

تعیین منشاء هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در منطقه خور موسی با استفاده از نسبت‌های مولکولی

مریم حسناتی^{۱*}، احمد سواری^۲، یدا... نیکپور^۳، کمال غانمی^۴

۱- کارشناس ارشد آلودگی دریا، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

savari53@yahoo.com

۲- دانشیار اکوفیزیولوژی دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

nikpour1342@yahoo.com

۳- استادیار شیمی دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

kamalghanemi@gmail.com

۴- استادیار شیمی دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر

تاریخ پذیرش: ۸۹/۶/۱۵ تاریخ دریافت: ۸۹/۱۰/۱۰

چکیده

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) ممکن است منشاء طبیعی داشته باشند، اما منبع اصلی ورود این آلاینده‌ها به محیط، فعالیت‌های انسانی است. منابع غیرطبیعی ورود این هیدروکربن‌ها شامل منشاء پیرولیتیک و پتروژئنیک است. ورود مستقیم نفت خام و تصفیه شده که منابع پتروژئنیک را شامل می‌شوند، اغلب دارای ترکیبات PAHs با وزن مولکولی کم بوده و احتراق سوخته‌های فسیلی که منابع پیرولیتیک را شامل می‌شوند، اغلب دارای ترکیبات PAHs با وزن مولکولی زیاد هستند. برای تعیین منابع واردکننده این مواد به محیط، از محاسبه نسبت‌های مولکولی استفاده می‌شود. در این تحقیق، نسبت ترکیبات با وزن مولکولی پایین به ترکیبات با وزن مولکولی بالا (LMW/HMW)، فناتن به آنترازن (Phe/Ant)، فلورانتن به پایرن (Fla/Pyr) و کرایزن به بنزو(a)آنترازن (Chr/BaA) بررسی شد. بدین منظور در منطقه خور موسی در خلیج فارس، سه ایستگاه به نامهای خور جعفری، خور غنم و خور احمدی انتخاب شد و در پاییز ۸۸، نمونه‌برداری از آب، فیتوپلانکتون، زیوپلانکتون، ماهی بیاچ و ماهی شانک زردباله در هر ایستگاه انجام شد. نمونه‌ها با دستگاه کروماتوگرافی با بازده بالا (HPLC) مجهز به دتکتور UV تجزیه و تحلیل شده و غلظت ۱۶ ترکیب از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در آنها محاسبه شد. نتایج نشان داد که ترکیبات PAHs موجود در منطقه، هر دو منشاء پیرولیتیک و پتروژئنیک را دارند که بته چیرگی با منشاء پیرولیتیک بود و علیرغم وجود ترکیبات نفتی، احتراق سوخته‌ای فسیلی سهم بیشتری در ورود PAHs به خور موسی دارند.

کلید واژه

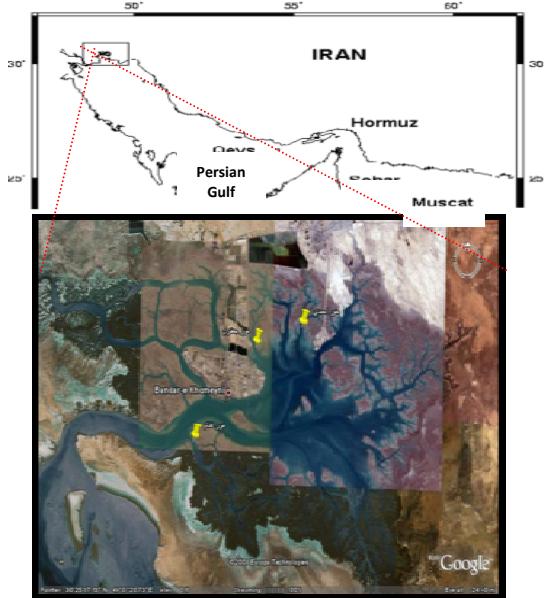
هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، نسبت مولکولی، منشاء، خور موسی

