

نام : روزبه

نام خانوادگی: میرزا

مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد

رشته و گرایش : بیولوژی دریا- آلودگی دریا

اساتید راهنما: دکتر علی داداللهی سهراب - دکتر علیرضا صفاهیه

تاریخ دفاع : ۸۹/۸/۱۸

اساتید مشاور: دکتر مهدی محمدی - دکتر احمد سواری

کلید واژه ها : بوشهر، پتروژنیک، پایرولیتیک، هیدروکربن های آروماتیک حلقوی، *Saccostrea cucullata*، GC-MS

هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در صدف (*Saccostrea cucullata*) و زیستگاه آنها در منطقه بین جزرومدی سواحل استان بوشهر

چکیده :

منطقه خلیج فارس دارای حدود دو- سوم از ذخایر نفتی دنیا می باشد و بسیاری از اکوسیستم های دریایی آن بطور جدی در معرض خطر آلودگی نفتی قرار دارند، بنابراین مطالعه بروی وضعیت آلودگی خلیج فارس از اهمیت بالای برخوردار است. هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs) آلاینده هایی هستند که به جهت پایداری و مقاوت در اکوسیستم های دریایی، و دارا بودن اثرات شدید و طولانی مدت بروی موجودات دریایی بیشترین نگرانی را به خود اختصاص داده اند. دو کفه ایها مانند صدف صخره ای *saccostrea cucullata* موجودات مناسبی برای پایش زیستی آلاینده های پایدار از جمله فلزات و آلاینده های آلی کیمیا در محیط دریایی هستند. در این تحقیق غلظت و منشأ ۱۴ ترکیب PAHs در آب دریا، رسوبات و صدف صخره ای *saccostrea cucullata* در سواحل استان بوشهر در طی دو فصل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های آب دریا، رسوب و صدف از ۴ ایستگاه گناوه، بوشهر، دیر و نایبند جمع آوری و بروی یخ به آزمایشگاه مرکز مطالعات و پژوهش های خلیج فارس انتقال و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۲۰- نگه داری شدند. نمونه های رسوب و صدف هموژن شده و ترکیبات PAHs آنها به کمک دستگاه سوکسله استخراج شدند. در حالیکه جهت استخراج ترکیبات آلی از نمونه های آب دریا از روش استخراج مایع- مایع استفاده شد. تمامی نمونه ها به کمک دستگاه GC-MS آنالیز شدند. همچنین محتوای کربن آلی کل رسوبات و میزان چربی بافت های صدف دو کفه ای نیز اندازه گیری شد. ایستگاه های گناوه و بوشهر تحت تاثیر پساب های شهری و صنعتی و سکوهای جداکننده نفت از آب هستند. نتایج نشان داد که غلظت ترکیبات PAHs در نمونه های آب در مناطق بین جزرومدی استان بوشهر در مقایسه با دیگر مناطق خلیج فارس و سایر نقاط جهان بسیار پایین است. بیشترین غلظت ترکیبات PAHs در ایستگاه نایبند مشاهده شد. در میان ایستگاه های مورد مطالعه، بیشترین غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات و صدف های ایستگاه های گناوه و بوشهر مشاهده شد. آلودگی بالا در این ایستگاه ها احتمالاً به علت فعالیت های صنعتی، از جمله تولید نفت در جزیره خارک و خارکو، سکوهای جداکننده نفت از آب در گناوه (بهرکان)، حمل و نقل تانکرهای نفتی و همچنین تخلیه پساب های تصفیه

نشده شهری و صنعتی است. رسوبات مناطق بین جزرومدی سواحل استان بوشهر دارای سطح آلودگی کم تا متوسط بودند. یک رابطه مستقیم و معنی دار بین مجموع PAHs و محتوای چربی بافت صدف مشاهده شد. اما بین محتوای کربن آلی کل رسوبات و مجموع PAHs رابطه مستقیم و معنی داری مشاهده نشد. جهت تعیین منشاء ورودی ترکیبات PAHs از چهار نسبت مولکولی استفاده شد. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که منشاء ورودی ترکیبات PAHs در آب های ساحلی استان بوشهر از هر دو منشاء نفتی (پتروژنیک) و سوختی (پایرولیتیک) با غالبیت ترکیبات نفتی است. در میان ۱۴ ترکیب PAHs بررسی شده در نمونه های آب دریا، رسوب و صدف ترکیبات سه و چهار حلقه ای فراوانترین ترکیبات بودند. ارتباط مستقیم و معنی دار بین مجموع غلظت ترکیبات PAHs بین رسوب و صدف، همراه با توانایی این گونه صدف ها در تجمع PAHs نشان داد که این گونه موجود مناسبی جهت پایش زیستی ترکیبات PAHs در این مناطق است.

فصل اول : مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه

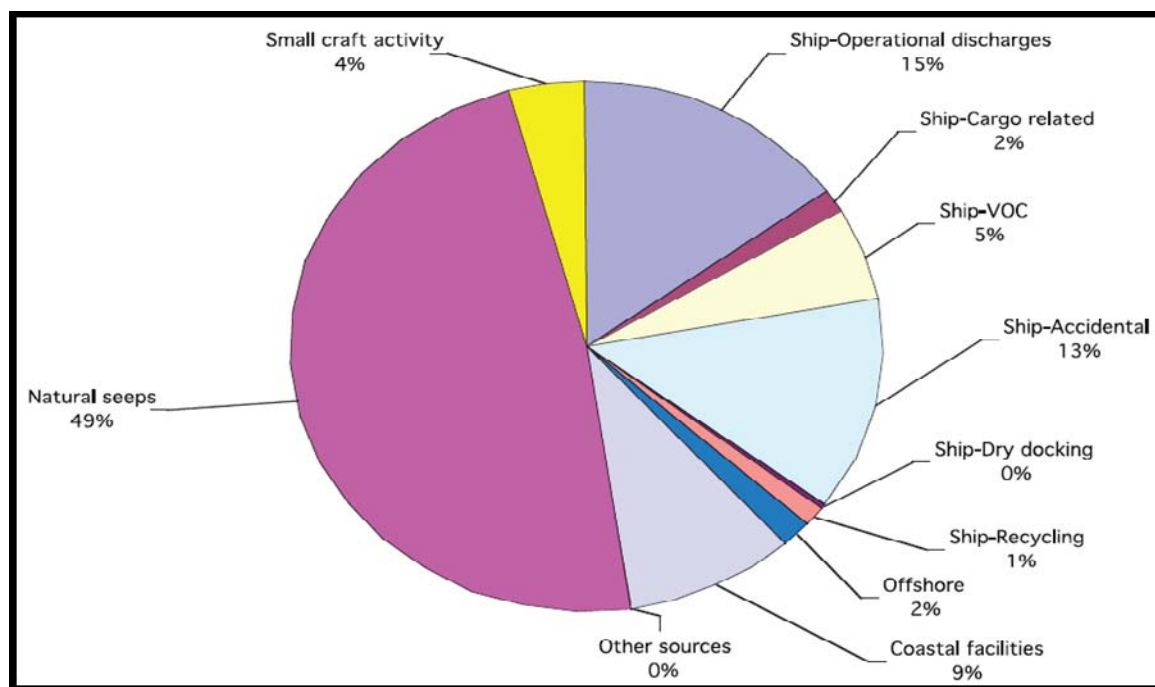
آلودگی عبارت است از هر گونه تغییر در ویژگی های اجزای متشکل محیط به طوری که استفاده پیشین از آنها ناممکن گردد، و بطور مستقیم یا غیر مستقیم منافع و حیات موجودات زنده را به مخاطره اندازد (دبیری ۱۳۷۹). آلاینده ها معمولاً در اثر فعالیت های انسان پدید می آیند و از همراهان دائمی جوامع پیشرفته بشری که تکنولوژی پیشرفته را در خدمت دارند، می باشند. از طرفی دیگر افزایش روزافزون جمعیت، درآمد سرانه، پیشرفت تکنولوژی و بالا بودن استاندارد زندگی از عوامل مهم فزاینده آلاینده ها به حساب می آیند. آلاینده های آلی در مقایسه با ترکیبات معدنی (غیر از مواد رادیو اکتیو) عمدتاً از اثرات مخرب زیست محیطی گسترده ای برخوردارند مهمترین آلاینده های آلی شامل نفت و مشتقات آن، ترکیبات ناشی از فرآیند های سوخت ناقص (PAHs) و همچنین سموم ارگانو کلره و فسفره و موادی مانند PCBs، TBT، PCDD^۱ و PCDF^۲ را می توان نام برد که در حین فرآیند های تولید، عمل آوری، مصرف یا پروسه های دفع (سوزاندن) وارد محیط زیست می شوند (ساری ۱۳۸۱).

