بررسی غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در صدف *Barbatia helblingii* در سواحل بوشهر

معصومه محمودی[۱]؛ علیرضا صفاهیه*[۲]؛ یدالله نیک‌پور[۳]؛ کمال غانمی[٤] و امیر مهدویانی [٥]

a.safahieh@kmsu.ac.ir

۱-دانشگاه آزاد اسلامی واحد دورود

۲، ۳ و ٤ - گروه بیولوژی دریا، دانشگاه علوم وفنون دریایی خرمشهر، صندوق پستی: ٦٦٥

٥- اداره کل محیط زیست استان بوشهر

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۸۹ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۱

چکیده

بسیاری از آبزیان بدلیل خوراکی بودن از نظر شیلاتی حائز اهمیت هستند. اما برخی از آنان در محیط‌های مستعد آلودگی می‌توانند آلاینده‌ها را در خود انباشته به انسان یا سایر آبزیان منتقل نمایند. در این بین دو کفه‌ای‌ها بدلیل نداشتن سیستم متابولیسمی و دفع پیشرفته آلاینده‌ها استعداد بیشتری در تجمع دادن آلاینده‌ها دارند. صدف تابوت موجدار (*Barbatia helblingii*) گونه‌ای صافی‌خوار بوده که در سواحل صخره‌ای بوشهر پراکندگی خوبی داشته و از گونه‌های خوراکی بشمار می‌آید. آبهای ساحلی استان بوشهر تحت تأثیر آلودگی‌های خلیج فارس می‌باشد. صنایع نفت و گاز و فاضلاب‌های شهری و صنعتی در این منطقه باعث آلودگی مناطق ساحلی به هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) می‌شود. به منظور مطالعه PAHs در صدف *B. helblingii* نمونه‌برداری از صدف مذکور در زمستان ۱۳۸۷ در پنج ایستگاه در طول ساحل شهرستان بوشهر در بهمن ماه ۱۳۸۷ انجام شد. از هر ایستگاه ۳۰ نمونه صدف هم اندازه جمع‌آوری شد. بافت نرم صدف‌ها توسط روش سوکسله هضم و محتوای هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) آنها توسط حلال هگزان استخراج گردید و سپس به کمک دستگاه HPLC مدل KANUER تفکیک و اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد غلظت PAHs کل در ایستگاه‌های رافائل، شغاب، آب شیرین کن، ناحیه صنعتی و هلیله بترتیب برابر ۶۳۸/۰، ۴۷۰/۷، ۱۴۰/۳، ۴۹۵/۰ و ۳۷۳/۲ نانوگرم برگرم نمونه خشک می‌باشد. اختلاف معنی‌دار آماری بین غلظت PAHs کل در ایستگاههای مختلف مشاهده گردید. بیشترین غلظت این ترکیبات در صدف‌های جمع‌آوری شده از ایستگاه رافائل و کمترین مقادیر ترکیبات یاد شده مربوط به صدف‌های ایستگاه آب شیرین کن بوده است. بیشترین غلظت از محتوای PAHs کل مربوط به ترکیبات سه حلقه‌ای PAHs بود. میانگین غلظت PAHs کل در صدف *B. helblingii* در سواحل بوشهر۴۲۳/۴ نانوگرم برگرم بوده است که در مقایسه با سایر مطالعات انجام شده در خلیج فارس و سایر نقاط دنیا در حد نیمه آلوده تا آلوده می‌باشد.

لغات کلیدی: ترکیبات نفتی، دوکفه‌ای ها، صدف *Barbatia helblingii*، سواحل بوشهر

*نویسنده مسئول

مقدمه

بسیاری از آبزیان شیلاتی بویژه دوکفه‌ای‌ها بدلیل نداشتن سیستم‌های پیشرفته سم‌زدایی و دفع آلاینده‌ها قادرند مقادیر نسبتاً قابل توجهی از این مواد را در بدن خود انباشته سازند و در هنگام خورده شدن توسط سایر موجودات یا انسان به بدن مصرف‌کنندگان خود انتقال داده از این طریق خطراتی را برای آنان ایجاد نمایند. دوکفه‌ای تابوت موجدار با نام علمی *Barbatia helblingii* در خلیج فارس در بسترهای صخره‌ای و شنی در بخش پایین ناحیه جزر و مدی وجود داشته و تقریباً فراوان است که دارای ارزش اقتصادی و خوراکی نیز هست. این صدف از پراکندگی نسبتاً خوبی در سواحل بوشهر برخوردار است.

استان بوشهر تا حدود زیادی تحت تاثیر آلودگی‌های خلیج فارس قرار دارد. فعالیت‌های عمده‌ای که در بخش نفت در خلیج فارس صورت می‌گیرد میزان ورود هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)را به دریا می‌افزاید (Beg *et al*., 2001). علاوه بر این کشتی‌های نفت‌کش، سکوها، لوله‌های انتقال نفت، صنایع گاز و پتروشیمی و فاضلابهای شهری و صنعتی، مهمترین عوامل آلودگی PAHs در آبهای ساحلی استان بوشهر هستند. ترکیبات PAHs برای موجودات سمی هستند، اما در انسانها معمولاً موجب بیماری می‌شوند (اسماعیلی ساری، ۱۳۸۲). بسیاری از ترکیبات PAHs سرطان‌زا بوده و نتیجه تماس انسان با این ترکیبات موضوع تحقیقات بسیاری را بخود اختصاص داده است (Manoli *et al*., 2000) از آنجایی که ترکیبات مذکور آب گریز هستند تمایل زیادی به تجمع در بافت‌های چرب دارند و تجمع آنها در جانداران آبزی باعث بروز عوارضی مانند تغییر در گامتوژنز، تمایز جنسیت و رشد و نمو می‌گردد (Orbea & Cajaraville, 2006).