سرآغاز

PAHs وجود دارند، اما فقط ۱۶ ترکیب از آنها را آزانس حفاظت محیط زیست امریکا^۳ (USEPA) به عنوان آلاینده‌های اولیه شناخته است (Chen, et al., 2008). PAH‌های با وزن مولکولی کم^۴ (LMW) ترکیباتی هستند که دارای ۲ یا ۳ حلقه بنزنی‌اند و جرم مولکولی آنها از ۲۰۲ gr/mol کمتر است. این ترکیبات به شدت برای موجودات آبزی سمنی‌اند و باعث صدمه زدن به رشد و بقا و تولید مثل آنها می‌شوند، در مقابل PAH‌های با وزن مولکولی زیاد^۵ (HMW) ترکیباتی هستند که ۴ حلقه بنزنی یا بیشتر دارند و جرم مولکولی آنها مساوی یا بیشتر از ۲۰۲ gr/mol است. این دسته از PAHs در غلظت‌های محیطی سمیت کمتری دارند اما ممکن است در موجودات سطوح بالاتر سرطان‌زا^۶ و جهش‌زا^۷ باشند

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی که در همه جا حضور دارند و به خاطر آثار سمنی، سرطان‌زا، جهش‌زا و تجمع زیستی‌شان در موجودات مورد توجهند، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای هستند که به اختصار^۸ PAHs نامیده می‌شوند. کوچک‌ترین این ترکیبات نفتالن با ۲ حلقه و بزرگ‌ترین آنها کرونن^۹ با ۷ حلقه است. با افزایش جرم مولکولی، انحلال پذیری آنها در آب کاهش پیدا کرده و خصوصیات چربی‌دوستی افزایش می‌یابد، به طوری که می‌توان گفت ترکیبات ۷ حلقه‌ای در عمل غیر محلولند، دسترسی زیستی آنها محدود شده و از اهمیت زیست محیطی کمی برخوردارند (Denton, et al., 1999). بیش از ۱۰۰ نوع مختلف از

ایستگاههای نمونه برداری و صنایع و تأسیسات مجاور آنها ذکر شده است.



شکل شماره (۱): موقعیت منطقه خور موسی و ایستگاههای مورد مطالعه

جدول شماره (۱): مختصات جغرافیایی ایستگاههای نمونه برداری

فعالیت‌های عمدۀ انسانی	مختصات جغرافیایی	ایستگاه
مجاورت با منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی و بنادر و کشتیرانی، دریافت فاضلابهای شهری و صنعتی	۳۰°، ۲۶'، ۴۸"N ۴۹°، ۰۶'، ۵۸"E	جعفری
تردد کشتی‌های نفتی و باری، نزدیکی به مجتمع پتروشیمی و بنادر و کشتیرانی	۳۰°، ۲۳'، ۲۹"N ۴۹°، ۰۲'، ۴۳"E	غنم
نزدیکی به اسکله نفتی	۳۰°، ۲۷'، ۵۹"N ۴۹°، ۰۹'، ۲۴"E	احمدی

برای نمونه برداری از آب دریا در ایستگاههای تعیین شده از بطری نمونه برداری یک لیتری شیشه‌ای تیره استفاده شد. در ابتدا ظروف دوبار، با آب منطقه شسته شده و سپس از آب زیر سطحی

