی را در زمینه حضور ترکیبات با ساختار دو و سه حلقه‌ای در نمونه‌های آب سواحل انگلیس گزارش کردند. عدم حضور ترکیبات با ساختار حلقه‌ای پرتراکم (با تعداد حلقه‌های زیاد) می‌تواند به دلیل حلالیت پایین این ترکیبات در آب و همچنین جذب آن‌ها توسط ذرات معلق درون آب باشد که منجر به ته‌نشین شدن آن‌ها به درون رسوبات می‌گردد.

ارزیابی میزان تجمع و منشأ هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در آب، رسوب و جلبک قهوه‌ای ... / کردی و همکاران

مقادیر سنجش شده ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوب ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری نشان می‌دهد که این مقادیر ترکیبات از میزان استاندارد کیفی رسوب سازمان NOAA (40.22 ng/g.dw) کمتر است. در جدول ۵ مجموع غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای مربوط به نمونه‌های رسوب در سایر اکوسیستم‌های دریایی جهان نشان داده شده است.

جدول ۵: مقایسه مجموع غلظت ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های رسوب برخی اکوسیستم‌های دریایی با مطالعه حاضر.

منبع	میزان (ng/g.dw)	اکوسیستم
مطالعه حاضر	۹۱/۴۵-۰۷/۱۹	سواحل شمالی دریای مکران
Sinaei and Mashinchian, 2014	۱۱۳/۵۰-۳۳۸۴/۳۴	Persian gulf
Tolosa <i>et al.</i> , 2005	۱۱۰۰-۴۰۰۰	Persian Gulf, Oman Sea, UAE
Hu <i>et al.</i> , 2009a	۹۷/۲-۲۰۴/۸	Laizhou Bay, China
Tolun <i>et al.</i> , 2006	۱۱۸-۸۹۳۷	Izmir, Turkey
Mahmoodi and Safahieh, 2012	۸۴۴-۴۷۹۲	Persian Gulf, Iran, Bushehr
Mille <i>et al.</i> , 2007	۳/۴-۱۳۸۷	Mediterranean Sea, France
Yan <i>et al.</i> , 2009	۴۲/۵-۱۵۸/۲	Daya Bay, China
Readman <i>et al.</i> , 2002	۷/۲-۶۳۵	Black Sea, Ukraine and Russia
Hu <i>et al.</i> , 2007	۱۴۰/۶-۳۰۰/۷	Bohai Bay, China

الگوی پراکنش ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در نمونه‌های رسوب بیانگر غالبیت ترکیبات با ساختار سه و چهار حلقه‌ای است. تفاوت در این روند می‌تواند مرتبط با منابع مختلف ورودی این ترکیبات به درون رسوبات است. حضور بالای ترکیبات با ساختار حلقه‌ای کم تراکم (با تعداد حلقه‌های کم) نشان‌دهنده منشأ آلودگی نفتی در رسوبات این منطقه است (Sericano *et al.*, 2001; Huda and Ibrahim., 2017). Sinaei و Mashinchian (۲۰۱۴) در مطالعه رسوبات سواحل شمال غربی خلیج فارس نتایج مشابهی را گزارش کردند. ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با وزن مولکولی و تعداد حلقه‌های بیشتر باعث افزایش ریسک اکولوژیک این ترکیبات می‌شوند. به نظر می‌رسد غالب بودن مقادیر ترکیبات با وزن مولکولی پایین‌تر در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری یکی از دلایل عمده پایین بودن سطح ریسک اکولوژیک می‌باشد. نتایج مطالعات Sinaei و Mashinchian (۲۰۱۴) نشان‌دهنده بالاتر بودن ریسک و خطر اکولوژیک ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سواحل شمال غرب خلیج فارس است که این امر تأییدکننده آلودگی بیشتر سواحل خلیج فارس نسبت به دریای مکران است. Tolosa و همکاران (۲۰۰۵) نیز میزان ریسک و خطر اکولوژیک بالاتر این ترکیبات را در سواحل جنوبی خلیج فارس و دریای مکران (قطر، بحرین، امارات و مکران) نشان دادند.

