نشریه دامپزشکی
در
پژوهش و سازندگی شماره ۱۰۵ زمستان ۱۳۹۳

بررسی میزان هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای(PAHs) در بافت ماهی کیلکای معمولی در سواحل استان گیلان (بندر انزلی)

• **افشین فلاح اسکندرپور**
کارشناس ارشد کنترل کیفی آبزیان و رئیس گروه بهبود کیفیت آبزیان - سازمان شیلات ایران
• **آریا اشجع اردلان**
دانشکده منابع طبیعی دریا دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر، گروه شیلات، خرمشهر
• **لیدا سلیمی (نویسنده مسئول)**
عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی – واحد تهران شمال، دانشکده علوم و فنون دریایی– گروه محیط زیست دریا
تاریخ دریافت: آذرماه ۱۳۹۲ تاریخ پذیرش: تیرماه ۱۳۹۳
Email: salimi@iau-tnb.ac.ir

چکیده

در این تحقیق مقدار و نوع هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) درسه گروه سنی سه، پنج و هفت ساله ماهی کیلکای معمولی سواحل استان گیلان(بندرانزلی) که به جهت پایش زیستی منطقه و قرار داشتن در زنجیره غذایی انسان بسیار حائز اهمیت می‌باشد بررسی گردید . نمونه‌برداری در تیرماه ۱۳۹۱ در تنها صیدگاه استان گیلان (بندر انزلی) صورت گرفت. حدود دو کیلوگرم از ماهی کیلکای صید شده به‌طور کاملاً تصادفی از مخزن مخصوص حمل ماهی جدا و پس از کد گذاری سریعاً منجمد و جهت انجام مراحل بیومتری شامل، اندازه‌گیری طول چنگالی، وزن و سن نمونه‌ها و پس از آن تعیین PAHs به روش HPLC به آزمایشگاه منتقل شد . طبق نتایج بدست آمده در ماهیان سه ساله از مجموع ۱۶ ترکیب مورد آزمایش در جدول (EPA)، شش ترکیب نفتالن، ایندنو(1,2,3-cd) پایرن ، پایرن ، فلورن ، آنتراسن و دی بنزو (a,h)آنتراسن به ترتیب با مقادیر ۹۰/۶۷ ، ۱۹/۷۵۷۵/۱۹ ، ۸/۴۲۴۲/۸ ، ۵/۹۳۹۳/۵ ، ۳۰/۳۳/۳۰ و۳۷/۰۰/۳۷ (ppb) ، در ماهیان پنج ساله نفتالن، ایندنو(1,2,3-cd) پایرن و فلورن به ترتیب با مقادیر ۷۴، ۲۵/۱۴ و ۹۶/۳ (ppb) و در ماهیان هفت‌ساله هیچ آلاینده آروماتیک شناسایی نگردید. نتایج نشان داد که در ترکیبات نفتالن ، فلورن، آنتراسن، پایرن، ایندنو (1,2,3-cd) پایرن، دی بنزو (a,h) آنتراسن با افزایش سن ماهیان روند کاهشی معنی‌داری وجود دارد (P<۰/۰۵) . همچنین نتایج آزمایشات نشان داد که خوشبختانه در حال حاضر میزان غلظت PAH ها در سنین مختلف کیلکای معمولی کمتر از حد استاندارد می‌باشد.

کلمات کلیدی: PAHs، ماهی کیلکا، بندر انزلی، دریای خزر

• Veterinary Journal (Pajouhesh & Sazandegi) No 105 pp: 50-56

Investigation of PAHs in tissues of C.cultriventris Caspia in coastal area of Guilan (Anzali port)

By: Eskandarpour, A. Msc Quality Control Aqutic Iran Fisheries Organization

Ashja Ardalan, A. Faculty Member Islamic Azad University North Tehran, College Science and Technology Branch

Salimi, L., (Corresponding Author), Faculty Member Islamic Azad University North Tehran, College Science and Technology Branch

Received: December 2013 **Accepted: June 2014**

Email: salimi@iau-tnb.ac.ir

In the present study common kilka from Guilan province coastal area (Port of Anzali) and fish meal produced from it, have been examined to investigate the type and amount of polyaromatic hydrocarbons (PAHs). Bio monitoring is very important because these pollutants are carcinogenic and mutagenic compounds, if they enter human food chain. Sampling process was completed in Anzali fishing port. For sampling 2 kg of fishes randomly selected and sent to laboratory for biometric experiments including fork length (cm), weight (g) and age (year) by inner ear otolith method. For determining PAH's frozen samples were eventually sent to laboratory. HPLC was used and a total 16 PAH's in EPA table were determined. For 3 year old fish, the compounds found were: Naphthalene, Indeno (1,2,3…cd) pyrene, Pyrene, Fluorene, Anthracene and Dibanzo (ah) anthracene with quantities of 90.67, 19.75, 8.42, 5.93, 3.30 and 0.37 (ppb), respectively. For 5 year old fish the PAHs were Naphthalene, Indeno(1,2,3…cd)pyrene and Fluorene found with quantities of 74, 14.25 3.96 (ppb), respectively, while for 7 year old one no PAHs were found. The results also showed that PAHs amounts in tissues of kilka are fortunetly below the standard levels.