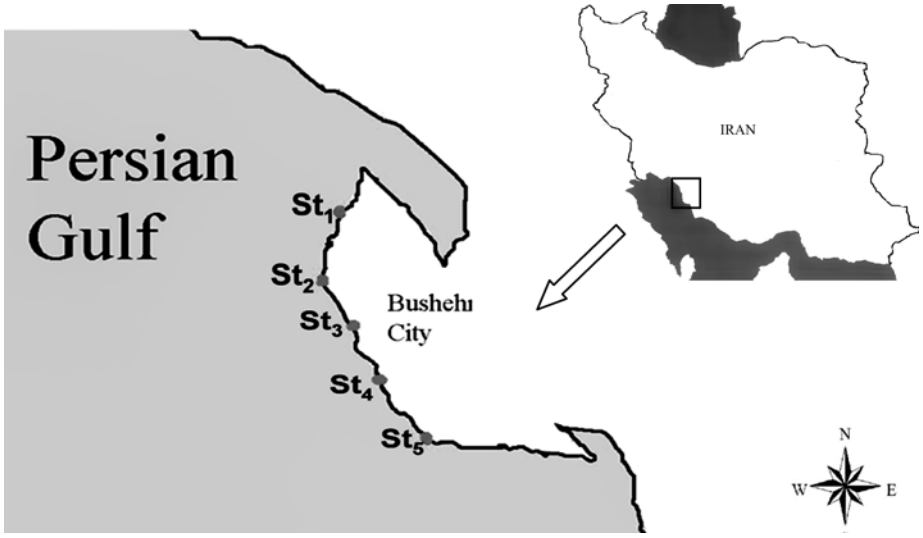
دوکفه‌ای‌ها نسبت به ماهی‌ها و دیگر آبزیان توانایی کمی در متابولیزم PAHs دارند (Varanasi *et al*., 1985) لذا نقش مهمی در تجمع دادن و انتقال آلاینده‌ها به سطوح بالای اکوسیستم و حتی انسان ایفا می‌کنند. از سوی دیگر این موجودات در مطالعات تجمع زیستی (Bioaccumulation) و پایش زیستی (Biomonitoring) آلودگی PAHs در سواحل استفاده وسیعی دارند (Hass & Murphy, 2003). از اینرو همواره مطالعات متعددی بر میزان تجمع این ترکیبات در دوکفه‌ای‌های گوناگون صورت گرفته و می‌گیرد.

Tolosa و همکاران (۲۰۰۵) غلظت تر کیبات PAHs را در دوکفه‌ای *Circentia callipyga* در سواحل قطر ۱۰۵ نانوگرم برگرم و در دوکفه‌ای صخره‌زی *Saccostrea cucullata* در سواحل عمان ۶۶ نانوگرم برگرم گزارش نمودند. میزان گزارش شده این ترکیبات در صدف مذکور (*Saccostrea cucullata*) در سواحل استان بوشهر بیش از مقادیر آن در سواحل عمان و در حدود ۱۹۰/۳۳ نانوگرم برگرم بود (Mirza *et al*., 2011). این گزارش عمدتاً مربوط به موجودات و سواحلی بود که اکثر آنان خارج از محیط شهری بوشهر واقع شده‌اند. از آنجا که ا طلاعات کافی از میزان ترکیبات نفتی زیان‌بار و سرطان‌زای (PAHs) در دوکفه‌ای‌ها در محدوده شهر بوشهر در دست نیست این تحقیق به منظور بررسی غلظت ترکیبات مذکور در صدف *B. helblingii* در سواحل بوشهر صورت گرفت.

مواد و روش کار

نمونه‌برداری از صدف دوکفه‌ای *Barbatia helblingii* در بهمن ماه ۱۳۸۷ انجام شد. بدین منظور در طول ساحل شهرستان بوشهر با توجه به مناطق پراکنش صدف *B. helblingii* و احتمال وجود آلودگی PAHs پنج ایستگاه شامل رافائل، اسکله شغاب، آب شیرین کن، ناحیه صنعتی و هلیله انتخاب گردید (شکل ۱). در ایستگاه رافائل وجود اسکله باربری و صیادی و همچنین فاضلاب شهری و رستوران از عوامل آلاینده بشمار می‌آیند. فاضلاب مجتمع‌های مسکونی و تعمیرات هواپیما وارد ساحل شغاب می‌شوند. علاوه بر اینکه احداث اسکله نیز در این منطقه مزید بر علت شده است. در ناحیه صنعتی و هلیله نیز اسکله صیادی از عوامل عمده ورود آلاینده‌ها به دریا بشمار می‌آیند. در ایستگاه آب شیرین کن تنها منبع آلودگی وجود زباله‌های خانگی می‌باشد و به همین دلیل ایستگاه مذکور می‌تواند نقش شاهد را در این مطالعه داشته باشد. نام و عمده فعالیت‌های انسانی جاری در هر ایستگاه در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور سنجش PAHs در صدف *B. helblinii*، از هر ایستگاه ۳۰ نمونه صدف هم‌اندازه با میانگین (± انحراف معیار) (۵±۳۵ میلی‌متر) برداشت شد. برای جدا نمودن صدفها از صخره از قلم و چکش استفاده گردید. صدفها را درون سطلی از جنس فولاد ضد زنگ قرار داده و جهت رفع گل یا ماسه‌های چسبیده به آنها با آب دریا شستشو داده شدند. نمونه‌ها را به یک ظرف شیشه‌ای تیره و دهانه گشاد که محیط درون آن با ورقه آلومینیومی کاملاً پوشانده شده انتقال داده و روی آن با ورقه آلومینیومی پوشیده شد. نمونه‌ها درون یخدان محتوی یخ خرد شده قرار داده شده و به آزمایشگاه منتقل گردیدند و تا زمان آنالیز در فریزر ۲۰- درجه سانتیگراد نگهداری شدند (Cortazar *et al*., 2008).



