

ارزیابی مخاطره اکولوژیک ناشی از ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطحی تالاب انزلی در سال ۱۳۸۹

رخساره عظیمی یانچشمه^۱، علیرضا ریاحی بختیاری^۲، ثمر مرتضوی^۳

دریافت: ۹۲/۰۳/۲۶ پذیرش: ۹۲/۰۶/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: در طی سال‌های اخیر، ورود آلاینده‌های نفتی بویژه هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) به تالاب انزلی، حیات موجودات آن را بشدت مورد تهدید قرار داده است. لذا مطالعه کنونی با هدف اندازه‌گیری و مقایسه غلظت ترکیبات PAH با شاخص‌های ارزیابی کیفی متعدد رسوب، به منظور ارزیابی سمیت اکولوژیک رسوبات سطحی تالاب انزلی و ارائه راهکار مدیریتی مناسب انجام شده است. **روش بررسی:** تعداد ۲۲ نمونه رسوب سطحی بطور تصادفی جمع‌آوری، خشک و با بکارگیری روش سوکسله استخراج گردید. سپس طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی، ترکیبات PAH جداسازی و توسط دستگاه کروماتوگراف گازی با طیف‌سنج جرمی (GC-MS) مورد آنالیز قرار گرفتند.

یافته‌ها: مجموع غلظت این ترکیبات در گستره 212 ng/g تا 2674 ng/g وزن خشک با میانگین 907 ng/g وزن خشک قرار گرفت. بیشترین غلظت‌ها از ایستگاه‌های واقع در مجاورت نواحی شهری با فعالیت‌های کشتیرانی، (۱-۳ و ۱-۴) گزارش شد. در مقایسه با راهبرد‌های کیفی رسوب (SQGs) بکار رفته در این مطالعه، غلظت اغلب ترکیبات PAH در اکثریت ایستگاه‌ها در گستره پایین آثار بیولوژیکی مضر قرار گرفتند. تنها در ایستگاه‌های ناچیزی (۱-۳، ۲-۳ و ۳-۵) غلظت برخی ترکیبات PAH متجاوز از گستره پایین آثار بیولوژیکی مضر بدست آمد.

نتیجه‌گیری: غلظت اغلب ترکیبات PAH در تالاب انزلی در مقایسه با راهبرد‌های کیفی رسوب استفاده شده در این مطالعه، به ندرت منجر به آثار مضر می‌شود. با این حال غلظت برخی از این ترکیبات، می‌تواند منجر به بروز آثار سمی حاد شوند. بنابراین مطالعات بیشتر شامل آزمون‌های مسمومیت و تجمع زیستی و بررسی ترکیب اجتماع کف‌زیان بخصوص در نواحی متجاوز از SQGs، به منظور مدیریت مناسب ضروری است.

واژگان کلیدی: هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، رسوب، راهبرد‌های کیفی رسوب، تالاب انزلی

۱- کارشناس ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، استان مازندران، نور

۲- (نویسنده مسئول): دکترای آلودگی محیط زیست، دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، استان مازندران، نور

۳- دکترای آلودگی محیط زیست، استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه ملایر، استان همدان، ملایر

riahi@modares.ac.ir

تالاب انزلی در زمره ارزشمندترین تالاب های ایران است، که بدلیل اهمیت اکولوژیک و اقتصادی-اجتماعی آن در خرداد ماه ۱۳۵۴ در فهرست تالاب های بین المللی کنوانسیون رامسر به ثبت رسیده است (۱ و ۲). این تالاب علاوه بر ایجاد ذخیره گاه مناسب برای گونه های بومی، بعنوان زیستگاه مناسبی برای تخم گذاری و پرورش نوزادان آبیان مهاجر از دریای خزر ایفای نقش می کند و همچنین پذیرای شمار زیادی از پرندگان مهاجر آبی و کنار آبی از دیگر مناطق است. از طرفی معیشت ساکنین محلی وابسته به این تالاب ارزشمند است (۳). اما متأسفانه در طی دهه های اخیر، ورود آلاینده ها از منابع مختلف بویژه منابع نفتی تحت تاثیر فعالیت های انسانی، صنعتی، کشتیرانی، عملیات نفت خزر و صنعت گردشگری، حیات تالاب انزلی و موجودات آن را بشدت مورد تهدید قرار داده است (۴). لذا ارزیابی میزان آلاینده های نفتی در تالاب بین المللی انزلی به منظور ایجاد راهکار های مناسب برای اجرای مدیریت صحیح و در جهت حفظ منابع زیستی ضروری است. از جمله مهم ترین آلاینده های نفتی، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic aromatic hydrocarbons) هستند که در زمره گسترده ترین آلاینده های آلی، در اکوسیستم های آبی به شمار می روند. این ترکیبات دارای خواص چربی دوستی، ثابت در برابر تجزیه زیستی و اثرات مضر بر روی سلامت (فعالیت سرطان زایی) هستند (۵). دو طبقه از این هیدروکربن ها بر پایه مشخصات و وزن مولکولی شان تشخیص داده شده است: (۱) هیدروکربن های با وزن مولکولی کم با ۲ یا ۳ حلقه بنزنی از نفتالن تا آنتراسن. (۲) هیدروکربن های با وزن مولکولی زیاد با ۴ تا ۶ حلقه آروماتیکی از فلورانتن تا ایندینوپایرن (۶). اثرات مشهود این آلاینده ها در بی مهرگان شامل آسیب رسانی به DNA و ناهنجاری های رفتاری است. در ماهی آثار مشاهده شده شامل آسیب های ژنتیکی، کاهش اندازه، کاهش توانایی شنا، تورم کیسه زرده، خروج زود هنگام از تخم و مرگ و میر است. همچنین در پرستانداران از جمله انسان این آثار شامل کم خونی و افزایش مصرف اکسیژن، تاخیر رشد، اختلالات دستگاه های ایمنی، تولید مثلی و عصبی، جهش زایی و سرطان زایی هستند (۷). ترکیبات PAH