آلودگی نفتی یکی از مهمترین آلودگی های وارد شده به محیط زیست دریایی می باشد. که از منابع مختلفی از جمله نشأت طبیعی نفت از بستر دریا که ناشی از فعالیت های تکنونیککی زمین است، تخلیه آب توازن تانکر های نفتکش،

۱- Polychloro dibenzo dioxine

۲- Polychloro dibenzo furane

حمل و نقل دریایی کشتی های نفتکش، تصادفات دریایی، حفاری و استخراج چاه های نفتی وارد دریا ها می شود (شکل ۱-۱). در محیط های دریایی، ترکیبات نفتی سبک تر طی فرآیند های قبیل اکسیداسیون نوری و اکسیداسیون توسط باکتری ها نام برده شده، تجزیه شده اما ترکیبات سنگین نفتی طی جزرومد برسوبات مناطق ساحلی نشت کرده و در طولانی مدت به موجودات ساکن در منطقه آسیب می رسانند (Zheng et al., 2000). هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs) از مهمترین گروه های هیدروکربنی در نفت می باشند که به خاطر اثرات بسیار زیانبار بر موجودات زنده از جمله اثرات سرطان زایی و جهش زایی، مورد توجه محققین قرار گرفته اند (Wright and Welbourn, 2002).



(National Research, 2003 Council)

خلیج فارس دریایی کم عمق و نیمه بسته بین شبه جزیره عربستان و ایران است که توسط تنگه هرمز از خلیج عمان و دریای آزاد جدا شده است. این خلیج بین ۲۶/۳۰ درجه و ۳۱ درجه عرض شمالی و ۴۸ درجه و ۵۶/۲۰ درجه شرقی از نصف النهار مبدأ قرار گرفته است. وسعت آن ۲۶۰۰۰۰ کیلومتر مربع، حجم آب ۹۱۰۰ کیلومتر مربع و طول آن از ابتدا تا انتها ۸۰۵ کیلومتر بوده و عمق متوسط آن ۳۶ متر می باشد. شوری آب دریای خلیج فارس بدلیل عمق کم و تبخیر فراوان از سایر قسمتهای اقیانوس هند بیشتر و بین ۴۱ - ۳۷ قسمت در هزار است. حداقل دمای ثبت شده در منطقه خلیج فارس ۱/۵ درجه سانتیگراد و حداکثر آن ۵۲/۶ درجه سانتیگراد در سایه می باشد. دمای آب خلیج فارس در مرداد ماه و در سطح آب تا ۳۵ درجه سانتیگراد افزایش می یابد (ROPME, 2003). خلیج فارس با ویژگیهای جغرافیایی و ارزش های اکولوژیک خاص خود یکی از نادرترین اکوسیستم های دریایی به شمار می رود که

مجموعه ای از موجودات زنده منحصر بفرد را شامل می گردد. اهمیت خلیج فارس بعنوان منبع مهم اقتصادی و یکی از ذخیره گاههای ارزشمند نفت و گاز در جهان است و حدود ۶۰٪ از ذخایر نفت و گاز جهان در این خلیج وجود دارد، بنابراین یکی از پر ترددترین آبراه های جهان برای تانکر های نفتی و غیر نفتی می باشد (WFB, 2000; GEO, 2000; Khan, 2002; 1999) که موجب گردیده در طی سالیان متمادی این منطقه دستخوش وقایع ناگوار نظیر جنگ، آلودگیهای نفتی و در نتیجه فجایع عظیم زیست محیطی شود به علت نشت نفت در آب های خلیج فارس از طریق تخلیه مواد نفتی به هنگام شستشوی تانکر های نفت کش، تخلیه آب توازن کشتی ها، سکو های بهره برداری از چاه های نفت و سوانحی مانند برخورد و تصادف کشتی های نفتکش و انهدام و آتش سوزی سکو های نفتی، آب های خلیج فارس را در معرض آلودگی شدید نفتی قرار داده است (Munawar et al., 2002; ROPME, 1996).



(RAPME, 1996)

استان بوشهر با مساحتی حدود ۲۷۶۵۳ کیلومترمربع در جنوب ایران و حاشیه خلیج فارس بین ۲۷ درجه و ۱۴ دقیقه تا ۳۰ درجه و ۱۶ دقیقه عرض شمالی و ۵۰ درجه و ۶ دقیقه تا ۵۲ درجه و ۵۸ دقیقه طول شرقی از نصف النهار گرینویچ قرار دارد. این استان از شمال به استان خوزستان و قسمتی از استان کهگیلویه و بویراحمد، از شرق به استان فارس، از جنوب شرقی به قسمتی از استان هرمزگان و از جنوب و غرب به خلیج فارس محدود است. این استان با داشتن ۶۲۵ کیلومتر مرز ساحلی هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ اکولوژیکی یکی از استان های مهم کشور محسوب می شود. مجتمع های عظیم پارس جنوبی در عسلویه بوشهر نقش فوق العاده ای در اقتصاد کشور دارند و حجم زیادی از تولیدات گاز کشور و محصولات پتروشیمی را به خود اختصاص داده اند. بعلاوه بزرگ ترین ترمینال صادراتی نفت خام ایران در جزیره خارک واقع شده است. سکو های نفتی اعم از دریایی و خشکی نیز در این استان قرار دارد که خود تأکیدی بر انجام تحقیقات زیست محیطی در زمینه آلودگی های نفتی می باشد. همچنین این استان از لحاظ داشتن اکوسیستم های ساحلی مانند جنگل های حرا (مانگرو) و سواحل صخره ای، گلی و ماسه ای منطقه مهمی جهت انجام مطالعات اکولوژیکی و بیولوژی محسوب می شود. مهمترین منابع آلودگی آبهای ساحلی استان بوشهر

عبارتند از حفاری چاههای نفت، غرق شدن کشتی ها، جنگهای خلیج فارس، ورود فاضلابها و پسابهای محلی، لجن و گل و لای اضافی، فاضلابها و پسابهای صنعتی، مواد زائد جامد، مواد زائد کشتی ها، سموم دفع آفات، ضایعات ناشی از لایروبی، زباله ها و ضایعات ناشی از اکتشاف و استخراج نفت در سواحل، نشت نفت، زباله های رادیو اکتیو، حرارت، رسوبات ناشی از سرازیر شدن آبهای زمینی به سمت دریا و رنگهای ضد رشد باکتری ها. در رابطه آلودگی نفتی نشت نفت و منابع نفتی از اهمیت بیشتری برخوردارند. نشت نفت در آبها شامل تخلیه مواد نفتی به داخل دریا ها یا اقیانوسها به هنگام شستشوی تانکرهای نفت کش، شن ریزی مجدد، تخلیه آب توازن کشتی ها (پایانه نفتی خلیج فارس)، عملیات نقل و انتقال نفت توسط کشتی های نفتکش، سوانح دریایی و غیره می باشد.