بررسی نسبت‌های تشخیصی ترکیبات در این تحقیق نشان‌دهنده منشأ آلودگی پتروژنیک در آب و منشأ توأمان پتروژنیک و پیرولیتیک در نمونه‌های رسوب است. نتایج مربوط به روند الگوی پراکنش این ترکیبات در جلبک *C. indica* همچنین نشان می‌دهد که منشأ عمده و اصلی آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در سواحل شمالی دریای مکران آلودگی نفتی است. همچنین بررسی الگوی پراکنش این ترکیبات نشان‌دهنده حضور ترکیبات با وزن مولکولی کم در نمونه‌های مختلف آب و رسوب است، حضور ترکیبات با وزن مولکولی کم تأییدکننده وجود آلودگی با منشأ نفتی است. میرزا و همکاران در سال ۱۳۹۰ در بررسی ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات و صدف صخره‌ای (*Saccostrea cucullata*) نواحی بین جزرمدی استان بوشهر نتایج مشابهی را به دست آوردند.

به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در سواحل شمالی دریای مکران پایین‌تر از استانداردهای موجود بین‌المللی است. همچنین نتایج این بررسی نشان‌دهنده پایین بودن سطح ریسک اکولوژیک ناشی از این ترکیبات در مناطق نمونه‌برداری است. بررسی منبع ایجادکننده این آلودگی در سواحل شمالی دریای مکران بیانگر منشأ پتروژنیک و در برخی موارد پیرولیتیک در این سواحل است. با توجه به برنامه‌های توسعه‌ای در این سواحل، مطالعه میزان آلودگی به عوامل مختلف در جهت حفظ این اکوسیستم آبی مهم و ضروری می‌باشد تا روند و آهنگ توسعه همگام با ظرفیت‌ها و قابلیت‌های محیطی و اکولوژیکی تحقق یابد.

سپاسگزاری

نهایت تشکر و قدردانی خود را از مسئولین محترم دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، اداره حفاظت محیط‌زیست شهرستان چابهار و جاسک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چابهار و آقایان مهندس متین، اربابی، سلطان‌پور، برموده، به دلیل همکاری صمیمانه در خلال پروژه ابراز می‌داریم.

منابع

- جمیلی، ش.، گوهری کاخکی، ا.، سعید نیا، س. و پرمه، پ.، ۱۳۹۴. استخراج و شناسایی استرول‌های جلبک قهوه‌ای *Padina boergesenii* سواحل چابهار. مجله علمی شیلات، شماره ۳، صفحات ۳۵-۴۴.
- زارع، م.، حمیدیان، ا.ح.، هادی پور، ب.، اشرفی، س. و وزیر، ل.، ۱۳۹۱. جلبک سبز: شاخص زیستی آلودگی فلزات سنگین در رود شور، رباط کریم. نشریه محیط‌زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، شماره ۲، صفحات ۱۹۳-۲۰۴.
- شکیبا، ا.، علی، ج.، داود، ا. و لک، ر.، ۱۳۸۶. رسوب‌شناسی و ژئوشیمی رسوبی فلات قاره دریای مکران در منطقه گتان (غرب جاسک). بیست و ششمین گردهمایی علوم زمین.
- روزبه، م.، داد الهی، ع.، صفاهیه، ع.، محمدی، م.، سواری، ا. و عابدی، ا.، ۱۳۹۰. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در رسوبات و صدف صخره‌ای (*Saccostrea cucullata*) در منطقه بین جزرمدی سواحل استان بوشهر (خلیج فارس). مجله اقیانوس‌شناسی شماره ۵، صفحات ۱۹-۱۱.
- Abdulazeez T. L., 2017.** Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. Lawal, Cogent Environmental Science, 3: 13.
- Agah, H., Mehdiinia, A., Darvish bastami, K. and Rahmanpour, S., 2016.** Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in the surface water and sediments of Chabahar Bay, Oman Sea. Marine Pollution Bulletin, <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.12:032>
- Bashe, W. J. and Baker, T. V., 1990.** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection. U.S. EPA Method 550.1: 143-167. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Ohio, U.S.A.
- Chimezie, A., Ogbechea, A., Palmerb, P. and Cokera, H., 2005.** Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. Journal of Chromatography A, 1073:323-330.
- Dudhagara, D. R., Rajpara, R. K., Bhatt, J. K., Gosai, H.B., Sachaniya, B. K. and Dave, B. P., 2016.** Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. Environmental Pollution, 213: 338-346.
- Durand, C. and Ruban, V., 2004.** Characterization of the organic matter of sludge: determination of lipids, hydrocarbons and PAHs from road retention/ infiltration ponds in France. Environmental Pollution, 132:375-384.
- Hu, N. J., Shi, X. F., Huang, P. and Liu, J. H., 2009a.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea, China. Environmental Earth Science, (revised)
- Huda, A. Q. and Ibrahim, A. H., 2017.** Bioaccumulation of PAHs in *Padina boryana* Alga Collected from a Contaminated Site on the Red Sea, Saudi Arabia. Pollution journal of Environmental Study, 26(1): 435-439.