Keyword: PAHs ,Kilka, Naphthalene ,Caspian Sea, Anzali Port

مقدمه

توسعه صنعتی کشورهای حاشیه خزر، در سده گذشته، توانسته است ثروت های ملی را افزایش دهد ولی همگام با آن، آلودگی محیط زیست و کاهش کیفیت آب را نیز به همراه داشته است. علاوه بر این استخراج نفت، تخلیه مواد نفتی از طریق بنادر مختلف نظیر باکو، آذربایجان، بنادر شهر صنعتی بکلاش و چلکن ترکمنستان، وجود پالایشگاههای نفتی، گاز، پتروشیمی، الیاف، صنایع سلولزی، شیلاتی، آلودگی نفتی دریای خزر را دو چندان نمود که این آلودگی‌ها از طریق چرخش آبی خلاف عقربه‌های ساعت وارد حوزه جنوبی دریای خزر (ایران) شده و روند آلودگی نفتی آن را افزایش داده است (نصراله‌زاده ساروی، ۱۳۷۶). ورود پساب های صنعتی و شهری نیز باعث تشدید آلاینده‌های زیست محیطی نظیر PAHها در این حوزه می باشد.

درواقع هیدروکربن های آروماتیک چندحلقه ای (PAHs (polyc -clic Aromatic Hydrocarbons گروهی از ترکیبات شیمیایی هستند که دارای دو یا چند حلقه بنزنی بوده و این مواد به علت پتانسیل بالای سرطان زائی و ایجاد جهش های ژنی از اهمیت ویژه‌ای در مطالعات زیست محیطی برخوردارند. سرطان زائی PAHها در اثر پیوند بین این ترکیبات به مولکول های درشت RNA ، DNA و یا پروتئین حاصل می‌شود و با افزایش تعداد حلقه‌های آروماتیک و در نتیجه افزایش وزن مولکولی قابلیت انحلال این ترکیبات در آب کاهش می یابد. PAH ها دراغلب حلال‌های آلی به خوبی حل می‌شوند و بدلیل خاصیت چربی دوستی پس از ورود به بدن به‌راحتی قادرند دربافت‌های چرب تجمع یابند وبه مروراثرات خطرناک خود رادربدن موجودات ظاهر نمایند (سلیمی، ۱۳۸۷). منشاء آلودگی آب با PAHs منابع استخراج نفت، نشت از طریق مخازن وخطوط انتقال نفت، استفاده از سوخت های فسیلی، دفع غیراصولی پساب‌های صنعتی، سوزاندن و خاکستر کردن زباله‌ها وغیره می باشد. این ترکیبات نه‌تنها حیات آبزیان را به مخاطره انداخته است بلکه از طریق زنجیره های غذایی ، زندگی سایر موجودات خشکی که ارتباط غذایی با دریا دارند را تهدید می کند که در انتهای زنجیره می توان به جامعه انسانی اشاره نمود (باغبان و ناصری، ۱۳۸۸). از آنجائیکه بیشترین غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در دریاها و اقیانوس‌ها رسوبات کف، آب ها و جمعیت زیستی موجود در ساحل و نزدیک به مناطق شهری و صنعتی می‌باشد. این ترکیبات حتی در غلظت‌های کم به عنوان آلاینده های محیطی شناخته شده و می‌توانند به‌صورت محلول یا معلق در محیط‌های آبی باقی مانده و توسط موجودات دریایی از جمله ماهیان جذب شوند و از طریق زنجیره غذایی به بدن انسان وارد شده و به مرور زمان تجمع یافته و پس از آنکه به غلظت مشخصی رسیدند ایجاد مشکلات متعددی از جمله سرطان نمایند (تاتیناو

همکاران، ۱۳۸۴).. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، شانزده PAH شاخص را به‌عنوان عواملی بسیارمهم که درمسمومیت پستانداران و موجودات آبزی دخیل هستند معرفی نموده است (EPA۱۹۸۷) جدول ۱ نام و علامت اختصاری این شانزده ترکیب را نشان می‌دهد.

جدول۱: نام ایوپاک، علامت اختصاری، وزن ملکولی و نقطه جوش ۱۶ ترکیب PAH ، (Kennish ۱۹۹۷)

شماره	نام آیوپاک	علامت اختصاری	وزن ملکولی	نقطه جوش (درجه سانتی گراد)
۱	Naphthalene	N	۱۲۸/۲	۲۱۸
۲	acenaphthylene	Acl	۱۵۲/۲	۲۸۰
۳	acenaphthene	Ace	۱۵۴/۲	۲۷۹
۴	Fluorene	F	۱۶۶/۲	۲۹۸
۵	Phenanthrene	P	۱۷۸/۲	۳۴۰
۶	Anthracene	An	۱۷۸/۲	۳۴۲
۷	Flouranthene	Fl	۲۰۲/۳	۳۸۴
۸	Pyrene	Py	۲۰۲/۳	-
۹	Benza (a) anthracene	BaA	۲۲۸/۳	۴۳۸
۱۰	Chrysene	C	۲۲۸/۳	۴۴۸
۱۱	Benzo (b) flouranthene	BbF	۲۵۲/۳	-
۱۲	Benzo (k) flouranthene	BkF	۲۵۲/۳	-
۱۳	Benzo (a) pyrene	BaP	۲۵۲/۳	۴۹۵
۱۴	Dibenzo (a,h) anthracene	DA	۲۷۶/۰	-
۱۵	Benzo (ghi) pyrene	BgP	۲۷۶/۳	>۵۰۰
۱۶	Indeno (۱,۲,۳- cd) pyrene	ID	۲۷۸/۴	۵۲۴