۱-۱-۱ اهداف تحقیق

با توجه به مطالب ذکر شده در بالا مبنی بر آلودگی نفتی خلیج فارس بررسی، پایش و تعیین منشاء آلودگی سواحل استان بوشهر نسبت به آلودگی نفتی به خصوص هیدروکربن های آروماتیک حلقوی با توجه به مطالعات اندکی که در زمینه این آلاینده ها در کشور ما صورت گرفته و پتانسیل خطر آفرینی که این ترکیبات برای محیط زیست و انسان دارند از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین در این تحقیق ما با اندازه گیری غلظت هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در آب دریا، رسوب و دوکفه ای خوراکی (*Saccostrea cucullata*)، سواحل استان بوشهر را از نظر وضعیت آلودگی و منشاء ورودی ترکیبات PAHs به محیط زیست دریایی مورد ارزیابی و پایش قرار می دهیم.





























- بررسی میزان هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در آب ایستگاه های مورد مطالعه
- بررسی میزان هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در رسوبات ایستگاه های مورد مطالعه
- بررسی میزان هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در بافت نرم صدف خوراکی (*Saccostrea cucullata*) ایستگاه های مورد مطالعه
- تعیین منشاء آلودگی هیدروکربن های آروماتیک حلقوی در ایستگاه های مورد مطالعه به کمک نسبت های مولکولی بین ترکیبات PAHs
- تعیین ارتباط بین PAH در رسوب و دو کفه ای
- تعیین میزان ارتباط بین PAH در آب و دو کفه ای
- تعیین میزان ارتباط بین میزان PAH در بافت نرم دو کفه ای و میزان چربی کل دو کفه ای

۲-۱ ترکیبات شیمیایی موجود در نفت

۹۸٪ نفت خام از ترکیبات آلی تشکیل شده است. سه گروه مهم هیدروکربن های نفت خام شامل ترکیبات آروماتیک، آلیفاتیک و سیکلو آلکان ها هستند. ترکیبات آلیفاتیک ۶۰ تا بیشتر از ۹۰ درصد هیدروکربن های نفت خام را تشکیل می دهند. شامل اتم های کربن و هیدروژن می باشند که بصورت زنجیره های خطی و شاخه دار شکل گرفته اند. ترکیبات سیکلو آلکان نیز مشابه آلیفاتیک ها از اتم های کربن و هیدروژن تشکیل شده اند با این تفاوت که بصورت حلقه شکل گرفته اند. ترکیبات آروماتیک شامل یک یا تعداد بیشتری حلقه بنزنی هستند. آروماتیک های تک حلقه ای در نفت خام شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و گزیلن می باشند. نفتالین، آنتراسن و پیرن به ترتیب ۲ و ۳ و ۴ حلقه دارند و متعلق به گروه آروماتیک های چند حلقه ای می باشند (Wright and Welbourn., 2002).

۳-۱ هیدروکربن های آروماتیک حلقوی (PAHs)

هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) گروهی از ترکیبات آلی چربی دوست هستند که از دو یا بیشتر حلقه های آروماتیک بهم جوش خورده تشکیل شده اند، که بطور عمده از طریق فعالیت های انسانی وارد محیط زیست می شوند (Mcgroddy and Farrington., 1995). این ترکیبات از حلالیت نسبتاً کمی در آب برخوردار هستند و میل شدیدی به جذب و متصل شدن به ذرات معلق و مواد کلوئیدی و در نهایت رسوبات داشته و توسط نور فرابنفش خورشید تجزیه می گردند (اسماعیلی ۱۳۸۱).

IUPAC ¹ Nomenclature	Molecular Wt.	Structural Identity	
Naphthalene	128.19		
Acenaphthylene	152.21		
Acenaphthene	154.21		
Fluorene	166.23		
Phenanthrene	178.24		
Anthracene	178.24		
Fluoranthene	202.26		
Pyrene	202.26		
Benzo(a)anthracene	228.30		
Chrysene	228.30		
Benzo(b)fluoranthene	252.32		
Benzo(k)fluoranthene	252.32		
Benzo(a)pyrene	252.32		
Benzo(ghi)perylene	276.34		
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276.34		
Dibenzo(a,h)anthracene	278.36		

(IARC working group, 1983)

از صد ترکیب پلی آروماتیک حلقوی شناسایی شده آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) ۱۶ ترکیب PAHs را بعنوان آلاینده های پیشگام معرفی کرده است (Tolosa et al., 2005). به علت جوش خوردن حلقه های مجاور به یکدیگر، اغلب ساختار مسطح یکپارچه دارند. به عنوان یک گروه خاص از ترکیبات شیمیایی، در آب کم حل می شوند و بسیار چربی دوست هستند و مقدار LogK_{ow} زیادی دارند (جدول ۱-۱). هر چقدر وزن مولکولی آنها بیشتر باشد، چربی دوستی و LogK_{ow} بیشتر است، فار بخار نیز به وزن مولکولی وابسته است، هر چقدر وزن مولکولی بیشتر باشد، فشار بخار کمتر است (Walker., 2002). از میان ترکیبات PAHs شش ترکیب برای پستانداران سرطان زا معرفی شده اند که با کشیدن دایره در شکل ۱-۳ مشخص شده اند (IARC working ۱۹۸۷ group).

(Neff, 2002)		PAHs		
ترکیبات	وزن مولکولی	حلالیت آبی (ppb)	Log K_{ow}	ثابت قانون هنری ($\text{Pa}/\text{m}^3/\text{mol}$)
نفتالین	۱۲۸	۳۱/۵۰۰	۳/۳۳	۴۵
دی بنزو تیوفن	۱۸۴	-	۴/۴۲	۴۶
فنانترون	۱۷۸	۴۳۵	۴/۴۶	۳۱/۱
آنتراسن	۱۶۶/۲	۵۹	۴/۵	۶/۵
۲- متیل فنانترون	۱۷۸/۲	۲۶۱	۴/۷۷	۲/۹
فلورانتن	۱۹۲/۳	۲۶۰	۵/۲۲	-
پایرن	۱۸۴/۳	۱۳۳	۵/۱۸	-
۱- متیل پایرن	۲۰۲/۳	-	۵/۷۲	۲
بنزو(ا)آنتراسن	۲۰۲/۳	۱۱	۵/۶۳	۱/۱
کرایسن	۲۲۸/۳	۱/۹	۵/۶۳	۰/۰۶۵
بنزو(k) فلورانتن	۲۲۸/۳	۲/۴	۶/۱۱	۰/۵۸
بنزو(e) پایرن	۲۵۲/۳	۲/۴	۶/۲۱	۰/۰۴۳
بنزو(a) پایرن	۲۵۲/۳	۳/۸	۶/۱۱	۰/۰۳۴
پرین	۲۵۲/۳	۰/۴	۶/۲۵	۰/۰۰۳
ایندنو (ا و ۲-۳ cd) پایرن	۲۷۶/۳	۲/۶	۷/۰۰	-
بنزو(ghi) پایرن	۲۷۶/۳	۰/۷	۶/۲۲	۰/۰۲۷

ترکیبات PAHs را بر اساس وزن مولکولی به دو دسته تقسیم می کنند PAHs با وزن مولکولی کم (LMW)^۱ این گروه دارای دو یا سه حلقه بنزی هستند مانند نفتالن، آنتراسن، فلورن و فنانترون که ایجاد کننده سمیت حاد می باشند و اثرات

^۱ - Low Molecular Weight

آنها روی موجودات در طی مدت زمان کوتاهی آشکار می شود. این دسته از ترکیبات PAHs، ترکیباتی غیر سرطان زا را شامل شده و به آسانی توسط فرآیند های میکروبی تجزیه می شوند. ترکیبات PAHs با وزن ملکولی زیاد (HMW)^۱ این گروه دارای چهار تا ۶ حلقه بنزنی هستند مانند فلورانتن، indeno(1,2,3-cd) Pyrene که سمیت مزمن ایجاد می کنند و دارای پتانسیل سرطان زایی و جهش زایی می باشند. در مقایسه با گروه اول، که در محیط پایدارتر بوده و به آسانی تحت تاثیر پروسه های تجزیه قرار نمی گیرند و در رسوبات ته نشین می شوند (Tam et al., 2001).