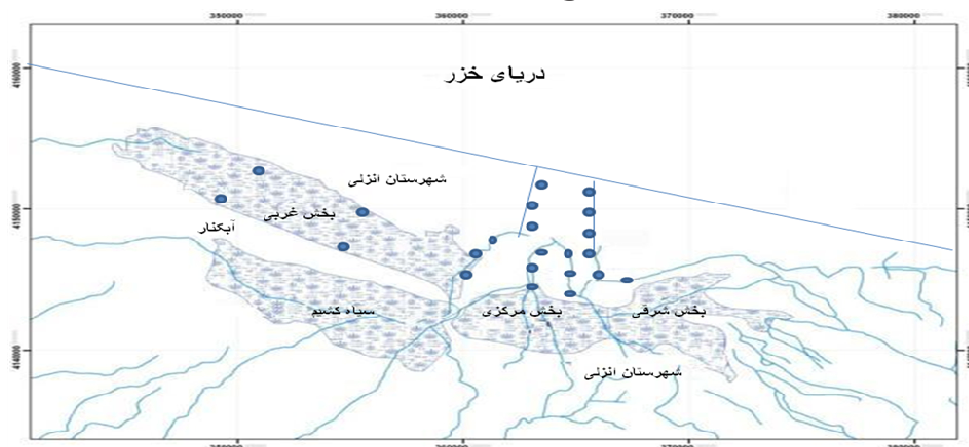
بطور عمده از منابع انسانی همچون رهاسازی مستقیم نفت و محصولات نفتی، احتراق سوخت های فسیلی و به ندرت از منابع زیستی ناشی می شوند (۸). رسوبات می توانند بعنوان یکی از ذخیره گاه های مناسب برای تجمع زیستی این مواد سمی و در نتیجه ایجاد آثار مضر برای موجودات زنده تا مدت ها پس از رهاسازی آن ها در ستون آب اهمیت داشته باشند. بنابراین داده های کیفی رسوب، اطلاعات مفیدی برای ارزیابی شرایط کیفی زیست محیطی به منظور مدیریت صحیح در اکوسیستم های آبی فراهم می کند (۹). تاکنون مطالعات گوناگونی در تالاب انزلی و دریای خزر در ارتباط با هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در آب و رسوبات انجام شده است. در این راستا می توان به تحقیق Yazdanparast و همکاران (۲۰۰۴)، اشاره نمود که با بررسی کمی و کیفی نمونه های آب چهار ایستگاه پیر بازار، پسیخان، بخش های غربی و مرکزی تالاب انزلی حضور بخش بزرگی از هیدروکربن های نفتی همچون نفتالن، متیل نفتالن، دی متیل نفتالن، تری متیل نفتالن، آنتراسن، آسنتیلین، فلورن، پایرن، آلکیل بنزن ها، زایلین، بی فنیل ها، پریستان، فیتان و غیره را در این بخش ها تایید کردند (۱۰). در مطالعه ای دیگر Babaei و همکار (۱۳۸۸)، غلظت کل هیدروکربن های نفتی را در نمونه های آب سه ایستگاه (موج شکن، زیر پل شنبه بازار و دریا) در خروجی تالاب انزلی (محل استقرار کشتی های تجاری و مسیر رفت و آمد لنج ها و قایق های دریایی) بررسی نمودند. ایشان میانگین سالانه غلظت کل هیدروکربن های نفتی را $2/94 \text{ mg/L}$ و حداکثر غلظت را در فصل بهار به میزان 20 mg/L در زیر پل شنبه بازار بدلیل دریافت بخشی از جریان های آبی تالاب انزلی و پساب های خانگی شهرستان انزلی و همچنین استقرار شناور های کیلکا و ایستگاه های قایق های توریستی گزارش کردند، که حدود ۴۰۰ برابر بالاتر از استاندارد جهانی بود و کمترین غلظت در فصل پاییز به میزان $0/01 \text{ mg/L}$ اندازه گیری شد (۱۱). همچنین در تحقیقی دیگر Abessi و همکار (۱۳۸۹)، میزان هیدروکربن های آروماتیک را در رسوبات سطحی سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان های مازندران و گلستان مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه غلظت هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در رنج

آثار آستانه ای (Threshold Effects level)، سطوح آثار محتمل (Probable Effects level)، میانگین دامنه آثار متوسط ترکیبات PAH (m-ERM-q/m-PEL-q) و ارزیابی سمیت رسوبات بر مبنای غلظت کلی هیدروکربن های آروماتیک بالقوه سرطان زا (بنزو[a]آنتراسن، کرایزن، بنزو[b]فلورانتن، بنزو[k]فلورانتن، بنزو[a]پایرن، ایندنو پایرن و دی بنزو[ah]آنتراسن) هستند.

مواد و روش ها

به منظور ارزیابی کیفی رسوبات در تالاب انزلی تعداد ۲۲ نمونه از رسوبات سطحی (۵-۰ cm) واقع در بخش های مرکزی و غربی این تالاب در طی اردیبهشت و خرداد ۱۳۸۹ جمع آوری گردید. لازم به ذکر است که به علت محدودیت های موجود در طی تحقیق، نقاط نمونه برداری اغلب از نواحی نزدیک به منابع آلوده کننده نفتی که احتمال می رود بار آلودگی بیشتری در مقایسه با دیگر مناطق تالاب داشته باشند، انتخاب شد. از این رو بیشترین حجم نمونه ها از مسیر تردد و سوخت گیری قایق ها و لنج های موتوری، محل استقرار کشتی های تجاری و نفت کش ها که بطور عمده در بخش مرکزی تالاب واقع شده اند، برداشته شد. همچنین در هر ایستگاه نمونه های رسوب با ۳ تکرار برداشت و با هم مخلوط گردید (شکل ۱، جدول ۱). این نمونه ها به طور تصادفی و با استفاده از گرب ون وین جمع آوری و پس از قرار گیری در پوشش های آلومینیومی توسط کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه انتقال داده شدند و تا زمان شروع آنالیز شیمیایی در دمای 20°C - نگه داشته شدند.

$150-1600 \mu\text{g/kg}$ وزن خشک گزارش گردید. اندازه گیری این ترکیبات در دریای خزر، غلظت های بالایی از هیدروکربن ها را در سواحل مرکزی ایران در مقایسه با سواحل قزاقستان و ترکمنستان نشان داد (۱۲). Mohammadi Zadeh و همکاران (۲۰۱۰)، توزیع ترکیبات PAH را در رسوبات ۲۵ ایستگاه در امتداد سواحل شرقی دریای خزر(ساری، بهشهر، بابلسر و نوشهر) بررسی کردند. غلظت ترکیبات PAH با تغییر پذیری مکانی بالا در دامنه $453-12 \text{ ng/g}$ وزن خشک قرار گرفت، که بالاترین غلظت از منطقه امیر آباد-بهشهر گزارش شد و بخش های دیگر (ساری و نوشهر) مقادیر بینابینی را نشان دادند (۱۳). همانگونه که ملاحظه می گردد، همه این تحقیقات مقادیر نسبتاً بالایی را برای هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای نشان می دهند. با این وجود تاکنون اقدام به ارزیابی مخاطرات اکولوژیک ناشی از این ترکیبات برای موجودات ساکن در این تالاب به منظور مدیریت صحیح این اکوسیستم ارزشمند نشده است. فعالیت معمول در زمینه مدیریت آب، جمع آوری مجموعه ای از معیار های ویژه مواد شیمیایی و تعیین استاندارد هایی برای این مواد است. یکی از مشهورترین معیار های بکار رفته در مدیریت اکوسیستم های آبی، راهبردهای کیفی رسوب (Sediment quality guidelines)، است (۱۴). لذا در این مطالعه برای نخستین بار اقدام به ارزیابی اکولوژیک رسوبات سطحی تالاب انزلی با استفاده از تعدادی از این راهبرد های کیفی گردید. راهبرد های استفاده شده در این تحقیق شامل دامنه آثار اندک (Effects Range Low)، دامنه آثار متوسط (Effects Range Medium)، سطوح



