

Source Identification and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments (Case Study: Pars Special Economic Energy Zone)

Parisa Hoseyn Khezri¹,
Masoud Hatami Manesh²,
Arash Haghshenas¹,
Mohsen Mirzaei³,
Mohsen Arbabi⁴,
Behzad Mohammadi Bardkashki⁵

¹ MSc in Environment, Iranian Fisheries Sciences Research Institute, Bushehr, Iran

² PhD Student in Environment, Department of Environment, Malayer University, Malayer, Iran

³ PhD Student in Environment, Institute of Grapes and Raisins, Malayer University, Malayer, Iran

⁴ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

⁵ MSc in Urban Planning, Shiraz Municipality, Shiraz, Iran

(Received July 11, 2017 ; Accepted October 24, 2017)

Abstract

Background and purpose: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) compounds are amongst the most hazardous environmental pollutants due to some features such as chemical stability, low degradation, bioaccumulation, and high toxicity for living organisms. Their resources are found in Persian Gulf beaches, so, this study aimed at investigating the concentration, source identification, and ecological risk of PAH compounds in coastal sediments in Pars Special Economic Energy Zone (PSEEZ), Iran.

Materials and methods: In order to assess the concentration of PAHs, 16 stations along the coast were selected and in each station two samples were collected. After preparation and extraction of samples using Soxhlet, the concentrations of these compounds were determined by HPLC. The toxicity evaluation indicators and diagnostic ratios were used to assess the ecological risk and determining their origin.

Results: Mean concentration of PAHs in sediment was 292.72 ± 54.44 ng/g dry weight. The mean effects range-median quotient of the PAHs (M-ERM-Q, M-PEL-Q), toxic equivalence quotient (TEQ), and mutagenic equivalence quotient (MEQ) showed that current values were less than the permissible limit. Comparison of PAHs concentration with sediment quality standards (NOAA, SQGs, and EPA) showed that the values for all compounds were lower than the standard limits (PEC, TEC, PEL, TEL, ERM). However, among these compounds, the average concentration of Acl was higher than the ERL standard and the concentrations of Acl, Ace, and Phe were higher than the EPA toxicity threshold.

Conclusion: In this study, moderate PHAs pollution was seen in the region. Both petrogenic and fuel sources were found to be involved in introduction of these compounds into coastal sediments depending on the location of the station and its sources of contamination. Also, in terms of ecological risk, these compounds have low risks for living organisms.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Compounds, ecological risk assessment, surface sediment, toxicity, Pars Special Economic Energy Zone

تعیین منشأ و ارزیابی مخاطره اکولوژیکی ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) در رسوبات سطحی؛ [مطالعه موردی: منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی]

پریسا حسین خضری^۱
مسعود حاتمی منش^۲
آرش حق شناس^۱
محسن میرزائی^۳
محسن اربابی^۴
بهزاد محمدی برد کشکی^۵

چکیده

سابقه و هدف: ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) به دلیل خصوصیات نظیر ثبات شیمیایی، تجزیه پذیری کم، داشتن قدرت تجمع زیستی و سمیت بالا برای موجودات زنده به عنوان یکی از آلاینده‌های خطرناک و اولویت دار محیط زیست محسوب می شوند. بنابراین با توجه به وجود منابع آن‌ها در سواحل خلیج فارس هدف مطالعه حاضر، تعیین منشأ و ارزیابی ریسک اکولوژیکی غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات ساحلی منطقه ویژه اقتصادی- پارس جنوبی است.

مواد و روش‌ها: جهت بررسی غلظت ترکیبات PAHs، ۱۶ ایستگاه در طول سواحل مطالعاتی انتخاب و در هر ایستگاه ۲ نمونه برداشت شد. پس از آماده سازی و استخراج نمونه‌ها با روش سوکسله غلظت آن‌ها با استفاده از دستگاه HPLC تعیین، و جهت ارزیابی مخاطره اکولوژیکی و تعیین منشأ آنها از شاخص‌های ارزیابی سمیت و نسبت‌های تشخیصی استفاده شد.

یافته‌ها: متوسط غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی $54/44 \pm 292/72$ نانوگرم بر گرم وزن خشک به دست آمد. بررسی شاخص‌های محیط زیستی؛ میانگین دامنه آثار متوسط ترکیبات PAHs (M-ERM-Q و M-PEL-Q)، اکسی والان سمیت (TEQ) و اکسی والان جهش‌زایی (MEQ) نشان داد که مقادیر به دست آمده، کم‌تر از حد مجاز این شاخص‌هاست. مقایسه غلظت ترکیبات PAHs با استانداردهای کیفیت رسوب NOAA، SQGs، EPA، نشان داد، مقادیر به دست آمده برای همه ترکیبات از استانداردهای (ERM، TEL، PEL، TEC، PEC) کم‌تر می‌باشد، اما در بین این ترکیبات میانگین غلظت (Acl) نسبت به میزان استاندارد ERL و غلظت Ace، Acl و Phe نسبت به آستانه سمیت EPA بیش‌تر می‌باشد.

استنتاج: براساس نتایج، وضعیت آلودگی در منطقه برای ترکیبات PAHs، در حد متوسط بوده و هر دو منشأ پتروژنیک و سوختی در ورود این ترکیبات به رسوبات ساحلی بسته به موقعیت ایستگاه و منابع آلاینده‌گی آن نقش دارند. همچنین از نظر ریسک اکولوژیکی این ترکیبات خطر کمی برای موجودات زنده دارند.

واژه های کلیدی: ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs)، ارزیابی خطر اکولوژیکی، رسوبات سطحی، سمیت، منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی

مقدمه

اصولاً اکوسیستم‌های آبی به ویژه نواحی ساحلی به علت تمرکز فعالیت‌های انسانی اعم از گردشگری، حمل و نقل، صنعتی، توسعه شهرنشینی، ورود فاضلاب انسانی و فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاص

E-mail: mohsenmirzayi27@yahoo.com

مؤلف مسئول: محسن میرزائی - ملایر: دانشگاه ملایر، پژوهشکده انگور و کشمش
۱. کارشناس ارشد محیط زیست، موسسه تحقیقات علوم شیلانی، پژوهشکده میگوی کشور، ایران
۲. دانشجوی دکتری محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشگاه ملایر، ایران
۳. دانشجوی دکتری محیط زیست، پژوهشکده انگور و کشمش، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران
۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران
۵. کارشناس ارشد برنامه ریزی شهری، شهرداری شیراز، شیراز، ایران
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۵/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۸/۲

این نواحی، به عنوان یکی از محیط‌های با ریسک اکولوژیکی بالا به شمار می‌آیند (۱)، از سویی دیگر در دهه‌های اخیر با افزایش جمعیت، توسعه شهرنشینی و رشد صنعت و اقتصاد، میزان تولید ورود آلاینده‌ها به ویژه آلاینده‌های آلی پایدار همچون ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs)^۱ در این محیط‌ها به شدت افزایش یافته است (۲). هیدروکربن‌های حلقوی چند هسته‌ای گروهی از ترکیبات هیدروکربن هستند که شامل حلقه‌های آروماتیکی چند هسته‌ای^۲ (PACs) آرن‌ها و پلی‌آرن‌ها هستند؛ که حاوی ۲ تا ۸ حلقه آروماتیکی و غیر آروماتیکی می‌باشند (۳). در واقع ترکیبات PAHs، گروهی از آلاینده‌های محیط زیستی هستند که به دلایل مختلف نظیر منشأ طبیعی و انسانی و همچنین کاربرد و استفاده‌های گوناگون، در تمام عرصه‌های محیط زیست پراکنده شده‌اند (۴، ۵) و به دلیل خواصی همچون سمیت، پایداری بالا، قابلیت تجمع زیستی، سرطان‌زایی، جهش‌زایی (۴-۷). به شدت سلامت موجودات زنده بخصوص ایمنی و بهداشت جامعه‌ی انسانی را مورد تهدید قرار داده‌اند (۸). هیدروکربن‌ها ترکیباتی واکنش‌پذیر با مواد آلی هستند که به دلیل خاصیت آب‌گریزی بالا و حلالیت کم در آب به محض ورود به محیط آبی، جذب مواد آلی در رسوب می‌شوند (۹). و موجب ایجاد سمیت برای موجودات آبی بخصوص کف زیان می‌گردند (۷). از جهت دیگر این ترکیبات به دلیل خاصیت چربی‌دوست بودن تمایل زیادی به تجمع پذیری زیستی در موجودات زنده و در نتیجه ایجاد سمیت دارند (۱۰).

ترکیبات PAHs، پس از ورود به اکوسیستم‌های آبی با توجه به میزان ضریب اکتانول به آب خود (ترکیبات PAH با ضریب اکتانول به آب کم مانند نفتالین، دارای حلالیت زیاد و ترکیبات با ضریب اکتانول به آب بالا مانند بنزو آپایرن خاصیت آب-

گریزی دارند) می‌توانند در آب حل شوند و به طور مستقیم برای موجودات سمیت ایجاد کنند، یا جذب ذرات معلق آب گردیده و در نهایت در کف دریا رسوب کنند (۱۱). سپس توسط فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی موجود در کف دریا دوباره به ستون آب رهاسازی شوند یا طی فرآیند تغذیه موجودات زنده به ویژه کف زیان وارد بدن موجودات زنده و در نتیجه زنجیره غذایی گردند؛ بنابراین رسوبات دریایی به عنوان یک مخزن برای آلاینده‌های مختلف به ویژه ترکیبات PAHs در نظر گرفته می‌شوند (۱۲، ۱۳). به همین جهت انجام تحقیقات گسترده در خصوص توزیع آلاینده‌های محیط زیست نظیر فلزات سنگین و ترکیبات PAHs در اکوسیستم‌های حساس، تعیین منشأ و ارزیابی ریسک اکولوژیکی آن‌ها به منظور شناسایی تهدیدات و خطرات ناشی از آن‌ها برای جوامع زیستی و زندگی انسان‌ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است (۱۴). ریسک اکولوژیکی به معنی بررسی میزان ترکیبات پلی‌آروماتیک در رسوبات و اثرات احتمالی منفی بر موجودات در آن اکوسیستم براساس مقایسه با استانداردهای مختلف می‌باشد. به منظور ارزیابی اولیه ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs بر موجودات دریایی می‌توان از شاخص‌ها و استانداردهای مختلفی نظیر میانگین دامنه آثار متوسط (M-ERM-Q^۳، M-PEL-Q^۴) اکی والان سمیت (TEQ) و اکی والان جهش‌زایی (MEQ)، و همچنین از استانداردهای راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA) و راهنمایی کیفیت رسوب (SQGs) استفاده نمود (۱۵). از طرفی اگرچه ترکیبات PAHs دارای دو منشأ طبیعی و انسانی می‌باشند، اما عمده‌ترین راه ورود آن‌ها به محیط زیست از منابع انسانی است. منابع انسانی ورود PAHs به محیط شامل منشأ پتروژنیک (نفتی) و پایروژنیک (سوختی) است (۱۱) که می‌توانند از مسیرهای مختلفی اعم از رسوبات اتمسفری، نشأت و

3. mean effect range median quotient
4. mean effect range low quotient

1. Polycyclic aromatic hydrocarbons
2. Polynuclear Aromatic Compounds

ریزش‌های نفتی، حمل و نقل دریایی و ... وارد محیط‌زیست دریایی شوند. در این میان مناطق و سواحل بین جز و مدی به عنوان یک محیطی ترکیبی از خشکی و دریایی میزان زیادی از ترکیبات PAHs را دریافت می‌کنند که این مساله خود موجب افزایش آلودگی و در نتیجه افزایش ریسک اکولوژیکی این ترکیبات می‌گردد (۱۶) و در نتیجه موجب ایجاد صدمات به موجودات مختلف و زنجیره غذایی انسان‌ها می‌گردد (۱۷).