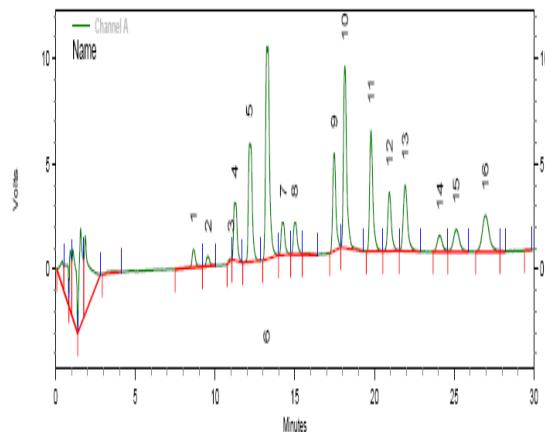
Eisler, 1987; Stevenson, 2003) ترکیبات PAHs از منابع متعددی وارد محیط می‌شوند. آنها می‌توانند منشاء طبیعی داشته باشند (مانند آتش‌سوزی جنگل‌ها، فعالیت‌های آتش‌شناسی و مواد آلی در طبیعت) اما منبع اصلی ورود این آلاینده‌ها به محیط، فعالیت‌های انسانی است. منابع غیرطبیعی ورود PAHs به محیط شامل منشاء پیرولیتیک و منشاء پتروژئنیک است. ترکیبات با منشاء پیرولیتیک از احتراق سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، بنزین، نفت و گازوئیل) تولید شده و به شکل ذرات جامد و گاز، یا بخار وارد محیط می‌شوند و ترکیبات PAHs با وزن مولکولی بالا را شامل می‌شوند. ترکیباتی که منشاء پتروژئنیک دارند، از ورود نفت خام، نفت تصفیه شده و تولیدات نفتی احتراق نیافته از طریق ریزش مستقیم نفت، تردد نفتکش‌ها و رواناب‌های شهری وارد دریا می‌شوند و ترکیبات با وزن مولکولی کم را شامل می‌شوند (Piccardo, et al., 2001; Tolosa, et al., 2004). خورموسی در استان خوزستان، در سواحل شمالی خلیج فارس و در جنوب غربی ایران واقع شده است و شاخص‌ترین اکوسیستم ساحلی از نوع پهنه‌های کشنده، یا میان جزر و مدی است که به دلیل شرایط خاص محیطی در نوع خود در خلیج فارس بسیار با اهمیت است.

برخورداری این منطقه از موقعیت خاص جغرافیایی، منجر به ایجاد مجموعه‌ای از تأسیسات و صنایع پتروشیمی مانند مجتمع‌های پتروشیمی رازی و امام خمینی و نیز بنادر حساس و راهبردی مانند ماهشهر و اسکله‌های صادرات نفت شرکت نفت ایران شده است. بدون تردید استقرار این مراکز صنعتی در کناره‌های خور موسی باعث ورود حجم عظیمی از آلاینده‌های صنعتی و غیرصنعتی به آن شده است. به علت خطرهای بالایی که ترکیبات PAHs برای سلامت اکوسیستم از جمله جوامع انسانی دارا هستند، به دست آوردن برآورده از میزان آلودگی منطقه به این نوع آلاینده‌ها بسیار مهم است.

مواد و روش بررسی منطقه مورد مطالعه

در خور موسی در خلیج فارس ۳ ایستگاه نمونه برداری تعیین شد که عبارتند از خور جعفری، خور غنم و خور احمدی. ایستگاههای احمدی و جعفری در سمت شمالی خور موسی و ایستگاه غنم در سمت جنوبی خور قرار دارد (شکل شماره ۱). با توجه به این که فعالیت‌های انسانی در هر ایستگاه متفاوت از سایر ایستگاه‌های است، در جدول شماره (۱) مختصات جغرافیایی

دقیقه ۲۷ به همین صورت ادامه می‌بافت و سپس درصد استونیتریل کاهش یافته و در دقیقه ۳۰ به میزان اولیه خود می‌رسید. شدت جریان هم ۲ میلی لیتر بر دقیقه بود. برای کنترل دستگاه از نرم افزار Chromgate نسخه ۳/۱۷ استفاده شد. برای تنظیم دستگاه و تعیین PAH Calibration ۱۶ ترکیب PAHs از محلول استاندارد SUPELCO Mix با شماره کاتالوگ U-47940 ۴۷۹۴۰ مخصوص شرکت CRM بیوتا استاندارد شماره ۴۰۶ سازمان انرژی اتمی جهانی^۸ (IAEA) استفاده شد.