در دریـای خزر گونه‌های متعدد گیاهی و جانوری یافت می‌شـود . یکی از ماهیان با ارزش غذایی و اقتصادی این ناحیه، ماهیان کیلکا می‌باشند که متعلق به خانواده *Clupeidae* و دارای سـه گونـه آنچوی (*Clupeonella engra liformis Svetovidov*-) ، چشـم درشـت (*C. grimmi Kessler*)و کیلـکای معمولی (C) *Bordin cultriventris caspia*. است. کیلکای آنچوی و چشم درشـت مختص دریای خزر و کیلکای معمولی یک نژاد از دریای سـیاه اسـت. کیلکا ماهیان از جمله ماهیان پلاژیک دریای خزر هسـتند که به‌صورت گله‌ای زندگـی می‌کنند و به‌علت تغذیه از زئوپلانکتون‌هـا یکی از فراوانترین ماهی‌ها در دریـای خزر و به‌عنوان نان دریای خزر (به‌دلیل تغذیه سـایر آبزیان از آنها) محسوب می‌شوند (فضلی و همکاران ، ۱۳۸۴).

در سـال‌های اخیر با کاهش میزان صید کیلـکا به دلایل‌مختلف از جمله ورود و شـکوفایی گونه مهاجم شانه‌دار (*Mnemiopsis leidyi*) متآسفانه روند صید ماهیان کیلکا دسـتخوش کاهش شـدید و تغییـرات در ترکیب گونه‌های صید شـده اسـت . برداشـت زیاد از ذخایر کیلکا طی سال‌های ۱۳۷۶- ۱۳۷۸ و نیز ورود این شـانه‌دار مهاجم، یک تاثیر هم افزایی مثبت در رابطه با کاهش ذخایر کیلکا ماهیان داشـته اسـت (غفارزاده و هنربخش، ، ۱۳۸۵) . هم چنین احتمال تاثیر افزایش آلاینده‌ها هم در کاهش ذخایر این آبزیان مطرح است.

مطالعـات مختلفی در زمینه تجمـع ترکیبات مختلف PAHs در جهان و ایران توسـط محققین مختلف انجام شده اسـت، نصراله‌زاده در سال ۱۳۷۶ به بررسـی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای آروماتیک در تعداد ۲۰ نمونه ماهی آزاد دریای خزر اقدام نمودند. مقایسه مقادیر به‌دست آمده در این تحقیق با دیگر کشـورها نشـان می‌دهد که غلظت PAHs در بافت عضلانی ماهی آزاد دریای خزر از ماهیان آنالیز شـده در کشورهای مختلف از قبیل ژاپن، استرالیا، خلیـج فارس و آمریکا بسـیار کمتر اسـت. کم بودن غلظت ایـن نوع ترکیبات به‌دلیـل آلودگی کمتـر و پایین بودن فاکتور غلظت زیسـتی در ماهی و انجام فرآینـد بیوترانسفورماسـیون و متابولیت در بافت‌های مختلـف در بدن ماهی عنوان گردید. قربانی و همکاران در سال ۱۳۹۰ به بررسی کمی و کیفی مقادیر PAHs در بافـت عضله اردک ماهـی (*Esox lucius*) تالاب انزلی پرداختند . نتایج حاکی از آن بود که آسـنفتن با وزن مولکولی پایین، دارای بیشـترین مقـدار بوده و بنزو(a) پایرن با وزن مولکولی بالا دارای پایین‌ترین میزان غلظت می‌باشـد . همچنین نتایج آزمایشات نشـان داد که مقادیر PAH ها در اردک ماهی پایین تر از حد استاندارد است.

این تحقیق در صدد آن است که میزان ترکیبات PAHs را به عنوان یک آلاینده مهم در بافت سنین مختلف گونه کیلکای معمولی استان گیلان بررسی و مقایسه نموده و اثرات احتمالی تغییرات سن بر میزان PAHs را بررسی نماید.