در این میان یکی از اکوسیستم‌های مهم جهان که به دلیل شرایط و موقعیت خاص اکولوژیکی، جغرافیایی و اقتصادی به شدت تحت تأثیر آلاینده‌های محیط‌زیستی مختلف نظیر ترکیبات PAHs و آلکان‌های نرمال قرار دارد، سواحل خلیج فارس به خصوص منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی در سواحل استان بوشهر است، چراکه مطابق شواهد موجود در منابع مختلف، اعم از طبیعی و انسانی؛ نظیر استخراج و استحصال نفت خام و مشتقات آن، فعالیت‌های کشتیرانی، حمل و نقل ترکیبات نفتی، پالایش مواد نفتی و دیگر فعالیت‌های بندری نقش بسزایی در افزایش آلودگی نفتی و ریزش ترکیبات آن به این نواحی دارا می‌باشند (۱۸، ۱۹). به علاوه عوامل دیگری نظیر تفریح و تفرج، ورود فاضلاب شهری و صنعتی، وقایع ناگوار انسانی مانند جنگ، تصادف کشتی‌ها و ... موجب گردیده که در طی چند دهه‌ی اخیر این منطقه استراتژیک در معرض خطرات و تهدیدات محیط‌زیستی مختلف نظیر آلودگی‌های آلی و معدنی به‌ویژه ترکیبات PAH قرار گیرد (۲۰-۲۲)، به‌طوری‌که این مسائل بررسی این اکوسیستم با ارزش را در ارتباط با آلاینده‌های محیطی از جمله آلودگی‌های نفتی و ترکیبات خطرناک PAHs بیش از پیش نمایان می‌کند (۲۳، ۲۴). برای اساس باتوجه به اهمیت محیط‌زیستی این منطقه محققان مختلفی به بررسی وضعیت آلاینده‌های ترکیبات PAHs در بخش‌های مختلف این اکوسیستم به‌ویژه در رسوبات ساحلی آن باتوجه به دریافت منابع آلاینده‌ها از دو محیط خشکی و آبی پرداخته‌اند.

به عنوان نمونه Li و همکاران (۲۰۱۶) در مطالعه‌ای به ارزیابی غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی دریای Bohai و محدوده غلظت این ترکیبات را ۱۴۹/۴۰ تا ۱۲۱۱/۹۷ نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب اندازه‌گیری نمودند (۲۵). (۲۰۱۶) در مطالعه‌ای که Akhbarizadeh بر روی منشاء یابی و ارزیابی سمیت ترکیبات PAHs در رسوبات جزیره خارک انجام داد، این ترکیبات را دارای هر دو منشاء سوختی و نفتی دانست و سمیت این ترکیبات را پایین ارزیابی نمود (۲۱). Abdollahi و همکاران (۲۰۱۳) که به بررسی غلظت و توزیع فضایی ترکیبات PAHs در رسوبات سطحی بندر امام خمینی در خلیج فارس پرداختند، به این نتیجه دست یافتند که دامنه میانگین غلظت آن‌ها برابر (۵۱۴۸/۹ - ۲۶۳۱/۹) نانوگرم بر گرم وزن خشک می‌باشد و غلظت مجموع ترکیبات tPAHs و ترکیبات با وزن مولکولی بالا (HMW) از استاندارد کیفیت رسوب EPL بالاتر می‌باشد، اما غلظت ترکیبات با وزن مولکولی پایین از این استاندارد کم‌تر بوده است (۲۲). ابراهیمی و همکاران (۱۳۹۲) که به ارزیابی خطر آلودگی نفتی در رسوبات منطقه حرا پرداختند و غلظت ترکیبات PAH را برابر ۱۴۸۰ نانوگرم بر گرم و زن خشک رسوب بدست آوردند، بیان داشتند که غلظت این ترکیبات از استاندارد EPA کمتر می‌باشد (۱۱)، غفاری و همکاران (۱۳۹۲) در مطالعه‌ای که بر روی کاربرد توام ترکیبات PAHs و آلکان‌های نرمال در تعیین منشاء مواد آلی رسوبات مانگرویی جزیره قشم پرداختند، به این نتیجه رسیدند استفاده توام از این ترکیبات می‌تواند ما را در دستیابی به نتایج موفق‌تر و قابل اطمینان‌تری در مطالعات تعیین منشاء ترکیبات آلی یاری کند (۲۶). بنابراین با توجه به مطالب بیان شده بررسی وضعیت آلودگی، منشأ یابی، ارزیابی سمیت و ریسک اکولوژیکی این ترکیبات در رسوبات سواحل مختلف خلیج فارس، نظیر سواحل منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی و مقایسه مقادیر بدست آمده با استانداردهای داخلی و خارجی همچون

کیفیت رسوب آمریکا (NOAA)، راهنمایی کیفیت رسوب (SQGs)، استانداردهای رسوب EPA و استاندارد رسوب یا خاک‌های ایران از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. به همین جهت در مطالعه حاضر غلظت، تعیین منشأ و ارزیابی ریسک اکولوژیکی ترکیبات ملقوی چند هسته‌ای (PAHs) در رسوبات سطحی سواحل بین جزر و مدی منطقه‌ی ویژه اقتصادی پارس جنوبی در استان بوشهر بررسی شد.

مواد و روش ها

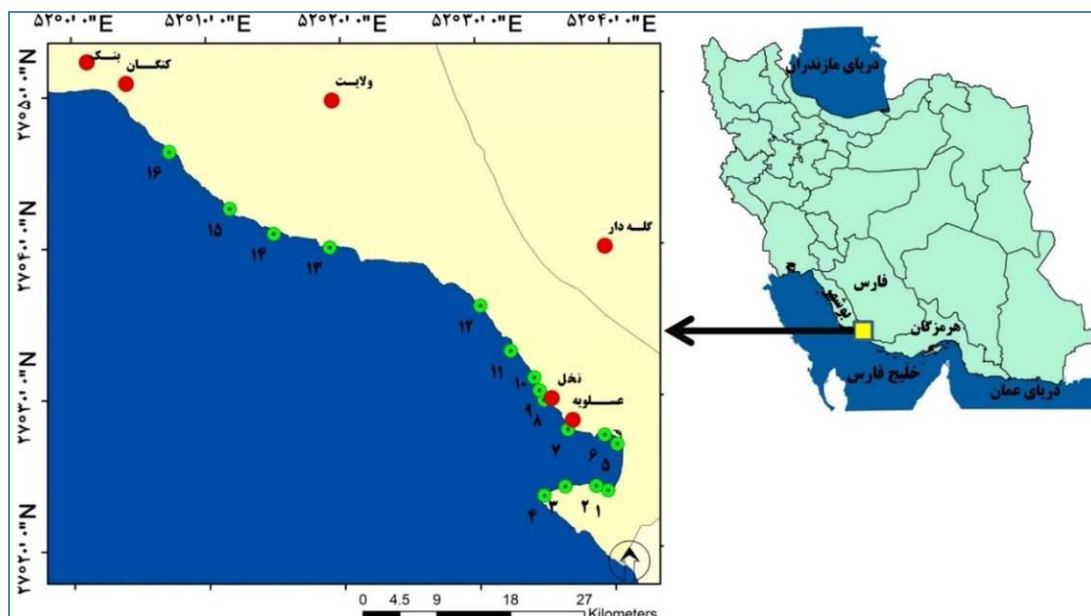
منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در این پژوهش منطقه ویژه اقتصادی- انرژی پارس در جنوب شرق استان بوشهر می‌باشد. که در مجاورت سواحل خلیج فارس واقع شده است. این منطقه در محدوده‌ی جغرافیایی طول شرقی $52^{\circ}06'$ تا $52^{\circ}34'$ و عرض شمالی $27^{\circ}23'$ تا $27^{\circ}46'$ از جنوب شرقی استان بوشهر (دماغه نایبند) تا جنوب غرب بندر کنگان (برکه چوپان)، واقع در خلیج فارس قرار دارد. این منطقه دارای مجتمع پتروشیمی فراوانی است که محصولات نظیر آمونیاک، بنزن، پارازایلین،

ارتوزایلین، اتان، بوتان، پنتان و ... را از مواد اولیه‌ای نظیر گاز طبیعی، اتیلن بنزن میعانات گازی و بنزین پیرولیز از مجتمع‌های مختلف پتروشیمی موجود در منطقه تولید می‌کند. این منطقه دارای فازهای پالایشگاهی فراوانی است، این منطقه با ۱۴ هزار هکتار وسعت شامل ۱۶ فاز فرآوری گاز و ۱۵ مجتمع پتروشیمی و نیز صنایع پایین دستی پتروشیمی و صنایع مختلف مرتبط و صنایع نیمه سنگین است که فازهای ۱ تا ۱۰ به بهره‌برداری رسیده است. گاز و میعانات گازی موجود در مخزن پارس جنوبی را به همراه آب شور دریا از طریق خطوط لوله وارد منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی (در عسلویه) می‌کنند. تصویر شماره ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه و نقاط نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.

