

## ***Polyaromatic Hydrocarbons (16PAHs) at the Sediments and Edible Tissue of *Liza Saliens* and *Rutilus Frisii Kutum* in Caspian Sea***

Hasan Nasrollahzadeh Saravi,  
Reza Pourgholam,  
Horieh Unesipour,  
Asieh Makhloogh

Department of Ecology, Caspian Sea Ecology Research Center (CSERC)

(Received June 19, 2012; Accepted October 2, 2012)

### ***Abstract***

**Background and purpose:** Polycyclic aromatic compounds (PAHs) are considered as priority organic compounds pollutants worldwide due to their high toxicity. Presence of oil wells has made petroleum hydrocarbon as one of the sources of pollution in the Caspian Sea. These are the pollutants of soil and water which are very dangerous and lethal for the aquatic ecosystem. The purpose of this study was to determine the 16PAHs (as oil pollution) in the sediments and two commercial fish in the Caspian Sea.

**Materials and methods:** In this study, 32 sediment samples were collected from 8 stations at eight transects at 10 meter depth during four seasons. Also, 34 samples of *Liza saliens* (n=17) and *Rutilus frisii kutum* (n=17) were taken from the south of Caspian Sea. The samples were extracted using Soxhlet extractor with organic solvents and then analyzed using GC-FID (Shimadzu-14 A) instruments.

**Results:** Concentration of 16PAHs in sediment in most stations was lower than critical level (NOAA standard). Applying different PAHs ratios, it was found that PAHs originated predominantly from the pyrogenic source either from the combustion of grass, wood and coal (majority of the samples) or from petroleum combustion (harbor area). The mean concentration of PAHs in *Liza s* and *R. frisii kutum* were observed  $2460 \pm 60$  and  $2710 \pm 56$   $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ , respectively and  $990 \pm 33$   $\mu\text{g}/\text{kg dw}$  for sediment. In general, concentrations of PAHs in edible tissue of two species were higher than their corresponding sediment concentrations reflecting their great bioavailability (242-3880  $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ ). The highest concentrations were observed in some ports of the southern Caspian Sea (Anzali, Nowshahr, and Amirabad), probably due to intensive shipping activities.

**Conclusion:** The distribution pattern of PAHs was similar for fish and sediments, particularly for sediments characterized by high contamination level, and they were dominated by the high molecular weight PAHs (4-6-rings) which have high ecological risks.

**Keywords:** 16PAHs, sediments, fish, Caspian Sea, Iran

## بررسی هیدروکربن های پلی آروماتیک (16PAH) در رسوبات و عضله دو نوع ماهی کفال سالیس و سفید دریای خزر

حسن نصراله زاده ساروی

رضا پورغلام

حوریه یونسی پور

آسیه مخلوق

### چکیده

**سابقه و هدف:** ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) با توجه به سمیت بالای خود از ترکیبات آلی الویت دار آلودگی در جهان شناخته شده است که به عنوان شاخص‌های آلودگی نفتی در نظر گرفته می‌شود. با توجه به وجود چاه‌های نفتی در دریای خزر این ترکیبات یکی از منابع آلوده‌کننده آن محسوب می‌گردد. این ترکیبات از آلاینده‌های اکوسیستم خاکی و آبی به شمار می‌روند و برای آبزیان بسیار خطرناک و مہلک هستند. هدف از این مطالعه بررسی ۱۶ ترکیب از PAH (آلاینده‌های شاخص ترکیبات نفتی) در رسوبات سطحی و عضله دو نوع ماهی تجاری سفید و کفال سالیس دریای خزر بوده است.

**مواد و روش‌ها:** در این تحقیق ۳۲ نمونه رسوب از ۸ ایستگاه در هشت نیم خط (در عمق ۱۰ متر) طی چهار فصل و همچنین ۳۴ نمونه ماهی سفید و کفال هر یک ۱۷ قطعه در سواحل ایرانی حوزه جنوبی دریای خزر جمع‌آوری گردید. نمونه‌ها بر اساس روش استخراج حلال مخلوط (هگزان نرمال و دی کلرومتان) با سیستم سوکسیله آماده سازی شده سپس به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-FID, Shimadzu-14 A) و استاندارد مرجع مورد آنالیز قرار گرفت.

**یافته‌ها:** مقایسه ۱۶ ترکیب از PAH رسوبات دریای خزر با مقادیر استاندارد رسوبات NOAA نشان می‌دهد که مقادیر آن‌ها در اکثر ایستگاه‌ها بیشتر از حد مجاز نبوده است. همچنین ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات نیز بیشتر منشاء پیرولیتیک داشته است. میزان ترکیبات پلی آروماتیک در ماهی کفال سالیس ( $2460 \pm 62$ ) کمتر از ماهی سفید ( $2710 \pm 56$ ) میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. اما میزان ترکیبات فوق در هر دو ماهی از میانگین سالانه آن در رسوبات ( $990 \pm 33$ ) میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بیشتر گردید. بیشتر بودن غلظت ترکیبات آروماتیک در دو گونه ماهی کفال و سفید از غلظت آن در رسوبات، ناشی از میزان قابل توجه تجمع زیستی (Bioavailability) بوده است. حداکثر غلظت این ترکیبات در بنادر انزلی، نوشهر و امیرآباد احتمالاً به علت فعالیت‌های زیاد کشتیرانی بوده است.

**استنتاج:** الگوی توزیع PAHs در رسوبات و ماهی مشابه بوده است به طوری که ترکیبات دارای حلقه بیشتر (4-6 rings) با پتانسیل سرطان‌زایی و موتاژنی غالبیت بالایی داشته و همچنین ریسک اکولوژیکی (HQ) نیز در آن‌ها بالاتر از واحد بوده است.