در اکوسیستم های دریایی بر حسب منشأ سه نوع PAHs یافت می شود:

۱- Pyrolytic PAHs: که از احتراق ناقص سوخت های فسیلی (زغال سنگ، بنزین، گازوئیل و نفت) تولید شده و به شکل ذرات جامد و گاز یا بخار وارد محیط می شوند. این گروه، ترکیبات PAHs با وزن مولکولی بالا را شامل می شوند.

۲- Petrogenic PAHs: که از طریق ورود نفت خام در اثر فرآیند های از قبیل ریزش مستقیم نفت، تردد نفتکش ها و رواناب های شهری وارد محیط دریایی می شوند. این گروه، ترکیباتی با وزن مولکولی پایین را شامل می شوند.

۳- Diagenetic PAHs: که از فرآیند های تجزیه مواد آلی و تولیدات حاصل از آن تولید می شوند. به عنوان مثال در نتیجه ته نشست کردن مواد آلی در رسوبات و باقی ماندن آنها طی مدت زمان طولانی، این ترکیبات تجزیه شده و نفت و یا زغال سنگ بوجود می آیند که دارای ترکیبات PAHs می باشند (Neff., 2002; Piccardo et al., 2001).

همانطور که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است، پاره ای از ترکیبات PAHs به برخی دیگر به عنوان شاخص به کار برده می شوند که به نسبت های ملکولی PAHs معروف هستند و از آنها به منظور تعیین منشأ PAHs استفاده میگردد (Magi et al., 2002). چنانچه نسبت فنانترن به آنتراسن Phe/Ant بزرگتر از ۱۵ باشد نشان دهنده پتروژنیک بودن منشأ PAHs در محیط است و اگر کوچکتر از ۱۰ باشد نشان دهنده منبع پیرولیتیک است (Baumard et al., 1998_{a,b}). اگر نسبت بین فلورانتن به پایرن Flu/PyR بزرگتر از ۱ باشد منبع پیرولیتیک و کوچکتر از ۱ پتروژنیک است (Baumard et al., 1998_{a,b}). اگر فلورانتن به فلورانتن + پایرن از ۰/۵ بیشتر باشد منبع آلودگی هیدروکربنی از منبع پیرولیتیک و اگر کمتر از ۰/۵ باشد پتروژنیک است (Budzinski et al., 1997). و چنانچه نسبت هیدروکربن های

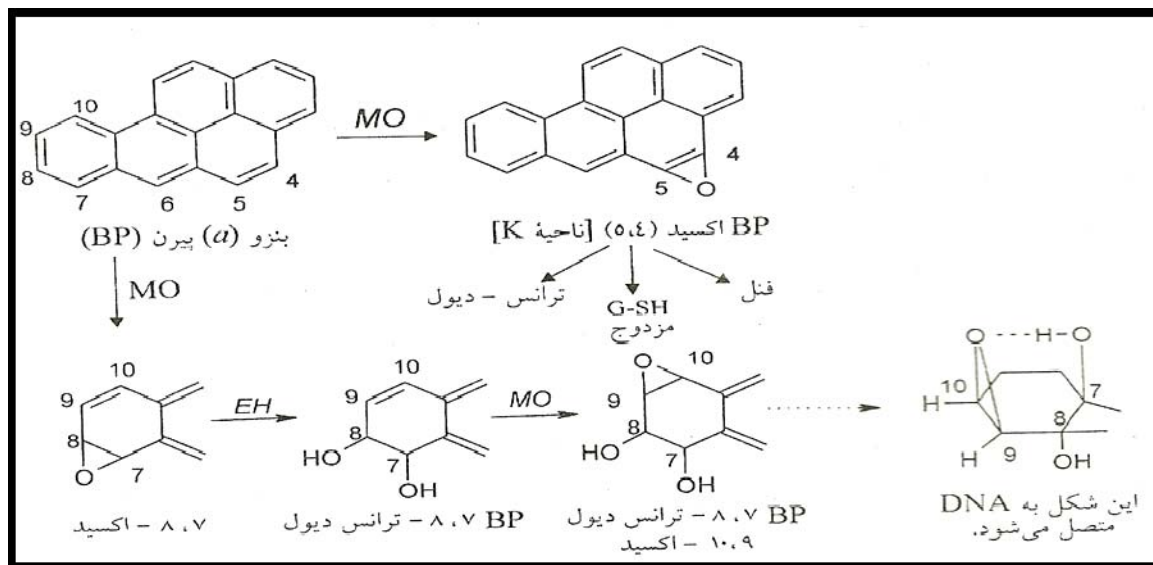
^۱ - High Molecular Weight

آروماتیک با وزن مولکولی پایین به هیدروکربن های آروماتیک با وزن مولکولی بالا (LMW/HMW) کوچکتر از ۱ باشد منبع پائولتیک و اگر بزرگتر از ۱ باشد پتروژنیک است (Tam et al., 2001).

نسبت های مولکولی	PAHs			
	LMW/HMW	Phe/Ant	Flt/Pyr	Flt/(Flt+Pyr)
پائولتیک	<۱	<۱۰	>۱	>۰/۵
پتروژنیک	۱>	>۱۵	<۱	<۰/۵
مراجع	Tam et al. (2001)	Baumard et al. (1998 _{a,b})	Baumard et al (1998 _{a,b})	Budzinski et al. (1997)

۴-۱ متابولیسم PAHs

هیدروکربن های آروماتیک حلقوی فاقد گروه های عاملی اند و از نظر شیمیایی تقریباً غیر فعال می باشند، به همین دلیل حمله متابولیکی اولیه بر روی PAHs ها به اکسایش محدود می شود، و معمولاً بوسیله سیتوکروم P450 کاتالیز می گردد. P450 ۱A۱ بویژه در فعال سازی متابولیکی سرطان زا بی از قبیل بنزو (a) پیرن دخالت دارد، که در آن اتم های اکسیژن در موقعیت های مخصوصی گنجانده می شوند. متابولیسم بنزو (a) پیرن تقریباً بطور وسیع و به تفصیل مطالعه شده است، و در این متن به عنوان نمونه متابولیسم PAHs در اینجا مورد بحث قرار می گیرد. حمله متابولیکی آغازی می تواند بروی یکی از چند موقعیت موجود در مولکول بنزو (a) پیرن باشد و اپوکسید های گوناگون تشکیل دهد. اپوکسید ها غالباً ناپایدارند و به سرعت تغییر آرایه می دهند و فنل تولید می کنند. همچنین آنها ممکن است بوسیله اپوکسید هیدرولازها به ترانس دی هیدرودیول ها و یا توسط عمل گلوکوتاتیون-S- ترانسفرازها به مزدوج های گلوکوتاتیون تبدیل شوند. هیدروکسی متابولیت ها از ملکول های اصلی قطبی تر هستند و به وسیله عمل کانجوگازها به مزدوج هایی از قبیل گلوکرونید و سولفات ها تبدیل می گردند. دو نوع اکسایش بنزو (a) پیرن در شکل ۶ نشان داده شده اند که شامل تشکیل ۷،۸ اکسید و همچنین ۴،۵ اکسید می باشد. ۴،۵ اکسید تحت شرایط سلولی ناپایدار است، و تحت اثر نوآرایی تشکیل یک فنل می دهد و تحت اثر تغییر شکل زیستی به ترانس- دی هیدرودیول یا یک مزدوج گلوکوتاتیون تبدیل می شود. ۷،۸ اکسید توسط عمل اپوکسید هیدرولاز به - ترانس- دی هیدرودیول تبدیل می شود، این ترکیب برای P450 ۱A۱ یک سوستر است و پیامد اکسایش ۷،۸- دیول- ۹،۱۰ اکسید بسیار موتاژنی را تولید می کند، که متابولیت آن تحت شرایط سلولی، با باقیمانده گوانین DNA بر هم کنش می دهد (مینو دبیری ۱۳۸۲). در واقع اگرچه آنزیم سیتوکروم P450 PAHs را متابولیز می کند اما در طی این فرآیند یک سری متابولیت های سرطان زا و جهش زا مثل دیول اپوکسید ها و دیول اپوکسید ها تولید می کنند (Walker., 2002).