نمونه برداری

جهت اندازه‌گیری و منشأیابی ترکیبات PAHs در سراسر طول سواحل محدوده مورد مطالعه ۱۶ ایستگاه انتخاب و در هر ایستگاه ۲ نمونه در نقاط مختلف به‌طور هم‌زمان از رسوبات سطحی (عمق ۰ تا ۵ سانتی‌متری) محل نمونه‌برداری برداشت گردید (جدول شماره ۱).



تصویر شماره ۱: موقعیت منطقه مطالعاتی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری

ایستگاه و نمونه‌ها به گونه‌ای انتخاب شد که تا حد امکان بتواند وضعیت ورود آلودگی‌های ناشی از ترکیبات PAHs و منابع آن‌ها را به دریا نشان دهد (تصویر شماره ۱)؛ و در نهایت سطوح ترکیبات PAHs در نمونه‌های جمع‌آوری شده از رسوبات کف دریا اندازه‌گیری شد. در کل تعداد ۳۲ نمونه از رسوبات کف دریا در ۱۶ ایستگاه نمونه‌برداری با استفاده از دستگاه نمونه‌بردار وان‌وین‌گرب 20×20 سانتی‌متر برداشت شد. این نمونه‌ها در پوش‌برگ، جمع‌آوری و پس از کدگذاری در ظرف یخ قرار داده شدند، بعد از انجام نمونه‌برداری، نمونه‌های جمع‌آوری‌شده به آزمایشگاه منتقل و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد تا انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند.

جدول شماره ۱: نام و مشخصات جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌شده

شماره ایستگاه	نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	عمق برداشت (متر)
۱	هاله	۵۲ ۳۸/۵۵	۲۷ ۲۴/۳۹۰	۴
۲	دهانه خور بساتین	۳۹/۲۹۰ ۵۲	۲۷ ۲۴/۱۱۰	۳
۳	نای بند	۵۲ ۳۶/۱۶۰	۲۷ ۲۴/۳۴۰	۱/۳
۴	شاهد (فانوس دریایی)	۵۲ ۳۴/۵۸۱	۲۷ ۲۴/۲۸۷	۲
۵	خوری‌دخون ۱	۳۹/۴۷۰ ۵۲	۲۷ ۲۷/۱۵۰	۴
۶	خوری‌دخون ۲	۵۲ ۴۰/۴۷۰	۲۷ ۲۷/۵۳۰	۳
۷	نخل تقی	۵۲ ۳۴/۲۸۵	۲۷ ۲۹/۵۷۱	۲/۵
۸	روبروی آب‌شیرین کن هوندایی	۵۲ ۳۴/۴۷۰	۲۷ ۳۰/۴۸۰	۸
۹	روبروی خروجی فازهای ۱ تا ۳	۳۴/۱۴۰ ۵۲	۲۷ ۳۰/۵۷۴	۱۲
۱۰	روبروی خروجی فازهای ۴ و ۵	۵۲ ۳۹/۹۲۴	۲۷ ۳۱/۸۷۲	۱۸
۱۱	روبروی خروجی آب‌شیرین کن پتروشیمی	۵۲ ۳۲/۲۱۳	۲۷ ۳۳/۴۲۶	۱۱
۱۲	شیرینو	۵۲ ۲۹/۵۱۳	۲۷ ۳۶/۵۳۴	۴
۱۳	سیراف	۵۲ ۱۹/۷۹۷	۲۷ ۳۹/۹۰۹	۲
۱۴	فاز ۱۳ (اختر)	۵۲ ۱۵/۱۳۷	۲۷ ۴۰/۹۰۶	۱۰
۱۵	فاز ۱۴	۵۲ ۱۰/۳۵۳	۲۷ ۴۰/۰۶۹	۱۲
۱۶	برکه چوپان	۵۲ ۰۶/۷۴۰	۲۷ ۴۶/۳۶۴	۳/۵

گوگرد از نمونه‌ها، قطعات مس فعال‌شده با اسید هیدروکلریک به بالن ژوژه‌های حاوی نمونه‌های استخراج شده اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت نگه‌داری شدند. پس از عملیات گوگردزدایی، حجم نمونه‌های استخراجی توسط دستگاه تبخیرکننده دوار^۱ تا ۱۵ میلی‌لیتر کاهش و سپس این محلول دوباره توسط جریان نیتروژن تا حجم ۱ تا ۲ میلی‌لیتر کاهش داده شد. سپس نمونه‌ها وارد ستون کروماتوگرافی مرحله اول شدند که در این مرحله از سیلیکا ژل ۵ درصد غیر فعال‌شده به‌عنوان فاز ساکن و ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط هگزان بی دی کلرومتان به نسبت حجمی سه‌به‌یک به‌عنوان فاز متحرک استفاده گردید. پس از خارج نمودن نمونه‌ها از ستون اول، دوباره توسط دستگاه تبخیرکننده دوار و جریان نیتروژن حلال پرانی شدند و حجم آن‌ها به حدود یک میلی‌لیتر کاهش داده شد، سپس نمونه‌ها وارد کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم شدند. در این مرحله از سیلیکا ژل فعال‌شده به‌عنوان فاز ساکن و ۳۰ میلی‌لیتر مخلوط هگزان و دی کلرومتان به نسبت حجمی (۱۰:۹۰) به‌عنوان فاز متحرک استفاده گردید. پس از استخراج نمونه‌ها از ستون دوم دوباره کاهش حجم داده شدند و به ویال منتقل شدند (۲۷،۹). در نهایت پس از استخراج، ۵۰ میکرو لیتر استاندارد داخلی به هر کدام از نمونه‌ها اضافه گردید، سپس نمونه‌های استخراج‌شده، پس از رسم منحنی کالیبراسیون توسط استانداردهای ۱۶ گانه EPA به‌وسیله دستگاه HPLC آنالیز گردیدند.

ارزیابی ریسک اکولوژیکی و میزان سمیت آلاینده‌ها

اصولاً جهت تعیین رابطه بین میزان غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات و اثرات سمی یا ناسازگار آن‌ها بر روی موجودات زنده می‌توان از استانداردهای مختلفی نظیر راهنمای کیفیت رسوب آمریکا (NOAA^۲) و راهنمای کیفیت رسوب (SQGs^۳) استفاده نمود (جدول شماره ۲).

آماده‌سازی و آنالیز نمونه‌ها

جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، ۲۰ گرم وزن خشک رسوب برداشته و به روش سوکسله توسط حلال‌های دی کلرومتان و هگزان نرمال (به نسبت ۵۰:۵۰) به مدت ۸ ساعت استخراج شدند. پس از استخراج مواد آلی به‌منظور کنترل کیفیت روش، ۵۰ میکرو لیتر ساروگیت که شامل ترکیبات دوتریت شده PAHs بودند به هر یک از نمونه‌ها اضافه شد. در مرحله بعد به‌منظور حذف

1. Rotary evaporator
2. National Oceanic and Atmospheric Administration
3. Sediment Quality Guidelines

در استاندارد NOAA دو خطر برای ارزیابی آلاینده‌های آلی و معدنی نظیر ترکیبات PAHs در رسوبات بیان شده است که به صورت ERL (Effect Range Low)، حدی که کم‌تر از ۱۰ درصد جوامع بیولوژیکی در خطرند و ERM (Effect Range Medium)، حدی که کم‌تر از ۵۰ درصد جوامع بیولوژیکی در خطرند ارائه شده است. استاندارد کیفیت رسوب (SQGs) با دو شاخص TEC (Threshold effect concentration) و PEC (Probable Effect Concentration) که به ترتیب نشان‌دهنده آستانه تأثیر غلظت، غلظت تأثیر می‌باشند، نشان داده می‌شوند. در استاندارد کیفیت رسوب کانادا دو سطح LEL (Lowest Effect Level) مشخص‌کننده سطحی از آلودگی است که برای عمده جانوران کفزی قابل تحمل بوده و اثر خاصی در جوامع بیولوژیکی مشاهده نمی‌شود و SEL (Sever Effect Level) نشان‌دهنده آلودگی شدید است که سلامت موجودات بتیک را به خطر می‌اندازد و اگر آلودگی از این حد بالاتر باشد باید آزمایش‌های دقیق سمیت رسوب انجام گردد (۲۸). هنگامی که میزان غلظت ترکیبات پایین‌تر از ERL، TEL و TEC باشد تأثیرات ناسازگار بر روی موجودات زنده مشاهده نمی‌شود. در مقابل مقادیر PEL، ERM و PEC نشان‌دهنده غلظت بالای ترکیبات بوده و احتمال تأثیرات ناسازگار بر روی موجودات زنده متحمل است. همچنین در این مطالعه به منظور ارزیابی ریسک اکولوژیکی و میزان سمیت ترکیبات PAHs از شاخص‌هایی نظیر؛ M-ERM-Q، M-PEL-Q، اکسی‌والان سمیت^۱ (TEQ) و اکسی‌والان جهش‌زایی (MEQ)، استفاده گردید (رابطه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴).

$$M-ERM-Q = \frac{\sum(C_i/ERM_i)}{n} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$M-PEL-Q = \frac{\sum(C_i/PEL_i)}{n} \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$TEQ = \sum_{i=1}^n C_i \times TEFi \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$MEQ = \sum_{i=1}^n C_i \times MEFi \quad \text{رابطه (۴)}$$

^۱ Toxic Equivalence Quotient

در این معادلات C_i غلظت ترکیب i در نمونه‌ی رسوب؛ ERM_i و PEL_i به ترتیب برابر میزان ERM و PEL به ترکیب i و n برابر تعداد آلاینده‌هاست (تعداد ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده)، در صورتی که میزان $M-ERM-Q \leq 1$ و $M-PEL-Q \leq 1$ باشند نشان‌دهنده عدم تأثیرات بیولوژیکی ناسازگار، $M-ERM-Q \leq 0.5$ و $M-PEL-Q \leq 0.5$ نشان‌دهنده پتانسیل ایجاد تأثیر نامناسب؛ $M-ERM-Q \leq 0.5$ و $M-PEL-Q \leq 0.5$ و $0.1/1$ نشان‌دهنده پتانسیل ایجاد تأثیر نامناسب؛ $M-ERM-Q \leq 0.5$ و $M-PEL-Q \leq 0.5$ تأثیرات متوسط و در صورتی که $M-ERM-Q \geq 0.5$ و $M-PEL-Q \geq 0.5$ نشان‌دهنده تأثیرات فراوان و بااهمیت است (۲۴، ۲۵). $MEFi$ و $TEFi$ به ترتیب فاکتورهای اکسی‌والان سمیت و موتاژنیک (جهش‌زایی) برای هر کدام از ترکیبات است. میزان $TEFi$ برای Nap، Ace، Flo، Phe، Chr، Flu، Acl و Pyr برابر ۰/۰۱؛ برای Ant، BghiP، BkF، BaA برابر ۰/۰۱؛ برای DahA و BaP برابر ۰/۱ و در نهایت برای BbF، InP برابر ۱/۰۰ استفاده شد. به علاوه میزان MEF به ترتیب برای BaA، Chr، BbF، BkF، BaP، InP، DbahA و BghiP برابر ۰/۰۸۲، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵، ۰/۰۱۱، ۱، ۰/۳۱، ۰/۲۹ و ۰/۱۹ محاسبه شده است (۲۴، ۲۵).