شکل ۱: تالاب انزلی و ایستگاههای نمونه برداری در بخش های مختلف

آماده سازی نمونه ها

ابتدا نمونه های رسوب توسط دستگاه فریز درایر خشک و سپس هموژن شدند. حدود ۱۰ g از نمونه بطور دقیق با ترازو توزین و به منظور استخراج مواد آلی در مرحله بعد کنار گذاشته شد. قبل از استخراج تمامی ظروف مورد استفاده به منظور زدودن آلودگی های آلی با آب دیونیزه و بترتیب حلالهای آلی متانول، استون و *n*-هگزان سه مرتبه شستشو و به مدت ۴ h در آون با دمای 70°C قرار داده شدند. روش آنالیز شیمیایی شامل استخراج، جدا سازی و پاک سازی طی دو مرحله کروماتوگرافی ستونی و در نهایت کروماتوگرافی گازی با استفاده از دستگاه GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry) است (۱۵-۱۷). استخراج مواد آلی با استفاده از دستگاه سوکسله با میزان ۲۷۰ mL دی کلرو متان (DCM) به مدت ۱۰ h انجام شد. به منظور حذف گوگرد از نمونه ها از چند قطعه مس فعال شده با اسید کلریدریک استفاده گردید. سپس با استفاده از دستگاه حلال پیران چرخشی (Rotary evaporator) نمونه ها تا میزان ۲ mL تغلیظ و طی کروماتوگرافی ستونی مرحله اول ترکیبات غیر قطبی شامل آلکان ها، ترکیبات PAH و غیره با استفاده از ۲۰ mL مخلوط دی کلرو متان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ جدا گردیدند. در این مرحله از سیلیکاژل ۵٪ غیر فعال شده با آب استفاده گردید، که بدین منظور سیلیکاژل ابتدا به مدت ۴ h در دمای 400°C و سپس ۲ h در دمای 200°C در کوره فعال و سپس به نسبت وزنی ۵٪ با آب غیر فعال گشت. به منظور کروماتوگرافی ستونی مرحله دوم، نمونه های حاصل از کروماتوگرافی ستونی مرحله اول با استفاده از حلال پیران چرخشی مجدداً تا ۱ mL تغلیظ شدند. جهت جداسازی ترکیبات PAH از ۱۴ mL مخلوط دی کلرو متان/هگزان به نسبت حجمی ۳:۱ استفاده شد. بخش جدا شده PAHs حلال پیرانی و به ویال ۱/۵ mL منتقل گردید. نمونه های موجود در ویال با جریان ملایم گاز نیتروژن خشک و سپس نمونه ها به دستگاه GC-MS تزریق شدند.

آنالیز دستگاهی

آنالیز ترکیبات PAH با استفاده از کروماتوگراف گازی Agilent مدل ۷۸۹۰ A ساخت کشور امریکا به همراه طیف سنج

جرمی Agilent Technologies انجام شد. ستون استفاده شده در این دستگاه، ستون کاپیلاری سیلوکسان DB-5f با طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۲۵ mm و ضخامت فاز ساکن $0.25\ \mu\text{m}$ بود.

آنالیز کنترل کیفی

پس از انجام مرحله استخراج میزان $100\ \mu\text{L}$ ساروگیت ppb ۱۰۰ شامل ترکیبات PAH دوتریت شده ($\text{d}_8\text{-Naphthalene}$ ، $\text{d}_1\text{-Anthracene}$ ، $\text{d}_{11}\text{-Chrysene}$ و $\text{d}_{12}\text{-Perylene}$) به منظور تخمین میزان هدرروی نمونه طی مراحل آماده سازی به نمونه ها اضافه گردید. متوسط میزان ریکاوری نمونه ها در گستره ۸۱٪-۹۶٪ بدست آمد. غلظت های حاصل، به ریکاوری بدست آمده تصحیح و غلظت های واقعی محاسبه شدند. به منظور تصحیح خطای تزریق و آنالیز کمی ترکیبات بوسیله GC-MS، $100\ \mu\text{L}$ استاندارد داخلی پارترفنیل- d_{14} قبل از تزریق به ویال های حاوی نمونه اضافه گردید. همچنین به منظور کنترل کیفیت روش، نمونه شاهد با هر سری از نمونه ها گذاشته شد. و برای جلوگیری از خطا از یک ران (Run) به ران دیگر دستگاه، نمونه شاهد بین سایر نمونه ها به دستگاه تزریق گردید.

یافته ها

جدول ۱ غلظت های مجموع ترکیبات PAH، مجموع ترکیبات PAH سرطان زا و مجموع دوز معادل سمی را برای ترکیبات سرطان زا در رسوبات آنالیز شده تالاب انزلی نشان می دهد. مجموع ترکیبات آروماتیک چند حلقه ایی در گستره ۲۱۲ (ایستگاه ۵-۵) تا $2674\ \text{ng/g}$ (ایستگاه ۱-۳) وزن خشک با میانگین $907651\ \text{ng/g} \pm$ وزن خشک تعیین گردید. بیشترین سطح این آلاینده ها مربوط به نمونه های رسوب ایستگاه های ۱-۳ (جزیره بهشتی) و ۱-۴ (ابتدای پیر بازار روگا) و کم ترین سطح آن ها در ایستگاه های ۵-۵ و ۶-۵ (واقع در دهانه ورودی بندر) یافت شد. همچنین بیشترین میزان ترکیبات سرطان زا مربوط به ایستگاههای ۱-۳ و ۱-۴ و نیز مجموع دوز معادل سمی برای ایستگاه های ۱-۳ و ۳-۵ از دیگر ایستگاه ها بیشتر بود.

جدول ۱: موقعیت ایستگاه های نمونه برداری در بخش های کهنه بازار، نهنگ روگا، جزیره بهشتی، پیربازار روگا و اسکله بلوار در تالاب انزلی