مواد و روش کار

نمونه‌برداری این تحقیق در مرداد ماه ۱۳۹۱ در منطقه بندر انزلی انجام گرفت. مختصات جغرافیایی محل صید توسط شناور صیادی مطلع‌الفجر ۲۳ ثبت گردید که عبارت از (عرض شمالی "۵۷,'۳۴,°۳۷) و (طول شرقی "۵۳,'۲۷,°۴۹) بود. فاصله صیدگاه تا ورودی تالاب انزلی (موج شکن) ۶/۶۸ مایل و عمق مکان صید نمونه‌ها ۴۲ متر ثبت و اعلام گردید. ازمخازن نمونه‌های صید شده به‌طور تصادفی مقدار حدود ۲ کیلوگرم ماهی برداشته و برای انجام بیومتری به آزمایشگاه پژوهشکده آبزی‌پروری شیلات انزلی منتقل شد. وزن دقیق نمونه‌ها ۲۰۷۰ گرم و تعداد کل ۲۰۶ عدد ماهی کیلکا بود. ابتدا تفکیک گونه‌ای انجام شد که از تعداد کل نمونه‌ها ۲ عدد کیلکای آنچوی و مابقی کیلکای معمولی بود، سپس به‌طور کاملاً تصادفی از ۲۰۴ عدد کیلکای معمولی تعداد ۱۰۰ عدد جهت زیست‌سنجی و انجام آزمایشات جدا گردید. زیست‌سنجی شامل، اندازه‌گیری طول چنگالی (میلی‌متر)، وزن کل (گرم) و سن (تعیین سن به روش شمارش حلقه‌های رشد در اتولیت گوش داخلی) انجام و نمونه‌ها براساس گروه‌های سنی (جدول۲) تفکیک گردید. نمونه‌ها پس از انجام بیومتری و تعیین سن بلافاصله در فویل‌های آلومینیومی قرار داده، برچسب‌گذاری و منجمد شدند و سپس به آزمایشگاه شیمی منتقل و تا مرحله آماده‌سازی جهت آنالیزهای شیمیایی در فریزر نگهداری شدند. درمرحله آماده‌سازی، باتوجه به اینکه درآنالیز PAH ها ترکیبات آبی مزاحم هستند بنابراین نمونه‌ها باید کاملاً خشک شوند . به این منظورنمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در دستگاه خشک‌کن تحت انجماد (Freeze drier) با برودت (۵۰-) درجه سانتی‌گرادو تحت شرایط خلاء قرارداده شد تا آب آنها کاملاً خشک شود. مرحله استخراج از طریق روش مایکروویو (Pena,۲۰۰۶) انجام شد. به این منظور مقدار ۰/۲ گرم از هر نمونه خشک شده در داخل سل مایکروویو ریخته و به آن مقدار ۴ میلی لیتر از محلول اشباع هیدرواکسید پتاسیم در الکل و ۱۰ میلی لیتر ان - هگزان به آن اضافه و درب سل بسته شد. پس از گذاشتن سل در داخل دستگاه عمل استخراج در دمای ۱۲۹ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۱۷ دقیقه انجام گردید. پس از خنک شدن سل حاوی محلول، ۶ میلی‌لیتر از فاز آلی موجود در آن به لوله سانتریفوژ منتقل شد. عمل عصاره‌گیری در سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه انجام گرفت. عصاره حاصل سپس توسط دستگاه تبخیرکننده چرخان (Rotary evaporator) تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر تبخیر و تغلیظ گردیده و پس از آن با استفاده از ورقه‌های سیلیسی که توسط ۴ میلی لیتر محلول دی کلرومتان و پس از آن ۴ میلی‌لیتر هگزان – دی کلرو متان (نسبت ۱ به ۱ حجمی) فعال شده بود صاف گردید. مواد مربوطه با استفاده از ۴ میلی‌لیتر هگزان – دی کلرومتان شستشو و مجدداً تا مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر توسط دستگاه تبخیرکننده تغلیظ گردید. سپس یک میلی‌لیتر استونیتریل به آن اضافه و مخلوط مجدداً تا مقدار ۰/۵ میلی لیتر تغلیظ شد. عصاره‌به دست آمده به یک بالن ژوژه با حجم ۲ میلی لیتر حاوی ۰/۵ میلی‌لیتر آب فوق خالص منتقل و با استونیتریل به حجم رسانده شد. پس از آن عصاره حاصله توسط فیلتر پارچه‌ای با مش ۰/۲۲ ۰ میکرون صاف شده و در نهایت ۲۰ میکرولیتر از آن به دستگاه HPLC تزریق و کروماتوگرام‌های PAHs به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفت (Pena، ۲۰۰۶) . برای آنالیز داده‌ها از نرم افزار آماری SPSS نگارش ۱۶ استفاده شد . برای تست نرمال بودن داده‌ها از آزمون Kolmogorov-Smirnov، برای مقایسه و یافتن اختلاف معنی‌دار در ۳ گروه سنی سه، پنج و هفت سال از آزمون‌های (LSD) ، ANOVA Multiple Comparisons و Duncana استفاده شد.

نتایج

بر اساس نتایج مشاهده شده از زیست سنجی نمونه‌های ماهی کیلکای معمولی جدول ۲، نمونه ها در پنج گروه سنی سه، چهار، پنج، شش و هفت سال با تعداد فراوانی به ترتیب ۱۰، ۳۹، ۲۶، ۱۸، و ۷ عدد دسته بندی شدند، طول چنگالی نمونه‌ها از ۸۴ تا ۱۱۸ میلی متر و میانگین وزن آنها از ۷/۲۱ گرم برای سه سال تا ۱۳/۸۶ گرم برای هفت سال اندازه‌گیری و ثبت شد.

با توجه به نتایج به دست آمده از اندازه گیری میزان هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای در ماهیان کیلکای معمولی، از مجموع ۱۶ ترکیب مهم جدول EPA، مورد بررسی در این تحقیق، تنها ۶ ترکیب نفتالن،

جدول ۲: زیست سنجی نمونه های ماهی کیلکای معمولی

ردیف	سن (سال)	تعداد	وزن نمونه ها (گرم)	میانگین وزن کل (گرم)	دامنه طول چنگالی (mm)
۱	۳	۱۰	۷۲/۱۰	۷/۲۱	۸۴ - ۹۳
۲	۴	۳۹	۳۵۶/۷۰	۹/۱۵	۹۴ - ۱۰۲
۳	۵	۲۶	۲۷۶/۱۰	۱۰/۶۲	۱۰۳ - ۱۰۹
۴	۶	۱۸	۲۱۲/۲۰	۱۱/۷۹	۱۱۰ - ۱۱۴
۵	۷	۷	۹۷/۰۰	۱۳/۸۶	۱۱۵ - ۱۱۸
	جمع کل	۱۰۰	۱۰۴۱/۱	۳۴۲	