یافته ها

در جدول شماره ۲، میانگین غلظت ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده (برحسب نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب) در ایستگاه‌های مورد مطالعه به طور مفصل نمایش داده شد. شایان ذکر است متوسط غلظت PAHs در رسوبات سطحی منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی $54/44 \pm 292/72$ نانوگرم بر گرم به دست آمد. همچنین یافته‌های بررسی تغییرات ترکیبات PAHs در ایستگاه‌های مختلف سواحل بین جزو مدی مورد مطالعه نشان داد که بیش‌ترین غلظت نفتالین (NaP)، آس-نفتالین (Acl)، آسنتفن (Ace)، فلورن (Flo)، پایرن (PY)، بنزو (آ) انتراسن (BaA) و بنزو (k) فلورانتن (BkFA) در ایستگاه شماره نه (روبروی خروجی فازهای ۱ تا ۳)؛ فنانترین

(Phe)، کرایزن (CHR) و دی بنزو (a,h) آنتراسن (DBahA) در ایستگاه شماره ده (روبروی خروجی فازهای ۴ و ۵)؛ بنزو آپایرن (BaP) و آنتراسن (ANT) ایستگاه شماره هشت (روبروی آب شیرین کن هیوندایی)؛ بنزو (g,h,i) پرلین (BghiP) و بنزو (β) فلورانتن (BbFA) ایستگاه شماره ۱۳ (سیراف)؛ و در نهایت IP و فلورانتن (Flu) در ایستگاه ۱۲ (شیرینو) به دست آمد. به علاوه یافته‌ها نشان داد که در بین ۱۶ ترکیب اندازه گیری شده بیشترین غلظت مربوط به فنانتین (Phe)، کرایزن (CHR) و بنزو آپایرن (BaP) به ترتیب به میزان ۳۶/۰۸، ۱۰۵/۶۶ و ۳۳/۲۳ نانوگرم بر گرم بوده است (جدول شماره ۲). همچنین یافته‌های بررسی نسبت بین ترکیبات هیدروکربن‌های با وزن مولکولی پایین نسبت به ترکیبات با وزن مولکولی بالا نشان داد که در ایستگاه‌های مختلف به ترتیب ایستگاه‌های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۸ میزان این نسبت (LMW/HMW) به مراتب بیش‌تر از یک بوده و برای سایر ایستگاه‌ها کم‌تر از یک بوده است.

مطابق با نتایج ارائه شده در جدول شماره ۳، مقایسه میانگین کل غلظت ترکیبات PAH در رسوبات با استانداردهای مختلف کیفیت رسوب نظیر کیفیت رسوب آمریکا (NOAA)، راهنمایی کیفیت رسوب (SQGs)، استانداردهای رسوب EPA (SEL، ERL، آستانه سمیت ترکیبات PAHs در رسوبات دریایی) به منظور ارزیابی اثرات سمی یا ناسازگار آن‌ها بر روی موجودات زنده، نشان داد مقادیر اندازه گیری شده برای تمام ترکیبات از استانداردهای (ERM، TEL، PEL، TEC، PEC) به مراتب کمتر می‌باشند، اما در بین ترکیبات اندازه گیری شده میانگین کل آس-نفتالین (Acl) ($1/23 \pm 8/40$)، نسبت به میزان استاندارد ERL (۵/۸۷) بیش‌تر، و غلظت ترکیبات Ace، Acl و Phe نسبت به آستانه سمیت ترکیبات PAHs در رسوبات دریایی بیش‌تر بوده است. (جدول شماره ۳). در صورتی که مقایسه این استانداردها با میزان ترکیبات اندازه گیری شده در ایستگاه‌های مختلف نشان می‌دهد که برای برخی از ترکیبات میزان

به دست آمده در یک ایستگاه به مراتب بیش‌تر از مقادیر این استانداردها بوده است (جدول شماره ۳). به عنوان مثال میانگین کل غلظت فنانتین (Phe) برابر ۶۳/۰۱ به دست آمد که به مراتب از تمام استانداردهای موجود کم‌تر است، اما مقادیر به دست آمده در ایستگاه‌های ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ بیش‌تر از استاندارد ERL (حدی که کم‌تر از ۱۰ درصد جوامع بیولوژیکی در خطرند) بوده است. همچنین نتایج حاصل بررسی غلظت این ترکیبات با استانداردهای آلاینده‌گی خاک‌های ایران (استاندارد سازمان محیط زیست)، استاندارد رسوب هلند، نشان داد که مقادیر به دست آمده به مراتب بیش‌تر از این دو استاندارد می‌باشد (جدول شماره ۳).

نتایج حاصل از بررسی میزان سمیت ترکیبات PAH و ارزیابی ریسک اکوتوکسیک آن‌ها با استفاده از شاخص‌هایی نظیر؛ M-ERM-Q، M-PEL-Q، اکی والان سمیت (TEQ) و اکی والان جهش‌زایی (MEQ)، در جدول شماره ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان مقادیر به دست آمده از این پارامترها (M-ERM-Q و M-PEL-Q) کم‌تر از یک است که این مطلب نشان از ریسک اکوتوکسیک کم یا ناچیز آلاینده‌های موجود می‌باشد. همچنین بررسی روند این شاخص‌ها در ایستگاه‌های مختلف نشان می‌دهد که ایستگاه‌های ۹ و ۱۰ دارای بیش‌ترین ریسک در بین سایر ایستگاه‌ها هستند.

تعیین منشأ غالب ترکیبات

جهت تعیین منشأ غالب ترکیبات PAHs در رسوبات ساحلی منطقه از شاخص‌های ترکیبی مختلفی نظیر LMW/HMW (ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد)، (Phenanthrene/Anthracene)، فنانتین به آنتراسن، (Fluoranthene/FL+Pyrene) فلورانتن به فلورانتن به اضافه پیرن)؛ Benzo(a)anthracene/Chrysene (بنزو (آ) آنتراسن به کرایزن)؛ Flu/PyT (فلورانتن به

جدول شماره ۵: نسبت‌های تشخیصی در رسوبات سطحی منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی

ایستگاه	Phe / An	Chr/BaA	Flu/Pyr	Flu/(Flu+Pyr)	BaA /BaA+Chr	An /(An+Ph)	HMW LMW/
منشأ سوختی	۱۰<	۱<	۱>	۰/۵>	۰/۳۵>	۰/۱>	کم
منشأ پتروژنیک	۱۰>	۱>	۱<	۰/۴<	۰/۲<	۰/۱<	زیاد
۱	۶/۹۱	۱/۰۱	۱/۱۴	۰/۵۳	۰/۴۹۸	۰/۱۲۶	۰/۸۴
۲	۶/۲۰	۱/۰۴	۱/۱۷	۰/۵۳۸	۰/۴۹۱	۰/۱۳۹	۰/۷۹
۳	۶/۵۲	۰/۹۵	۱/۲۵	۰/۵۵۵	۰/۵۱۴	۰/۱۳۳	۰/۷۹۹
۴	۵/۲۳	۰/۷۷	۱/۲۳	۰/۵۵۱	۰/۵۶۶	۰/۱۶	۰/۷۲۳
۵	۷/۲۶	۰/۹۹	۱/۱۵	۰/۵۳۵	۰/۵۰۲	۰/۱۲۱	۰/۸۸۷
۶	۶/۱۹	۰/۸۶	۱/۱۵	۰/۵۳۴	۰/۵۳۷	۰/۱۴	۰/۷۷۷
۷	۶/۳۱	۰/۹۰	۱/۱۷	۰/۵۴	۰/۵۲۶	۰/۱۳۷	۰/۸۲
۸	۱۲/۸۵	۱/۲۸	۰/۸۵	۰/۴۶	۰/۴۳۹	۰/۰۷۲	۱/۱۵۵
۹	۱۳/۹۶	۱/۳۷	۰/۸۱	۰/۴۵	۰/۴۲۲	۰/۰۶۷	۱/۲۱۷
۱۰	۱۳/۴۹	۱/۳۸	۰/۹۰	۰/۴۷۳	۰/۴۲۱	۰/۰۶۹	۱/۲۱۳
۱۱	۱۳/۸۳	۱/۳۵	۰/۹۱	۰/۴۷۵	۰/۴۲۶	۰/۰۶۷	۱/۱۶۱
۱۲	۹/۳۴	۱/۰۵	۱/۰۹	۰/۵۲۱	۰/۴۸۹	۰/۰۹۷	۰/۹۶
۱۳	۷/۷۰	۰/۹۸	۱/۱۶	۰/۵۳۸	۰/۵۰۴	۰/۱۱۵	۰/۹۲
۱۴	۷/۴۷	۱/۰۰	۱/۲۹	۰/۵۶۳	۰/۵۰۱	۰/۱۱۸	۰/۸۸۸
۱۵	۶/۵۳	۰/۹۵	۱/۴۲	۰/۵۸۶	۰/۵۱۴	۰/۱۳۳	۰/۸۸
۱۶	۶/۲۷	۰/۹۴	۱/۱۱	۰/۵۷۰	۰/۵۱۶	۰/۱۳۷	۰/۹۰

بحث

ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) از آلاینده‌های سمی و خطرناک هستند که از طریق فرایندهای طبیعی و منابع انسانی وارد محیط می‌شوند، اما منابع اصلی آن‌ها در محیط زیست، منابع انسانی پتروژنیک (نفتی) و یا پتروژنیک (سوختی) است (۱۱) و جذب این آلاینده‌ها در اکوسیستم‌های آبی و در نتیجه ورود آن‌ها به زنجیره غذایی موجودات زنده به دلیل پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی آن‌ها سبب ایجاد آسیب‌های فراوانی به حیات موجودات زنده می‌گردد. به‌طور کلی یافته‌های بررسی تغییرات ترکیبات PAHs در سواحل بین جزر و مدی منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی نشان داد، میزان و روند تغییرات غلظت ترکیبات PAHs در طول خط ساحلی در ایستگاه‌های مختلف متفاوت است. به‌طوری‌که حداکثر غلظت Acl، NaP، Ace، BaA، PY، Flo، BkFA و BaA در ایستگاه نه؛ CHR، Phe و DBahA در ایستگاه ده؛ BaP و ANT ایستگاه شماره ۸ (روبروی آب شیرین کن هیوندایی)؛ BbFA و BghiP ایستگاه شماره ۱۳ و در نهایت IP و Flu در ایستگاه ۱۲ به دست آمد. این مطلب احتمالاً می‌تواند

ناشی از تغییرات میزان ورود آلاینده‌ها و منشأ متفاوت این ترکیبات در طول نواحی سواحلی مختلف باشد. علاوه بر این می‌توان به جریان‌های آبی خلیج فارس که موجب جابجایی آب و حمل ترکیبات آلاینده به نقاط دیگر می‌گردد، نسبت داد (۳۳).