محل نمونه برداری	ایستگاه	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	Σ PAHs ^a	Σ CPAHs ^b	TEQ ^{carc c}
کهنه بازار	۱-۱	۳۷° ۲۸' ۲۷۱"N	۴۹° ۲۶' ۵۰۶"E	۶۸۹	۳۷	۱۷
	۱-۲	۳۷° ۲۸' ۰۵۷"N	۴۹° ۲۶' ۳۶۲"E	۳۸۱	۳۸	۲۷
	۱-۳	۳۷° ۲۷' ۱۰۴"N	۴۹° ۲۵' ۶۳۱"E	۶۱۷	۱۹۷	۱۴۵
	۱-۴	۳۷° ۲۶' ۶۴۷"N	۴۹° ۲۴' ۸۲۸"E	۴۵۲	۷۰	۵۲
	۱-۵	۳۷° ۲۸' ۱۱۷"N	۴۹° ۲۴' ۶۰۷"E	۱۷۱۵	۱۵۱	۲۸
	۱-۶	۳۷° ۲۷' ۷۵۴"N	۴۹° ۲۳' ۴۷۹"E	۷۴۸	۱۰۶	۸۹
	۱-۷	۳۷° ۲۶' ۸۰۳"N	۴۹° ۲۲' ۴۸۱"E	۶۵۸	۸۶	۷۳
نهنگ روگا	۲-۱	۳۷° ۲۵' ۹۵۷"N	۴۹° ۲۶' ۶۴۰"E	۷۹۲	۱۶۶	۱۲۲
	۲-۲	۳۷° ۲۶' ۲۷۹"N	۴۹° ۲۷' ۲۲۲"E	۶۸۶	۱۰۹	۶۹
	۲-۳	۳۷° ۲۷' ۵۸۱"N	۴۹° ۲۷' ۵۳۷"E	۷۰۶	۹۶	۳۵
جزیره بهشتی	۳-۱	۳۷° ۲۷' ۷۷۹"N	۴۹° ۲۷' ۶۳۳"E	۲۶۷۴	۵۱۷	۱۵۴
	۳-۲	۳۷° ۲۷' ۷۲۰"N	۴۹° ۲۷' ۹۷۷"E	۱۷۴۲	۱۱۷	۴۵
	۳-۳	۳۷° ۲۷' ۵۹۱"N	۴۹° ۲۷' ۸۱۳"E	۱۰۲۵	۱۲۳	۵۹
پیر بازار روگا	۴-۱	۳۷° ۲۷' ۸۸۹"N	۴۹° ۲۸' ۱۹۳"E	۲۳۰۰	۳۹۷	۱۱۱
	۴-۲	۳۷° ۲۷' ۷۸۵"N	۴۹° ۲۸' ۵۳۲"E	۱۳۲۸	۱۵۶	۵۸
	۴-۳	۳۷° ۲۷' ۷۶۷"N	۴۹° ۲۸' ۶۷۵"E	۴۰۰	۶۶	۳۹
اسکله بلوار	۵-۱	۳۷° ۲۸' ۰۱۲"N	۴۹° ۲۸' ۰۷۷"E	۵۲۲	۸۴	۳۴
	۵-۲	۳۷° ۲۸' ۳۹۶"N	۴۹° ۲۷' ۸۲۵"E	۴۷۶	۶۹	۳۰
	۵-۳	۳۷° ۲۸' ۳۱۰"N	۴۹° ۲۷' ۸۴۴"E	۸۳۲	۲۰۳	۱۶۱
	۵-۴	۳۷° ۲۸' ۲۰۷"N	۴۹° ۲۷' ۸۱۹"E	۷۰۹	۱۳۲	۸۳
	۵-۵	۳۷° ۲۸' ۲۲۶"N	۴۹° ۲۷' ۶۵۷"E	۲۱۲	۴۲	۲۴
	۵-۶	۳۷° ۲۸' ۲۵۶"N	۴۹° ۲۷' ۳۵۸"E	۲۹۱	۲۸	۱۱

^aمجموع ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای (ng/g d.w.).

^bمجموع ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای سرطان‌زا (CPAHs) در ایستگاه‌های مختلف.

^cمجموع غلظت معادل سمی برای ترکیبات PAH سرطان‌زا.

در جدول ۳ ایستگاه های مختلف از نظر هر یک از ترکیبات انفرادی PAH با راهبرد های کیفی رسوب مقایسه شده اند. مقادیر موجود برای گستره آثار اندک (ERLs) و

جدول ۲ گستره غلظت های ترکیبات انفرادی PAH را در نواحی مختلف تالاب انزلی نشان می دهد. غالب ترین ترکیبات در همه نواحی شامل نفتالن، فنانترن، فلورانتن و پایرن هستند.

جدول ۲: گستره غلظت های ترکیبات انفرادی PAH بر حسب (ng/g d w.) در رسوبات سطحی نواحی مختلف تالاب انزلی

پارامتر		کهنه بازار (n=۷)	نهنگ روگا (n=۳)	جزیره بهشتی (n=۳)	پیربازار روگا (n=۳)	اسکله بلوار (n=۶)
Naphthalene	NAP	۲۵-۲۳۹	۶۵-۲۵۱	۳۴-۱۳۶	۳۵-۷۱	۸-۹۰
Acenaphthylene	ACY	۸-۲۵	۲۳-۴۵	۳۴-۷۵	۱۹-۵۸	۳-۴۶
Acenaphthene	ACE	۲-۱۰	۱۱-۱۷	۴-۲۴	۶-۱۴	۰/۷-۲۳
Fluorene	FLU	۹-۳۵	۳۲-۶۹	۴۰-۱۵۴	۲۸-۹۰	۵-۹۵
Phenanthrene	PHE	۲۸-۳۷۴	۷۰-۹۸	۹۰-۶۴۶	۶۲-۲۳۳	۱۷-۹۹
Anthracene	ANT	۱-۳۷	۴-۸	۵-۴۰	۳-۲۳	۲-۷
Fluoranthene	FLT	۱-۳۱۸	۷-۲۵	۱۹-۲۳۰	۹-۴۳۴	۵-۲۸
Pyrene	PYR	۱۰-۳۷۱	۲۶-۴۰	۱۲۵-۳۳۵	۲۸-۵۴۸	۱۴-۷۷
Chrysene	CHR	۲-۶۷	۱-۲۱	۴-۲۰۴	۱-۱۱۵	۴-۳۰
Benz[a]anthracene	BaA	۰/۳۰-۲۴	۰/۴-۸	۲-۲۷	۰/۳-۴۶	۰/۸-۳
Dibenz[a,h]anthracene	DBA	۱۰-۱۱۵	۳۹-۸۲	۲۲-۶۴	۲۱-۳۶	۸-۷۴
Benzo[a]pyrene	BaP	۴-۴۶	۱۵-۳۷	۲۱-۸۲	۷-۷۴	۲-۷۸
Indeno[1,2,3-cd]pyrene INP		۰/۵-۸	۰/۱-۰/۸	۰/۶-۷/۹	۰/۶-۱۴	۰/۲-۲

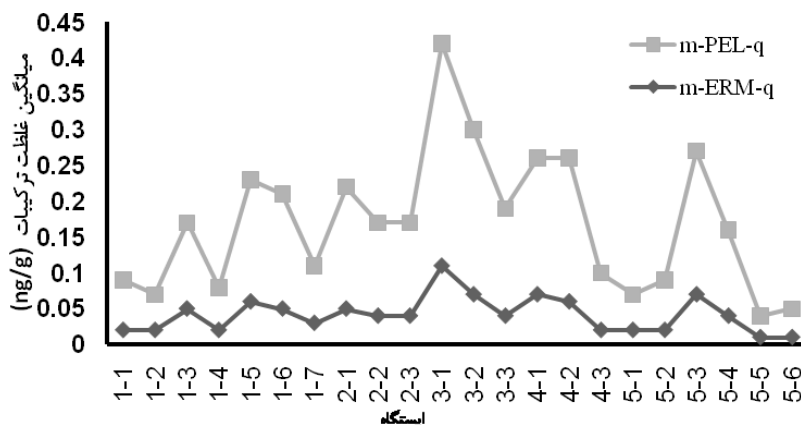
مربوط به عدم مشاهده این آثار است (۱۹).
 شکل ۲ میانگین غلظت های ترکیبات انفرادی PAH مقایسه شده با ERM/PEL مربوطه آن ها (m-ERM-q و m-PEL-q) را نشان می دهد. این شاخص ها با استفاده از فرمول های پیشنهادی Long و همکار (۱۹۹۸) محاسبه می شوند. که در فرمول محاسبه شده یعنی $m-ERM-q = \sum(C_i/ERM_i) \sum(C_i/ERM_i)/n$ و $m-PEL-q = \sum(C_i/PEL_i) \sum(C_i/PEL_i)/n$ غلظت آلاینده رسوب، ERM_i یا PEL_i مقدار ERM/PEL برای آلاینده i و n تعداد آلاینده هاست (۱۹).