**واژه های کلیدی:** ترکیبات پلی آروماتیک، رسوب، ماهی، سواحل ایران، حوزه جنوبی دریای خزر

### مقدمه

مشکلات زیست محیطی دریای خزر دارای خاستگاه متعدد و متنوعی است. از آنجایی که دریای خزر به عنوان یک اکوسیستم بسته محسوب می‌گردد، اثرات سوء فعالیت‌های انسانی ساخت (anthropogenic) بیشتر

E-mail: hnsaravi@yahoo.com

مؤلف مسئول: حسن نصراله زاده - ساری: فرح آباد، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ص.پ. ۹۶۱.

گروه آلاینده، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۳/۳۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۱/۵/۳۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۷/۱۱

همکاران (۲۰۰۵) گزارش کردند که حضور ترکیبات آروماتیک با هر منشاء می تواند بر جمعیت ماکروبتوزها اثر بگذارد (۸). 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 (۹). Zhou و همکارانش (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 (۱۰). Anyakora و همکاران (۲۰۰۳) گزارش کردند که میزان ۱۶ ترکیب آروماتیک در آب، رسوبات و ماهی در منطقه دلتای نیجر در کشور نیجریه به طور معنی داری بالا بوده است (۱۱). Budzinski و همکاران (۱۹۹۷)، Wang و همکاران (۱۹۹۹) و Readman و همکاران (۱۹۸۴) عنوان کردند که براساس نسبت ترکیبات آروماتیک می توان به منشاء آن پی برد که به طور خلاصه در جدول شماره ۲ آورده شده است (۱۴-۱۲).

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

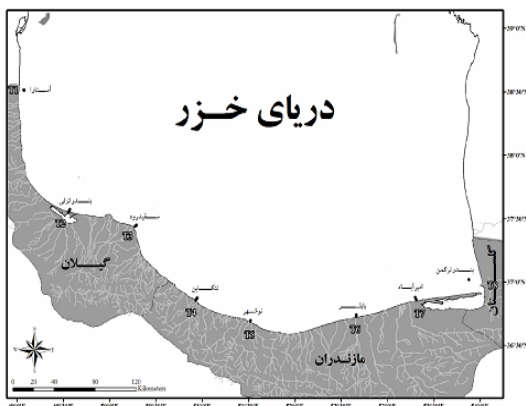
ردیف	نوع ترکیبات	تعداد حلقه	خواص سمیت	طبقه بندی (وزن ملگولی)
۱	Naphthalene (Nap)	۲	سمی-غیر سرطان زا	LMWPAHs
۲	Acenaphthylene (Acy)	۳	سمی-غیر سرطان زا	LMWPAHs
۳	Anthracene (Ant)	۳	سمی-غیر سرطان زا	LMWPAHs
۴	Phenanthrene (Phe)	۳	سمی-غیر سرطان زا	LMWPAHs
۵	Fluorene (Flr)	۳	سمی-غیر سرطان زا	LMWPAHs
۶	Acenaphthene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

LMWPAHs: Low Molecular Weight PAHs (group of PAHs<4 rings)  
HMWPAHs: High Molecular Weight PAHs (group of PAHs≥4 rings)

از دریاها باز در آن پایدار می ماند. هیدروکربورهای نفتی به عنوان یکی از منابع آلوده کننده دریای خزر دارای مشتقات مختلفی می باشند که ترکیبات آروماتیک چندحلقه ای (PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) از آن جمله هستند. این ترکیبات با توجه به سمیت بالای خود از ترکیبات آلی الویت دار در اکوسیستم های خاکی و آبی شناخته شده اند و برای آبریان بسیار خطرناک و مهلک هستند. چنان که در اکثر کشورهای به عنوان شاخص های آلودگی نفتی مورد بررسی قرار می گیرند (۲۰۱). PAHs حاصل از فعالیت های بیولوژیکی معمولاً با درصد کمی در رسوبات دریا وجود دارد، اما اخیراً به دنبال افزایش فعالیت های انسانی در اکوسیستم های ساحلی افزایش یافته است (۳). حضور و یا بالا بودن PAHs برای موجودات دریایی و سلامت انسان مضر می باشد زیرا این نوع ترکیبات دارای خواص مختلفی از قبیل سمیت، موتوژنیک، سرطان زایی و استروژنیک می باشد. در مجموع تقریباً بیش از یکصد نوع ترکیبات PAHs دارای ۲ تا بیشتر حلقه بنزنی یا آروماتیک شناسایی شده است (۴). آژانس حفاظت محیط زیست امریکا (USEPA: United States Environmental Protection Agency) ۱۶ نوع از PAH را به عنوان آلاینده های آروماتیک شاخص لیست کرده است (جدول شماره ۱) (۴-۶).

در کشورهای مختلف جهان اندازه گیری این ترکیبات در رسوبات اکوسیستم آبی و بافت آبریان و همچنین بررسی منشاء تولید ترکیبات آروماتیک صورت گرفته است به طور 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 بوده است و در بافت صدف ها برابر ۳/۸۸-۲/۴۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بوده است (۷). در این مطالعه منشاء ترکیبات پلی آروماتیک به دلیل بالا بودن غلظت ترکیبات ۴ تا ۶ حلقه ای پیروژنیک (پیرولیتیک) بوده است. Neff و

در طی نمونه برداری مقدار ۵۰۰-۳۰۰ گرم از رسوبات سطحی به وسیله گرب (van veen grab) در هر ایستگاه برداشته شد و در فویل آلومینیومی پیچیده شد و تحت شرایط فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافت. برای خشک کردن رسوبات از فریز درایر (Freeze dryer) استفاده شد. استخراج با مخلوط حلال هگزان نرمال و دی کلرومتان (با نسبت ۱۰:۹۰) به وسیله دستگاه سوکسیله (Soxhlet extractor) انجام گردید و سپس به وسیله دستگاه روتاری و گاز نیتروژن تغلیظ گردیده است (۱۶).