همچنین متوسط غلظت کل ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) در رسوبات سواحل منطقه ویژه پارس جنوبی برابر ۲۹۲/۷۲ نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب بوده است؛ که در مقایسه با غلظت این ترکیبات در مطالعات مشابه صورت گرفته در سواحل مختلف؛ از جمله مطالعه‌ی Cortazar و همکاران ۲۰۰۸؛ به میزان (۱۴۰-۰/۷ نانوگرم بر گرم)؛ Hong و همکاران (۲۰۱۶) به میزان ۵۰/۵ در فصل خشک؛ Akhbarizadeh و همکاران (۲۰۱۶) ۷۱/۸۷ بیش‌تر بوده است (۳۵، ۳۴، ۲۱)، در حالی که این میزان از مقادیر کل هیدروکربن‌های حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) اندازه‌گیری شده در رسوبات سواحل استان بوشهر توسط Safahieh و همکاران (۲۰۱۱)، ۲۷۶۱/۰۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم؛ Hong و همکاران (۲۰۱۶) در فصل تر به میزان ۹۱۸ کمتر بوده است (جدول شماره ۶) (۳۶، ۳۵). همچنین مقادیر غلظت

مجموع ترکیبات PAHs به دست آمده نسبت به مطالعه‌ی عابدی و همکاران (۱۳۹۳) که به سنجش ترکیبات PAHs در رسوبات ساحلی منطقه ویژه اقتصادی پارس شمالی (بوشهر) پرداختند، به مراتب بیش تر است (جدول شماره ۶) (۳۷). که این موضوع می‌تواند ناشی از تمرکز بیش تر فعالیت‌های صنعتی یعنی صنایع پتروشیمی مرتبط با فازهای پارس جنوبی، تردد بیش تر قایق‌ها، لنج و شناورهای موجود در محل و همچنین ورود بیش تر فاضلاب‌های شهری و صنعتی نواحی ساحلی مورد مطالعه باشد. همچنین روند دامنه تغییرات غلظت مجموع ترکیبات PAHs بین ۲۰۰/۰۵ تا ۳۷۰/۸۸ نانوگرم بر گرم وزن خشک به ترتیب در ایستگاه ۴ و ۱۰ به دست آمد. بالاترین غلظت مجموع ترکیبات PAHs به ترتیب در ایستگاه ۱۰، ۹ و ۱۱ به میزان ۳۷۰/۸۸، ۳۶۷/۸۵ و ۳۶۰/۶۱ نانوگرم بر گرم اندازه‌گیری شد؛ که در نزدیکی محدوده اصلی فعالیت صنعتی مرتبط با فازی فعال پارس جنوبی و تخلیه پساب‌های صنعتی می‌باشند. این نتایج با یافته‌های Akhbarizadeh و همکاران (۲۰۱۶) نیز مطابقت دارد، چراکه نتایج آن‌ها نشان داد، غلظت ترکیبات نفتی در زون‌های صنعتی و محل تخلیه پساب‌های آن‌ها به مراتب بیش تر از سایر نواحی (ایستگاه‌ها) است (۲۱).

از طرف دیگر نتایج طبقه‌بندی سطح آلودگی ترکیبات PAHs نشان می‌دهد، در صورتی که غلظت این

ترکیبات کم تر از ۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم باشد یعنی آلودگی پایین، اگر بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ باشند متوسط، ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ آلودگی بالا و اگر بیش تر از ۵۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم باشند خیلی بالا می‌باشند (۳۸). بر اساس این طبقه‌بندی رسوبات سواحل محدوده مطالعاتی از نظر آلودگی ترکیبات PAHs دارای سطح آلودگی متوسط است. این موضوع می‌تواند در رابطه با حلالیت کم، ویژگی آب‌گریز بودن، تجزیه‌پذیری کم ترکیبات PAH باشد که سبب می‌شوند این ترکیبات به سرعت جذب رسوبات و ذرات معلق گردند (۳۹). Akhbarizadeh و همکاران (۲۰۱۶) میزان آلودگی ترکیبات PAH در جزیره خارک را متوسط برآورد کردند، حداقل و حداکثر به ترتیب برابر ۲/۹۵ - ۲۵۳/۳۰ میکروگرم بر کیلوگرم محاسبه گردید (۲۱). از طرف دیگر میزان آلودگی رسوبات نسبت به مطالعات صورت گرفته در نواحی مختلف در حد متوسط است (جدول شماره ۶).

بررسی نسبت بین ترکیبات هیدروکربن‌های با وزن مولکولی پایین و ترکیبات با وزن مولکولی بالا نشان داد که در ایستگاه‌های مختلف به ترتیب ایستگاه‌های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۸ میزان این نسبت (LMW/HMW) به مراتب بیش تر از یک بوده و برای سایر ایستگاه‌ها کمتر از یک بوده است. این مطلب نشان‌دهنده پتروژنیک بودن منشأ ترکیبات نفتی در این ایستگاه‌ها است، اصولاً ایستگاه‌ها

جدول شماره ۶: مقایسه میانگین و محدوده تغییرات غلظت ترکیبات در منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی با مطالعات در سایر نقاط جهان

نام سواحل	محدوده	میانگین	وضعیت آلودگی	منبع
مطالعه حاضر	۳۷۰/۸۸ - ۲۰۰/۰۵	۲۹۲/۷۲ ± ۵۴/۴۴	متوسط	مطالعه حاضر
Yangtze - چین	۶۲۰ - ۸۴/۶	۲۵۹	متوسط	(۴۰)
Bay of Biscay - فرانسه	۱۴۰ - ۰/۷		متوسط	(۳۴)
خارک	۲۵۳/۳۰ - ۲/۹۵	۷۱/۸۷ ± ۷۷/۲۷	کم - متوسط	(۲۰)
چین	۵۰/۵ در فصل خشک		کم - متوسط	(۳۵)
	۹۱۸ فصل تر			
منطقه ویژه اقتصادی - پارس شمالی (بوشهر)	۳۰/۲ - ۸۶/۵		کم	(۳۷)
سواحل بوشهر	۲۲۷ - ۳۱/۷	-	کم تا متوسط	(۲۳)
سواحل بحرین	۱۷۹۳	-	خیلی زیاد	(۴۱)
خلیج Liaodong - چین	۲۹۱/۷ - ۱۴۴/۵		متوسط	(۴۲)
تنگه هرمز - خلیج فارس	۲۷۷/۷۷ - ۱۷ - ۷۲		کم تا متوسط	(۳۳)
Ovia - Nigeria	۵۷۳/۳۳ - ۵/۲۵	۳۴۷/۵۴	کم تا متوسط	(۴۳)
Bering	۱۵۰/۲۱ - ۳۶/۹۵		کم	(۱۳)

۹، ۱۰، ۱۱ و ۸ به دلیل واقع شدن در نزدیکی فازهای پالایشگاهی پارس جنوبی و استفاده از نفت و مشتقات آن در محل تحت تأثیر ریزش‌های نفتی قرار دارد. بعلاوه این ایستگاه‌ها حاوی میزان بالاتری از ترکیبات PAHs نسبت به سایر ایستگاه‌ها بوده است (جدول شماره ۲) که نشان می‌دهد ریزش‌های نفتی، رواناب شهری و احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی آلودگی در این نواحی است (۴۴). امروزه وسایل نقلیه موتوری به عنوان یک منابع بالقوه ترکیبات سرطان‌زایی PAHs ترکیبات با وزن مولکولی بالا مانند BaP، BaA و BbKf به ویژه در مناطق شهری هستند که از طریق رواناب‌ها، رسوب ذرات معلق هوا، خروج از آگروهای وسایل نقلیه موتوری و ریزش‌های نفتی وارد محیط‌های ساحلی و دریایی می‌شوند (۴۵). به طور کلی امروزه تخمین زده می‌شود که حدود ۳۶ درصد ترکیبات PAHs اکوسیستم‌های دریایی ناشی از رواناب شهری ورود فاضلاب‌های شهری است؛ که ۷۱ درصد آن‌ها شامل ترکیبات PAH با وزن مولکولی بالا هستند (۴۶، ۴۷).