شکل شماره (۲): کروماتوگرام حاصل از تجزیه و تحلیل نمونه استاندارد

به منظور بررسی نرمال بودن داده‌ها از نرم افزار SPSS16 و تست کالموگروف-امیرنوف استفاده شد و نمودارهای مربوط نیز به وسیله نرم افزار Excel رسم شد.

نتایج

غلظت ۱۶ ترکیب PAHs در نمونه‌های آب، فیتوپلانکتون، زئوپلانکتون، ماهی بیاح (*Liza abu*) و شانک زرد باله (*Acanthopagrus latus*) صید شده در ایستگاههای مورد مطالعه در خور موسی اندازه‌گیری شد.

سپس با تعیین منشاء PAHs در ایستگاههای مورد مطالعه، نسبت‌های LMW/HMW (ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد)، Phe/Ant (فانترن به آنتراسن)، Fla/Pyr (فلورانتن به پایرن) و Chr/BaA (کرایزن به بنزو(a)آنتراسن) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول شماره (۲) و شکل‌های شماره (۳، ۴، ۵ و ۶) به نمایش گذاشته شده است.

(Zhou and Maskaoui, 2003) پر شد (۵/۰ متری) برداشت شده برای اندازه گیری PAHs، پس از ثبت زمان و مکان نمونه‌برداری، بدون اضافه کردن ماده دیگری، در مجاورت یخ به آزمایشگاه منتقل شد و تا زمان تجزیه و تحلیل در فریزر با دمای -۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت (Law, et al., 1988). نمونه‌برداری از پلانکتون‌ها نیز در همان ایستگاههای مورد نظر انجام شد. برای نمونه‌برداری از فیتوپلانکتون‌ها از تور پلانکتون گیر ۵۵ میکرون و برای زئوپلانکتون‌ها از تور پلانکتون گیر ۱۰۰ میکرون استفاده شد. نمونه‌های پلانکتونی بدون فیکس کردن، درون شیشه‌های تیره و در مجاورت یخ به آزمایشگاه منتقل شد (Pazdro, 2004).

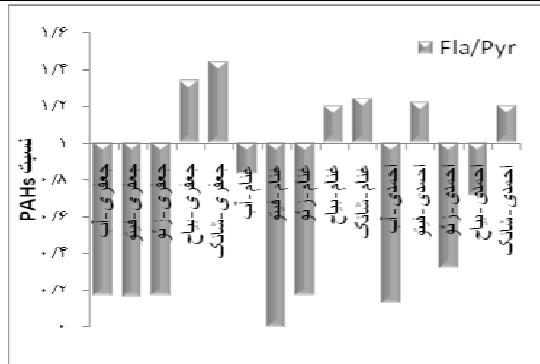
صید دو گونه ماهی بیاح (*Liza abu*) و ماهی شانک زرد باله (*Acanthopagrus latus*) نیز با تور ترال در ایستگاههای تعیین شده صورت گرفت.

در هر ایستگاه از هر نوع ماهی حدود ۱۵ نمونه در نظر گرفته شد. نمونه‌های ماهی درون فوبیل آلومینیومی پیچیده شده و در یخ قرار داده شدند و پس از رسیدن به آزمایشگاه تا زمان تجزیه و تحلیل و تعیین میزان ترکیبات PAHs درون فریزر -۲۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند (Anyakora, et al., 2005). بدین ترتیب نمونه‌های آب، فیتوپلانکتون، زئوپلانکتون، ماهی بیاح و ماهی شانک زرد باله برای تعیین میزان میزان PAHs در آنها آماده شد.