شکل ۱: موقعیت منطقه و ایستگاههای مورد مطالعه (ساحل شهرستان بوشهر)

جدول ۱: مختصات جغرافیایی ایستگاههای نمونه‌برداری و منابع آلاینده

شماره	ایستگاه	مختصات جغرافیایی	منابع آلاینده
۱	رافائل	"۹/ ٤٥ ' ٥٧ ° ۲۸ شمالی "٤٣/۲ ' ٤٨ ° ٥٠ شرقی	اسکله باربری و صیادی، فاضلاب شهری و رستوران
۲	اسکله شغاب	"۳۷/۷ ' ٥٥ ° ۲۸ شمالی "۲٦/۷ ' ٤٨ ° ٥٠ شرقی	احداث اسکله ، فاضلاب مجتمع‌های مسکونی و تعمیرات هواپیما
۳	آب شیرین کن	"۱۲/۷ ' ٥٤ ° ۲۸ شمالی "۹ ' ٤۹ ° ٥٠ شرقی	زباله‌های شهری
٤	ناحیه صنعتی	"۲۰ ' ٥۲ ° ۲۸ شمالی "۳۳/۳ ' ٥٠ ° ٥٠ شرقی	اسکله صیادی، فعالیت‌های صنعتی شخصی
٥	هلیله	"۳/۳ ' ٥٠ ° ۲۸ شمالی "۳۱/۹ ' ٥۲ ° ٥٠ شرقی	اسکله صیادی، زباله‌های خانگی

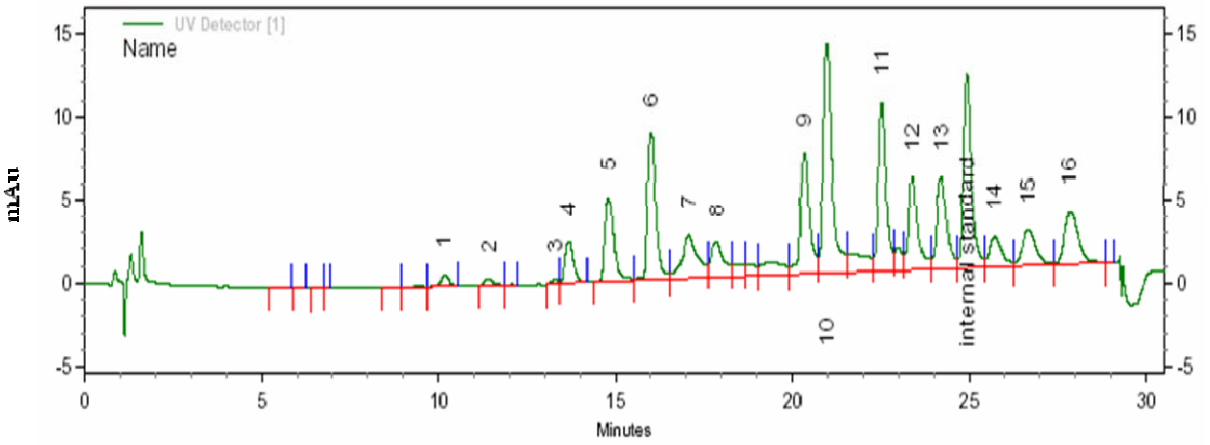
بعد از مخلوط کردن بافت نرم هر ۶-۵ صدف با هم و یکدست (Homogenize) کردن آنها، نمونه‌ها توسط دستگاه خشک‌کن انجمادی (Freeze Dryer) خشک گردیدند. به منظور هضم و استخراج PAHs حدود ۵ گرم نمونه بافت نرم خشک شده صدف به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر متانول و ۱ میلی‌لیتر محلول دکاکلروبی‌فنیل ۱۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر، بعنوان استاندارد درونی، (EPA, 1986) به مدت ۱۶ ساعت درون سیستم سوکسله قرار داده شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید پتاسیم ۲ مولار، به منظور هضم چربی به بالن محتوی حلال اضافه نموده و مدت ۲ ساعت دیگر سوکسله ادامه داده شد. پس از سرد شدن مخلوط را درون قیف جدا کننده ریخته و ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۹۰ میلی‌لیتر هگزان نرمال به آن اضافه شد و پس از تکان دادن و مخلوط کردن کامل، قیف جدا کننده روی پایه قرار داده شد تا دو فاز آلی و آبی از هم جدا گردند. عمل استخراج با دو حجم ۵۰ میلی‌لیتری هگزان تکرار گشت. تمامی فاز آلی جدا شده توسط دستگاه تبخیر کننده چرخان تغلیظ شد و پس از عبور از ستون پاک کننده، مجددا توسط دستگاه تبخیر کننده چرخان به حجم ۵ میلی‌لیتر رسانده شد. نمونه درون ویال‌های مدرج قرار گرفت و پس از تبخیر کامل حلال، در یک میلی‌لیتر استو نیتریل حل و برای تزریق به دستگاه HPLC آماده شد (MOOPAM, 1999; EPA, 1996).

برای سنجش و تعیین غلظت PAHs از دستگاه HPLC[۶] مدل KANUER مجهز به آشکارساز UV[۷] استفاده شد. ستون مورد استفاده فاز معکوس C_{18} بطول ۲۵۰ و قطر ۴/۵ میلیمتر و

قطر ذرات داخلی ۵ میکرون بوده است. روش استفاده شده جهت سنجش ۱۶ ترکیب PAHs فاز متحرک اولیه آب و استونیتریل به نسبت ۶۰ درصد آب و ۴۰ درصد استونیتریل با سرعت جریان ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه بود که طی زمان ۳۱ دقیقه به ۱۰۰ درصد استونیتریل تبدیل می‌شود.