() (a)

۵-۱ سرنوشت زیست محیطی PAHs

در سطح جهانی، بیشترین نشر PAHs به درون اتمسفر است و منبع اصلی آن احتراق ناقص ترکیبات آلی است. همان طور که قبلاً اشاره شد، نشر PAHs بیشتر نتیجه فعالیت انسان است، گرچه بعضی از حوادث طبیعی برای نمونه آتش سوزی جنگل ها نیز گاهی حائز اهمیت هستند. ترکیبات منتشر شده در هوا مخلوطی های پیچیده ای از PAHs های گوناگون از جمله ذرات معلق موجود در دود هستند. PAHs های هواپرد به علت ته نشست یا پخش و ریزش وارد آب های سطحی می شوند. هنگامی که به آنجا رسیدند به علت مقدار LogK_{ow} بالایی که دارند، غالباً جذب رسوبات می گردند و وارد بدن موجودات آبی می شوند (Walker, 2002). PAHs تجمع یافته در رسوبات توسط موجودات کفزی تجزیه شده و تغییر شکل زیستی پیدا می کنند، بخشی از آنها تحت واکنش های شیمیایی قرار گرفته و تجزیه می شوند، البته قابل ذکر است که واکنش های اکسیداسیون در غیاب اکسیژن بسیار کند انجام می گیرند و این مسئله یکی از مهمترین دلایل پایداری PAHs تحت شرایط غیر هوایی رسوب می باشد (Yohyi, 2005). بیشتر PAHs که وارد محیط های آبی می شوند در رودخانه ها، مصب ها و آب های ساحلی متمرکز می شوند (Neff., 2002). از آنجائیکه حساسیت PAHs به واکنش های اکسیداسیون نوری^۱ در آب کمتر از هوا است، به همین علت پایداری آنها در محیط های آبی بیشتر است. PAHs که وارد آب می شوند به سرعت جذب ذرات معلق آب شده و در یک حجم زیادی در رسوبات ته نشین می شوند، به همین خاطر است که بیشترین غلظت PAHs معمولاً در رسوبات و کمترین غلظت در آب مشاهده شده است (Neff., 2002).

^۱ - Photooxidation

PAHs در محیط های آبی دچار تغییر شکل شیمیایی و تجزیه از طریق، فرآیند هایی مثل تبخیر از سطح آب، کسایش شیمیایی و تجزیه میکروبی می شوند (Neff, 1979; Hites et al., 1980; Wilson et al., 1977). آزمایشات نشان دادند که یک ارتباط خطی قوی بین حساسیت به تجزیه نوری^۱ PAHs و وزن مولوکولی آنها وجود دارد، در واقع مولکول های سنگین تر حساسیت بیشتری به تجزیه نوری دارند، و میزان تجزیه نوری PAHs با افزایش عمق آب کاهش می یابد (Neff., 2002; Payne and Phillips, 1985). ارگانسیم های آبی PAHs را از محیط اطراف خود، غذا یا رسوبات در بدن خود تجمع می کنند (Neff, 1979; Pruell et al., 1986). میکروجلبک ها به سرعت PAHs را در غلظت های بالا تجمع می کنند، نرم تنان دوکفه ای PAHs را با سرعت از طریق آب در بدن خود تجمع می کنند و نسبت به سایر موجودات این ترکیبات را در بدن خود مدت زمان بیشتری حفظ می کنند که به علت توانایی متابولیسمی پایین این موجودات است. بیشتر ماهیان می توانند PAHs را حتی سریعتر از سخت پوستان متابولیز و دفع کنند (Neff., 2002; Varansi, 1989).

۱-۶ سمیت و اثرات PAHs بر موجودات زنده

PAHs به تنهایی واکنش ناپذیرند و سمیت کمی ایجاد می کنند. سمیت این ترکیبات در نتیجه تبدیل آنها، تحت تاثیر فرآیند های شیمیایی و یا بیوشیمیایی، به محصولات واکنش پذیر تر است. به ویژه ورود اکسیژن به ساختار حلقه ای PAH سبب قطبی شدن آنها می گردد، خاصیت الکترون کشندگی اکسیژن باعث تشکیل گونه های واکنش پذیری از قبیل یون های کربونیوم می شود. اکسایش نوری PAHs ها و تشکیل محصولات واکنش پذیر سمیت آنها را افزایش می دهد (Walker, 2002). تحقیقات در مورد سمیت PAHs ها بیشتر مربوط به خطراتی بوده است که سلامت انسان را تهدید می کند، این تحقیقات بروی خواص جهش زایی و سرطان زایی این ترکیبات متمرکز است. این دو ویژگی تا حدی به یکدیگر مربوط اند زیرا شواهد زیادی وجود دارند که نشان می دهند بعضی از محصولات افزایشی DNA که توسط متابولیت های سرطان زای PAHs تشکیل شده اند، می توانند سبب جهش های اونکوژن ها یا ژن های سرکوب کننده تومور شوند، ژن هایی که در تنظیم رشد نقش دارند (Purchase, 1994). از دیگر اثراتی که PAHs بر انسان می گذارند می توان به سرطان های پوستی، تومورهای ریوی و پستانی و تغییرات ژنتیکی اشاره کرد (Neff., 1989; Sittig, 1985; Varansi et al., 2002).

در میان ترکیبات PAHs، ترکیباتی با ۴ تا ۷ حلقه دارای بیشترین اثرات جهش زایی و سرطان زایی هستند (Grimmer and Misiel, 1983). در حالیکه ترکیباتی با دو و سه حلقه ای اثرات سمی بروی موجودات دارند. از جمله اثراتی که ترکیبات PAHs بروی موجودات زنده می گذارند می توان به مرگ زود رس کرم های حلقوی نرئیس (Durou

^۱ - Photolysis

Hook et al., 2006; Miller et) آنها در آن‌ها (et al., 2007)، تاخیر در زمان تخم ریزی ماهیان و کاهش توانایی باروری در آنها (et al., 2004)، اختلال در دستگاه ایمنی ماهیان (Quddus et al., 2005)، کاهش فعالیت ماکروفاژی و کاهش تکثیر لنفوسیت ماهیان و سایر آسیب‌های هیستوپاتولوژیکی در ماهیان و تخریب سیستم اندوکرین اشاره کرد (Noasksson et al., 2003). همچنین این ترکیبات صدماتی را در دوکفه‌ای‌ها به دنبال دارند که از جمله آن‌ها می‌توان اثر بروی آبشش و خفگی دوکفه‌ای‌ها (Chang, 2004)، آسیب‌های هیستوپاتولوژیک در دوکفه‌ای‌ها و تخریب سیستم اندوکرین دوکفه‌ای‌ها (Marigomez et al., 2006).