تصویر شماره ۱: ایستگاه های نمونه برداری به همراه نام ایستگاه ها (عمق ۱۰ متر) و نیم خط ها درحوزه جنوبی دریای خزر در سال ۱۳۸۷

#### نمونه برداری و آماده سازی بافت ماهیان:

به دلیل مصرف گسترده انسانی از بافت عضلانی این دو ماهی اقتصادی دریای خزر، در این پروژه میزان ترکیبات آروماتیک در بافت عضله مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات اولیه نشان داد که این ماهیان به مناطق مختلف کوچ می کنند و سنین مختلفی از آن ها در مناطق مختلف دریا زیست می کنند لذا نمونه برداری در هر منطقه می تواند بیانگر وضعیت مناطق دیگر نیز باشد. در طی مطالعه تعداد ۱۷ قطعه ماهی کفال سالیس (Liza saliens) با وزن متوسط  $117 \pm 10$  گرم، گروه سنی ۳-۴ سال و طول  $24/4 \pm 1/5$  سانتی متر در فصل تابستان با استفاده از روش ترال در گشت دریایی به وسیله کشتی گیلان جمع آوری گردید. در حالی که ماهی سفید به تعداد ۱۷

در این تحقیق، مروری بر توزیع زمانی- مکانی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات حوزه جنوبی دریای خزر شد. از آنجایی که ماهی سفید (بیش از ۵۰ درصد از میزان صید) و کفال ماهیان از اهمیت اقتصادی زیادی در دریای خزر برخوردار هستند (۱۵)، میزان تجمع این ترکیبات در عضله دو ماهی اقتصادی فوق (ماهی سفید و کفال) مورد بررسی قرار 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 مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول شماره ۲: چگونگی منشاء ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس نسبت آن ها در رسوبات

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

## مواد و روش ها

### نمونه برداری و آماده سازی رسوبات:

این مطالعه یکی از پروژه های مربوط به طرح آلودگی های حوزه جنوبی دریای خزر بوده است که در آن ایستگاه ها با توجه به امکانات، تجهیزات و شیب دریا به نحوی انتخاب گردید که بتواند ورودی رودخانه ها، بندرگاه ها و منابع آلوده کننده در این حوزه را پوشش دهد. ضمن آن که صید بالای ماهی سفید و کفال در نوار ساحلی و وجود این دو گونه در این نوار سبب گردید تا نمونه برداری در این پروژه در عمق ۱۰ متر صورت پذیرد. به این ترتیب نمونه ها در سال ۱۳۸۷ طی چهار فصل (بهار، تابستان، پاییز و زمستان)، در حوزه جنوبی دریای خزر در نیم خط های آستارا، انزلی، سفیدرود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیرآباد و ترکمن از عمق ۱۰ متری جمع آوری گردید (تصویر شماره ۱).

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

در این فرمول HQ بیانگر سهم سمیت،  $C_{\text{exposure}}$  (Exposure Concentration) غلظت محیطی ترکیب و  $TRV$  (Toxicity Reference Value) مقادیر مرجع سمیت هر ترکیب می باشد که در جداول مرجع در منابع مختلف برای رسوبات آمده است (۲۱-۱۹). به طور کلی،  $HQ > 1$  نشان دهنده ریسک اکولوژیکی مطرح است و  $HQ < 1$  به معنی این است که ریسک اکولوژیکی نسبتاً کم است و هر چه نسبت  $HQ$  بالاتر باشد یعنی ریسک اکولوژیکی بالاتر است. آزمون مدل خطی عمومی (GLM) جهت تعیین اندازه نمونه ها و محاسبه توان مشاهده شده (Observed Power) و جزیی مربع اتا (Partial Eta Squared) نشان داد که تعداد نمونه های رسوب و ماهی برای آزمون های آماری مناسب نبود و بنابراین از آمار توصیفی استفاده شد.

## یافته ها

### 16 PAH در رسوبات دریای خزر

در فصل بهار ترکیبات Pyrene، Benz (a)، Chrysene، anthracene، Benzo (b)(k) fluoranthene، Dibenzo (a, h) anthracene با حداکثر ۱۹۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود (نمودار شماره ۱). در این فصل غلظت ترکیبات ۲، ۳ و ۶ حلقه ای زیر حد تشخیص دستگاه بود. همچنین میزان 16PAH در نیم خط های ۱، ۶ و ۷ کمتر از حد تشخیص دستگاه بود. متوسط مقدار 16PAH برابر  $16 \pm 340$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شد.

در فصل تابستان ترکیبات Fluoranthene، Chrysene، Benzo (b)(k) fluoranthene، Benz (a) anthracene، Dibenzo (a,h) anthracene با حداکثر ۵۴۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. در این فصل غلظت ترکیبات ۲ حلقه ای زیر حد تشخیص دستگاه بود و همچنین میزان 16PAH در نیم خط های ۱ و ۷ کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است (نمودار شماره ۱). نتایج

قطعه (Rutilus frisii kutum) با وزن متوسط  $159 \pm 724$  گرم، گروه سنی ۱-۲ سال و طول  $6/0 \pm 41/4$  سانتی متر در فصل بهار از تعاونی صیادی پره (فرح آباد) دریافت گردید.

نمونه های صید شده تحت شرایط فریز شده به آزمایشگاه انتقال یافت. مقدار ۲۰۰-۱۰۰ گرم از عضله هر ماهی (بافت خوراکی) در دستگاه فریز در ایر خشک گردید. از نمونه های خشک شده طی مراحل سوکسیله کردن، صابونی شدن (Saponification) و جداسازی (Clean up) ترکیبات نفتی استخراج گردید و سپس به وسیله دستگاه روتاری و گاز نیتروژن تغلیظ گردید (۱۶).

قرانت با دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC-FID: Gas Chromatography-Flame Ionization Detector):

نمونه های تغلیظ شده رسوبات و ماهی به دستگاه GC-FID (Shimadzu-14 A) مجهز به ستون کاپیلاری (RTX-5) تزریق شد. سپس از طریق استاندارد مرجع (CRM: Certified Reference Material) غلظت مشتقات ۱۶ گانه هیدروکربن های آروماتیک (16PAH) محاسبه گردید.