به منظور رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه و تعیین غلظت ۱۶ ترکیب PAHs مورد مطالعه، از محلول استاندارد (PAH Calibration Mix) دارای شماره کاتالوگ 47940-U محصول شرکت SUPELCO و محلول Decachlorobiphenyl بعنوان استاندارد درونی با شماره کاتالوگ 48318 محصول شرکت SUPELCO استفاده شد (نمودار ۱).

به منظور بررسی نرمال بودن داده‌ها از تست Shapiro-Wilk استفاده شد. برای مقایسه غلظت PAHs در بافت نرم صدف‌ها در ایستگاههای مختلف از آزمون آنالیز واریانس یکطرفه (ANOVA) استفاده شد و پس از مشاهده اختلاف معنی‌دار بین ایستگاههای مختلف از نظر غلظت PAHs، از پس آزمون توکی (Tukey test) برای تعیین گروه‌های مشابه و متفاوت استفاده گردید.



نمودار ۱ : کروماتوگرام مربوط به محلول استاندارد کالیبراسیون

۱- نفتالن،۲- آسنفتن، ۳- آسنفتیلن، ٤- فلورن، ٥- فنانترن، ٦-آنتراسن، ۷-فلورانتن، ۸-پایرن، ۹-بنزو(a) آنتراسن، ۱۰-کرایسن، ۱۱-بنزو(b) فلورانتن، ۱۲-بنزو(k) فلورانتن، ۱۳—بنزو (a) پایرن، ۱٤-دی بنزو (a,h) آنتراسن، ۱۵-بنزو (g,h,i) پریلن، ۱٦- ایندنوپایرن، Internal standard- دکا کلروبی فنیل.

نتایج

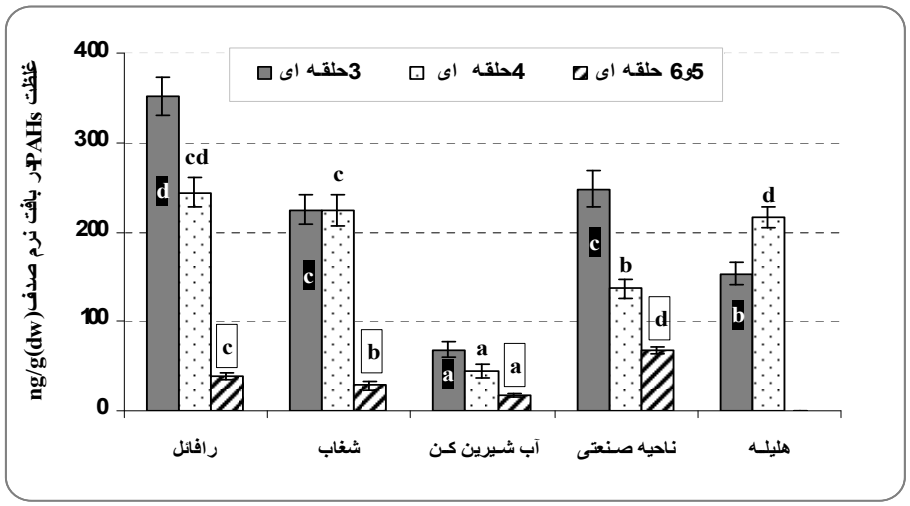
بازیابی استاندارد درونی در نمونه‌های مورد بررسی ۸۷ درصد بود که موید دقت بکار رفته در مراحل مختلف قابل قبول می‌باشد. غلظت کل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در بافت نرم صدف‌های جمع‌آوری شده از ایستگاه رافائل ۶۳۸/۰، شغاب ۴۷۰/۷، آب شیرین کن ۱۴۰/۳، ناحیه صنعتی ۴۹۵/۰ و هلیله ۳۷۳/۲ نانوگرم بر گرم نمونه خشک بود. جدول ۲ غلظت ترکیبات مختلف PAHs را به تفکیک در ایستگاههای مختلف نشان می‌دهد. تفاوت معنی‌دار آماری بین غلظت PAHs در ایستگاههای مختلف مشاهده شد ($P<0.05$). در ایستگاه رافائل، شغاب و ناحیه صنعتی ترکیبات فنانترن و پایرن غلظت قابل توجهی داشتند. در ایستگاه آب شیرین کن غلظت آسنفتیلن و در ایستگاه هلیله فنانترن و فلورانتن غلظت‌های بالایی داشتند. از میان ترکیبات PAHs بیشترین غلظت مربوط به مجموع ترکیبات سه حلقه‌ای و کمترین غلظت مربوط به ترکیبات پنج و شش حلقه‌ای بود. در نمودار ۲ غلظت ترکیبات PAHs براساس تعداد حلقه در ایستگاههای مورد مطالعه مقایسه شده است. بیشترین و کمترین مقدار ترکیبات سه حلقه‌ای بترتیب در ایستگاه رافائل و آب شیرین کن بوده است. در مورد ترکیبات چهار حلقه‌ای ایستگاه هلیله بیشترین مقدار را داشته است. ترکیبات پنج و شش حلقه‌ای بیشترین غلظت را در ایستگاه ناحیه صنعتی داشتند. میانگین غلظت ترکیبات سه حلقه‌ای در بافت نرم صدف در سواحل بوشهر ۲۲۶/۲، چهار حلقه‌ای۱۵۹/۱۶ و پنج و شش حلقه‌ای ۳۰/۸ نانوگرم بر گرم نمونه خشک است.