گستره آثار متوسط (ERMS) بترتیب بعنوان غلظت هایی هستند که با احتمال ۱۰٪ و ۵۰٪ منجر به بروز آثار مضر می شوند (۱۸). همچنین مقادیر مربوط به راهبرد TELS از میانگین هندسی میزان غلظت هایی از ماده سمی که بترتیب با احتمال ۱۵٪ و ۵۰٪ منجر به مشاهده و عدم مشاهده آثار مضر می شوند، منتج شده اند که با استفاده از معادله $TEL = \sqrt{(EDS - L * NEDS - M)}$ محاسبه شده اند. مقادیر PELs نیز از محاسبه میانگین هندسی میزان غلظت هایی که به ترتیب با احتمال ۵۰٪ و ۸۵٪ منجر به وقوع و عدم وقوع آثار مضر برای موجودات زنده می گردند، با بکارگیری فرمول $PEL = \sqrt{(EDS - M * NEDS - H)}$ حاصل شده اند. در این فرمول ها EDS مجموعه داده های مربوط به وقوع آثار مضر و NEDS مجموعه داده های

جدول ۳: درصد نسبی نمونه های ایستگاه های مختلف تالاب انزلی در مقایسه با گستره راهبردهای کیفی رسوب (ng/g d.w.) SQGs

PAHs ^a	ERL- SQGs ERM ^b	% ایستگاه ها			TEL- SQGs PEL ^c	% ایستگاه ها		
		>ERL	ERL-ERM	>ERM		<TEL	TEL-PEL	>PEL
NAP	۱۶۰-۲۱۰۰	۸۶	۱۴	-	۳۴/۶-۳۹۱	۲۳	۷۷	-
ACY	۴۴-۶۴۰	۷۷	۲۳	-	۵/۸۷-۱۲۸	۱۴	۸۶	-
ACE	۱۶-۵۰۰	۸۶	۱۴	-	۶/۷۱-۸۸/۹	۵۹	۴۱	-
FLU	۱۹-۵۴۰	۲۷	۷۳	-	۲۱/۲-۱۴۴	۳۱	۶۴	-
PHE	۲۴۰-۱۵۰۰	۹۱	۹	-	۸۶/۷-۵۴۴	۶۳	۳۲	-
ANT	۸۵/۳-۱۱۰۰	۱۰۰	-	-	۴۶/۹-۲۴۵	۱۰۰	-	-
FLT	۶۰۰-۵۱۰۰	۱۰۰	-	-	۱۱۳-۱۴۹۴	۸۲	۱۸	-
PYR	۶۶۵-۲۶۰۰	۱۰۰	-	-	۱۵۳-۱۳۹۸	۷۷	۲۳	-
CHR	۳۸۴-۲۸۰۰	۱۰۰	-	-	۱۰۸-۸۴۶	۹۱	۹	-
BaA	۲۶۱-۱۶۰۰	۱۰۰	-	-	۷۴/۸-۶۹۳	۱۰۰	-	-
DBA	۶۳/۴-۲۶۰	۷۷	۲۳	-	۶/۲۲-۱۳۵	۹	۹۱	-
BaP	۴۳۰-۱۶۰۰	۱۰۰	-	-	۸۸/۸-۷۶۳	۱۰۰	-	-
ΣPAHs	۴۰۲۲-۴۴۷۹۲	۱۰۰	-	-	-	-	-	-

a ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای
b دامنه آثار کم (ERLs) و دامنه آثار متوسط (ERMs)
c سطح آثار آستانه ای (TELS) و سطح آثار محتمل (PELS)



شکل ۲: مقادیر m-ERM-q و m-PEL-q در رسوبات سطحی ایستگاه های نمونه برداری

ارزیابی کیفیت رسوب با استفاده از آستانه های بیولوژیکی راهبرد های کیفی رسوب با بکارگیری آزمون های متعدد تجربی از طریق در معرض قرار دادن موجودات ساکن در ستون آب و رسوبات با مقادیر مختلف ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای حاصل شده اند. متداول ترین راهبرد های تجربی مورد استفاده برای سطوح پایین آثار مضر شامل سطح آثار آستانه ای و دامنه آثار اندک و برای سطوح بالای تاثیرات، شامل سطح آثار محتمل و دامنه آثار متوسط است (۱۹). مجموعه راهبرد های دامنه آثار اندک و دامنه آثار متوسط در اصل توسط McDonald (۱۹۹۶) و همکاران برای ایجاد ابزاری برای تفسیر داده های جمع آوری شده توسط برنامه ملی روند و وضعیت (National status and trends program) سازمان ملی جو و اقیانوس (NOAA) محاسبه شده اند (۲۰). همچنین مجموعه راهبردهای سطوح آثار آستانه ای و سطوح آثار محتمل با استفاده از داده های یکسان اما با بکارگیری روشی متفاوت، توسط سازمان حفاظت زیست محیطی ایالت فلوریدا (Florida Department of Environmental Protection، ۱۹۹۴) توسعه یافته اند (۲۱). در ایران هنوز راهبرد های کیفی رسوب برقرار نشده است. بنابراین در این مقاله برای تخمین آثار مضر بالقوه ی آلاینده های آلی در رسوب از مقایسه غلظت های مواد شیمیایی با راهبرد های توسعه یافته در آمریکای شمالی استفاده شد. اگرچه مقایسه با شرایط جغرافیایی و آب و هوایی متفاوت از نواحی مورد بررسی منجر به واریانس های احتمالی بین نتایج ارزیابی اکولوژیک و شرایط واقعی می شود. با این وجود بکارگیری این راهبرد ها با درصد بالایی از اطمینان طبقه بندی نمونه های رسوبی را از جنبه سمیت یا عدم سمیت اجازه می دهد. بنابراین این شاخص ها برای ارزیابی مقدماتی مخاطرات اکولوژیکی مفید هستند. لذا در کنار استفاده از آن ها انجام آزمایشات محلی مسمومیت بیولوژیکی این آلاینده های سمی بدلیل آثار سرطان زایی، تولد نوزادان ناقص الخلقه و آثار زیست محیطی ناشی از حضور آن ها بر مولفه های زیستی و غیر زیستی در سیستم های آبی به منظور جلوگیری از به خطر افتادن معیشت ساکنان محلی و سلامت محیط زیست محلی لازم و ضروری است (۲۲).