محاسبه ارزیابی ریسک اکولوژیکی (HQ: Hazard Quotient):

ریسک اکولوژیکی به معنی بررسی میزان ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات و اثرات احتمالی منفی بر موجودات در آن اکوسیستم براساس مقایسه با استانداردهای مختلف می باشد. ارزیابی ریسک اکولوژیکی از سمیت تک گونه ای آغاز گردید و پس از توسعه به سمیت چند گونه ای، به مدل ریسک اکولوژیک تبدیل گردید. به منظور ارزیابی اولیه ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs بر ارگانیزم های دریایی روش سهم گذاری (Quotients Approach) به کار می رود (۱۷، ۱۸). فرمول زیر برای اندازه گیری ریسک اکولوژیکی ترکیبات PAHs پیشنهاد گردیده است:

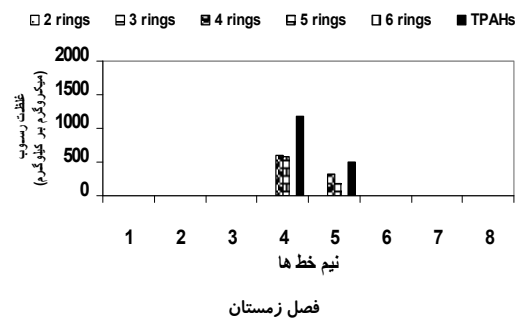
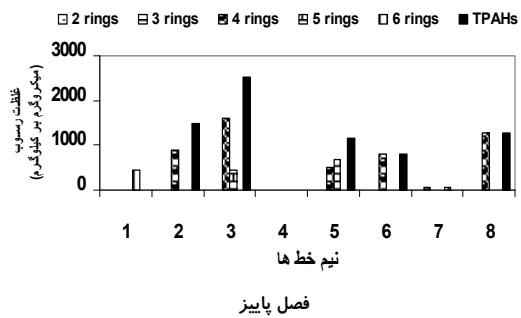
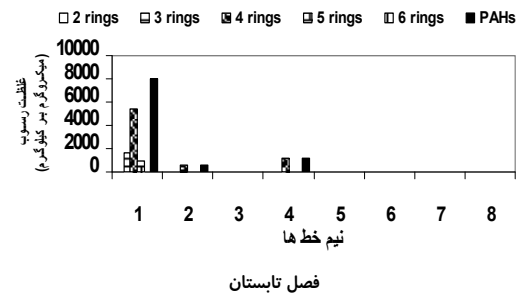
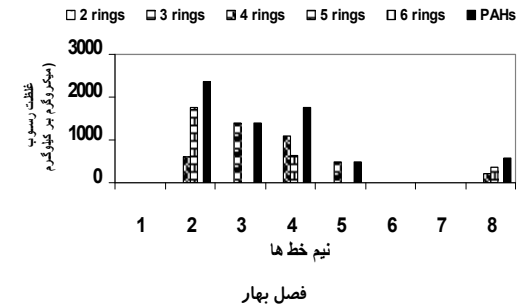
در فصل پاییز ترکیبات Acenaphthene، Fluorene، Benz (a) anthracene، Chrysene، Dibenzo (a, h) anthracene، Benzo (b)(k) fluoranthene و Benzo (a) pyrene با حداکثر ۱۲۶۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. در این فصل غلظت ترکیب ۲ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه و همچنین میزان 16PAH در نیم خط‌های ۱ و ۷ کمتر از حد تشخیص دستگاه بود (نمودار شماره ۱). متوسط مقدار 16PAH برابر  $1060 \pm 40$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شد.

در فصل زمستان ترکیبات Benz (a) anthracene، Chrysene، Dibenzo (b) (k) fluoranthene و Benzo (a, h) anthracene با حداکثر ۷۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. در این فصل غلظت ترکیب ۲ و ۶ حلقه‌ای زیر حد تشخیص دستگاه بود. همچنین میزان 16PAH به غیر از نیم خط‌های ۴ و ۵ در سایر نیم خط‌ها کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است (نمودار شماره ۱). متوسط مقدار 16PAH برابر  $330 \pm 66$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شد.

بر اساس غلظت محیطی PAHs در فصول مختلف و مقادیر سمیت مرجع هر یک از ترکیبات PAHs، میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAH محاسبه گردید. نتایج در فصل بهار نشان داد که HQs مربوط به 5PAHs، شامل Benz (a) anthracene، Pyrene، Benzo (a) pyrene، Dibenzo (a, h) anthracene، Chrysene بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمی بیش از یک (۱/۳) بر آورد گردید. میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAH در فصل تابستان نشان داد که HQs مربوط به 4PAHs، شامل Fluoranthene، Benzo (a) anthracene، Chrysene، Dibenzo (a, h) anthracene بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک (۰/۳) بر آورد گردید.

میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از

نشان داد که میزان 16PAH در نیم خط‌های ۳، ۵، ۶، ۷ و ۸ کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است. متوسط مقدار 16PAH برابر  $1230 \pm 65$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بر آورد شد.



نمودار شماره ۱: میزان و الگوی ترکیبات ۱۶ PAH رسوبات سطحی در فصول و نیم خط‌های مختلف در حوزه جنوبی دریای خزر

وزن خشک بود و میانگین سالانه ترکیبات آروماتیک (16PAHs) برابر  $703 \pm 938$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک مشاهده گردید. میانگین غلظت ترکیبات آروماتیک با پتانسیل سرطان‌زایی و موناژنی ( $\sum PAHs_{tox}$ ) برابر (BaA, BbF, BkF, BaP, Chy, DibP and InP)  $539 \pm 738$  میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است.

بر اساس غلظت محیطی PAHs در رسوبات سال 1387 و مقادیر سمیت مرجع هر یک از ترکیبات PAHs، میزان ریسک اکولوژیکی (HQ) برای هر یک از 16PAH محاسبه گردید. نتایج نشان داد که HQs مربوط به 6 ترکیب PAHs، شامل Fluorene، Anthracene، Fluoranthene، Pyrene، Chrysene و PAHs کمتر از واحد بوده است، اما HQs مربوط به 4 ترکیب PAHs، شامل Benz (a) anthracene، Chrysene، Benzo (a) pyrene و Dibenz (a, h) anthracene بیش از واحد بوده است.

#### 16PAH در ماهی کفال و سفید دریای خزر

الف- بررسی میزان 16PAH در عضله ماهی کفال سالیسی: براساس اطلاعات به دست آمده ترکیبات Chrysene، Benzo (a) pyrene و Benzo (b)(k) fluoranthene در عضله ماهی کفال مشاهده گردید که مقادیر متوسط این 3 نوع ترکیب PAHs به ترتیب برابر است با 240، 530 و 500 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. تغییرات PAHs در عضله ماهی کفال برابر 530-100 میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. همچنین بالاترین غلظت PAHs با وزن ملکولی بالا (5 حلقه‌ای) مربوط به Benzo (b) (k) fluoranthene بود و سایر ترکیبات PAHs زیر حد تشخیص دستگاه بود.

#### ب- بررسی میزان 16PAH در عضله ماهی سفید:

در عضله ماهی سفید ترکیبات Chrysene، Benzo (a) pyrene و Benzo (b) (k) fluoranthene

در فصل پاییز نشان داد که HQs مربوط به 5 ترکیب PAHs، شامل Fluorene، Benz (a) anthracene، Anthracene، Chrysene و Dibenz (a, h) anthracene بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک (0/3) بر آورد گردید.

نتایج ریسک اکولوژیکی (HQ) در فصل زمستان نشان داد که HQs مربوط به 3 ترکیب PAHs، شامل Benz (a) anthracene، Chrysene و Dibenz (a, h) anthracene بیش از واحد بوده است. همچنین HQs مربوط به PAHs در این فصل کمتر از یک (0/1) بر آورد گردید.

میانگین سالانه رسوبات به همراه انحراف معیار، حداقل و حداکثر در جدول شماره 1 آورده شده است.

جدول شماره 1: متوسط محدوده غلظتی (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) ترکیبات آروماتیک (PAHs) به همراه انحراف معیار، حداقل و حداکثر سالانه هر ترکیب در ترانسکت های مختلف رسوبات ساحلی حوزه جنوبی دریای خزر

Mean $\pm$ SD	Max.	Min	تعداد نمونه	
nd	nd	nd	32	Naphtalene
nd	nd	nd	32	Acenaphthylene
$161 \pm 29$	910	nd	32	Acenaphthene
$123 \pm 22$	700	nd	32	Fluorene
nd	nd	nd	32	Phenanthrene
$23 \pm 4$	130	nd	32	Anthracene
$300 \pm 53$	1700	nd	32	Fluoranthene
$90 \pm 22$	470	nd	32	Pyrene
$320 \pm 130$	1160	nd	32	Benz(a)anthracene
$295 \pm 93$	1480	nd	32	Chrysene
$1050 \pm 390$	5420	nd	32	Benzo(b)(k)fluoranthene
$580 \pm 15$	3210	nd	32	Benzo(a)pyrene
$200 \pm 75$	900	nd	32	Dibenz(a,h)anthracene
$81 \pm 14$	460	nd	32	Indeno(1,3,3,CD)pyrene
nd	nd	nd	32	Benzo(g,h,i)perylene
$1690 \pm 990$	802	nd	32	PAHs

nd=not detected

همچنین میانگین سالانه ترکیبات آروماتیک با وزن ملکولی پایین (LMWPAHs) و وزن ملکولی بالا (HMWPAHs) در رسوبات سطحی برابر  $154/33 \pm 54/38$  و  $934 \pm 703$  میکروگرم بر کیلوگرم

1. PAHs<sub>tox</sub>= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Toxicity

مشاهده گردید که مقادیر متوسط این ۳ نوع ترکیب PAHs به ترتیب برابر است با ۱۵۹۰، ۲۹۰ و ۳۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بوده است. تغییرات PAHs در عضله ماهی سفید برابر ۱۵۹۰-۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. همچنین بالاترین غلظت PAHs با وزن ملکولی بالا (۵ حلقه‌ای) مربوط به Chrysene بود و بقیه ترکیبات PAHs زیر حد تشخیص دستگاه مشاهده گردید.

## بحث

ترکیبات پلی آروماتیک از آلوده کننده‌های جدی در رسوبات جهان محسوب می گردند. در حال حاضر نیز فراوانی آن‌ها در رسوبات به خصوص در نواحی که فعالیت‌های انسانی چشمگیر باشد، سبب اثرات منفی بر موجودات شده است (۲۳،۲۲). این ترکیبات در رسوبات هرگز به تنهایی دیده نمی شوند بلکه به صورت مخلوطی از ترکیبات دیده می شوند. در تحقیق حاضر نیز در رسوبات مخلوطی از ترکیبات پلی آروماتیک مشاهده گردید. الگوی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات بستگی به منشأ و همچنین تجزیه طبیعی آن‌ها دارد (۸). با نگاهی به نتایج این تحقیق در می یابیم که در اغلب ایستگاه‌ها مقادیر ترکیبات 16PAH زیر حد تشخیص دستگاه (ND) بوده است که احتمالاً به دلیل تجزیه این ترکیبات به ترکیبات دیگر بوده است. همان‌طور که Neff (۱۹۷۶) و Khairy (۲۰۰۹) نیز گزارش کردند ترکیبات 16PAH (به خصوص ترکیبات با جرم ملکولی کم) در رسوبات به عنوان ترکیبات مقاوم محسوب نمی گردد (۲۲)، زیرا این ترکیبات علاوه بر حلالیت بیشتر در آب به وسیله فرایندهای طبیعی به ترکیبات قطبی محلول تبدیل می شوند (۲۲،۷). وجود کفزیان و همچنین میکروارگانیسم‌های پریکاریوتیک و یوکاریوتیک در رسوبات دریا غلظت ترکیبات 16PAH با جرم مولکولی کم را کاهش می دهد (۲۴)؛ زیرا میکروارگانیسم‌ها دارای قابلیت تجزیه این دسته از