جدول ۲: غلظت PAHs در بافت نرم صدف *B. helblingii* در ایستگاههای مختلف برحسب نانوگرم بر گرم (میانگین ± انحراف معیار)

نام ترکیب	رافائل	شغاب	آب شیرین کن	ناحیه صنعتی	هلیله
نفتالن	---	---	---	---	---
آسنفتیلن	۶۶/۸±۸/۳	---	۳۹/۱±۳/۵	---	۸/۸±۱/۹
آسنفتن	۸۸/۶±۱۰/۹	۶۴/۸±۶/۳	۱۵/۸±۱/۶	۴۵/۱±۳/۹	۴۰/۲±۲/۹
فلورن	۴۰/۹±۳/۴	۵۵/۸±۴/۸	۴/۸±۰/۳	۴۰/۶±۳/۲	۱/۹±۰/۳
فنانترن	۱۳۷/۵±۱۳/۹	۱۰۶/۸±۱۱/۰	۱۰/۵±۱/۳	۱۰۱/۰±۱۱/۱	۱۱۵/۹±۶/۴
آنتراسن	۵۹/۳±/۰۶	۲۷/۷±۳/۰	۲/۵±۰/۳	۴۹/۴±۱۲/۷	۷/۰±۱/۷
فلورانتن	۵۷/۰±/۰۵	۳۷/۷±۳/۶	۱۳/۴±۱/۸	۳۷/۱±۳/۲	۲۲/۳±۱/۵
پایرن	۱۴۶/۸±۱۵/۱	۹۱/۲±۴/۴	۱۸/۸±۳/۴	۹۷/۸±۱۵/۲	۹۶/۳±۴/۵
بنزو (a) آنتراسن	۲/۹±۱/۴	۲/۸±۴۵/۸	۸/۶±۱/۱	۶/۷±۰/۶	۳۹/۶±۳/۷
کرایسن	---	۱۸/۹±۱/۷	۶/۶±۰/۷	۷/۲±۰/۹	۴۱/۲±۳/۰
بنزو (b) فلورانتن	---	---	۸/۴±۰/۸	---	---
بنزو (k) فلورانتن	۳۲/۱±۲/۹	۰/۶±۶/۲	۱۱/۴۳±۲/۱۴	۱۸/۲±۲/۶	---
بنزو (a) پایرن	---	۱۵/۸±۲/۷	---	۵۵/۹±۴/۱	---
دی بنزو (a,h) آنتراسن	---	---	---	---	---
بنزو (g,h,i) پریلن	---	---	---	---	---
ایندنوپایرن	۶/۲±۲/۰	---	---	---	---
PAHs کل	۶۳۸/۰±۶۶/۶ [c]	۴۷۰/۷±۳۹/۹ [b]	۱۴۰/۳±۱۶/۶ [a]	۴۹۵/۰±۶۱/۷ [b]	۳۷۳/۲±۲۶/۰ [b]

مقادیر مشخص شده با حروف مختلف دارای اختلاف معنی‌دار هستند (P<۰/۰۵).

- پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه.



نمودار ۲: مقایسه غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک ۳ حلقه‌ای، ٤ حلقه‌ای و ٥ و ٦ حلقه‌ای در بافت نرم صدف *B. helblingii* در ایستگاههای مورد مطالعه. حروف نامشابه بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها هستند (P<۰/۰۵).

بحث

طبق رهنمود کمیسیون انجمن‌های اروپایی (European Commission Regulation, 2006)، غلظت مجاز PAHs در فرآورده‌های غذایی، حداکثر مجاز غلظت بنزو آلفا پایرن بعنوان شاخص این ترکیبات، در دوکفه‌ای‌ها، ۱۰ نانوگرم در گرم وزن تر می‌باشد. به منظور مقایسه با این مقدار رهنمودی غلظت بنزوآلفاپایرن در صدف *B. helblingii*، برحسب نانوگرم برگرم وزن خشک اندازه‌گیری شده و با ضریب تبدیل ۰/۲۴ (Nisbet & LaGoy, 1992)، غلظت بنزوآلفاپایرن برحسب نانوگرم برگرم وزن تر محاسبه گردید. اگرچه غلظت بنزوآلفاپایرن در صدفهای ایستگاه ناحیه صنعتی بیش از حد مجاز بوده است. لیکن میانگین غلظت بنزوآلفاپایرن در صدف *B. helblingii* ۳/۴۴ نانوگرم بر گرم وزن تر بوده است که مقدار مذکور از حد مجاز بنزوآلفاپایرن در دوکفه‌ای‌ها کمتر می‌باشد.

براساس نتایج بدست آمده میانگین غلظت PAHs کل در بافت نرم صدف *B. helblingii*، ۴۲۳/۴ نانوگرم بر گرم وزن خشک بوده است. در جدول ۳ غلظت PAHs کل در صدف مورد مطالعه در ساحل بوشهر با غلظت این ترکیبات در اویسترها و آبزیان سایر مناطق جهان مقایسه شده است.

با توجه به جدول غلظت PAHs در ماهی‌ها کمتر از اویسترها بوده است. این مسئله می‌تواند بدلیل متابولیزیم این ترکیبات توسط کبد ماهی‌ها باشد (Varanasi *et al*., 1989; D'Adamo *et al*., 1997). مقایسه غلظت PAHs کل در صدف *B. helblingii* با سایر اویسترها نشان داد که غلظت PAHs کل در صدف مذکور از غلظت این ترکیبات در *Mytilus galloprovincialis* در دریای مدیترانه سواحل اسپانیا و فرانسه و *Crassostrea virginia* در خلیج موبیل (آلباما) بیشتر است. با توجه به جدول، غلظت PAHs کل در صدف مورد مطالعه از غلظت این ترکیبات در صدف *Ostera edulis* در آبهای ساحلی لبنان و *Crassostrea* sp. در اقیانوس اطلس خلیج بیساکی، کمتر بوده است.