تعیین منشأ

اگرچه ترکیبات PAHs دارای دو منشأ طبیعی و انسانی می‌باشند، اما عمده‌ترین راه ورود آن‌ها به محیط زیست از منابع انسانی است. منابع انسانی ورود PAHs به محیط شامل منشأ پتروژنیک (نفتی) و پایروژنیک (سوختی) است (۱۱). منابع پتروژنیک شامل نفت خام و فرآورده‌های نفتی نظیر، بنزین، سوخت دیزلی، روغن موتور و آسفالت می‌باشد که از طریق ریزش‌های نفتی و عملیات معمولی تانکرها مثل تخلیه آب توازن به صورت مستقیم وارد محیط‌های دریایی می‌شوند؛ اما منابع پایروژنیک از سوختن ناقص مواد آلی مثل زغال، نفت و چوب به وجود می‌آیند و از طریق فرآیندهایی مثل بهره‌برداری‌های صنعتی، نیروگاه‌های برق، زباله سوزها، وسایل نقلیه و آتش‌سوزی جنگل‌ها ابتدا به صورت گاز یا دوده به اتمسفر وارد می‌شوند و سرانجام از طریق

ریزش‌های مستقیم اتمسفری و رواناب‌های سطحی به محیط‌های دریایی راه می‌یابند (۱۱، ۱۷). اصولاً به منظور شناسایی و تعیین منشأ احتمالی ترکیبات PAHs از نسبت‌های ترکیبی استفاده می‌شود. به طوری که ترکیبات با وزن مولکولی کم با منشأ پتروژنیک و ترکیبات با وزن مولکولی بالا با منشأ سوختی مرتبط هستند. منابع پتروژنیک همچون نفت خام و محصولات نفتی تصفیه‌شده سبک مملو از ترکیبات PAHs با وزن مولکولی کم هستند و نسبت HMW/LMW بالاتر از ۱ دارند (۴۸)، بنابراین اگر نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی بالا بیشتر از یک باشد، نشان‌دهنده منشأ پتروژنیک ترکیبات خواهد بود. لذا یافته‌های بررسی نسبت بین ترکیبات هیدروکربن‌های با وزن مولکولی پایین (۲-۳ حلقه بنزنی) نسبت به ترکیبات با وزن مولکولی بالا (۴-۶ حلقه بنزنی) نشان داد که در ایستگاه‌های مختلف به ترتیب ایستگاه‌های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۸ میزان این نسبت (LMW/HMW) به مراتب بیش‌تر از یک بوده و برای سایر ایستگاه‌ها کم‌تر از یک بوده است. بر همین اساس می‌توان بیان کرد که منشأ غالب ترکیبات نفتی در ایستگاه‌ها ۹، ۱۰، ۱۱ و ۸ پتروژنیک بوده است؛ بنابراین می‌توان بیان کرد که در منطقه مطالعاتی هر دو منشأ پتروژنیک و پایروژنیک بسته به نوع ایستگاه و فعالیت‌های بالا دستی وجود دارد. مهم‌ترین منابع پتروژنیک در این ایستگاه‌ها شامل تمرکز فعالیت‌های صنعتی مرتبط با صنایع پتروشیمی در محدوده اطراف آن‌ها، قایق‌ها و شناورهای است که از مشتقات نفتی همچون بنزین، گازوئیل به عنوان سوخت استفاده می‌نمایند؛ که در نهایت ترکیبات حاصل از احتراق این مشتقات نفتی، منابع پتروژنیک را فراهم می‌سازند. به علاوه از دیگر منابع پتروژنیک ترکیبات PAHs در سواحل این مناطق ته‌نشینی ترکیبات PAHs موجود در اتمسفر که به ذرات معلق متصل هستند و در اثر جریانات جوی می‌توانند در اتمسفر جابه‌جا شوند و در اثر فرآیندهایی مثل بارش، رسوب ذرات معلق هوا و

ته‌نشینی آن‌ها وارد آب دریا و درنهایت رسوبات شوند(۳۷)؛ که با توجه به تردد قایق‌ها و لنج‌های متعدد صیادی و غیر صیادی، شناورهای فراوان در منطقه که پساب‌های نفتی و روغنی خود را وارد دریا می‌کنند، ریزش‌های نفتی و نشت ترکیبات نفتی از هر دو منبع قابل توجه و بااهمیت است. علاوه بر این از نظر ترمودینامیکی ترکیبات پایداری نظیر، نفتالین، فلوران، فناترین و کریسین در ترکیبات PAHs ناشی از منابع پتروژنیک فراوان بوده، درحالی‌که فلورانتین و پیرن در منشأ پایروژنیک (سوختی) نسبتاً فراوان می‌باشند.

مطابق شواهد موجود برخی از PAHs در محیط‌های طبیعی از نظر ترمودینامیکی و سیر تکاملی دارای ثبات قابل قبولی هستند. به همین جهت استفاده از نسبت غلظت ایزومرها، روش مناسبی برای تعیین منشأ غالب PAHs موجود در رسوبات است(۴۹). بررسی نسبت‌های ترکیبی نشان داد، Phe/An و Flu/Pyr برای ایستگاه‌های ۸ تا ۱۱ به ترتیب بالاتر از ۱۰ و کم‌تر از یک گزارش گردید که نشان‌دهنده این واقعیت است که ترکیبات PAHs در این ایستگاه‌ها دارای منشأ پتروژنیک و برای سایر ایستگاه‌ها منشأ غالب پایروژنیک (سوختی) است. در واقع این موضوع احتمالاً می‌تواند نشان‌دهنده ریزش ترکیبات نفتی ناشی از ورود پساب صنایع پتروشیمی نزدیک ایستگاه‌های ۸ تا ۱۱ و همچنین تردد شدید قایق‌ها، لنج‌ها، شناورها و در نتیجه تخلیه پساب آن‌ها به این محل باشد. Benc و همکاران (۱۹۹۶) نسبت ترکیبی Flu/Py را در دود موتورهای گازوئیلی برابر ۱/۲۶(۵۰)، Neff و همکاران ۲۰۰۰ این نسبت را در نفت خام استرالیا برابر ۰/۷۸، به دست آوردند(۵۱).

نسبت دیگری که جهت تعیین منشأ ترکیبات PAHs کاربرد دارد، شاخص Chr/BaA است، چنانچه این نسبت کم‌تر از یک باشد، نشان‌دهنده منشأ پایروژنیک (سوختی) و در صورتی که این نسبت بیش‌تر از یک باشد، منشأ غالب ترکیبات پتروژنیک (نفتی) خواهد بود. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت منشأ

غالب ترکیبات PAHs در ایستگاه‌های(۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲) بیش‌تر از یک است که این مطلب نشان‌دهنده منشأ نفتی ترکیبات PAHs در این ایستگاه‌ها است. به علاوه برای سایر ایستگاه‌ها این نسبت کمتر از یک بوده است. همچنین $An/(An+Ph)$ برای ایستگاه‌های ۷ تا ۱۲ کمتر از ۰/۱ بود که نشان از منشأ پتروژنیک ترکیبات در این ایستگاه‌ها است. به‌طور کلی در مطالعات بسیاری مشخص شده که منشأ پتروژنیک ترکیبات PAH در نتیجه ورود نفت خام، نفت تصفیه‌شده و فرآورده‌های نفتی احتراق نیافته از طریق ریزش مستقیم نفت، تردد نفت‌کش‌ها و رواناب‌های شهری است(۴۷،۳۳). که با توجه به وجود صنایع پتروشیمی اطراف ایستگاه‌های موردنظر و همچنین تردد وسایل نقلیه فراوان اعم از قایق‌ها، لنج‌ها و... در این محدوده می‌توان منشأ پتروژنیک ترکیبات PAH را به آن‌ها نسبت داد. ترکیبات پتروژنیک از طریق نشت طبیعی نفت، فرسایش موادی مانند زغال‌سنگ، رسوب نفت شیل، نشت نفت و زغال به آب، تخلیه آب موازنه کشتی‌ها، پساب‌های حاصل از پالایش نفت، جداسازی نفت از آب در سکوها تولید نفت، موتورهای با سوخت زغال‌سنگ، پساب‌های حاصل از طوفان و بسیاری از منابع غیر کانونی وارد آب‌های شیرین و آب دریا می‌شوند(۵۱).

Yunker و همکاران (۲۰۰۲)، بیان داشتند در صورتی که نسبت $Flu/(Flu+Pyr)$ کم‌تر از ۰/۴ باشد، نشان‌دهنده منشأ نفتی؛ $0/5 < Flu/(Flu+Pyr) < 0/4$ نشان‌دهنده منشأ ناشی احتراق سوخت‌های فسیلی مایع، نفت خام و فرآوری نشده است؛ $Flu/Flu+Pyr > 0/5$ نشان از منشأ سوزاندن، زغال‌سنگ گیاهان علفی و چوبی است. مطابق شواهد موجود چنانچه نسبت $BaA/(BaA+Chr)$ کم‌تر از ۰/۲ باشد منشأ ترکیبات نفتی، $0/35 < BaA/(BaA+Chr) < 0/2$ نشان‌دهنده ترکیب مخلوط پتروژنیک و سوختی؛ چنانچه نسبت $BaA/(BaA+Chr)$ کمتر از ۰/۳۵ باشد، منشأ ترکیبات سوختن ناقص مواد است(۵۲). در پژوهش حاضر دامنه

BaA/ (BaA+Chr) بین ۰/۴۲۱ - ۰/۵۶۶ بوده که نشان از منبع سوختی ترکیبات است (جدول شماره ۷ و تصویر شماره ۲). تخلیه انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، استقرار صنایع در اطراف سواحل، فعالیت‌های بندری و کشتیرانی، فعالیت‌های استخراج، اکتشاف و پالایش نفت خام در مناطق فراساحلی و تردد قایق‌های صیادی و گردشگری را می‌توان به‌عنوان منابع عمده ورود این گروه از آلاینده‌ها به رسوبات منطقه نسبت داد. بسیاری از فعالیت‌های صنعتی و منطقه‌ای، مانند سوختن جنگل‌ها، از طریق تجزیه شیمیایی بر اثر حرارت به‌عنوان تولیدات ضمنی و سنتز شیمیایی به‌صورت ذرات هوایی تولید PAH وارد محیط می‌شوند سوختن سوخت‌های فسیلی یکی از منابع مهم PAH های پروژنیک (سوختی) در محیط است. ذرات ریز حاصل از سوختن بنزین و ماشین‌های دیزلی شامل ۱۱ تا ۲۳۲۲ میکروگرم بر گرم ترکیبات ۴ تا ۱ حلقه‌ای می‌باشند (۵۳). تقریباً تمام PAH های حاصل از وسایط نقلیه می‌توانند در یک مسیر ۵۰ متری رسوب نمایند؛ که بیش‌تر PAH رسوب یافته راهی آب دریا می‌شوند و در نهایت جذب رسوبات می‌گردند (۵۴).