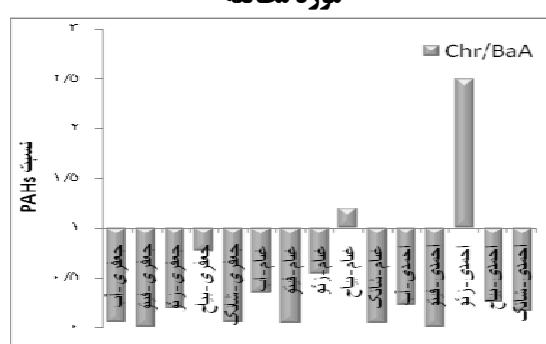
قبل از هر چیز نمونه‌های آب در آزمایشگاه از کاغذ صافی و اتمن ۴۲ میکرون عبور داده شد. برای نمونه‌های پلانکتون و ماهی نیز حدود ۲ گرم از نمونه در ۱۰ میلی لیتر محلول KOH ۱۰ مولار به مدت ۳ ساعت در حلal اتانولیک در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد درون سیستم رفلکس حرارت دید.

نمونه درون قیف جداکننده همراه با ۲۰ میلی لیتر سیکلوهگزان به مدت ۲۰ دقیقه به شدت تکان داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه روی پایه، ساکن نگه داشته شد تا فاز هگزانیک از فاز قطبی جدا شود. این عمل دو بار دیگر تکرار شد. سپس از انیدرید سولفات سدیم و پودر فلورسیل عبور داده شد و در نهایت در مجاورت ۶۰ خشک شد. در نهایت یک میلی لیتر استونیتریل به آن اضافه شد و به دستگاه HPLC با دتکتور UV تزریق شد (Perugini, et al., 2007).

فاز ساکن استفاده شده در دستگاه، ستون فاز معکوس C₁₈ به طول ۲۵۰ و قطر ۴/۵ میلیمتر و قطر ذرات داخلی ۵ میکرومتر و فاز متحرک از نوع گرادیانی بود که با ۶۰٪ آب و ۴۰٪ استونیتریل شروع می‌شد و در دقیقه ۲۰ به ۱۰۰٪ استونیتریل می‌رسید و تا



شکل شماره (۵): نسبت Fla/Pyr در نمونه های مورد مطالعه

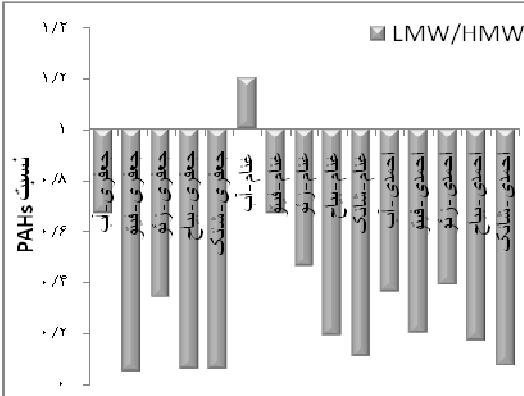


شکل شماره (۶): نسبت Chr/BaA در نمونه های مورد مطالعه

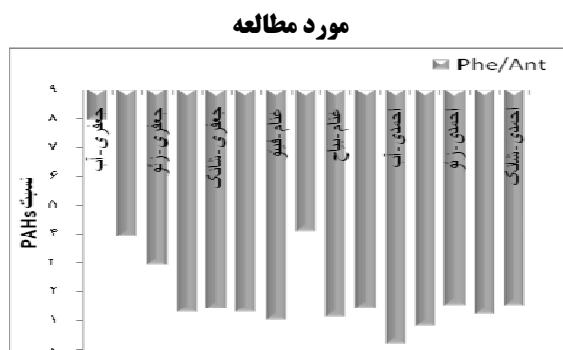
جدول شماره (۲): نسبت های PAHs در نمونه های

مورد مطالعه

نمونه های مطالعه	نسبت های محاسبه شده			
	L MW/H MW	Phe / Ant	Fla / Pyr	C hr/BaA
آب	~0.87	~0.95	~0.87	~0.85
	~0.85	~0.9	~0.86	~0
	~0.84	~0.93	~0.87	~0.88
	~0.86	~0.87	~0.84	~0.77
	~0.86	~0.88	~0.84	~0.85
فیتوپلانکتون	~0.87	~0.82	~0.83	~0.84
	~0.87	~0.82	~0.83	~0.84
	~0.86	~0.87	~0.87	~0.83
	~0.86	~0.81	~0.82	~0
	~0.89	~0.82	~0.83	~0.80
زئوپلانکتون	~0.87	~0.82	~0.83	~0.84
	~0.87	~0.82	~0.83	~0.84
	~0.86	~0.87	~0.87	~0.83
	~0.86	~0.81	~0.82	~0
	~0.89	~0.82	~0.83	~0.80
بیا	~0.19	~0.11	~0.20	~0.19
	~0.19	~0.11	~0.20	~0.19
	~0.17	~0.22	~0.21	~0.25
	~0.17	~0.22	~0.21	~0.25
	~0.17	~0.22	~0.21	~0.25
شانک	~0.11	~0.43	~0.34	~0.04
	~0.11	~0.43	~0.34	~0.04
	~0.07	~0.52	~0.20	~0.15
	~0.07	~0.52	~0.20	~0.15
	~0.07	~0.52	~0.20	~0.15



شکل شماره (۳): نسبت LMW/HMW در نمونه های مورد مطالعه



شکل شماره (۴): نسبت Phe/Ant در نمونه های مورد مطالعه

می‌شوند (Oros, et al., 2007). زباله‌های صنعتی و خانگی نیز از منابع مهم بومی PAHs محسوب می‌شوند (kumar, et al., 2008) همچنین وجود منشاء پتروژئنیک، احتمالاً به خاطر ریزش‌های تصادفی نفت خام که منبعی از آلاینده‌های پتروژئنیکی است، با توجه به مجاورت با بندر امام خمینی و مجتمع پتروشیمی رازی انواع پساب حاوی مواد پلیمری و روغنی وارد این محیط آبی می‌شود. ریزش پساب حاصل از سوخت کشتی‌ها و قایق‌ها در این ایستگاهها نیز از جمله این عوامل است. همچنین مواد اولیه مصرفی مجتمع پتروشیمی رازی شامل گاز طبیعی، نفتالن و نمک‌های مختلف است که ممکن است در جریان حمل و نقل وارد خور شود. به طور کلی PAHs با منشاء پتروژئنیک بیشتر در آب و پلانکتون مشاهده شد، شاید به این دلیل باشد که هیدروکربن‌های سبک‌تر، در آب بیشتر حل می‌شوند (Beg, et al., 2009) و پلانکتون‌ها نیز این ترکیبات را به طور مستقیم از آب دریافت می‌کنند. به طور کلی، ترکیبات PAHs موجود در خور موسی هم منشاء پپرولیتیک و همچنین پتروژئنیک دارند که چیرگی با منشاء پپرولیتیک است.

یادداشت‌ها

- 1- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- 2- Coronene
- 3-United States Environmental Protection Agency
- 4- Low Molecular Weight
- 5- High Molecular Weight
- 6- Carcinogenic
- 7- Mutagenic
- 8- International Atomic Energy Agency