مقایسه غلظت بنزو آلفا پایرن در صدف تابوت موجدار و سایر آبزیان مطالعه شده مشخص نمود که غلظت این ترکیب در بافت نرم گونه مورد مطالعه بالاتر از سایر آبزیان می‌باشد. صدف *B. helblingii* در بخش پایین ناحیه جزر و مدی قرار دارد و مدت زمانی که در شبانه‌روز در جزر قرار می‌گیرد طولانی نمی‌باشد و همواره در معرض آلاینده‌های موجود در آب می‌باشد.

نتایج نشان داد بین غلظت PAHs دربافت نرم صدف ایستگاههای مختلف تفاوت معنی‌دار آماری وجود دارد. بدین ترتیب که غلظت PAHs در صدفهای مربوط به ایستگاه رافائل بیشترین غلظت و صدفهای مربوط به ایستگاه آب شیرین کن کمترین غلظت را داشتند و غلظت در بافت نرم صدف در سایر ایستگاهها حد واسط غلظت در صدفهای این دو مکان بوده است. بیشترین منابع آلاینده میان ایستگاههای مطالعاتی به ایستگاه رافائل اختصاص دارد. ایستگاه رافائل و پس از آن شغاب بدلیل قرار گرفتن در ساحل شهر و تحت تاثیر قرار گرفتن با فعالیت‌های حمل و نقل اسکله‌ها و مضافا ورود فاضلاب شهری، نسبت به سایر ایستگاهها آلودگی PAHs بالاتری داشتند. کمترین مقدار PAHs در صدفهای مربوط به ایستگاه آب شیرین کن سنجیده شد که احتمالاً بدلیل دور بودن این منطقه از اسکله‌ها و عدم ورود فاضلاب بوده است.

بررسی نسبت محتوای PAHs از نظر تعداد حلقه نشان داد که PAHs سه حلقه‌ای بیشتر از چهار حلقه‌ای و چهارحلقه‌ای بیشتر از پنج و شش حلقه‌ای در بافت نرم صدف مورد مطالعه تراکم دارند. یکی از عوامل عمده تراکم بالای ترکیبات سه و چهار حلقه‌ای در صدف، مسیر جذب ترکیبات توسط صدف مورد مطالعه است. با توجه به اینکه صدف مورد مطالعه معلق‌خوار است، بیشتر در معرض ترکیبات محلول در آب (با تعداد حلقه کمتر) قرار می‌گیرد. ترکیبات با تعداد حلقه بالا بدلیل وزن مولکولی زیاد و حلالیت کم بیشتر در فاز رسوب قرار دارند و کمتر در دسترس صدف مورد مطالعه قرار می‌گیرند (Djomo *et al*., 1996). الگوی متفاوت ترکیبات براساس تعداد حلقه در ایستگاههای مورد مطالعه همچنین می‌تواند مربوط به حضور منابع آلاینده مختلف در ایستگاهها باشد (Restrepo *et al*., 2008).

در جدول ۴ توالی PAHs براساس تعداد حلقه در آبزیان مناطق مختلف با صدف *B. helblingii* مقایسه شده است. بطور کلی غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک سه حلقه‌ای و چهار حلقه‌ای در موجودات به مراتب بیشتر از هیدروکربن‌های پنج و شش حلقه‌ای می‌باشد (Baumard *et al*., 1998a). در مطالعه‌ای که Perugini و همکاران (۲۰۰۷) انجام دادند توالی PAHs براساس تعداد حلقه در خرچنگ *Nephrops norvegicus* و دو گونه ماهی *Scomber scomberus* و *Micromesistius poutassou* مشابه صدف *B. helblingii* بوده است. در مطالعه مذکور در ماهی *Merluccius merluccicus* که در عمق ۷۰ تا ۳۷۰ متری زیست می‌کند و ماهی *Mullus barbatus* که محل زیست آن در رسوبات است، ترکیبات چهار حلقه‌ای نسبت به ترکیبات سه حلقه‌ای غلظت بیشتری دارند. توالی PAHs در صدف*Crassostrea virginica* مکزیک و صدف *Mytilus Chilensis* شیلی مشابه صدف *B. helblingii* بوده است و غلظت ترکیبات سه حلقه‌ای بیشتر از چهار حلقه‌ای و چهار حلقه‌ای بیشتر از پنج و شش حلقه‌ای بوده است.

جدول ۳: مقایسه غلظت PAHs کل در صدف *B. helblingii* در سواحل بوشهر با سایر آبزیان

گونه مورد مطالعه	tPAHs	بنزو(a)پایرن	منطقه مورد مطالعه	منبع
ماهی				
Epinephelus coioides	٦٥/٦٦	–	خلیج فارس، قطر	Tolosa *et al*., 2005
Epinephelus coioide	٢٣/٩	–	خلیج فارس، بحرین	Tolosa *et al*., 2005
Lethrinus nebulosus	٤٣	–	خلیج فارس، قطر	Tolosa *et al*., 2005
Lethrinus nebulosus	٢٥	–	خلیج فارس، عربستان	Tolosa *et al*., 2005
Mullus barbatus	٢٤/٤٣	٠/٣٥	دریای مدیترانه	Baumard *et al*., 1998a
Serranus scriba	٥٨/١١	٠/٥٣	دریای مدیترانه	Baumard *et al*., 1998a
سخت پوست				
Mysid euphausiids	٣٦٤/٥	١١/٨٦	دریای مدیترانه	Baumard *et al*., 1998a
اویستر				
Crassostrea sp.	٥٢٤	–	اطلس، خلیج بیساکی	Cortazar *et al*., 2008
Ostera edulis	١٢٥*	٢/٢٧	آبهای ساحلی لبنان	Kelly *et al*., 2008
Crassostrea virginia	٣١٢	–	خلیج موبیل، آلاما	Peachey, 2003
Mytilus galloprovincialis	٩٨/٨٠	١/٥	دریای مدیترانه	Baumard *et al*., 1998b
Barbatia helblingii	٤٢٣/٤	١٤/٣٤	خلیج فارس، بوشهر	مطالعه حاضر

* غلظت بر حسب نانوگرم بر گرم وزن تر

– گزارش نشده است.