همچنان که در جدول ۱ مشاهده می شود، بیشترین سطح ترکیبات PAH مربوط به نمونه های رسوب ایستگاه های ۳-۱ (جزیره بهشتی) و ۴-۱ (ابتدای پیر بازار روگا) بودند، که احتمالاً بدلیل مجاورت این ایستگاه ها با مناطق مسکونی و در نتیجه تخلیه مستقیم فاضلاب های شهری و صنعتی به این ایستگاه هاست. همچنین دلیل احتمالی دیگر برای این افزایش را می توان فعالیت های شدید کشتیرانی و قایقرانی در این ایستگاه ها عنوان کرد. در این راستا Khoda Parast (۱۳۸۰)، نیز با مطالعه هیدروکربن های نفتی در تالاب انزلی حداکثر غلظت کل هیدروکربن های نفتی را در نمونه های آب مسیر رودخانه پیربازار به میزان $13/9 \text{ mg/L}$ گزارش کرده است (۲۳). در مقابل کمترین سطح ترکیبات PAH مربوط به ایستگاه های ۵-۵ و ۵-۶ (واقع در دهانه ورودی بندر) بود، که می تواند ناشی از لایروبی منظم این مناطق به منظور فعالیت های کشتیرانی باشد. همچنان که HajiZade Zaker و همکاران (۱۳۹۰)، کمترین میزان مجموع هیدروکربن های نفتی را در ناحیه مشابه گزارش نموده اند (۲۴). Nemirovskaya و همکار (۲۰۰۸)، مجموع غلظت ترکیبات PAH را در سواحل شمالی دریای خزر در محدوده 4800 ng/g - 4 ng/g وزن خشک گزارش کرده اند، که بیش از مقادیر حاصل از این مطالعه (2674 ng/g - 212 ng/g وزن خشک) است (۲۵). از سویی دیگر مجموع غلظت ترکیبات PAH در این مطالعه در مقایسه با مقادیر حاصل از مطالعه Tolosa و همکاران (۲۰۰۴)، در دریای خزر ($1789-94 \text{ ng/g}$)، میزان بالاتری را نشان داد (۲۶). این مقادیر بالاتر آلودگی در تالاب نسبت به دریای خزر می تواند مرتبط با منابع محلی آلودگی (فعالیت های بندری از جمله تخلیه مواد زائد نفتی کشتی ها، تخلیه آب توازن آلوده به مواد نفتی، نشت نفت در زمان بارگیری، و تخلیه نفت، لنج های صیادی، قایق های تفریحی، تخلیه فاضلاب نیمه تصفیه شده و تصفیه نشده شهری و صنعتی) باشد (۴، ۱۰، ۲۷). Trablesi و همکار (۲۰۰۵)، مقادیر $\Sigma 16 \text{ PAHs}$ را در رسوبات تالاب ساحلی Bizert در تونس به میزان $447-83 \text{ ng/g}$ وزن خشک، (۲۸) و در مطالعه ای دیگر Soclo و همکاران (۲۰۰۰)، مقادیر $\Sigma 14 \text{ PAHs}$ را در تالاب Cotonou و مصب Gironde در گستره $855-4 \text{ ng/g}$ وزن خشک بدست آوردند (۲۹).

آثار منفی احتمالی برای موجودات زنده در این نواحی است. اما ترکیبات انفرادی هیچیک از ایستگاه‌ها بالاتر از دامنه آثار متوسط قرار نگرفت. آلاینده‌های با بیشترین احتمال ایجاد آثار مضر، بترتیب شامل فلورن، دی بنزو (ah) آنتراسن، آسفیتلین و نفتالن بودند. در مقابل غلظت ترکیبات آنتراسن، بنزو (a) آنتراسن و بنزو (a) پیرن در تمامی ایستگاه‌ها زیر حدود ERLs/TELS قرار داشتند. از نظر مجموع ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای، هیچیک از ایستگاه‌ها مقادیر بالاتر از حدود پایینی راهبرد‌ها (ERLs/TELS) نداشتند. هر یک از این راهبردها سه رنج غلظت را برای مواد شیمیایی تعریف می‌کنند: غلظت‌هایی که به ندرت (زیر ERLs یا TELS)، گاهی (بالای ERLs یا TELS) اما زیر ERMها یا PELها) و مکرراً (بالای PELها یا ERMها) منجر به وقوع آثار مضر بر موجودات آبی می‌گردند (۱۹). از لحاظ این طبقه‌بندی در مقایسه با راهبرد ERLs/ERMها، تنها ترکیبی که در اغلب ایستگاه‌ها در گستره بینابینی (ERLs-ERMها) قرار می‌گیرد، فلورن است، که در این دامنه احتمال وقوع آثار مضر به میزان متوسط است و سایر ترکیبات در اغلب ایستگاه‌ها زیر دامنه آثار اندک یعنی در طبقه با احتمال کم مشاهده آثار مضر قرار می‌گیرند. اما بر طبق راهبرد TELS/PELها بترتیب ترکیبات دی بنزو (ah) آنتراسن، آسفیتلین، نفتالن و فلورن در اغلب ایستگاه‌ها در گستره بینابینی TELS-PELها قرار می‌گیرند. همچنین در دو ایستگاه (۳-۱ و ۳-۲) فلورن و فنانترن در طبقه وقوع مکرر آثار مضر جای می‌گیرند. بنابراین راهبرد TELS/PELها شیوه مدیریت مناسب تری ایجاد می‌کند که منجر به حفاظت بهتری از موجودات زنده می‌گردد.

ارزیابی سمیت اکولوژیکی با روش m-SQG-q

در این مطالعه همچنین دو روش m-ERM-q (mean ERM quotients) و m-PEL-q (mean PEL quotients) بعنوان روش‌های دیگری برای ارزیابی مخاطره اکولوژیک ترکیبات PAHها استفاده گردید. تفاوت این راهبردها با روش‌های پیش‌تر گفته شده این است که این راهبرد‌ها، ارزیابی ریسک را برای مجموع ترکیبات PAH انجام می‌دهند. بعبارت دیگر این روش‌ها مجموع آثار بیولوژیکی ممکن (آثار سینرژیک) ناشی از حضور همزمان همه ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای را ارزیابی می‌کنند. بدین منظور با استفاده از فرمول ذکر شده

همان‌گونه که مقایسه داده‌های موجود نشان می‌دهد، مقادیر حاصل از این مطالعه بیشتر از مقادیر این تحقیقات است، که می‌تواند هشدار برای توجه بیشتر به حفاظت و پایش زیست‌محیطی این اکوسیستم منحصر به فرد باشد. Culotta و همکاران (۲۰۰۶)، مجموع ۲۲ ترکیب PAH را در رسوبات تالاب ساحلی Stagnone در ایتالیا به میزان 18381 ng/g - وزن خشک بدست آوردند (۳۰). همچنین Zheng و همکاران (۲۰۰۲)، مجموع پانزده هیدروکربن آروماتیک را در رسوبات سطحی تالاب Mai Po در هنگ کنگ در محدوده $180-96000 \text{ ng/g}$ وزن خشک محاسبه نمودند (۳۱)، که در مقایسه با مقادیر حاصل از این مطالعه بیشتر هستند.

گستره غلظت ترکیبات انفرادی PAH و مقایسه غلظت‌های آن‌ها با SQGs بترتیب در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است. همچنان‌که در جدول ۳ دیده می‌شود، نتایج ارزیابی مخاطره اکولوژیک می‌تواند مطابق با نوع SQGs بکار برده شده، تغییر کند. اغلب ترکیبات تجاوز بیشتری از سطوح آثار آستانه‌ای (TELS) نسبت به دامنه آثار اندک (ERLs) دارند. که این اختلاف به تفاوت در روش‌های استخراجی این دو راهبرد نسبت داده شده است. زیرا مقادیر ERLs/ERMها فقط از بکارگیری غلظت‌های شیمیایی مربوط به مشاهده آثار مضر حاصل شده‌اند. در حالی‌که در محاسبه مقادیر TELS/PELها غلظت‌های مربوط به هر دو حالت مشاهده و عدم مشاهده آثار مضر در نظر گرفته شده‌اند (۱۹). همان‌گونه که دیده می‌شود، هیچیک از ترکیبات، متجاوز از دامنه آثار متوسط (ERMها) نبودند. اما در دو ایستگاه (۳-۱ و ۳-۲) غلظت برخی ترکیبات (فلورن و فنانترن) متجاوز از سطوح آثار محتمل (PELها) بود، که در این حالت نمونه سمی پیش‌بینی می‌شود. تنها در ایستگاه ۵-۵ تمامی ترکیبات انفرادی PAH زیر حدود پایینی SQGs (ERLs و TELS) قرار داشتند. همچنین در ایستگاه ۱-۵ و ۶-۵ تنها یک ترکیب PAH (آسفیتلین) بالای حد آستانه‌ای TEL بود، که نشان داد، احتمال مشاهده آثار سمی در این ایستگاه‌ها بسیار کم است. بیشترین میزان تجاوز از این راهبردها مربوط به ایستگاه‌های ۳-۱، ۳-۲ و ۳-۳ با حداقل ۶ ترکیب انفرادی متجاوز از گستره پایین یک یا هر دو راهبرد (ERLs/ERMها و TELS/PELها) بود، که نشان دهنده