فلورن، آنتراسن، پایرن، دی بنزو (a,h) آنتراسن وایندنو(1,2,3-cd) پایرن توسط دستگاه HPLC در حد تشخیص دستگاه بود که در جدول ۲مقادیر آن گزارش شده است. با توجه به اطلاعات به دست آمده از جدول ۳، در ماهیان سه ساله از مجموع ۱۶ ترکیب خطرناک جدول EPA تنها ۶ ترکیب توسط دستگاه HPLC قابل سنجش بوده که به ترتیب از نظر مقدار شامل نفتالن، ایندنو(1,2,3-cd) پایرن ، پایرن ، فلورن ، آنتراسن و دی بنزو (ای،اچ) آنتراسن با مقادیر ۹۰/۶۷ ، ۱۹/۷۵ ، ۸/۴۲ ، ۵/۹۳ ، ۳/۳۰ و ۰/۳۷ (ppb) می باشند، هم چنین براساس جدول ۳در ماهیان پنج ساله، تنها سه نوع از ترکیبات PAH شناسایی شد که به ترتیب مقدار شامل نفتالن، ایندنو(1,2,3-cd) پایرن و فلورن ۷۴، ۱۴/۲۵ و ۳/۹۶ (ppb) می باشد. طبق نتایج بدست آمده در ماهیان هفت ساله نیز از ۱۶ فاکتور مورد آزمایش هیچ یک در حد تشخیص دستگاه نبودند. با مقایسه سنی سه گروه، مطابق جدول۳ و مقدار ترکیبات به دست آمده مشاهده می شود که تعداد ترکیبات PAHs شناسایی شده در سن پنج سال نسبت به سن سه سال کمتر شده و مقدار PAHs شناسایی شده هم کاهش داشته است، به این صورت که در ترکیبات نفتالن، ایندنو(1,2,3-cd) پایرن و فلورن مقادیر با افزایش سن از سه سال به پنج سال کاهش و در سه ترکیب پایرن، آنتراسن و دی بنزو (a,h) آنتراسن که در گروه ماهیان سه سال شناسایی شدند، در گروه سنی پنج سال مقادیری یافت نگردید.

با توجه به آنالیزهای آماری و براساس روش مقایسه چندگانه (آزمون LSD) در سطح اطمینان ۹۵ درصد این نتایج بدست آمد (شکل ۱). بین میانگین مقادیر نفتالن، فلورن، موجود در گروه های سنی سه و هفت سال

جدول ۳، میانگین (± انحراف معیار) مقادیر PAHs در گروه های سنی ۳،۵،۷ ساله کیلکای معمولی(برحسب ppb)

سن	نفتالن	فلورن	آنتراسن	پایرن	دی بنزو(ای،اچ) آنتراسن	ایندنو (1,2,3-cd) پایرن	مجموع مقادیر PAHs
۳	۹۰/۶۷*b**±۱۵/۱۴	۵/۹۳ b±۱/۸۴	۳/۳ b±۱/۹۲	۸/۴۲ b±۳/۷۴	۰/۳۷ b±۰/۰۷	۱۹/۷۵ b±۴/۲۵	۱۲۸/۴۳
۵	۷۴ b±۱۵/۵۲	۳/۹۶ b±۱/۵۴	nd[a]	nd[a]	nd[a]	۱۴/۲۵ b±۲/۱۹	۹۲/۲۱
۷	nd[a]	nd[a]	nd[a]	nd[a]	nd[a]	nd[a]	nd

* مشاهده نشده

** حروف کوچک انگلیسی متفاوت بالای اعداد نشانگر اختلاف معنی دار می باشد (P<۰/۰۵).

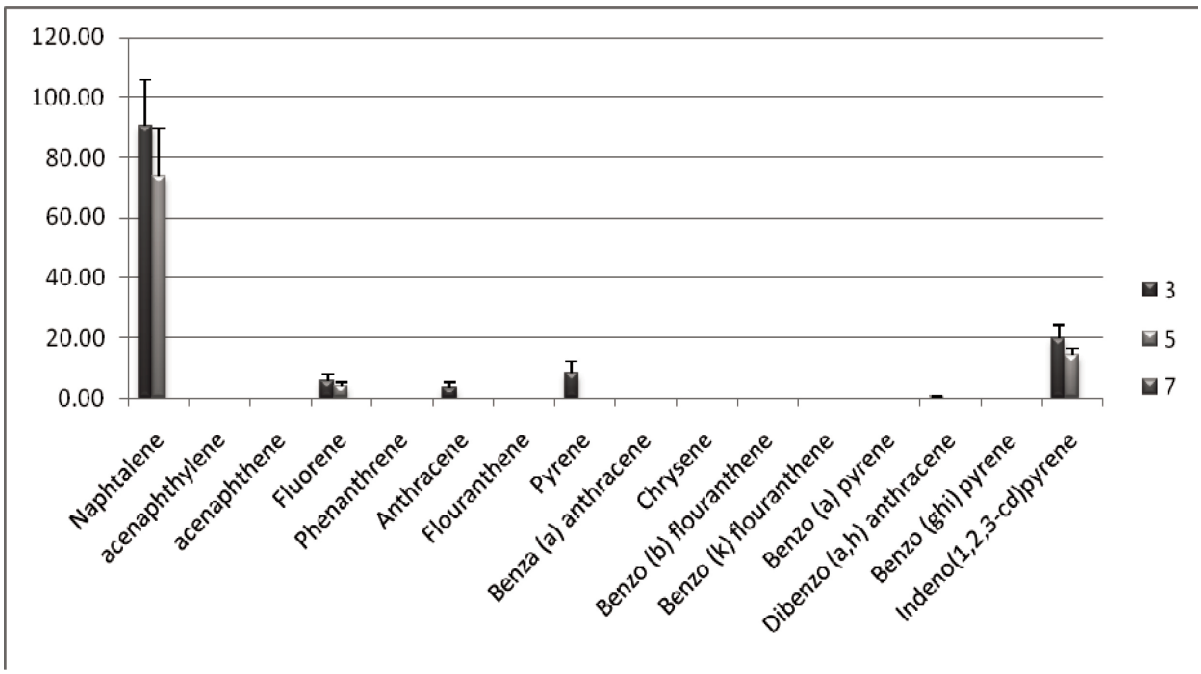
و هم چنین پنج و هفت سال اختلاف معنی‌دار وجود دارد (P<۰/۰۵) . بین میانگین مقدار آنتراسن، پایرن و دی بنزو (a,h)آنتراسن موجود در گروه های سنی سه و پنج سال و سه و هفت سال اختلاف معنی‌دار وجود دارد (P<۰/۰۵) . بین میانگین مقدار ایندنو(1,2,3-cd) پایرن موجود در گروه‌های سنی سه و پنج ، سه و هفت سال و پنج و هفت سال اختلاف معنی‌دار وجود دارد (P<۰/۰۵) .