در صورتیکه در صدف *Mytilus galloprovincialis* اقیانوس اطلس سواحل اسپانیا و فرانسه، غلظت ترکیبات چهار حلقه‌ای بیشتر از ترکیبات سه حلقه‌ای بوده است. با توجه به جدول ترتیب غلظت PAHs براساس تعداد حلقه در دو گونه صدف *Mytilus* در دو منطقه مطالعاتی مختلف با یکدیگر متفاوت بوده است. در سواحل بوشهر نیز ایستگاه هلیله الگوی متفاوتی نسبت به سایر ایستگاهها داشته است. بدین ترتیب که غلظت PAHs چهار حلقه‌ای در صدف‌های این ایستگاه بیشتر از PAHs سه حلقه‌ای بوده است. این ایستگاه خارج از شهر قرار گرفته و از اسکله‌ها و فاضلاب شهری دور می‌باشد. به نظر می‌رسد یکی از عوامل تغییر در توالی حلقه‌ها در این ایستگاه تفاوت در نوع آلودگی این مکان نسبت به سایر مکانها باشد. بعلاوه مطالعات حاکی از آن است که حتی ترکیبات PAHs دارای وزن مولکولی یکسان، در شرایط محیطی مختلف دارای دینامیک انتقال متفاوتی هستند (Dickhut *et al*., 2000).

براساس نتایج بدست آمده غلظت ترکیبات PAHs در صدفهای جمع‌آوری شده از سواحل بوشهر در ایستگاههای نزدیک به اسکله‌ها بیشتر از سایر ایستگاهها بوده است. میانگین غلظت PAHs در صدف *B. helblingii* نسبت به ماهی‌ها و سایر آبزیان مطالعه شده در دنیا بیشتر بوده و نسبت به صدفهای مطالعه شده در سایر نقاط دنیا در حد میانه تا آلوده می‌باشد. از آنجایی که امکان انتقال ترکیبات مورد نظر از صدف مورد مطالعه به مصرف‌کنندگان سطوح بالاتر مانند ماهی و انسان وجود دارد غلظت ترکیبات PAHs در سواحل بوشهر نگران کننده می‌باشد و پایش مستمر این ترکیبات در منطقه ضروری به نظر می‌رسد.

منابع

اسماعیلی ساری، ع.، ۱۳۸۲. آلایندهها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست. نشر نقش مهر، تهران. صفحات ۷۷ تا ۷۹.

Barroso E.N., Bouchot G.G., Perez O.Z. and Sericano J.L., 1999. Polynuclear aromatic Hhydrocarbons in American oysters *Crassostrea virginica* from the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. Marine Pollution Bulletin, 38:637-645.

جدول ٤: مقایسه غلظت PAHs براساس تعداد حلقه در آبزیان مناطق مختلف جهان با صدف *B. helblingii*

گونه مورد مطالعه	غلظت (براساس تعداد حلقه)	منطقه مورد مطالعه	منبع
ماهی			
Scomber scomberus	*٥و٦ <٤ <٣	دریای آدریاتیک، ایتالیا	Perugini *et al*., 2007
Micromesistius poutassou	*٥و٦ <٤ <٣	دریای آدریاتیک، ایتالیا	Perugini *et al*., 2007
Merluccius merluccicus	*٥و٦ <٣ <٤	دریای آدریاتیک، ایتالیا	Perugini *et al*., 2007
Mullus barbatus	*٥و٦ <٣ <٤	دریای آدریاتیک، ایتالیا	Perugini *et al*., 2007
خرچنگ			
Nephrops norvegicus	*٥و٦ <٤ <٣	دریای آدریاتیک، ایتالیا	Perugini *et al*., 2007
دوکفه‌ای			
Mytilus galloprovincialis	*٥و٦ <٣ <٤	سواحل اسپانیا و فرانسه	Baumard *et al*., 1998a
Mytilus chilensis	*٥و٦ <٤ <٣	خلیج کورال، جنوب شیلی	Fleming *et al*., 2004
Crassostrea virginica	*٥و٦ <٤ <٣	تالاب ترمینو، مکزیک	Barroso *et al*., 1999
Barbatia helblingii	*٥و٦ <٤ <٣	خلیج فارس، سواحل بوشهر	مطالعه حاضر

*** تعداد حلقه**

Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Sorbe J.C., Burgeot T. and Belloca J., 1998a. Concentration of PAH in various marine organisms in relation to those in sediments to throphic level. Marin Pollution Bulletin, 36:951-960.

Baumard P., Buzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T. and Bellocq J., 1998b. Origin and bioavailibility of PAHs in the Mediterranea Sea from mussul and sediment records, estuarin. Coastal and Shelf Science, 47:77-90.

Beg M.U., Al-Muzaini S., Saeed T., Jacob P.G., Beg K.R., Al-Bahloul M., Al-Matrouk K., Al-Obaid T. and Kurian A., 2001. Chemical contamination and toxicity of sediment from a coastal area receiving industrial effluents. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 41:289-297.