16PAH می باشند. البته عوامل دیگری از قبیل جابه‌جایی و جذب فیزیکی توسط ارگانیسم‌ها هم می توان بر این مورد اثر بگذارد. با توجه به این نکته در رسوبات 16PAH با جرم مولکولی کم دارای غلظت کمتر از دسته دوم (جرم مولکولی بالا) می باشد. در مطالعه حاضر در اکثر ایستگاه‌ها و فصول ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای آروماتیک از غلظت و فراوانی (۵ درصد فراوانی) کمتری در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه‌ای برخوردار بودند. همچنین غلظت ترکیبات آروماتیک با پتانسیل سرطان‌زایی و موتاژنی (Chy, DibP and InP, BaP, BbF, BkF, BaA) (۲۵) در رسوبات ۷۵ درصد از غلظت کل ترکیبات آروماتیک بود.

ترکیبات پلی آروماتیک بر اساس منشأ در رسوبات دریایی به دو دسته پتروژنیک (petrogenic) و پیرولیتیک (pyrolytic) تقسیم می شوند (۲۷،۲۶). نتایج میانگین سالانه به دست آمده در تحقیق حاضر نشان داد که براساس نسبت Fla/Pyr (۲/۴۶) و Ant/(Ant+Phe) (۱/۰) منشأ آلودگی ترکیبات آروماتیک بیشتر پیرولیتیک بوده است. همچنین طبق نسبت‌های Fla/(Fla+Pyr) (۰/۷۱) و BaP/(BaP+Chy) (۰/۶۲) که بیانگر نوع سوختن می باشد (جدول شماره ۲) می توان نتیجه گرفت که در این ناحیه ترکیبات آروماتیک عمدتاً از سوختن چوب و ذغال سنگ حاصل گردید. نتایج همچنین نشان داد که در دو فصل بهار و پاییز نسبت BaP/BaP+Chy بیش از ۰/۳۵ و در تابستان نسبت Fla/(Fla+Pyr) بیش از ۰/۵ گردید که نشان می دهد این ترکیبات دارای منشأ سوختن چوب، ذغال سنگ می باشد. Kerr و همکاران (۱۹۹۹) عنوان نمودند که در نفت خام (petrogenic) ترکیبات پلی آروماتیک ۲ و ۳ حلقه‌ای فقط ۷-۰/۲ درصد فراوانی را تشکیل می دهد و در ضمن ترکیبات پلی آروماتیک حاصل از سوختن مواد آلی (pyrolytic) بسته به نوع آن دارای ترکیبات ۲ و ۳ حلقه‌ای (فراوانی کم) و ۴ حلقه‌ای با بالا (فراوانی زیاد) می باشند (۲۸). نسبت‌های به دست



آمده در این مطالعه نیز این گفته را تأیید می کند. به طور کلی منشاء ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات منطقه مورد مطالعه دریای خزر بیشتر پیرولیتیک بود.

از مقایسه غلظت ترکیبات 16PAH رسوبات دو فصل بهار و تابستان در می یابیم که تنوع این ترکیبات در نیم خط های هشت گانه در فصل بهار (۱۰) دو برابر فصل تابستان (۵) بوده است، اگرچه حداکثر غلظت در فصل تابستان مشاهده گردید، نتایج نشان داد که این ترکیبات در هر سه ناحیه غربی، مرکزی و شرقی در فصول بهار و پاییز مشاهده گردید اما در فصول تابستان و زمستان در برخی نواحی وجود داشت. همچنین نتایج نشان داد که ناحیه غربی دارای بیشترین غلظت این ترکیبات بوده است که این افزایش احتمالاً به دلیل حرکت توده آب های آلوده منطقه باکو در جمهوری آذربایجان از طریق چرخش سیکلونی به این منطقه می باشد. شایان ذکر است که این ترکیبات در هر چهار فصل در بنادر مهم این حوزه یعنی بندر انزلی و نوشهر مشاهده گردید که احتمالاً به دلیل تردد زیاد قایق ها و کشتی ها در این بنادر می باشد. از مقایسه 16PAH رسوبات دریای خزر با مقادیر استاندارد رسوبات (NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration) (۳۰، ۲۹) در می یابیم که در تمامی ایستگاه ها کمتر از حد مجاز بوده است. مقادیر به دست آمده در این تحقیق، با تحقیقات (CEP: Caspian Environment Programme) در سال ۲۰۰۲ نیز مقایسه گردید. نتایج نشان داد 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 (۳۱).

Baumard و همکاران (۱۹۹۸) براساس میزان 16PAH رسوبات، سطح آلودگی را تقسیم بندی کردند. نتایج نشان داد که در دو فصل بهار، زمستان و سالانه با کمتر از ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم سطح آلودگی متوسط را دارا بوده است و در دو فصل تابستان و پاییز با غلظت متوسط بالاتر از ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم در سطح

آلودگی بالا قرا گرفته است (۳۲).

بعد از جنگ سال ۱۹۹۱ و همچنین در سال های اخیر در برخی مناطق مختلف خلیج فارس، میزان 16PAH در رسوبات ساحلی بالاتر از حد مجاز NOAA (۴۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) برآورد گردید (۳۳، ۳۴) لذا مقادیر این نوع ترکیبات در کفزیان و در نتیجه در بافت ماهیان آن منطقه نیز افزایش یافت (۳۵). در مقایسه، در منطقه ایرانی دریای خزر که مقادیر 16PAH آن کمتر از حد مجاز NOAA به دست آمد مقادیر این نوع ترکیبات ماهیان مورد تحقیق در مقاله حاضر (بافت ماهیان سفید و کفال) و همچنین در ماهی سوف و آزاد دریای خزر (۳۶) بسیار کمتر از ماهیان مناطق کشورهای حوزه خلیج فارس بوده است.

مقایسه مقادیر به دست آمده در این تحقیق با دیگر کشورها نشان می دهد که غلظت 16PAH در بافت خوراکی ماهیان سفید و کفال دریای خزر از ماهیان آنالیز شده در کشورهای مختلف از قبیل ژاپن، استرالیا، خلیج فارس و امریکا بسیار کمتر است. این تفاوت احتمالاً به دلیل آلودگی کمتر در دریای خزر بوده است. همچنین کم بودن غلظت این نوع ترکیبات در بافت ماهیان ممکن است به دلیل پایین بودن فاکتور غلظت زیستی در ماهی و انجام فرایند بیوترانسفورماسیون و متابولیت در بافت های مختلف در بدن ماهی نباشد که سبب خروج این نوع ترکیبات به فرم هیدرولیز از بدن ماهی شده است. این امر منجر به کم شدن علائم مسمومیت حاصل از 16PAH در ماهی های می شود (۳).

نتایج تحقیق حاضر براساس محاسبه ریسک اکولوژیکی (HQ) در رسوبات نشان داد که ترکیبات آروماتیک دارای حلقه بیشتر (High-ring) توان ریسک بیولوژیکی بالایی (اثرات احتمالی منفی اکولوژیکی) را برای ارگانسیم های آبی داشته اند؛ به طوری که از میان ۱۶ ترکیب PAH فقط ترکیبات Benz (a) anthracene، Dibenzo (a, h) Chrysene، Benzo (a) payrene و anthracene دارای HQ بالاتر از واحد بودند. وجود

ماهی و نیز عکس المعمل ماهی ها در برابر آلودگی ها یکسان نمی باشد، لذا استفاده از تکنیک بیومارکرهای هیستوپاتولوژیک به عنوان یک شاخص بسیار مناسب در ارزیابی سلامت ماهی جهت آلوده بودن و یا نبودن بافت خوراکی ماهیان مفید می باشد.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در اکثر ایستگاه ها و فصول غلظت ترکیبات ۲ و ۳ حلقه ای آروماتیک در رسوبات و ماهی در مقایسه با ترکیبات ۴، ۵ و ۶ حلقه ای کمتر بوده است. 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 بود. 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 (ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا در رسوبات) مشاهده شده است. بنابراین با توجه به اثرات منفی این ترکیبات بر سلامت انسان، باید مصرف این گونه ماهیان با احتیاط صورت پذیرد. ضمناً جهت کسب نتایج مطمئن تر در خصوص وجود این ترکیبات تعداد بیشتری از ماهیان فوق مورد آنالیز قرار گیرد.

### سپاسگزاری

بدین وسیله لازم می دانم از ریاست و معاونین محترم پژوهشکده که امکانات لازم در اجرای این پژوهش فراهم نمودند تشکر و قدردانی نمایم. از همکاران محترم آزمایشگاه ها جناب آقای سلیمان غلامی پور، شراره فیروز کندیان، احد احمدنژاد، مجید ابراهیم زاده که در نمونه برداری ها، آماده سازی و آنالیز نمونه ها مشارکت داشتند، کمال تشکر را داریم.

ترکیباتی همچون Chrysene، Benz (a) anthracene و Benzo (a) pyrene (به عنوان ترکیباتی با ریسک اکولوژیکی بالا در رسوبات) در عضله دو ماهی مورد بررسی در این تحقیق از نکات حائز اهمیت می باشد، زیرا این ترکیبات احتمالاً بر کیفیت عضله ماهی اثرات منفی خواهند داشت.

ماهیان پر چرب نظیر ماهی آزاد خیلی راحت تر از ماهیان کم چرب بد طعم می شوند زیرا تجمع ترکیبات نفتی در آن بیشتر می باشد (۳۳). نصراله زاده و همکاران (۱۳۸۳) گزارش کردند از ۲۰ ماهی آزاد آنالیز شده ۱۱ نمونه (۵۵ درصد) آن دارای ترکیبات ۲، ۳ و ۴ حلقه ای PAH بوده است و این روند در ماهی سوف آنالیز شده به ۴ نمونه (۲۰ درصد) رسیده است (۳۴). با توجه به این موضوع که ماهی آزاد دارای چربی بیشتری است و تجمع این نوع ترکیبات در بافت چربی بیشتر است لذا ترکیبات PAH ۱۶ در تعداد بیشتری از ماهی آزاد مشاهده شده است. در تحقیق حاضر از ۱۷ ماهی سفید آنالیز شده ۷ تا (۴۲ درصد) آن دارای ترکیبات ۴ و ۵ حلقه ای PAH بوده است و این روند در ۱۷ ماهی کفال آنالیز شده به ۳ نمونه (۱۸ درصد) رسیده است.

مقایسه مقادیر به دست آمده از میزان متوسط ترکیبات PAH ۱۶ در بافت خوراکی ماهیان سفید و کفال دریای خزر بر اساس استانداردهای جهانی از قبیل استاندارد محیط زیست امریکا PAH 16 EPA (۵۰  $\mu\text{g}/\text{kg.dw}$ )، استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO: World Health Organization) 6PAH (۲۰  $\mu\text{g}/\text{kg.dw}$ ) و استاندارد اروپا BaP (EU: Europe) (۸  $\mu\text{g}/\text{kg.dw}$ ) در می یابیم مکه این نمونه ها مقادیر PAH ۱۶ آن ها بیش از حد استاندارد بوده است (۳۷). از آنجایی که نوع و گونه ی ماهی های کشورهای مختلف در اکوسیستم های متفاوت، خواص فیزیولوژی هر گونه

### References

1. Baker JM. Marine ecology and oil pollution. 1<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley and sons; 1976.
2. Vodinh T. Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds: A Series of Monographs

- on Analytical Chemistry and Its Applications. Vol 10. 1<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley and sons; 1989.
3. Esmaili Sari A. Pollution Health and Environmental Standards. Tehran: Naghsh Mehr Publications; 2002 (Persian).
  4. Meyer J, Moore J, Pawlisz A, Smorong E, Breton RL. Investigation/ Feasibility study (RI/FS): Baseline Ecological Risk Assessment. British: Mac-Donald Environmental sciences LTd; 2001.
  5. Deb SC, Araki T, Fukushima T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs. Mar Pollut Bull 2000; 40(10): 882-885.
  6. Ramirez P. Environmental contaminants in the aquatic Bird feed chain of an oil refinery wastewater pond, U.S fish and wildlife service, 1997.
  7. Khairy MA, Kolb M, Mostafa AR, EL-Fiky A, Bahadir M. Risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Mediterranean semi-enclosed basin affected by human activities (Abu Qir Bay, Egypt). J Hazard Mater 2009; 170(1): 389-397.
  8. Neff JM, Stout SA, Gunster DG. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments: Identifying Sources and Ecological Hazard. Integr Environ Assess Manag 2005; 1(1): 22-33.
  9. Liu A, Lang Y, Xue L, Liu J. Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay. Environ Monit Assess 2009; 159(1-4): 429-436.
  10. Zhou JL, Maskaoui K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China Environ Pollut 2003; 121(2): 269-281.
  11. Anyakora C, Ogbeche A, Palmer P, Coker H. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. J Chromatogr 2005; 1073(1-2): 323-330.
  12. Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Mar Chem 1997; 58(1): 85-97.
  13. Readman JW, Mantoura RFC, Rhead MM. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic system. Fresenius J Anal Chem 1984; 319: 126-131.
  14. Wang Z, Fingas M, Shu YY, Sigouin L, Landriault M, Lambert P, et al. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—the 1994 Mobile Burn study. Environ Sci Technol 1999; 33: 3100-3109.
  15. Abdollmaleki Sh, Ghaninezhad D. Role of release of Fry *Rutilus Fririsi Kutum* in Fish Stock in the Iranian Coastal of the Southern Caspian Sea. J Abzian 2007; 8(86): 9-12 (Persian).
  16. Moopam. Manual of oceanographic observations and pollutant Analyses Methods, Kuwait, VI 20, 2005.
  17. Brain RA, Sanderson H, Sibley PK. Probabilistic ecological hazard assessment: Evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example. Ecotox Environ Safe 2006; 64(2): 128-135.
  18. Solomon K, Giesy J, Jones P. Probabilistic risk assessment of agrochemicals in the environment. Crop Prot 2000; 19(8-10): 649-655.
  19. USEPA (United States Environmental Protection Agency). Guidelines for ecological risk assessment, EPA/630/R-95/002F, Washington, DC. 1992. Available from: [www.epa.gov/iris](http://www.epa.gov/iris); <http://rais.ornl.gov/cgi-bin/>

- tox/TOX select?select=nrad). Accessed July 20, 1998.
20. MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol* 2000; 39(1): 20-31.
  21. Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 1996; 22: 624-638.
  22. Neff JM. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. London: Applied Science Publishers; 1979.
  23. Neff JM. Bioaccumulation in marine organisms. Effects of contaminants from oil well produced water. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2002.
  24. Daugulis AJ, McCracken CM. Microbial degradation of high and low molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in a two-phase partitioning bioreactor by two strains of *Sphingomonas* sp. *Biotechnol Lett* 2003; 25(17): 1441-1444.
  25. World Health Organization (WHO). IARC Monographs. Vol 46. France; International Agency for Research on Cancer, Lyon; 1989.
  26. Bixian F, Jiamo Z, Gan L, Zheng M, Yushun S, Xingmin W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Appl Geochem* 2001; 16: 1429-1445.
  27. Guo Z, Guo T, Lin G, Zhang Z, Fang M. High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 5304-5311.
  28. Kerr JM, Melton HR, McMillen SJ, Magaw RI, Naughton G. Polycyclic aromatic hydrocarbon content in crude oils around the world. SPE 52724. Paper presented at the 1999 SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference; Austin, TX. Richardson (TX), USA: Society of Petroleum Engineers, 1999.
  29. Brooks KM. 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. 53 p. Available from: [http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fpl\\_rp617.pdf](http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fpl_rp617.pdf). Accessed September 26, 2004.
  30. State Water Resources Control Board (SWRCB). Policy for Implementation of Toxics Standards for Inland Surface Waters, Enclosed Bays, and Estuaries of California (Phase 1 of the Inland Surface Waters Plan and Enclosed Bays and Estuaries Plan). State Water Resources Control Board, California: California Environmental Protection Agency, Sacramento; 2000.
  31. De Mora S, Sheikholeslami, MR. Interpretation of Caspian Sea sediment data. CEP. 2002
  32. Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environ Toxicol Chem* 1998; 17: 765-776.
  33. Mahmoodi M, Safahieh AR, Nikpour Y, Ghanemi K. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediment of Bushehr Coastal Zone-Iran. *Iranica J Energy & Environ* 2012; 3(2): 173-179.
  34. Mirza R, Faghiri I, Abedi E. Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Khure-Musa Estuarine, Persian Gulf. *W J Fish Mari Sci* 2012; 4(2):

- 136-141.
35. Fowler SW, Readman JW, Oregioni B, Villeneuve JP, McKay K. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: an assessment of temporal and spatial trends. *Mar Pollut Bull* 1993; 27: 171-182.
36. Nasrollahzadeh HS, Unesipour H. Study on PAHs Concentration in Edible Tissue of *Salmon caspus*, Proceeding: First Congress in Aquaculture in Iran, Tehran. 2004 (Persian).
37. Sadatipour SLT, Shariati Feizabadim F. Sea Pollution: Translated Clark, A.B. 2001 (Persian).