نفت در سواحلی که دارای بستر نرم هستند به راحتی از بین نمی‌رود و به لایه های زیرین منتقل می گردد و خواص سمی آن مدت ها باقی می‌ماند . امواج شدید و طوفان سبب به هم خوردگی رسوبات بستر شده و نفت را به همراه رسوبات به مناطق ساحلی منتقل می کند که همین امر سبب تاثیر سوء بر نرمتنان، سخت پوستان و ماهیان می گردد (کلارک، ۱۳۸۰) . منطقه حوزه جنوبی دریای خزر در نوار ساحلی دارای رسوبات نرم می‌باشد که می تواند در صورت ورود آلاینده های نفتی آن‌ها را در خود جای داده و همراه با تلاطم دریایی سبب انتقال این آلاینده‌ها به سایر مناطق گردد. با توجه به استخراج نفت و وجود نسبتاً بالای آلاینده‌های نفتی در سواحل کشورهای آسیای میانه، احتمال انتقال آلودگی‌های فوق به حوزه جنوبی دریای خزر وجود دارد، وجود پالایشگاه‌های نفتی، گاز، پتروشیمی، الیاف، صنایع سلولزی، شیلاتی، آلودگی نفتی دریای خزر را دو چندان نموده که این آلودگی‌ها از طریق چرخش‌های آبی خلاف عقربه‌های ساعت وارد حوزه جنوبی دریای خزر(ایران) شده و احتمال روند آلودگی نفتی آن را افزایش دهد (سلیمی، ۱۳۸۷). در بین ترکیبات نفتی، ترکیبات آروماتیک به لحاظ داشتن حلقه‌های بنزنی دارای پایداری بیشتری بوده و هر چه تعداد حلقه‌های بنزن بیشتر باشد، تجزیه میکروبی آن نیز سخت‌تر خواهد بود (Bauer و Capone, ۱۹۸۵). در این تحقیق به بررسی PAHها در بافت گروه‌های سنی ۳، ۵ و۷ سال کیلکای معمولی پرداخته شد و با توجه به استاندارد (EPA) شانزده مورد PAHs مورد بررسی قرار گرفت. اختلاف در مقدار ترکیبات مورد بررسی را می‌توان در تفاوت توزیع ترکیبات آروماتیک در لایه‌های مختلف آب به دلیل اختلاف در وزن ملکولی، تعداد زنجیره کربنی و دانسیته آنها، از سوی دیگر توانایی متابولیزه کردن تعدادی از این ترکیبات با افزایش سن در ماهیان استخوانی و در نهایت تجمع زیستی برخی از PAH ها در بافت چربی ماهیان بزرگ‌تر عنوان کرد.

سه فاکتور به شدت تحمل بدن را در مقابل PAHs در موجودات دریایی تحت تاثیر قرار می‌دهند که عبارت از غلظت ترکیبات PAHsدر محیط، در دسترس بودن زیستی ترکیبات و توانایی موجودات برای متابولیسم آنها می باشند. (Grandby و Spliid, ۱۹۹۵) تحقیقات نشان می‌دهد که گونه‌های بالغ و بزرگتر به‌دلیل عمل تولید مثل و یا تخم‌ریزی می‌توانند میزان زیادی از آلاینده ها را از بدن خود دفع نمایند، ولی گونه‌های نابالغ و کوچکتر به دلیل عدم فعالیت‌های تولیدمثلی مقادیر بیشتری از آلاینده‌ها

را در بـدن خود تغلیظ می‌کنند. بنابراین با توجـه به اینکه نمونه‌گیری در ایـن تحقیق در تیرماه یعنی پس از زمـان تولیدمثل و تخم‌ریزی این گروه از ماهیان انجام شده است، می‌توان نتیجه گرفت یکی از دلایل پائین بودن مقادیر PAHها در نمونه‌های آزمایش شده به دلیل فعالیت‌های تولیدمثلی این ماهیان باشـد. طبق مشـاهدات جدول ۳، بین نفتالن، فلورن، آنتراسن، پایرن، ایندنو (۱,۲,۳-cd) پایرن، دی بنزو (a,h) آنتراسـن و افزایش سـن ماهی اختلاف معنی‌دار کاهشی مشاهده می‌شود (P<۰/۰۵) . این احتمال وجود دارد که کاهش این ترکیبات در بدن ماهی با افزایش سن آن به سبب متابولیته شـدن آن باشـد. این نتیجه با تحقیقات سلیمی در سال ۱۳۸۷ و قربانـی و همکاران در سـال ۱۳۹۰ مطابقت دارد. یکـی از دلایل احتمالی تفاوت در ترتیب تجمع ترکیبات مختلف PAHsدر این تحقیق را می‌توان به توانایی سـوخت و سـاز برخی از ترکیبات PAHs توسط آبزیان عنوان کـرد که می‌توانند آنها را بـه ترکیبات دیگری و گاهی ترکیبات کم خطرتر تجزیه کنند. این نتیجه در تحقیقـات (Kennish, ۲۰۰۱)، (McElroy و همکاران, ۱۹۸۹)، و (McLeese و همکاران, ۱۹۸۵) عنوان شـده اسـت. چربی ماهی کیلکای معمولی کمتر از سـایر گونه‌ها است (کوچکیان صبور، ۱۳۷۳) و کم بودن غلظت ترکیبات PAHs در بافت کیلکا ماهیان معمولی را می‌توان تا حدودی وابسـتگی ترکیبات PAHs به چربی و آلودگی کمتر منطقه صید، هم چنین پایین بودن فاکتور غلظت زیستی این آبزیان دانست . در ماهی کیلکا کم بودن بافت چرب و انجام فرآیند بیوترانسفورماسـیون و متابولیت PAHs در بافتهای مختلف بدن این ماهی، به نظر می رسد باعث خـروج ترکیبات PAHs به فرم هیدرولیز از بدن ماهی باشـد که با تحقیق نصراله زاده سـاروی (۱۳۷۶) و اسـماعیلی سـاری (۱۳۸۱) مطابقت دارد. ماهیان اسـتخوانی ظرفیت بالایی جهت سوخت و ساز و دگرگونی PAHs دارند زیرا دارای مقادیر بالایی از خانواده آنزیم‌های سـیتوکروم P-۴۵۰ در بافت خود می‌باشند، بویژه در کبدشان که با اکسیداسیون PAHs آنها را به ترکیبات هیدروکسیل تبدیل می‌کند . سیتوکروم P-۴۵۰ اغلب در فاز یک متابولیزاسیون شرکت دارد، ماهیان استخوانی هم‌چنین دارای سیستم‌های آنزیمی فاز دو نیز می‌باشند که قابلیت ترکیبات دارای هیدروکسیل را برای حل شـدن در آب بیشـتر می‌کند. بنابراین نتیجه واکنش یک و دو آنزیمی که مرکز آن کبد ماهیان اسـت، باعث تبدیل PAHهای چربی دوسـت به ترکیبات آبدوسـت می شـود و در نهایت باعث دفع آنهـا از بدن می‌گردد (Turcotte , ۲۰۰۸)، بنابرایـن می‌تـوان عدم شناسـایی PAHs در بافت ماهیان ۷ ساله را به سن بیشتر و در نتیجه داشتن زمان طولانی تر برای امـکان تجزیه این ترکیبات دانسـت. این مطلب را نیـز می‌توان در مورد کاهش برخی از PAHs در ماهیان ۵ سـاله نسـبت به ماهیان ۳ ساله هم نسـبت داد. این نتیجـه گیری با تحقیقـات (Tuvikene, ۱۹۹۵) نیز در خصوص متابولیت PAHs در بافت ماهی مطابقت دارد.

از روند کلی ترکیبات شناسـایی شده می‌توان چنین نتیجه گرفت که، PAH هـا ی سـبک تر بهتر در سـتون آب قـرار گرفته و همـراه با آب از طریـق برانش‌ها می‌تواننـد وارد بدن ماهی شـوند در صورتی که ترکیبات سـنگین تر معمولا" در رسـوبات قرار گرفته و کمتر در سـتون آب وجود



شکل ۱ : مقایسه مقادیر PAHs در ۳ گروه سنی ماهی کیلکای معمولی

دارند. این نتایج مشابه با تحقیقات (Budzinski و همکاران,۲۰۰۴)، (Silva و همکاران,۲۰۰۷)، (Cheevaporn و همکاران,۲۰۱۰) و (Llobet و همکاران,۲۰۰۶) می باشد. همچنین با توجه به اینکه نفتالن دارای وزن مولکولی پایین و تعداد حلقه بنزنی کمتر است، انحلال آن در آب بیشتر بوده بنابراین می‌تواند به سهولت همراه با آب وارد بدن ماهی کیلکا که جزو ماهیان پلاژیک می باشد شود. این نتایج با تحقیقات سلیمی در سال ۱۳۸۷ سازگار است.

منابع مورد استفاده

۱- اسماعیلی ساری، ع.، (۱۳۸۱). آلاینده ها، بهداشت و استاندارد در محیط زیست. انتشارات نقش مهر.۷۶۷ ص.

۲- باغبان، م. و ناصری. ش.، (۱۳۸۸). اندازه گیری ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) در آب تصفیه شده تصفیه خانه ها وشبکه توزیع آب شهر تهران و مخازن استان تهران مجموعه مقالات سومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست

۳- تاتینا، م.، عریان، ش. و قریب خانی، م.، (۱۳۸۴). بررسی میزان ترکیبات آروماتیک حلقوی. (PAHs) در ماهی کفشک چپ رخ در حوزه شمالی خلیج فارس. مجله علمی پژوهشی زیست شناسی دریا – جلد ۱ شماره ۱ ، ص ۲۹-۴۴

۴- سلیمی، ل.، (۱۳۸۷). پایش زیستی هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک (PAHs) و فلزات سنگین نیکل و وانادیوم د ر رسوبات و دوکفه ای آنادونت تالاب انزلی و تعیین کاربرد بایومارکر NRR به عنوان شاخص زیستی این آلاینده ها. رساله دکترا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران.

۵- غفارزاده، ح. و هنربخش، ن، (۱۳۸۵). بررسی تبعات اقتصادی عدم مبارزه با گونه مهاجم شانه دار در خزر در سواحل ایرانی دریای خزر. علوم و تکنولوزی محیط زیست ، دوره نهم ، شماره چهارم ۱۳۸۶

۶- فضلی، ح.، صیاد بورانی، م.، جانباز، ع، ا.، (۱۳۸۴). شاخص های زیستی کیلکای معمولی Clupeonella cultriventris caspia در سواحل جنوبی و اثرات Mn- miopsis leidyi بر اکوسیستم دریای خزر.

۷- قربانی، س.، سلیمی، ل.و مطلبی، ع.، (۱۳۹۰). بررسی کمی و کیفی میزان PAHs (۱۶ مورد لیست شاخص EPA) در بافت عضله اردک ماهی Esox lucius تالاب انزلی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال.

۸- کلارک، آر. بی.، ۱۳۸۰. آلودگی دریا. ترجمه س.م.ت.ساداتی پور و ف.شریعتی فیض آبادی .

۹- کوچکیان صبور، ا.، (۱۳۷۳). تهیه فراورده از ماهی کیلکا و تولید فیش بال از آن ، چاپ اولموسسه تحقیقات شیلات ایران

۱۰- نصراله زاده ساروی، ح.، (۱۳۷۶). بررسی میزان آلودگی های نفتی و فلزات سنگین در حوزه جنوبی دریای مازندران ، پژوهشکده اکولوژی دریای خزر مجله علمی شیلات ۱۳۸۰- شماره ۱ – ص ۹۱- ۱۰۲

11- Budzinski, H., Mazeas, O., Tronczynski, J., Desaunay, Y., Bocquene, G., Claireaux, G., (2004), Link between exposure of fish (Solea Solea) to PAHs and metabolites: Application to the "Erika" oil spill, Aquat. Living Resour. 17, pp: 329-334.

12- Bauer, J.E., and capone D.G., (1985). Effects of four aromatic organic pollutants on microbial glucose metabolism and hiymidine incorporation in marine sediments, Apple. Environ. Microbiol. No. 49.pp.828-835.

13- Cheevaporn, V., Pindang, M., Helander, H.F., (2010), Polycyclic Aromatic Hydrocarbon contamination in Nile Tilapia (oreochromis Niloticus) : Analysis in Liver and Bile, EnvironmentAsia 3(2) 8-14.

14- Turcotte ,D., (2008). Toxicity and metabolism of alkyl-polycyclic aromatic hydrocarbons in fish. Queen's Theses & Dissertations

15- Grandby, K. and Spliid, N. H. (1995). Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the belts and their relation to condition indices. Marine Pollution Bulletin, 30: 167-178.

16- Kennish, M. J., (1997). Pollution Impacts on Marine Biotic Communities.CRC Press.310p. pp: 40-51.

17- Kennish, M. J.,(2001). Practical Handbook of Marine Science. Third Edition. CRC Press. 876pp.

18- Llobet, J. M., Bocio, A., Domingo, J.L., Teixido, A., Casas, C., and Mu¨ller, L., (2006), Levels of polychlorinated biphenyls in foods from Catalonia, Spain: estimated dietary intake. J. Food Prot. 66:479–484.

19- McElroy, A. E., Farrington, J. W. and Teal, J.M., (1989). Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, in Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment, Varanasi, U., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA. pp. 1-39.

20- McLeese, D. W., Ray, S. and Burridge, L. E., (1985). Accumulation of polynuclear aromatic hydrocarbons by the clam Mya arenaria, in Wastes in the Ocean, Vol. 6, Nearshore Waste Disposal, Ketchum, B. H., Capuzzo, J. M., Burt, W. V., Duedall, I. W., Park, P. K., and Kester, D. R. Ends., John Wiley & Sons, NEW YORK. NY, USA. pp 81–88.

21- silva, E., PesoAguiar, M., Navarro, M., Chastinet, C., (2007), Impact of petroleum pollution on aquatic coastal ecosystems in Brazil. Environ. Toxicol. Chem. 16, 112-118.

22- Pena., (2006), Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from fish samples164–165 Tuvikene, A., 1995. Institute of zoology and Hydrobiology,

23- University of Tartu, EE- (2400) Tartu, Estonia, . Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) , Journal of Chromatography A, 21 July 2006, Pages 163–169