Cortazar E., Bartolomé L., Arrasate S., Usobiaga A., Raposo J.C., Zuloaga O. and Etxebarria N., 2008. Distribution and bioaccumulation of PAHs in the UNESCO protected natural reserve of Urdaibai Bay of Biscay. Chemosphere, 72:1467–1474.

D'Adamo R., Pelosi S., Trotta P. and Sansone G., 1997. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. Marine Chemistry, 56:45-49.

Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson K.E., Liu K., Arzayus K.M., Walker S.E. and Edgecombe G., Gaylor M.O. and MacDonald E.H., 2000. Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay Region. Environmental Science and Technology, 34:4635-4640.

Djomo J.E., Garrigues P. and Narbonne J.F., 1996. Uptake and depuration of polyclic aromatic hydrocarbons from sediment by the zebrafish (*Bracydanio rerio*). Environmental Toxicology and Chemistry, 15:1177-1181.

EC-European Commission Regulation, 2006. Setting maximum levels contaminants in food stuffs. Official Journal of the European Union, 364:5-24.

EPA (United States Environmental Protection Agency), 1986. Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 13P.

EPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Method 3540C, Soxhlet Extraction. 8P.

Fleming H.P., Adalberto J., Asencio P. and Gutierrez E., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of Corral Bay, south central Chile. Environmental Monitoring, 6:229–223.

Hass G. and Murphy L., 2003. Massachusetts monitoring program, Massachusetts Water Resources Authority, permit number MA0103284, pp.1-5.

Kelly C., Santillo D., Johnston P., Fayad J., Ghalia L., Baker K. and Law R., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from coastal waters of the Lebanon 10 months after the Jiyeh oil spill in 2006. Marine Pollution Bulletin, 56:1215–1233.

Manoli E., Samara C., Konstantinou I. and Albanis T., 2000. Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of northern Greece. Chemosphere, 41:1845-1855.

Mirza R., Mohammadi M., Dadolahi Sohrab A., Safahieh A., Savari A. and Hajeb P., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater, sediment and rock oyster (*Saccostrea Cucullata*) from the northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province). Water Air Soil Pollution, 223:189−198.

MOOPAM, 1999. Standard methods for chemical analysis of petroleaum hydrocarbons. Regional Organization for the Protection of Marine Environment. Third addition. Kuwait.

Nisbet I.C.T. and LaGoy P.K., 1992. Toxic equivalency factor (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regional Toxicology and Pharmacology, 16:290-300.

Orbea A. and Cajaraville M.P., 2006. Peroxisome proliferation and antioxidant enzymes in transplanted mussels of four basque estuaries with different levels of polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl pollution. Environmental and Toxicological Chemistry, 25:1616–1626.

Peachey R.B.G., 2003. Tributyltin and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Mobile Bay, Alabama: A review. Marine Pollution Bulletin, 46:1365–1371.

Perugini M., Visciano P., Giammarino A., Manera M. and Di Nardo W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy. Chemospher, 66:1904-1910.

Restrepo B.J., Verbel J.V., Lu Sh., Ferna´ndez J.G., Avila R.B., Hoyos I.O., Aldous K.M., Addink R., and Kannan K., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. Environmental Pollution, 151:452-459.

Ruppert E.E., Fox R. and Barnes R.D., 2004. Invertebrate Zoology. Chapter 12. pp.367-402.

Tolosa I., Mora S.I., Fowler S.W., Villeneuve J.P., Bartocci J. and Cattini C., 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. Marine Pollution Bulletin, 50:1619-1633

Varanasi U., Reichert W.L., Stein J.E., Brown D.W. and Sanborn H.R., 1985. Bioavailability and biotransformation of aromatic hydrocarbons in benthic organisms exposed to sediment from an urban estuary. Environmental Science and Technology, 19:836-841.

Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in *Barbatia helblingii* at Bushehr waters

Mahmodi M.[(1)]; Safshieh A.R.*[(2)]: Nikpour Y.[(3)]; Ghanemi K.[(4)] and Mahdavian A.[(5)]

safahieh@hotmail.com

1-Isalmic Azad University, Dorood Branch, Iran

2,3,4- Sciences and Marine Technology University of Khoramshar, P.O.BoX:669 Khoramshar, Iran

5- Environment Main Office of Bushehr Province, Bushehr, Iran

Received: February 2011 Accepted: August 2012

Keywords: Oil components, Bivalves, *Barbatia helblingii*, Bushehr coasts, Iran

Abstract

Many aquatic organisms are important due to human consumption. Yet some organisms can accumulate pollutants from contaminated environment and transfer them to other organisms or human. Among the mentioned organisms, bivalves have potential to accumulate pollutants because their detoxification system is not well developed. Ark clam (*Barbatia helblingii*) is a filter feeder and edible bivalve species, which is well distributed in Bushehr shoreline. Coastal waters of Bushehr is potentially contaminated by various contaminants particularly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) which mainly originate from oil industries and municipal wastewaters. These contaminants may accumulate in Ark clams. In order to study PAHs concentration in *B. helblingii* about 30 individuals with similar size were collected from 5 stations along Bushehr shoreline. The clam's soft tissues were digested by Soxhlet, extracted with hexane and their PAHs content were analyzed using HPLC (KANUER) system. Results showed that total PAHs content of the clams from Rafael, Sheghab, Abshirinkon, industrial zone and Helyleh were 638.0, 470.7, 140.3, 495.0 and 373.2ng g^{-1}, respectively. Significant correlation was observed between total PAHs concentrations in different stations. Three aromatic rings hydrocarbons constituted the major part of total PAHs. The average total PAHs concentration in the clams was 423.42ng g^{-1}, which was within the range of previous studies in the Persian Gulf or other parts of the world.

*Corresponding author