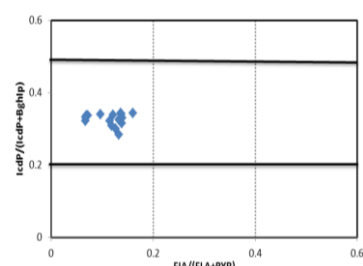
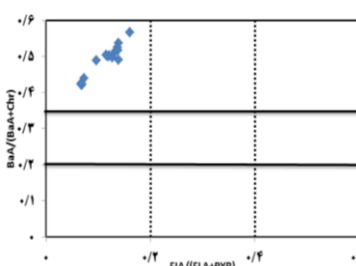
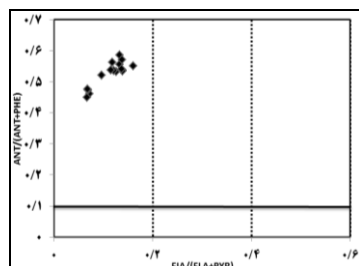
ارزیابی ریسک اکولوژیکی

استانداردهای SQGs و NOAA، برای ارزیابی درجه آلودگی و بررسی میزان تأثیر آلاینده‌ها بر روی موجودات زنده مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵۴)؛ بنابراین

در این مطالعه جهت تعیین رابطه بین میزان ترکیبات PAHs در رسوبات و اثرات سمی یا ناسازگار آن‌ها بر روی موجودات زنده از استاندارد راهنمایی کیفیت رسوب (SQGs^۱) نظیر (TEL، PEL، ERL، ERM_s، TEC و PEC) استفاده گردید (جدول شماره ۳). هدف از تعیین استانداردهای کیفیت رسوب، حفاظت از محیط‌های آبی و تعیین سطح سلامت اکوسیستم از نظر میزان غلظت آلاینده‌ها از جمله ترکیبات PAHs است (۳۳). هنگامی که میزان غلظت ترکیبات پایین‌تر از TEL، ERL و TEC باشد تأثیرات ناسازگار بر روی موجودات زنده مشاهده نمی‌شود. در مقابل مقادیر PEL، ERM و PEC نشان‌دهنده غلظت بالای ترکیبات بوده و احتمال تأثیرات ناسازگار بر روی موجودات زنده متحمل است. به‌طوری کلی نتایج نشان داد، اگرچه میانگین غلظت ترکیبات PAHs

جدول شماره ۲: مقادیر به‌دست آمده برای نسبت‌های بکار رفته در تعیین منشأ احتمالی PAHs در رسوبات سطحی

نسبت تشخیصی ترکیبات PAHs	منشأ
$AN/(AN + PHE) < 0.1$	نفی
$AN/(AN + PHE) \geq 0.1$	سوختن مواد نفتی
$FA/(FA + PY) < 0.4$	نفی
$0.4 \leq FA/(FA + PY) < 0.5$	سوختن نفت
$FA/(FA + PY) \geq 0.5$	سوختن زغال‌سنگ و گیاهان چوبی و علفی
$BaA/(BaA + CHR) < 0.2$	نفی
$0.2 \leq BaA/(BaA + CHR) < 0.35$	شامل دو منبع نفتی و سوختی
$BaA/(BaA + CHR) \geq 0.35$	سوختی
$IP/(IP + BghiP) < 0.2$	نفت
$0.2 \leq IP/(IP + BghiP) < 0.5$	سوختن نفت
$IP/(IP + BghiP) \geq 0.5$	سوختن زغال‌سنگ گیاهان چوبی و علفی



تصویر شماره ۲: نمودار نسبت‌های تشخیصی ترکیبات PAHs به‌منظور تعیین منشأ آن‌ها در رسوبات سطحی منطقه مورد مطالعه (۴۷).

پایین تر از مقادیر پیشنهادی SQGs است؛ اما غلظت آن‌ها در برخی از ایستگاه نزدیک یا حتی بیش تر از این مقدار است که با توجه به افزایش فعالیت‌های صنعتی، حمل و نقل دریایی پتانسیل بالقوه آسیب به موجودات دریایی را دارند. این نتایج با یافته‌های Hong و همکاران (۲۰۱۶)، عابدی و همکاران (۱۳۹۳) نیز مطابقت دارد (۳۷،۳۵). از جهت دیگر احتمالاً علت پایین تر بودن مقادیر $\Sigma PAHs$ و در نتیجه کاهش اثرات آن‌ها نسبت به سایر نقاط جهان را می‌توان به شرایط محیط حاکم بر خلیج فارس از جمله درجه حرارت بالا، عمق نسبتاً کم و امکان نفوذ نور تا بستر در کل خلیج فارس و شرایط خوب فتواکسیداسیون و تجزیه زیستی ترکیبات نفتی عنوان نمود (۵۵،۳۷). همچنین یافته‌های حاصل از مقایسه استاندارد آلاینده‌گی خاک‌های ایران و حداکثر غلظت مجاز در رسوبات کشور هلند با میانگین غلظت ترکیبات PAHs اندازه‌گیری شده در رسوبات نشان می‌دهد که میانگین مقادیر به دست آمده برای ترکیبات به مراتب بیش تر از این دو استاندارد می‌باشد. همچنین مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده برای ترکیبات مذکور با مقدار استانداردهای آستانه سمیت، ERL و ESL تعیین شده توسط EPA نشان داد، اگرچه میانگین غلظت ترکیبات PAHs پایین تر از مقادیر پیشنهادی توسط EPA هستند، اما غلظت ترکیبات Ace، Acl و Phe از استاندارد آستانه سمیت آن‌ها نیز بیش تر بوده است، که این موضوع می‌تواند ناشی از حمل و نقل‌های دریایی و ریزش‌های نفتی تازه در منطقه باشد.

همان‌طور که بیان شد، به منظور ارزیابی ریسک اکوبیولوژیکی و میزان سمیت ترکیبات PAHs شاخص‌هایی نظیر؛ M-ERM-Q، M-PEL-Q، اکی‌والان سمیت (TEQ) و اکی‌والان جهش‌زایی (MEQ)، استفاده گردید (جدول شماره ۴). از مهم‌ترین مزایای این روش نسبت به روش‌های قبل، اینست که در روش حاضر راهبردی جهت ارزیابی ریسک مجموع ترکیبات PAH ارائه می‌گردد. به عبارت دیگر این روش‌ها مجموع آثار

بیولوژیکی ممکن (آثار سینرژیک) ناشی از حضور هم‌زمان همه ترکیبات حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) را ارزیابی می‌کنند (۲۹). با توجه به این که مقادیر M-ERM-Q و M-PEL-Q کمتر از یک است، نشان‌دهنده عدم تأثیرات بیولوژیکی ناسازگار مجموع ترکیبات PAHs در منطقه است. همچنین این نتایج با یافته‌های Akhbarizadeh و همکاران (۲۰۱۶) مطابقت دارد (۲۱)، بنابراین در حال حاضر به نظر می‌رسد که غلظت ترکیبات PAH در این منطقه تأثیر سویی بر روی موجودات زنده ندارند.

امروزه آلودگی ناشی از آلاینده‌های آلی به‌ویژه ترکیبات PAHs در اکوسیستم‌های آبی و سواحل به دلیل خواصی همچون سمیت، پتانسیل سرطان‌زایی و جهش‌زایی زیاد، پایداری نسبتاً طولانی، تجمع‌پذیری بالا در سطوح مختلف زنجیره غذایی یکی از بزرگ‌ترین مشکلات و نگرانی‌ها در سراسر جهان می‌باشد. به همین جهت پایش، بررسی غلظت آن‌ها به منظور شناسایی وضعیت محیط‌زیست منطقه، خطرات و در نتیجه جلوگیری از ورود آن‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. به همین جهت در مطالعه حاضر به بررسی توزیع، تعیین منشأ و ارزیابی پتانسیل سمیت ترکیبات PAHs در منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی با توجه به وجود منابع عظیم نفتی و صنایع و فعالیت‌های پتروشیمی مرتبط با آن پرداخته شد. به‌طوری‌که یافته‌ها نشان داد متوسط غلظت کل هیدروکربن‌های حلقوی چند هسته‌ای (PAHs) در رسوبات ساحلی منطقه برابر ۲۹۲/۷۲ نانوگرم بر گرم وزن خشک رسوب بوده است که در محدوده غلظت مطالعات مشابه در منطقه و سایر نقاط جهان است و از این جهت رسوبات منطقه دارای آلودگی متوسطی بودند. همچنین نتایج بررسی تعیین منشأ غالب ترکیبات PHAs با استفاده از نسبت‌های تشخیصی حاکی از آن بود که بسته به نوع و موقعیت قرارگیری ایستگاه ورود آلاینده‌های مختلف به سواحل هر دو منشأ پتروژنیک و پایروژنیک در منطقه موجود

صنعتی، تفریحی، شهرنشینی به ویژه فعالیت‌های مرتبط با صنایع پتروشیمی پارس جنوبی پایش مداوم آلاینده‌های نفتی بخصوص ترکیبات PAH را می‌طلبد.

سیاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان این مطالعه بر خود لازم می‌دانند از مسئولین محترم منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس و همچنین از دست اندرکاران پژوهشکده میگوی کشور به منظور فراهم‌سازی مقدمات انجام مطالعه و پشتیبانی در روند اجرای آن، تشکر و قدردانی ویژه نمایند.

است. علاوه بر این ارزیابی ریسک اکوبیویکی و میزان سمیت ترکیبات PAHs با استفاده از شاخص‌های؛ M-ERM-Q، M-PEL-Q، اکسی والان سمیت (TEQ) و اکسی والان جهش‌زایی (MEQ) و مقایسه با استانداردهای کیفیت رسوب (EPA، SQGs، NOAA) نشان داد، با توجه مقادیر به‌دست آمده، ترکیبات PAHs دارای تأثیرات بیولوژیکی ناسازگار در منطقه نیستند و در حال حاضر به نظر می‌رسد که غلظت ترکیبات PAH در این منطقه تأثیر سویی بر روی موجودات زنده ندارند؛ اما گسترش روزافزون فعالیت‌های گوناگون شهری،

References

- Haghsheenas A, Hatami-manesh M, Mirzaei M, Mir Sanjari M, Hossein Khezri P. Measurement and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Pars Special Economic Energy Zone. Iran South Med J 2017; 20(5): 448-469 (Persian).
- Kapsimalis V, Panagiotopoulos IP, Talagani P, Hatzianestis I, Kaberi H, Rousakis G, Kanellopoulos TD, Hatiris GA. Organic contamination of surface sediments in the metropolitan coastal zone of Athens, Greece: Sources, degree, and ecological risk. Mar Pollut Bull 2014; 80(1): 312-324.
- Zander M. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Bjorseth A, ed. Marcel Dekker, New York: 1983. p. 1-25.
- Wang XC, Sun S, Ma HQ, Liu Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. Mar Pollut Bull 2006; 52(2): 129-138.
- Hosseini Panah E, Takdastan A. Feasibility of total petroleum hydrocarbon removal from drill cutting with digested sludge using earth worm. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 26(133): 319-324 (Persian).
- Chizhova T, Hayakawa K, Tishchenko P, Nakase H, Koudryashova Y. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea. Deep Sea Res Part 2 Top Stud Oceanogr 2013; 86-87: 19-24.
- Dauner AL, Lourenço RA, Martins CC. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. Environmental Technology & Innovation 2016; 5: 41-51.
- Mari M, Harrison RM, Schuhmacher M, Domingo JL, Pongpiachan S. Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. Sci Total Environ 2010; 408(11): 2387-2393.
- Arbabi M, Nasser S, Chimezie A. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in petroleum contaminated soils. IJCCE 2009; 28(3): 53-59 (Persian).