- Law, R. J., Dawes, V. J., Woodhead, R. J. and Matthiessen, P., 1997.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sea water around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*, 34 (5): 306–322.
- Lemke, M. A. and Kennedy, C. J., 1997.** The uptake, distribution and metabolism of benzo (a) pyrene in coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) during the parr-smolt transformation. *Environmental Toxicology Chemistry*, 16: 1384–1388.
- Mahmoodi, M. and Safahieh, A., 2012.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of Bushehr coastal zone-Iran. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 3 (2): 173–179.
- Meador, J. P., Stein, J.E., Reichert, W. L. and Varanasi, U., 1995.** Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Rev. Environmental Contamination*, 143: 79–165.
- Meador, J. P., Stein, J. E., Reichert, W. L. and Varanasi, U., 1995.** Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. *Review of Environmental Contamination*, 143:79–165.
- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L. and Doumenq, P., 2007.** Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (gulf of FOS area, France). *Marine Pollution Bulletin*, 54: 566–575.
- MOOPAM (Manual of oceanographic observations and pollutant analyses methods), 1999.** 3rd Ed. section 6, Regional organization for the protection of the marine environment (ROPME), Kuwait.
- Perugini, M., Visciano, P., Giammarino, A., Manera, M. and Nardo, W. D., 2007.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy. *Chemosphere*, 66: 1904-1910.
- Rajfur, M., Klos, A. and Waclawek, M., 2010.** Sorption properties of algae *Spirogyra sp.* and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water. *Biotechnology and Molecular Biology*, 80(1):81-6.
- Readman, J. W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J. P., Catinni, C. and Mee, L. D., 2002.** Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 48–62.
- Rojas, M., Marie, B., Vignaud, J. M., Martinet, N., Siat, J., Grosdidier, G., Cascorbi, I. and Alexandrov, K., 2004.** High DNA damage by benzo[a]pyrene 7,8-diol-9,10-epoxide in bronchial epithelial cells from patients with lung cancer: Comparison with lung parenchyma. *Cancer Letter*, 207: 157–163
- Sericano, J. L., Brooks, J. M., Champ, M. A., Kennicutt, M. C. and Makeyev, Y. V., 2001.** Trace contaminant concentrations in the Kara Sea and its adjacent rivers, Russia. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 1017–1030.
- Sinaei, M. and Mashinchian, A., 2014.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal sea water, the surface sediment and Mudskipper *Boleophthalmus dussumieri* from coastal areas of the Persian Gulf: source investigation, composition pattern and spatial distribution. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12:59.
- Sinaei, M. and Loghmani, M., 2019.** Toxicity and Mechanisms of Action of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pollution in Red Algae (*Gracilaria corticata*) from the Northern Coast of the Oman Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*. doi.org/10.1002/etc.4507.
- Tolosa, I., Stephen, J., de Mora., Scott, W., Fowler, Jean-Pierre, V., Jean, B. and Chantal, C., 2005.** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1619–1633.
- Tolun, L., Martens, D., Okay, O. S. and Schramm, K. W., 2006.** Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara Sea): case studies before and after the Izmit earthquake. *Environmental international*, 32: 758–765.
- Tuvikene, A., 1995.** Response of fish to poly aromatic hydrocarbons (PAHs). *Annales Zoologici Fennici*, 32:295-309.
- Van der Oost, R., Beyer, J. and Bermeulen, N. P. E., 2003.** Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 13:57–149.
- Zuloaga, O., Prieto, A., Usobiaga, A., Sarkar, S. K., Chatterjee, M., Bhattacharya, B. D., Bhattacharya, A., AlamMd, A. and Satpathy, K. K., 2009.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Intertidal Marine Bivalves of Sunderban Mangrove Wetland, India: An Approach to Bioindicator Species. *Water Air Soil Pollution*, 201:305–318.