۰/۱ و ۱ است (۳۵). همچنانکه در جدول ۱ دیده می شود، غلظت های مجموع ترکیبات سرطان زا در این مطالعه، در گستره ۵۱۷-۲۸ ng/g وزن خشک با میانگین $117 \pm$ ng/g ۱۳۶ وزن خشک قرار گرفت. همچنین این ترکیبات سرطان زا ۵-۳۲٪ مجموع ترکیبات PAH موجود در تالاب انزلی را شامل شدند. مقادیر مجموع معادل سمی بنزو (a) پایرن در گستره ۱۱-۱۶۱ ng TEQ^{carc}/g وزن خشک قرار گرفت، که در این میان بیشترین مقدار مربوط به ایستگاه ۳-۵ بود. در میان ترکیبات PAH مختلف، سهمیه بر حسب مجموع معادل سمی بنزو (a) پایرن به ترتیب زیر کاهش یافت: دی بنزو (ah) آنتراسن (۶۱/۷۵٪) < بنزو (a) پایرن (۳۳/۹۴٪) < بنزو (b) فلورانتن (۲/۴۲٪) < بنزو (a) آنتراسن (۱/۱۶٪) < بنزو (k) فلورانتن (۰/۳۹٪) < ایندنونپایرن (۰/۳٪) < کرایزن (۰/۰۴٪).

نتیجه گیری

در این مطالعه، بکارگیری شاخص های متعدد کیفی رسوب منجر به نتایج متفاوتی در رابطه با ارزیابی زیست محیطی رسوبات تالاب انزلی شد. اما همه آن ها اشاره به مخاطرات احتمالی بیشتری برای ایستگاه های ۳-۱ و ۳-۲ (اسکله تفریحی) داشتند. سطح مخاطره اکولوژیکی ترکیبات انفرادی آروماتیک چند حلقه ای برای موجودات زنده بر مبنای اغلب راهبرد های بکار برده شده در این مطالعه، در طبقه آثار مضر اندک (احتمال کم وقوع آثار سمی حاد) در اغلب ایستگاه ها قرار گرفت. با این حال برخی از ترکیبات انفرادی PAH در ایستگاه های مطالعه شده، متجاوز از مقادیر راهبرد های کیفی رسوب (SQGS) هستند. در نتیجه پیشنهاد می گردد، این راهبرد ها همراه با دیگر روش های ارزیابی (همچون آزمون های مسمومیت و تجمع زیستی و بررسی ترکیب اجتماع کفزیان) به منظور ایجاد شواهد مطمئن تر در جهت مدیریت مناسب تالاب انزلی به کار برده شود.

برای این روش، مقادیر حاصل با استاندارد های موجود مقایسه شدند. این روش منجر به ایجاد چهار سطح با ارجحیت نسبی برای بخش های آلوده می شود: سطح حداکثر ($> 1/5$) برای m-ERM-q و $2/3$ برای m-PEL-q، سطح متوسط-زیاد ($1/5-1/5$) برای m-ERM-q و $2/3-1/5$ برای m-PEL-q با احتمال مسمومیت ۰/۴۶٪، سطح کم-متوسط ($0/11-0/51$) برای m-ERM-q و $1/5-0/11$ برای m-PEL-q با احتمال مسمومیت ۰/۳۰٪ و سطح حداقل ($1/1 < m-ERM-q$ و $0/1 < m-PEL-q$) با ۱۱٪ احتمال مسمومیت (۱۹ و ۳۲). همانگونه که در شکل ۲ دیده می شود، همه ایستگاه ها بجز ایستگاه ۳-۱ مقادیر m-ERM-q زیر ۰/۱ (۱۱٪ احتمال مسمومیت) را نشان دادند. ایستگاه ۳-۱ از این نظر در گستره سطح کم-متوسط با ۳۰٪ احتمال مسمومیت قرار گرفت. در مقابل نتایج m-PEL-q نشان داد اغلب ایستگاه ها (۱۳ ایستگاه) از نظر این طبقه بندی در گستره کم-متوسط قرار دارند.

ارزیابی سمیت بالقوه رسوبات بر مبنای ترکیبات PAH سرطانزا (CPAH)

برخی ترکیبات آروماتیک چند حلقه ای و مخصوصاً محصولات متابولیکی شان نگرانی بسیاری بدلیل پتانسیل سرطان زایی ایجاد کرده اند (۳۳ و ۳۴). در این مطالعه پتانسیل مسمومیت زایی رسوبات با استفاده از مجموع معادل سمی بنزو (a) پایرن (TEQ^{carc}) ارزیابی شد. مجموع معادل سمی بنزو (a) پایرن برای همه ترکیبات سرطان زا با استفاده از معادله $TEQ = \sum (C_i \times TEF_i^{carc})$ محاسبه شد. که در آن C_i غلظت ترکیبات PAH سرطان زا (ng/g) و TEF_i^{carc} (فاکتور معادل سمی) فاکتور سمی PAH سرطان زا نسبت به بنزو (a) پایرن است. در میان همه ترکیبات PAH سرطان زا شناخته شده، بنزو (a) پایرن تنها ترکیبی است که داده های موجود در زمینه سم شناسی برای آن به منظور اشتقاق فاکتور توان سرطانزایی کافی است. مطابق با آژانس حفاظت زیست محیطی ایالات متحده (United States Environmental Protection Agency)، فاکتور معادل سمی برای بنزو (a) پایرن، کرایزن، بنزو (b) فلورانتن، بنزو (k) فلورانتن، بنزو (a) پایرن، ایندنونپایرن و دی بنزو (ah) آنتراسن بترتیب ۰/۱، ۰/۰۰۱، ۰/۱، ۰/۰۱، ۱،

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان توزیع و منشأ هیدروکربن های آروماتیک و آلکان های نرمال در رسوبات سطحی تالاب و بخش ساحلی انزلی- دریای خزر در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۰-۱۳۹۱ است که با حمایت و همکاری دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