۱-۷ تجمع زیستی (Bioaccumulation)

تجمع زیستی^۱ به توانایی یک موجود زنده در تغلیظ، تجمع و بزرگنمایی یک ماده شیمیایی مستقیماً از محیط اطراف یا غیر مستقیم از طریق زنجیره غذایی، اطلاق می‌شود (Bruggeman, 1982). این تعریف کلی تجمع خودش به دو تعریف دیگر تقسیم شود: تغلیظ زیستی^۲ و بزرگنمایی زیستی^۳. تغلیظ زیستی پدیده‌ای است که در آن یک ماده شیمیایی مستقیماً از طریق آب بوسیله موجود جذب می‌شود و بزرگنمایی زیستی به افزایش غلظت یک ماده شیمیایی در بدن موجود با حرکت در طول زنجیره غذایی اطلاق می‌شود (Bruggeman, 1982)، در واقع افزایش زیستی در طول زنجیره غذایی می‌تواند نتیجه تغلیظ زیستی و تجمع زیستی باشد (Walker, 2002). PAHs بوسیله بی‌مهرگان آبری که توانایی تغییر شکل زیستی موثر این ترکیبات را ندارند، می‌توانند تجمع زیستی بیابند (Livingstone, 1992). علت تجمع زیستی این ترکیبات در نرم‌تنان و بسیاری از بی‌مهرگان آبری این است که سیستم MFO^۴ بر پایه آنزیم سیتوکروم P450 در این موجودات کاملاً مشخص نشده است (Walker, 2002). نرم‌تنان و گونه‌های دافنیا، نمونه‌هایی از موجودات هستند که PAHs ها به آسانی در بدنشان تجمع می‌یابند، از طرفی دیگر ماهی‌ها و سایر مهرداران آبری PAHs ها را به آسانی تغییر شکل زیستی می‌دهند. بدین ترتیب بر خلاف ترکیبات چند کلره مقاوم و فلزات سنگین، در مورد PAHs بزرگنمایی زیستی در مسیر زنجیره غذایی ادامه نمی‌یابد. بنابراین موجوداتی که در راس زنجیره غذایی آبی قرار دارند از راه غذا در معرض غلظت ثابتی از PAHs قرار نمی‌گیرند (Walker, 2002).

^۱ - Bioaccumulation

^۲ - Bioconcentration

^۳ - Biomagnification

^۴ - Mixed Function Oxygenated

۸-۱ پایش زیستی PAHs^۱

برای تعیین اثرات آلودگی، تعیین منابع و غلظت آلاینده ها در محیط های آبی به ارزیابی و پایش محیط نیاز است برای این منظور رسوبات مواد بسیار مفیدی هستند زیرا آلاینده ها را در خود نگه داشته و تصویر واضحی از حوادثی که در محیط آبی رخ داده است نشان می دهند (Vasseur and Cossu-Leguille, 2003). بنابراین برای پایش محیط کافی است که غلظت آلاینده در محیط بررسی شود. اما برای ارزیابی میزان دستیابی زیستی^۲ آلاینده توسط موجودات زنده موجود در محیط آلوده، باید میزان آلاینده در موجود نیز بررسی شود تا تعیین شود که چه مقدار از آلاینده ی محیط توسط موجود زنده دریافت می شود. چون ممکن است آلاینده ای در محیط باشد اما برای موجود زنده قابل دسترس نباشد بنابراین خطری هم ندارد در واقع وجود مواد آلاینده زمانی مشکل ساز خواهد شد که توسط موجود زنده جذب شود. (Wright and Welbourn, 2002). یکی از مهم ترین روش ها برای آگاهی از وضعیت فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک محیط ها، مطالعه ی مستقیم گیاهان یا جانورانی است که در آن ها زیست می کنند زیرا موجوداتی که در یک اکوسیستم زیست می کنند با محیط اطراف خود در ارتباط هستند و بالطبع تحت تاثیر این تغییرات گرفته و به هر ماده مضر موجود در محیط پاسخ می دهند از این رو گونه های مختلفی از آن ها می توانند جهت بررسی و پایش آلودگی مورد استفاده قرار گیرند، این کار پایش زیستی نام می گیرد (Frouin et al., 2007). بعضی از موجودات به خاطر شرایط خاص بدنی، مکان زندگیشان و نوع تغذیه، آلاینده را به خوبی جذب کرده و در بدن خود ذخیره می کنند (Giam and Ray, 2000). به موجوداتی که در پایش زیستی محیط به کار می روند پیشگر زیستی^۳ گفته می شود (Valavanidis et al., 2008).

دوکفه ای ها به طور وسیعی به عنوان موجودات دیده بان زیستی و پیشگر در برنامه بین المللی مانیتورینگ آلاینده ها مثل Mussle Watch بین المللی استفاده می شوند (Agarval, 2005). محققان در دهه های اخیر از جنس *Mytilus galloprovincialis* به عنوان شاخص زیستی برای ارزیابی آلودگی هیدروکربن های نفتی استفاده کرده اند (Valavanidis et al., 2008). در بین دوکفه ای ها *Crassostrea gigas*, *Crassostrea comercialis*, *Saccostrea Crassostrea virginica*, *Ostrea irridescens*, *Pinctada radiata* (Marigomez et al., 2006), *Saccostrea echinata* (Auffret et al., 2006), *Mytilus cucullata* (Niyogi et al., 2001), *galloprovincialis*, *Mytilus edulis* (Lavado et oal., 2006) مهم ترین صدف هایی هستند که از آن ها در نقاط مختلف دنیا جهت پایش زیستی استفاده شده اند.

^۱ - Biomonitoring

^۲ - Bioavailability

^۳ - Bioindicator

از جمله دلایل استفاده از دوکفه ای ها جهت انجام برنامه های پایش زیست محیطی موارد زیر می باشند:

- ۱) دوکفه ای ها گسترش جهانی داشته و این ویژگی مشکلات مربوط به مقایسه ی داده های بدست آمده از گونه های مختلف را در مکان های مختلف به حداقل می رساند.
- ۲) دوکفه ای ها موجودات ساکنی بوده و بنابراین در مقایسه با موجودات متحرک موجود در یک زیستگاه، پایشگر های زیستی مناسبی برای آلودگی می باشند (Bocchetti et al., 2008).
- ۳) به دلیل این که دوکفه ای ها آلاینده را طی زمان های طولانی در خود ذخیره می کنند، با بررسی میزان آلودگی در این موجودات می توان از تاریخچه منطقه آلوده مطلع شد حتی اگر آلودگی از منطقه رفع شده باشد (Romeo et al., 2003).
- ۴) در مقایسه با ماهی ها و سخت پوستان دوکفه ای ها، آنزیم لازم جهت تجزیه ی تعدادی از مواد خارجی از قبیل هیدروکربن ها و PCBs را نداشته، بنابراین برآوردی که از بررسی این قبیل آلودگی ها در دوکفه ای ها صورت می گیرد، از صحت و دقت بالاتری برخوردار می باشد.
- ۵) در مقایسه با سایر موجودات دارای تحمل بالایی در برابر آلودگی می باشند و در شرایط سخت آلودگی باقی مانده در حالی که جمعیت سایر موجودات کاهش یافته و یا به طور کلی از بین می روند (Vasseur and Cossu-Leguile, 2003).
- ۶) دوکفه ای ها به دلیل قدرت سازش پذیری بالا قابل انتقال بوده و در مناطق مهار شده زیر جزر و مدی یا خود جزر و مدی (در جایی که در حالت عادی نمی توانند وجود داشته باشند) نگهداری می شوند. بدین وسیله با توسعه این موجودات در این مناطق، وضعیت موجود قابل بررسی می باشد.
- ۷) آن ها در سطح جهانی ارزش غذایی داشته، بنابراین محاسبه ی میزان آلودگی شیمیایی برای سلامت عمومی ضروری می باشد.
- ۸) در نهایت بزرگترین مزیت استفاده از دوکفه ای ها این است که دستیابی زیستی آلودگی ها را بطور مستقیم امکان پذیر می سازند، بنابراین زمانی که یک آلودگی رخ می دهد، بدلیل در دسترس بودن موجود پایش گر، آلودگی قابل اندازه گیری می باشد (Romeo et al., 2003).

۹-۱ ویژگی های Biomonitor

موجوداتی که به عنوان شاخص زیستی (Bioindicator) به کار می روند باید دارای ویژگی های خاصی باشند از جمله:

۱. در محیط بطور دائم و به وفور وجود داشته باشند.

۲. به راحتی قابل شناسایی باشد.
۳. باید وضعیت اکولوژیکی و همچنین خصوصیات طبیعی موجود شناخته شده باشد.
۴. تنظیم کننده آلاینده نباشد بلکه باید آلاینده را در خود تجمع دهد.
۵. مهاجر نباشند بلکه در محل زندگی خود ساکن باشند (Giam and Ray, 2000)

پاسخ های موجودات در ارتباط با تغییرات موجود در محیط یکسان نیست. حتی سطوح پاسخ ها و تغییرات در موجودات مختلف در شرایط اکولوژیکی متفاوت نیز ممکن است یکسان نباشد. به عنوان مثال غلظت مشابه یک آلودگی بوجود آمده در سطح جمعیت و یا جامعه و حتی موجودات مشابه، به دلیل حساسیت های متفاوت ممکن است رفتارهای متفاوتی را به وجود آورد. با وجود این محدودیت ها پایش زیستی محیط یک روش مطلوبی است زیرا یک راه ساده، ارزان و قابل اطمینانی را برای بررسی وضعیت واقعی محیط فراهم می کند. با همه این تفاسیر استفاده از شاخص های زیستی دارای مزایای فراوانی می باشد که از آن جمله می توان به این موارد اشاره کرد: بیانگر میزان آلودگی در محیط هستند، می توانند به شناخت مکانیزم سمیت مواد کمک کنند، آن ها قادرند به موقع در مورد خسارت وارده به محیط هشدار دهند، با بررسی این موجودات می توان به بهبود وضعیت محیط پی برد، با استفاده از آن ها می توان بین عوامل تنش زا و اثراتشان در محیط ارتباط برقرار کرد، از آن ها می توان در ارزیابی خطرات اکولوژیک استفاده کرد (Oehlmann and Schulte-Oehlmann, 2003).

۱-۱۰ زیست شناسی صدف خوراکی (*Saccostrea cucullata*)

مهمترین ویژگی دوکفه ایها این است که جزء اولین سطوح مصرف کنندگان دریا بوده و فیتوپلانکتون ها را مستقیماً به مواد پروتئینی تبدیل می کنند. به همین دلیل این گروه از نرم تنان بعد از ماهی ها، مهمترین آبریان پرورشی دنیا محسوب شده و ۳۰٪ از محصولات پرورشی دریایی را تشکیل می دهند. صدف خوراکی *S. cucullata* نیز از جمله دو کفه ایهایی است که در نقاط مختلف دنیا پرورش داده شده و به مصرف می رسد (Petros and Rice, 2003). مهمترین مصرف کنندگان این صدف کشورهای نظیر ژاپن و کشورهای آسیای شرقی می باشند (and Sakumar, 1998). خاستگاه اصلی دوکفه ای *S. cucullata* بیشتر در جنوب شرق آسیا و اقیانوس آرام می باشد. این صدف در عمق ۱-۱۵ متری نواحی ساحلی زیست کرده و بیش تر در نواحی سنگی و صخره ای به شکل سیمانی سخت به صخره ها و ریشه های درختان مانگرو می چسبد. از لحاظ رنگ، ظاهر خارجی آن قهوه ای ارغوانی و داخل آن به رنگ سفید شیری و گاهی ابلق سیاه سفید می باشد، لبه های صدف بصورت کنگره دار و شکاف صدف اغلب تیره رنگ می باشد (Coles et al., 1997).



(*Saccostrea cucullata*)

اندازه طبیعی آن در نقاط مختلف دنیا متفاوت است، بعنوان مثال در سواحل دریایی مدیترانه ۴۰-۶۰ میلی متر و در اقیانوس آرام به ۱۳۰ میلی متر هم می رسد. از نظر دامنه میزان تحمل دامنه شوری بین ۳۸-۵ ppt می باشد در جنگل های حرا و خورها به ۴۰-۴۵ ppt نیز می رسد بهترین درجه شوری برای لارو آن ۱۵-۱۶ ppt می باشد. در یک محدوده طبیعی بین ۴۰-۵۰ درجه سانتیگراد فعالیت می کنند. بهترین دما برای تولید مثل آنها ۲۰-۳۰ درجه سانتیگراد و تغذیه فیلتر خوار و دوره تخم ریزی آن از اوایل تیر تا اواخر مهرماه است. تغذیه این دو کفه ای از مواد معلق می باشد که به روش فیلتر کردن انجام می شود. عمل فیلتر کردن به اندازه ذرات، صدف، درجه حرارت و سرعت جریان آب بستگی دارد. این صدف هر چیزی را که در دامنه اندازه فیتوپلانکتون های بین ۱۰-۵ میکرون باشد را فیلتر می کنند. البته در شرایط بد غذایی ۲-۳ میکرون را نیز جذب می کنند (Sakumar and Joseph, 1998). جایگاه سیستماتیک صدف مورد مطالعه در جدول ۱-۳ بیان شده است.

(Coles et al., 1997)

Saccostrea cucullata

Kingdom	Animalia
Animalia	Mollusca
Class	Bivalvia
Order	Filibranchia
Subclass	Petiomorphia
Family	Ostreidae
Genus	Saccostrea
Species	<i>Saccostrea cucullata</i>

۱۰-۱ پیشینه مطالعات

همانطور که در بخش های قبل توضیح داده شده PAHs بعلت خواص ویژه ای که دارند موضوع بسیاری از مطالعات زیست محیطی در سراسر جهان قرار گرفته اند، و اندازه گیری و تعیین استاندارد های مجاز این آلاینده ها و پایش زیستی این ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته است. البته مطالعه بروی این آلاینده های خطرناک در کشور ما بسیار محدود بوده است.

در خارج از کشور :

❖ Lydia Gaspare و همکارانش در سال ۲۰۰۸ میزان هیدروکربن های حلقوی را در صدف *Saccostera cucullata* و رسوبات در منطقه بین جزرومدی دار سلام تانزانیا مورد بررسی قرار دادند، میزان ۱۶ PAHs را اندازه گرفتند که در رسوبات بین ۷۸-۲۵۰۰۰ ng/g وزن خشک و ۱۷۰-۶۵۰ ng/g وزن خشک در صدف گزارش دادند. آنها صنایع مختلفی از جمله کارخانجات تعمیر و ساخت اتومبیل، کارخانه های رنگ سازی و کاغذ سازی و تخلیه فاضلاب های تصفیه نشده به دریا را عامل بالا بودن میزان PAHs در رسوبات این نواحی دانستند.

❖ Bihari Nevenka و همکارانش در سال ۲۰۰۷ هیدروکربن های آروماتیک حلقوی را در آب دریا، رسوبات و ماسل *Mytilus galloprovincialis* در خلیج Rijeka در دریای Adriatic اندازه گرفتند که بیشترین غلظت در رسوبات گزارش شد. ترکیبات دو و سه حلقه ای بیشترین غلظت را در نمونه های آب دریا داشتند. منبع آلودگی آب دریا و رسوبات مخلوطی از منابع سوختی (Pyrolitic) و نفتی (پتروژنیک) بود. آنها تاسیسات اقتصادی از جمله پتروشیمی ها، تاسیسات تولید کننده برق و فعالیت های بندری و کشتیرانی که در سواحل خلیج قرار دارند را عامل منابع پتروژنیک و پایرولیتیک PAHs گزارش کردند.

❖ Valavanidis در سال ۲۰۰۸ میزان پلی آروماتیک ها را در آب دریا و ماسل های بومی (*Mytilus galloprovincialis*) در سواحل خلیج Sarnikos یونان بررسی کردند که از ۱۷ PAHs تنها ۹ تا در آب شناسایی شد، آنها جذب PAHs آب را از طریق آبشش مهمترین مسیر جذب آلاینده توسط موجود معرفی کردند. طی این تحقیق تعداد آلاینده های تجمع یافته در بافت های ماسل وابسته به تعدادی از فاکتورهای زیستی و غیر زیستی بیان شد. آنها هم چنین ثابت کردند که ماسل ها مخصوصا جنس *Mytilus* و سایر دو کفه ای ها موجوداتی بسیار مناسب برای پایش زیستی هستند. در این مطالعه میزان PAHs در بافت های نرم (آبشش و مانتل) در ماسل های بومی بسیار بالاتر از آن هایی بود که از آب دریا گزارش شده بود.

❖ Zakaria و همکارانش در سال ۲۰۰۲ توزیع و پراکنش PAHs را در رود خانه و مصب های مالزی بررسی کردند . در واقع طی این مطالعه دو راه اصلی ورود PAHs به محیط های آبی مشخص شد که یکی ریختن نفت سفید و دیگری انتشار ترکیبات نفت از وسایل نقلیه به سطوح جاده ها و شسته شدن توسط جریان های آبی به محیط های دریایی بود. در این مطالعه از نسبت متیل فنانترن به فنانترن MP/P برای تعیین منبع آلودگی استفاده شد که این نسبت ۰/۷۴ بدست آمد که نشان دهنده ورود PAHs پتروژنیک به رسوبات شهر مالزی بود.

❖ Baumard و همکارانش در سال ۱۹۹۸ پراکنش ترکیبات PAHs را در رسوبات و ماسل (*Mytilus galloprovincialis*) به کمک دستگاه GC-MS مورد بررسی قرار دادند. غلظت ترکیبات PAHs در رسوبات کمتر از ۱ تا ۸۵۰۰ ng/g وزن خشک گزارش کردند. آلوده ترین نمونه هایی رسوب مربوط به مناطق بندری بود. ماسل های دارای میزان اندکی از ترکیبات PAHs بودند (۸۰-۲۵۰ ng/g) بجز در نمونه های جمع آوری شده در دو بندر (پورت و ندرس و بارسلونا). آنها نتیجه گرفتند که در دریایی مدیترانه دسترسی زیستی ترکیبات آلی جذب شده در رسوبات مثل PAHs تحت تاثیر منابعی است که این ترکیبات از آن منشاء می گیرند. ترکیبات پایرولیتیک (پنج و شش حلقه ای) به آسانی در دسترس زستی موجودات نیستند بر خلاف هیدروکربن های نفتی (دو ، سه و متیل PAHs) که براحتی در ماسل ها تجمع می شوند.

❖ Cortazar و همکاران در سال ۲۰۰۸ توزیع و تجمع زیستی PAH را در منطقه حفاظت شده ملی یونسکو (Urdaibai) مورد مطالعه قرار دادند. هدف اولیه این کار مطالعه توزیع زمانی و مکانی PAHs در این مصب و مشخص کردن مسیرهای جذب این ترکیبات می باشد. از زمان شروع این مطالعه، ریزش نفتی Prestige بیشتر از ۴۰×۱۰^۶ کیلوگرم سوخت سنگین را در خلیج Biscay وارد کرد. بنابراین بررسی اثرات این تصادف بر روی این مصب حساس نیز جزء اهداف این کار قرار گرفت. غلظت های PAH ۱۶ در رسوبات و اویستر جنس *Crassostrea* گرفته شده از منطقه حفاظت شده UNESCO در Urdaibai (کشور Basque، خلیج Biscay) اندازه گیری شد. کل غلظت PAH در رسوبات از ۰/۷ تا ۱۴۰ میکروگرم بر کیلوگرم و در اویسترها از ۳۰۰ تا ۱۴۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک محاسبه شد. در نتیجه این ریزش تصادفی اثرات آن در غلظت کل و بویژه در چندین نسبت های تشخیص و آنالیز داده چند متغیری مشاهده شد (این ریزش احتمالاً بر تغییرات زمانی و مکانی PAH به همان اندازه منابع تاثیر گذار می باشد). همچنین پارامترهای BAF (فاکتور تجمع زیستی) و BSAF

فاکتور تجمع رسوب - موجود زنده) برای استنتاج از اینکه مواد ذره ای مسیرهای مطلوبی برای جذب PAH در اویسترهای این مصب می باشند، محاسبه شدند.

❖ توزیع مکانی و ترکیب هیدروکربن های آروماتیک حلقوی و هیدروکربن های خطی در موجودات زنده و رسوبات ساحلی از چهار کشور اطراف خلیج (بحرین، قطر، امارات متحده عربی و عمان) توسط Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۵ بررسی شد. سطوح کل هیدروکربن های نفتی TPH، مخلوط حل نشده هیدروکربن های خطی و هیدروکربن های پلی آروماتیک حلقوی در رسوبات و موجودات زنده در مقایسه با مکان هایی در سراسر دنیا که به صورت مزمن با آلودگی نفتی در تماس بودند، نسبتاً پایین بود. تنها در مورد رسوبات جمع آوری شده نزدیک پالایشگاه نفت BAPCO در بحرین، حاوی غلظت های ۷۷۹ ug/g کل هیدروکربن های نفتی معادل ۶/۶ ug/g مجموع کل PAHها، این منطقه را به عنوان نواحی که به طور مزمن با نفت آلوده شده اند دسته بندی کرد.

❖ Ross و Oros در سال ۲۰۰۵ مجموع ۲۵ پلی آروماتیک حلقوی را در دو کفه ایها در مصب سنفرانسیسکو مورد بررسی قرار دادند که رنج آن بین ۱۰۹۳-۲۱ ng/g وزن خشک بود گزارش دادند.

❖ در این مطالعه غلظت های PAH توسط M.Suhaimi و همکاران در سال ۲۰۰۷ در رسوبات سواحل شرقی مالزی تعیین شده است. در حدود ۱۰ ایستگاه در طول سواحل شرقی مناطق ساحلی برای جمع آوری نمونه های رسوب با استفاده از گرپ نمونه بردار انتخاب شد. مجموع PAHها در محدوده بین ۰/۲۶ تا ۰/۵۹ میکرو گرم بر گرم وزن خشک یافت شد. داده های حاصل از این مطالعه نشان داد که منبع اصلی PAH در رسوبات این منطقه منشاء پیرولیتیکی می باشد.

❖ Mostafa و همکارانش در سال ۲۰۰۹ وضعیت آلودگی رسوبات ساحلی Hadhramout خلیج عدن در یمن را نسبت به ترکیبات PAHs بررسی کردند. رسوبات سطحی برای آنالیز PAHsها با دو تا شش حلقه به کمک دستگاه GC-MS از ۱۷ ایستگاه جمع آوری شد. غلظت PAHs در رسوبات بین ۶۰۴ تا ۲/۲ ng/g وزن خشک، و غلظت PAHs در ترمینال نفتی Al-Dhabha و مناطق شهری بیشتر بود. مقایسه غلظت PAHs در این مطالعه با سایر نقاط دنیا آلودگی کم تا متوسط را برای این مناطق ساحلی Hadhramout نشان می داد. بررسی منبع