(شکل ۶) (Piccardo, et al., 2001). با توجه به محاسبه نسبت‌های فوق، ترکیبات PAHs موجود در خور جعفری، در نمونه‌های آب، فیتوپلانکتون و زئوپلانکتون خور هم منشاء پتروژئنیک و هم منشاء پپرولیتیک دارند که البته با توجه به نسبت‌های بررسی شده، منابع پپرولیتیک غالیبت دارد. PAHs در نمونه ماهی بیاح و ماهی شانک این ایستگاه منشاء پپرولیتیک دارند. در خور غنام، محاسبه نسبت‌های PAHs نشان دهنده منشاء پتروژئنیک و پپرولیتیک در نمونه‌های آب، فیتوپلانکتون، زئوپلانکتون و بیاح و منشاء پپرولیتیک در نمونه شانک است و در خور احمدی، PAHs در نمونه‌های آب، زئوپلانکتون و بیاح از هر دو منبع پتروژئنیک و پپرولیتیک تأمین می‌شوند که غالیبت با منابع PAHs پپرولیتیک است و در نمونه‌های فیتوپلانکتون و شانک منشاء PAHs به این پپرولیتیک است. این اطلاعات با منابع واردکننده PAHs به این مناطق مطابقت دارد. این ایستگاهها از مراکز دارای فعالیت صنعتی هستند و فاضلاب ناشی از آنها به آب منطقه وارد می‌شود. نزدیکی به بندر امام خمینی، تردد، تخلیه و بارگیری تعداد بسیار زیاد کشتی در این بندر از عوامل ایجاد آводگی این مناطق است. پساب اداره بنادر و کشتی‌رانی که از غلظت و حجم زیادی برخوردار بوده و رنگ بسیار تیره‌ای دارد نیز از عوامل آводگی منطقه است. احتراق سوخت موتور شناورهای مختلف نفتی و باری و قایق‌های صیادی از جمله عوامل ایجاد PAHs با منشاء پپرولیتیک است، زیرا حرارت و سوختن مواد فسیلی مجموعه‌ای از PAHs را رها کرده که این مواد به طور مستقیم یا از طریق رواناب رودخانه‌ها و مناطق ساحلی، یا از طریق ته نشست خشک و مرطوب اتمسفری به محیط دریایی وارد

منابع مورد استفاده

- Anyakora,C., et al. 2005. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbon in marine samples of Siokolo Fishing Settlelent, Gournal of Chromatography, 1073, 323-330.
- Beg,M.U., et al. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons in three varieties of fish from Kuwait Bay, Polycyclic Aromatic Compounds, 29, 75-89.
- Chen,J., M.H.,Wong, Y.S.,Wong .2008. Multi-factors on biodegradation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Sphingomonas sp. A bacterial isolated from mangrove sediment, Marine Pollution Bulletin, 57, 695-702.
- Denton,G.R.W., L.P.,Concepçii, H.R.Wood .1999. Heavy metals, PCBs and PAHs in marine organisms from four harbor locations on Guam, WERI Technical Report, 81, 120 pp.

Eisler,R. 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant Hazard Review, Fish and Wildlife Service Biological Report, Washington, D.C. 85, 1-11.

Kumar,K.S., et al. 2008. Contamination profiles of heavy metals, organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment and oyster collected from marsh/estuarine Savannah GA, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 136–162.

Law,R.J., T.W.,Fileman, J.E.,Portmann .1988. Methods of analysis of hydrocarbons in marine and other samples, *Aquatic Environment Protection: Analytical Methods*, 2, 25 pp.

Magi,E., et al. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Adriatic Sea, *Environmental Pollution*, 119, 91-98.

Oros,D.R., et al. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary, *Environmental Research*, 105, 101-118.

Pazdro,K. 2004. Persistent organic pollutants in the Gulf of Gdansk, *The Environmental Protection*, 6, 63-76.

Perugini,M., et al. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy, *Chemosphere*, 66, 1904-1910.

Piccardo,M.T., R.,coradeghini, F.,Valerio .2001. Polycyclic Aromatic hydrocarbon pollution in Native and Caged Mussels, *Marine pollution Bulletin*, 42, 951-956.

Soclo,H.H., et al. 2008. Biota Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Benin Coastal Waters, *Marine Pollution Bulletin*, 28, 112-127.

Stevenson,R.W. 2003. Development and application of a model describing the bioaccumulation and metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine benthic food web, Report No. 334.

Tam,N.F.Y., et al. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamp, *Environmental pollution*, 114, 255-263.

Tolosa,I., et al. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediment, *Marine Pollution Bulletin*, 48, 44-60.

Yim,U.H., et al . 2004. Distribution and Characteristics of PAHs in Bivalves from Gwangyang Bay, Korea, *Environmental Biology*, 22, 78-85.

Zheng,J.S., et al. 2004. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) in marine environment of Chaina, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 22, 136-145.

Zhou,J.L., K.,Maskaoui .2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China, *Environmental Pollution*, 121, 269–281.