10. Ebrahimi-Sirizi Z, Riyahi BA, Ghaffari S. Petroleum pollution risk assessment in sediment of Hara protected zone with determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Mazand Univ Med Sci* 2014; 23(Supp 2): 186-94 (Persian).
11. Harris KA, Yunker MB, Dangerfield N, Ross PS. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environ Pollut* 2011; 159(10): 2665-2674.
12. Zhao M, Wang W, Liu Y, Dong L, Jiao L, Hu L, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Bering Sea and western Arctic Ocean. *Mar Pollut Bull* 2016; 104(1): 379-385.
13. Rahmanpoor S, Ghafourian H, Hashtroudi SM, Bastami KD. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Hormuz strait, Persian Gulf. *Mar Pollut Bull* 2014; 78(1): 224-229.
14. Mirzaei M, Marofi S, Solgi E, Abbasi M, Karimi R. Evaluation of Heavy Metal Contamination Ecological Risk in a Food-Producing Ecosystem. *Health Research in Community* 2017; 3 (2):1-16 (Persian).
15. Moeckel C, Monteith DT, Llewellyn NR, Henrys PA, Pereira MG. Relationship between the concentrations of dissolved organic matter and polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical UK upland stream. *Environ Sci Technol* 2013; 48(1): 130-138.
16. Boonyatumanond R, Wattayakorn G, Togo A, Takada H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Mar Pollut Bull* 2006; 52(8): 942-956.
17. Dehghani M, Nabipour I, Dobaradaran S, Godarzi H. Cd and Pb Concentrations in the Surface Sediments of the Asaluyeh Bay, Iran. *JCHR* 2014; 3(1): 22-30 (Persian).
18. Davoodi H, Gharibreza M, Negarestan H, Mortazavi MS, Lak R. Ecological risk assessment of the Assaluyeh and Bassatin estuaries (northern Persian Gulf) using sediment quality indices. *Estuar Coast Mar Sci* 2017; 192: 17-28.
19. Pourang N, Dennis J. Distribution of trace elements in tissues of two shrimp species from the Persian Gulf and roles of metallothionein in their redistribution. *Environ Int* 2005; 31: 325-341.
20. Akhbarizadeh R, Moore F, Keshavarzi B, Moeinpour A. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran. *Mar Pollut Bull* 2016; 108(1): 33-45.
21. Akhbarizadeh R, Moore F, Keshavarzi B, Moeinpour A. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons risk assessment in coastal water and sediments of Khark Island, SW Iran. *Mar Pollut Bull* 2016; 108(1): 33-45.
22. Mirza R, Dadollahi A, Safaieh A, Mohammadi M, Savari A, Abedi E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in Sediments and Rockysore Oysters (*Saccostrea cucullata*) in Intertidal Area of Boushehr State (Persian Gulf). *Oceanography* 2011; 2(5): 11-19 (Persian).
23. Kardani M, Takdastan A. Removal of Total Petroleum Hydrocarbons Using *Vetiveria Zizanioides* and Microbial Population Changes in Soil Contaminated with Oil in Ahvaz. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(131): 87-97 (Persian).
24. Li J, Dong H, Xu X, Han B, Li X, Zhu C, et al. Prediction of the bioaccumulation of PAHs in surface sediments of Bohai Sea,

- China and quantitative assessment of the related toxicity and health risk to humans. *Mar Pollut Bull* 2016; 104(1-2): 92-100.
25. Ghaffari S, RiahiBakhtiari A, Ebrahimi Sirizi Z. Use of PAHs and n-Alkanes Biomarkers for Source Identification of Organic Matters of Qeshm Mangrove Forests. *JES* 2013; 39(2): 101-112 (Persian).
 26. Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MN, Bi X. Variations and origins of aliphatic hydrocarbons in sediment cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia. *Environmental Forensics* 2011; 12(1): 79-91.
 27. Hongyi NI, Wenjing DE, Qunhe WU, Xingeng CH. Potential toxic risk of heavy metals from sediment of the Pearl River in South China. *J Environ Sci (China)* 2009; 21(8):1053-1058.
 28. Ramzi A, Rahman KH, Gireeshkumar TR, Balachandran KK, Jacob C, Chandramohanakumar N. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Cochin estuary, India. *Mar Pollut Bull* 2017; 114(2): 1081-1087.
 29. Kalf DF, Crommentuijn T, van de Plassche EJ. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicol Environ Saf* 1997; 36(1): 89-97.
 30. Iranian Departeman of Environment. Water and Soil Office. Quality standards and guidelines of soil resources. 2013: 1-164 (Persian).
 31. Swartz RC. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. *Environ Toxicol Chem* 1999; 18(4): 780-787.
 32. Rahmanpoor S, Ghafourian H, Hashtroudi S M, Rabani M, Mehdinia A, Darvish Bastami K, et al . The Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contamination in Sediments of Hormoz Strait - Persian Gulf. *JOC* 2012; 3(10): 37-44 (Persian).
 33. Cortazar E, Bartolomé L, Arrasate S, Usobiaga A, Raposo JC, Zuloaga O, Etxebarria N. Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai, Bay of Biscay. *Chemosphere* 2008; 72(10): 1467-1474.
 34. Hong WJ, Jia H, Li YF, Sun Y, Liu X, Wang L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicol Environ Saf* 2016; 128: 11-20.
 35. Safahieh A, Mahmoodi M, Nikpoor Y, Ghanemi K. PAHs Concentration in Ark clam (*Barbatia helblingii*) From South Persian Gulf, Bushehr, Iran. *IJESD* 2011; 2(5): 394-398 (Persian).
 36. Abedi E, Saleh A, Mehdinia A, Rahmanpoor S, Arebi I, Mirza R, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Intertidal Surface Sediments of North Pars Special Economic Energy Zone, Bushehr. *JOC* 2014; 5(17): 33-40 (Persian).
 37. Neşer G, Kontas A, Ünsalan D, Altay O, Darılmaz E, Uluturhan E, Küçüksezgin F, Tekoğul N, Yercan F. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons pollution at the coast of Aliğa (Turkey) ship recycling zone. *Mar Pollut Bull* 2012; 64(5): 1055-1059.
 38. Tolosa I, de Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Mar Pollut Bull* 2004; 48(1): 44-60.
 39. Yamei H, Zheng M, Zhengtao LI, Lirong GA. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Yellow River Estuary and Yangtze River Estuary,

- China. *J Environ Sci (China)* 2009; 21(12): 1625-1631.
40. Tolosa I, De Mora SJ, Fowler SW, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Mar Environ Res* 2005; 50(12): 1619-1633.
 41. Hu N, Shi X, Huang P, Mao J, Liu J, Liu Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Liaodong Bay, Bohai Sea, China. *Environ Sci Pollut Res Int* 2011; 18(2): 163-172.
 42. Tongo I, Ezemonye L, Akpeh K. Levels, distribution and characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ovia river, Southern Nigeria. *J Environ Chem Eng* 2017; 5(1): 504-512.
 43. Kucuksezgin F, Pazi I, Gonul LT. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. *Mar Pollut Bull* 2012; 64(11): 2569-2575.
 44. Webster L, Tronczynski J, Korytar J, Booi K, Law R. Determination of parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biota and sediment. International Council for the Exploration of the Sea. Denmark; 2009.
 45. Hoffman EJ, Mills GL, Latimer JS, Quinn JG. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ Sci Technol* 1984; 18(8): 580-587.
 46. Neira C, Cossaboon J, Mendoza G, Hoh E, Levin LA. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. *Mar Pollut Bull* 2017; 114(1): 466-479.
 47. Nemati Varnosfaderany M, Riyahi Bbakhtiari A, GU Z, Chu G. Distribution and Source identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Sediments of the Southwest Caspian Sea Coasts: Gillan Province. *IJHE* 2014; 7(3): 315-326 (Persian).
 48. Giuliani S, Sprovieri M, Frignani M, Cu NH, Mugnai C, Bellucci LG. Presence and origin of polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments of nine coastal lagoons in central Vietnam. *Mar Pollut Bull* 2008; 56(8): 1504-1512.
 49. Bence AE, Kvenvolden KA, Kennicutt MC. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill—a review. *Org Geochem* 1996; 24(1): 7-42.
 50. Neff JM. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. 16th ed .USA, Elsevier; 2002.
 51. Yunker MB, Backus SM, Pannatier EG, Jeffries DS, Macdonald RW. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers. *Estuar Coast Mar Sci* 2002; 55(1): 1-31.
 52. Ejlali K. Ecological Risk Assessment Of Pollution In Sedimen On Bentic Fauna In Coast Of Bandar Abbas, PhD Thesis In Marin Biology. Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran ; 2014 (Persian).
 53. Sharma M, Marsalek J, McBean E. Migration pathways and remediation of urban runoff for PAH control. *J Environ Manage* 1994; 41(4): 325-336.
 54. Domine D, Devillers J, Garrigues P, Budzinski H, Chastrette M, Karcher W. Chemometrical evaluation of the PAH contamination in the sediments of the Gulf of Lion (France). *Sci Pract Perspect* 1994; 155(1): 9-24.

55. Azimi Yancheshmeh R, Riyahi Bakhtiari AR, Mortazavi S. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Componds in the

Surface Sediments of Anzali Wetland in 2010. Iran J Health & Environ 2014; 7(2): 157-170 (Persian).