منابع

1. Javedan Kherad A, EsmailiSari A, Bahramifar N. Investigation of Persistent Organic Pollutants Residue in Sediments of International Anzali Wetland, Iran. *Journal of Environmental Studies*. 2011;37(57):35-44 (in Persian).
2. Khosravi M, Bahramifar N, Ghasempour M. Survey of heavy metals (Cd, Pb, Hg, Zn and Cu) contamination in sediment of three sites anzali wetland. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(2):223-32 (in Persian).
3. Eghtesadi Araghi P, Salimi L. Investigation on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Anzali Lagoon (Siah-Kashim) by HPLC: role of octanol-water partition coefficient. *Journal of Marine and Technology*. 2009;4(2):1-11 (in Persian).
4. Ghazban F, Zare Khosh Eghbal M. Source of heavy metal pollutions in the sediments of the Anzali Wetland in northern Iran. *Journal of Environmental Studies*. 2011; 37(1): 45-56 (in Persian).
5. Viguri J, Verde J, Irabien A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*. 2002;48(2):157-65.
6. Tam NFY, Ke L, Wang XHY, Wong S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*. 2001;114(2):255-63.
7. Harris KA, Yunker MB, Dangerfield N, Ross PS. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution*. 2011;159(10):2665-74.
8. Da Luz LP, Filho PJS, De Sousa EEH, Kerstner T, Caramão EB. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3—(Patos Lagoon, Brazil). *Microchemical Journal*. 2010;96(1):161-66.
9. Burton JGA. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*. 2002; 3(2): 65-76.
10. Yazdanparast F, Nouri A, Rabbani M. Identification and determination of PAHs compounds in Anzali International Wetland. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2004;1(3):215-19.
11. Babaei H, Khoda Parast H. Study on the total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and heavy metals (Zn, Cu, Fe, Pb, Cr, Cd and Hg) concentrations in Anzali Wetland outlets. *Wetland*. 2009;1(1):33-45 (in Persian).
12. Abessi A, Saeedi M. The origin of petroleum hydrocarbons in southern coastal sediments of the Caspian Sea in vicinity of Golestan and Mazandran province. *Journal of Environmental Studies*. 2010;36(55):43-58.
13. Mohammadi Zadeh C, Saify A, Shalikh H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along the eastern Caspian Sea coast. *Global Journal of Environmental Research*. 2010;4(2):59-63 (in Persian).
14. McCauley DJG, DeGraeve M, Linton TK. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy Supplement*. 2000;3(1):133-44.
15. Zakaria PM, Okuda T, Takada H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. *Marine Pollution Bulletin*. 2001;42(12):1357-66.
16. Riyahi Bakhtiari A, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi X, Rahim MCA. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry*. 2009;24(9):1777-87.
17. Riyahi Bakhtiyari A, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi X. Variations and Origins of Aliphatic Hydrocarbons in Sediment Cores from Chini Lake in Peninsular Malaysia. *Environmental Forensics*. 2011;12(1):79-91.
18. Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*. 1995;19(1):81-97.
19. Long E, MacDonald D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and*

- Ecological Risk Assessment. 1998;4(5):1019-39.
20. MacDonald DD, Carr RS, Calder FD, Long ER, Ingersoll CR. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*. 1996;5(4):253-78.
21. MacDonald DD. Approach to the assessment of sediment quality in Florida Coastal Waters. Tallahassee: Florida Department of Environmental Protection; 1994. Report No.: 32399-3000.
22. Chen C-F, Chen C-W, Dong C-D, Kao C-M. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science of the total environment*. 2013;463:1174-81.
23. Khodaparast H. Investigation of petroleum hydrocarbons and heavy metals in Anzali Wetland. Anzali: National Inland Water Aquaculture Institute; 2001 (in Persian).
24. Hajizade Zaker N, Rahmani I, Moghaddam M, Shadi R, Abessi A. Concentrations and sources of petroleum hydrocarbons in the sediments of Anzali Port in the Caspian Sea, Iran, *Journal of Environmental Studies*. 2012;37(60):99-106 (in Persian).
25. Nemirovskaya I, Brekhovskikh V. Origin of hydrocarbons in the particulate matter and bottom sediments of the northern shelf of the Caspian Sea. *Oceanology*. 2008;48(1):43-53.
26. Tolosa I, De Mora S, Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2004;48(1):44-60.
27. Daday Ghandi A, Khodaparast Sharifi H, Esmaili Sari A. Determination of anionic surfactants in Anzali Wetland. *Iranian Scientific Fisheries Journal*. 2005;52(3):61-78 (.in Persian).
28. Trabelsi S, Driss MR. Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial coastal sediments from Bizerte Lagoon, Tunisia. *Marine Pollution Bulletin*. 2005;50(3):344-48.
29. Soclo HH, Garrigues PH, Ewald M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*. 2000;40(5):387-96.
30. Culotta L, De Stefano C, Gianguzza A, Mannino MR, Orecchio S. The PAHs composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry*. 2006;99(1-4):117-27.
31. Zheng GL, Man BKW, Lam JCW, Lam MHW, Lam PKS. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research*. 2002;36(6):1457-68.
32. Long ER, MacDonald DD, Severn CG, Hong CB. Classifying probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology Chemistry*. 2000; 19(10): 2598-601.
33. Savinov VM, Savinova TN, Matishov GG, Dahle S, Næs K. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *Science of the Total Environment*. 2003;306(1-3):39-56.
34. Qiao M, Wang C, Huang S, Wang D, Wang Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International*. 2006;32(1):28-33.
35. Peters CA, Knightes CD, Brown DG. Long-term composition dynamics of PAHs-containing NAPLs and implications for risk assessment. *Environmental Science & Technology*. 1999;33(24):4499-507.

Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Compounds in the Surface Sediments of Anzali Wetland in 2010

¹Rokhsareh Azimi Yancheshmeh, ^{*2}Ali Reza Riyahi Bakhtiari, ³Samar Mortazavi

¹Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiyat Modares University, Mazandaran, Noor

² Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Mazandaran, Noor.

³ Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, Malayer University, Hamedan, Malayer

Received; 16 June 2013

Accepted; 14 September 2013

Abstract

Background & Objectives: In recent years, entrance of oil contaminants especially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Anzali Wetland, has seriously threatened organisms life. Therefore, the current study was conducted to determine and compare concentration of PAH compounds with multiple sediment quality assessment indice to evaluate the ecological toxicity of surface sediments of Anzali Wetland and present appropriate management strategy.

Materials & Methods: We randomly collected 22 surface sediment samples; each sample was dried and extracted based on the soxhlet method. Then during two-step of column chromatography the PAH compounds were separated and analyzed by gas chromatography equipped with a mass spectrometry detector (GC-MS).

Results: Total concentrations of these compounds ranged from 212 to 2674 ng g⁻¹ d.w. with the mean of 907 ng g⁻¹ d.w. The highest concentrations of PAHs was reported from stations (3-1 and 4-1) located in the vicinity of urban areas with shipping activities. In comparison with sediment quality guidelines (SQGs) used in this study, the concentrations of most PAH compounds in the majority of stations situated in low range values of adverse biological effects. Only in a few stations (3-1, 3-2 and 5-3), the concentrations of some of PAH compounds exceeded the low range of adverse biological effects.

Conclusion: In comparison with sediment quality guidelines (SQGs) used in this study, the concentrations of most PAH compounds in Anzali Wetland rarely lead to adverse biological effects. However, concentrations of some of these compounds can cause acute toxic effects. Therefore, further studies including toxicity and bioaccumulation tests and survey of benthic community composition, especially in areas exceeded SQGs are essential for proper management.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Sediment, Sediment quality guidelines (SQGs), Anzali Wetland

*Corresponding Author: riahi@modares.ac.ir

Tel: