

بررسی مقدار هیدروکربن حلقوی Benzo[a]anthracene در عضله پنج گونه از ماهیان تالاب انزلی

یزدان مرادی^{۱*}، علی اصغر خانی پور^۲، فرحناز لکزایی^۱

۱- موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹/۱۴۹۶۵

۲- موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، پژوهشکده آبی‌پروری آب‌های داخلی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، بندر انزلی، ایران،

صندوق پستی: ۱۶۱۶

تاریخ پذیرش: ۲ بهمن ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: ۲۱ شهریور ۱۳۹۵

چکیده

این پژوهش با هدف بررسی مقدار هیدروکربن حلقوی بنزو آلفا آنتراسن (Benzo[a]anthracene) در پنج گونه ماهی تالاب انزلی شامل اردک ماهی *Esox lucius*، ماهی سفید *Rutilus frisii*، کاراس *Carassius carassius*، اسبله *Silurus glanis* و لای ماهی *Tinca tinca* انجام شد. بدین منظور ماهیان فوق از سه بخش غربی، مرکزی و شرقی تالاب صید و مقدار هیدروکربن مورد نظر در بافت عضله خوراکی آنها اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که مقدار هیدروکربن بنزو آلفا آنتراسن در ماهی‌های مختلف از صفر تا ۱۴ میکروگرم بر کیلوگرم ماده خشک متغیر بود. همچنین مقدار این هیدروکربن در ماهی‌های صید شده از مناطق غربی، شرقی و مرکزی باهم اختلاف معنی‌دار ($P < 0.05$) داشتند. اما بطور کلی مقدار هیدروکربن مشاهده شده در تمام نمونه‌ها کم‌تر از استاندارد تعیین شده توسط سازمان بهداشت جهانی (۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم ماده خشک) بود.

کلمات کلیدی: هیدروکربن حلقوی (بنزو آلفا آنتراسن)، تالاب انزلی، ماهی سفید، اسبله، کاراس، اردک ماهی، لای ماهی.

مقدمه

تالاب انزلی از نوع تالاب‌های ساحلی می‌باشد که بوسیله یک کانال کشتیرانی از طریق دو موج‌شکن واقع در تاسیسات بندرگاه انزلی حمایت می‌شود و به دریای خزر متصل می‌گردد. این تالاب جزء تالاب‌های طبیعی و آب شیرین کشور بوده که حداکثر عمق آن در بهار و در نواحی غربی تالاب به ۵/۲ متر می‌رسد که بدلیل نوسان‌های سطح آب دریای خزر، این مقدار متغیر است. مهمترین آبزیان تالاب اردک ماهی، ماش‌ماهی، سیاه کولی، لای‌ماهی، سفید کولی، گربه ماهی، سوف حاجی طرخان و آمور سفید می‌باشند. همچنین ماهیان مهاجر از قبیل سیم، سوف، کلمه، سفید، سس ماهی و کپوردر تالاب حضور پیدا می‌کنند (توکلی و ثابت رفتار، ۱۳۸۱).

بندر انزلی یکی از بنادر مهم حوزه جنوبی دریای خزر بوده که بدلیل تردد کشتی‌ها حامل مواد نفتی و همچنین حمل و بارگیری کشتی‌های حامل صادرات محصولات غیر نفتی و تردد لنج‌ها و قایق‌های دریائی باعث ریزش مواد نفتی و غیرنفتی در این اسکله شده و بر اثر جریانات دریائی و وزش باد به آب‌های مناطق مختلف تالاب انتقال می‌یابد که سبب آلوده شدن مناطق مختلف تالابی می‌گردد. علاوه بر آن هیدروکربن‌های نفتی از طریق جریان‌های معکوس آب دریای خزر و رودخانه‌های اصلی تامین کننده آب تالاب و همچنین در نتیجه شستشو و نشت بنزین از باک موتورهای دریایی تردد کننده در تالاب نیز وارد این محیط می‌گردند (میرزاجانی و همکاران، ۱۳۸۸).

هیدروکربن‌ها یکی از مهمترین آلاینده‌های آلی هستند که به طرق مختلف همانند بهره‌برداری نفت از فلات قاره‌ای حمل و نقل دریایی حوادث غیرمترقبه

ضایعات از طریق شهرها و رودخانه پالایشگاه نفت و گاز به اقیانوس‌ها و دریاها راه می‌یابند. سرنوشت هیدروکربن‌های ریخته شده به دریا تحت فرایندهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و طی مراحل گوناگون تغییر و تبدیل می‌یابد و این تغییر و تبدیل بصورت انتشار، تبخیر، حل شدن در آب تشکیل امولسیون، فتواکسیداسیون، تجزیه بیولوژیکی و ته نشین شدن صورت می‌پذیرد (Harold, 1990). این ترکیبات پلی آروماتیک از آلوده کننده‌های جدی در رسوبات جهان محسوب می‌گردند. در حال حاضر نیز فراوانی آن‌ها در رسوبات به خصوص در نواحی که فعالیت‌های انسانی چشمگیر باشد، سبب اثرات منفی بر موجودات شده است (Neff, 1979, 2002). این ترکیبات در رسوبات هرگز به تنهایی دیده نمی‌شوند بلکه به صورت مخلوطی از ترکیبات وجود دارند. الگوی ترکیبات پلی آروماتیک در رسوبات بستگی به منشاء و همچنین تجزیه طبیعی آن‌ها دارد (Neff, 2005).

نفت در سواحل بستر نرم به راحتی از بین نمی‌رود و به لایه‌های زیرین منتقل می‌گردد و خواص سمی آن مدتی باقی می‌ماند. امواج شدید و طوفان سبب به هم خوردگی رسوبات بستر شده و نفت را به همراه رسوبات به مناطق ساحلی منتقل می‌کند که همین امر سبب تاثیر سوء بر نرم‌تان، سخت‌پوستان و ماهیان می‌گردد (Clark, 1383). این نوع ترکیبات لیپوفیلک بوده و تمایل به جذب مواد آلی و معدنی ذرات معلق و رسوبات داشته (Meyer and Xing, 2001) و به همین دلیل میزان آن در نواحی آلوده بیش‌تر بوده و تجمع این نوع ترکیبات در حیوانات کوچک مانند دوکفه‌ای-ها افزایش می‌یابد. بر همین اساس ماهیان بنتیک‌خوار و یا گونه‌هایی که از این ماهیان تغذیه می‌کنند دارای

دارند (Kim and Bansal, 2015). در این مقاله پنج گونه ماهی لای ماهی *Tinca tinca*، ماهی سفید دریای خزر *Rtilus frisii kutum*، اردک ماهی *Esox lucius*، اسبله *Silurus glanis*، ماهی کاراس *Carassius auratus gibelio* در منطقه غربی، منطقه شرقی و منطقه مرکزی تالاب از نظر وجود هیدروکربن Benzo[a]anthracene مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه ماهی

نمونه‌های ماهی شامل اردک ماهی، کاراس، لای ماهی، اسبله و ماهی سفید از سه ایستگاه تالاب انزلی سرخانگل، شیجان، آبکنار صید شدند. از هر گونه تعداد ۱۰ عدد انتخاب شده و در تانک CSW حاوی یخ خرد شده قرار داده شدند و به مرکز ملی فرآوری آبزیان انتقال یافتند. ماهی‌ها در مرکز شستشو شده و از آن‌ها فیله تهیه گردید. سپس با استفاده از دستگاه استخوان گیر تبدیل به گوشت بدون استخوان شدند. ۳۰ گرم از بافت گوشت هموزنه هر گونه ماهی با ورقه آلومینیومی پوشش داده شده و سپس در کیسه‌های استریل پلی اتیلنی بسته بندی در دمای ۳۰- درجه سانتیگراد منجمد و در دمای ۲۰- تا ۱۸- درجه نگهداری شدند.

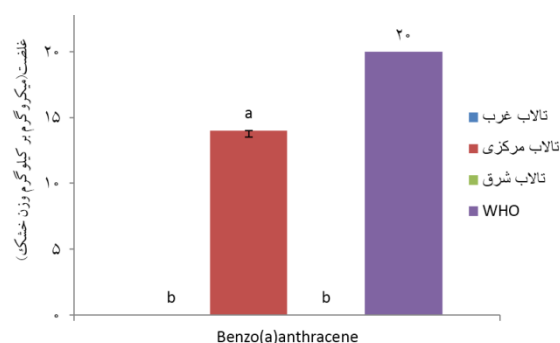
اندازه گیری هیدروکربن بنزو آلفا

آنتراسن (Benzo[a]anthracene)

ابتدا مقدار ۳۰ گرم از عضله هر ماهی در دستگاه فریز درایر خشک گردید. سپس از نمونه‌های خشک شده با روش سوکسیله چربی استخراج شد (AOAC, 2005) چربی استخراج شده پس از صابونی

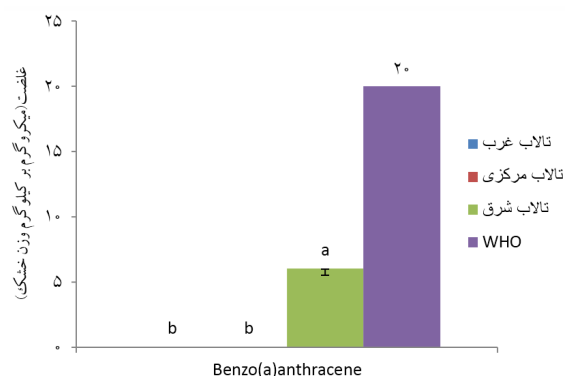
مقادیر قابل توجهی از PAHs می‌باشند. این ترکیبات دارای حلالیت زیاد در چربی بوده و به سهولت از طریق تنفس و گوارش جذب بدن ماهیان می‌شوند و در بافت‌های چرب بدن متراکم شده و تجمع می‌یابند علاوه بر مسیر فوق این نوع ترکیبات پس از ورود به خون ماهی به بافت‌های کبد، طحال و کیسه صفرا منتقل و در آنجا طی عملیات انتقال زیستی به فرم‌های بسیار قطبی و قابل دفع تبدیل می‌شود (اسماعیلی، ۱۳۸۳). به همین دلیل ماهیان پر چرب نظیر ماهی آزاد خیلی راحت‌تر از ماهیان کم چرب بد طعم می‌شوند زیرا تجمع ترکیبات نفتی در آن بیش‌تر می‌باشد (Mahmoodi et al., 2012).

از نقطه نظر تغذیه انسان مصرف مواد غذایی که حاوی ترکیبات آروماتیک حلقوی هستند باید با دقت بیش‌تری صورت گیرد. البته همه هیدروکربن‌ها دارای خاصیت سمی نیستند و در آن‌هاییکه خواص سمیت دارند نیز درجات مختلفی از سمیت گزارش شده است. هیدروکربن بنزو آلفا آنتراسن Benzo[a]anthracene با فرمول مولکولی $C_{18}H_{12}$ یکی از انواع هیدروکربن‌های نفتی است که در محیط‌های آبی یافت می‌شود. این هیدروکربن دارای خاصیت سمی ژنوتوکسیک Genotoixic و کارسینوژنیک Carcinogenic است. از میان ۱۶ هیدروکربن حلقوی شناخته شده بیش‌ترین درجه خاصیت سمی مربوط دو ترکیب بنزو آلفا پیرن Benzo [a]pyren و دی بنزو آلفا اچ آنتراسن DeBenzo[ah] antheracen با TEF معادل یک و پس از این دو هیدروکربن‌های حلقوی بنزو آلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene و ایندو ۱۲۳ پیرن Indo[123] با pyren TEF معادل ۰/۱ می‌باشند. مابقی هیدروکربن‌ها TEF معادل و یا کم‌تر از ۰/۰۱

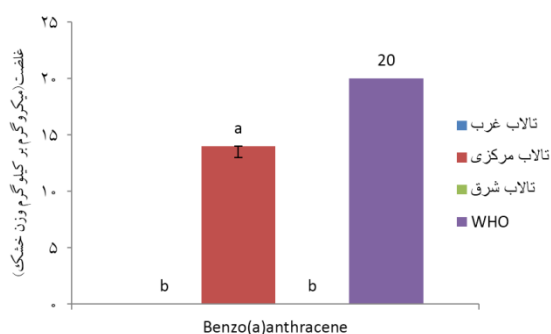


شکل ۱: میانگین غلظت هیدروکربن Benzo(a)anthracene در عضله اردک ماهی

در دو ماهی سفید (شکل ۲) و ماهی کاراس (شکل ۳) مقدار هیدروکربن در بافت عضله در بخش غربی تالاب صفر، در مرکزی ۱۴ و شرق صفر بوده است.



شکل ۲: میزان غلظت هیدروکربن Benzo(a)anthracene در عضله ماهی سفید



شکل ۳: میزان غلظت هیدروکربن Benzo(a)anthracene در عضله ماهی کاراس

شدن به دستگاه GC-FID (Shimadzu-14 A) مجهز به ستون کاپیلاری (RTX-5) تزریق شد. برای کنترل و تایید این ترکیبات از استاندارد مرجع (CRM: Certified Reference Material) غلظت مشتقات ۱۶ گانه استفاده شد (MOOPAM, 2005). آزمایشات هر نمونه ماهی با سه تکرار انجام شد.

تجربه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار Minitab آنالیز واریانس یک طرفه و آزمون Touky انجام گردید.

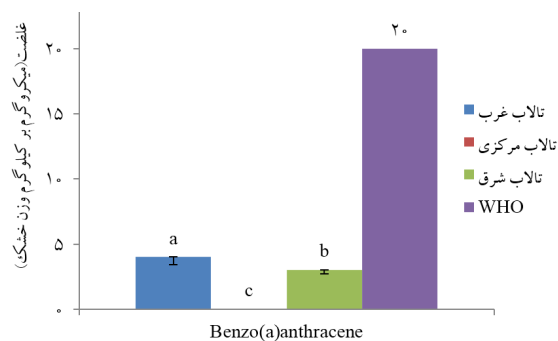
نتایج

میزان غلظت هیدروکربن حلقوی بنزوآلفا آنتراسن در ماهی های مورد مطالعه در مناطق شرقی، مرکزی و غرب تالاب انزلی در شکل های ۱ تا ۵ نشان داده شده است. به منظور اطلاع از اینکه ترکیب هیدروکربن حلقوی مورد مطالعه در حد استاندارد است یا خیر، مقدار استاندارد هیدروکربن بر اساس حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی WHO نیز در گراف ها آورده شده است. نتایج نشان می دهد که مقدار هیدروکربن مورد مطالعه در گونه های مختلف ماهی از ۰ تا ۱۴ میکروگرم بر کیلوگرم (ماده خشک) عضله خوراکی ماهی متفاوت بوده است. میزان غلظت هیدروکربن در سه گونه اردک ماهی در قسمت غربی و مرکزی برابر صفر و در شرقی برابر ۶ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است (شکل ۱).

Benzo(a)anthracene در گونه‌های مختلف و سه ایستگاه شرقی، مرکزی و غربی تالاب با یکدیگر متفاوت است. این تفاوت‌ها در برخی موارد معنی‌دار و در برخی موارد معنی‌دار نبودند. غلظت ترکیبات PAHs در بافت ماهیان مختلف متفاوت است و این تفاوت به عوامل متعددی از جمله زمان در معرض گذاری، درصد چربی، نوع تغذیه و متابولیسم این ترکیبات در ماهیان وابسته است (Rose, 2012). نصراله‌زاده ساروی و همکاران در سال ۱۳۹۲ گزارش کردند که غلظت ترکیبات PAHs در آب و رسوبات نواحی غربی و شرقی حوزه جنوبی دریای خزر قابل ملاحظه بوده است و غلظت آن‌ها در آب بیش از حد مجاز بوده است (Nasrollahzadeh Saravi *et al.*, 2013).

بررسی‌های حاصله از آنالیز نمونه‌های بافت خوراکی اردک ماهی (شکل ۱) نشان که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در ایستگاه تالاب شرق بطور معنی‌داری ($P < 0.05$) بیش‌تر از تالاب مرکزی و غرب بوده است. حال آنکه نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های بافت خوراکی ماهی سفید (شکل ۲) بیانگر آن است که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در ایستگاه تالاب مرکزی بطور معنی‌داری ($P < 0.05$) بیش‌تر از تالاب غرب و شرق بوده است. در مورد ماهی کاراس نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های بافت خوراکی این ماهی (شکل ۳) بیانگر آن است که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در ایستگاه تالاب مرکزی بطور معنی‌داری ($P < 0.05$) بیش‌تر از تالاب شرق و غرب بوده است. در مورد ماهی اسبله همانطوری که در شکل ۴ دیده می‌شود مقدار

ماهی اسبله صید شده از بخش غربی تالاب مقدار ۴ میکروگرم هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن داشت و در قسمت مرکزی و شرقی به ترتیب ۰ و ۳ میکروگرم در عضله ماهی هیدروکربن مورد نظر مشاهده شد (شکل ۴). مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن در عضله لای ماهی از سایر ماهی‌ها کم‌تر بود بطوریکه در نمونه صید شده از بخش غربی و مرکزی مقدار هیدروکربن صفر و در نمونه بخش شرقی مقدار ۱ میکروگرم بر کیلوگرم هیدروکربن ادر بافت عضله شناسائی شد (شکل ۵).



شکل ۴: میانگین غلظت هیدروکربن Benzo(a)anthracene در عضله ماهی اسبله



شکل ۵: میانگین غلظت هیدروکربن Benzo(a)anthracene در عضله لای ماهی

بحث

تجزیه و تحلیل نمونه‌های بافت ماهی بیانگر آن است که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن

هیدروکربن در بخش مرکزی شناسائی نشد ولی در مناطق شرقی و غربی این ماده در بافت عضله شناسائی گردید. اختلاف بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری معنی‌دار بوده است. آنالیز نمونه‌های بافت خوراکی لای ماهی (شکل ۵) نشان داد که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در ایستگاه تالاب شرق بطور معنی‌داری ($P < 0.05$) بیش‌تر از تالاب مرکزی و غرب بوده است.

نتایج تحقیق حاضر نشان داد میانگین هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در بافت هر پنج گونه ماهی اردک ماهی، ماهی سفید، ماهی کاراس و لای ماهی در مقایر مختلف مشاهده شد. نتایج نصراله‌زاده ساروی و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که غلظت ترکیب ۴ حلقه ای بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene را در بافت ماهی سفید و کفال در دریای خزر، زیر حد تشخیص دستگاه گزارش گردید. Janska و همکاران (۲۰۰۶) میانگین هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene را در بافت ماهی به روش های مختلف استخراج کردند. آن‌ها میانگین بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در روش استخراج با کلروفرم ۹۸ درصد و استخراج با هگزان دی کلرو متان ۷۱ درصد و استخراج با هگزان استون ۲۳/۰ درصد گزارش کردند. Nasrollahzadeh Saravi و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که در بافت خوراکی ماهی کپور دریای خزر هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene مشاهده شد.

مقایسه مقادیر به دست آمده از هیدوکربن‌های پلی آروماتیک (PHAs) در بافت خوراکی ماهیان مورد مطالعه با استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO: World Health Organization)،

Sadatipour, (۲۰ $\mu\text{g/kg.dw}$) صورت گرفت (Sadatipour, 2001). بررسی نتایج حاصل نشان می‌دهد که مقدار هیدروکربن بنزوآلفا آنتراسن Benzo(a)anthracene در ماهی‌ها و ایستگاه‌های مورد مطالعه از ۰-۱۴ میکروگرم بر کیلوگرم ماده خشک متغیر بوده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مقدار هیدروکربن مورد نظر در این بررسی کم‌تر از حد استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم) بوده است.

سپاسگزاری

از کلیه اساتید و همکاران محترم که در انجام این تحقیق ما را یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را اعلام می‌داریم.

منابع

۱. اسماعیلی ساری، ع.، ۱۳۸۱. آلاینده‌های، بهداشت و استاندارد در محیط زیست. انتشارات نقش مهر، ۷۶۷، ۲۷۱-۲۷۵.
۲. توکلی، ب. و ثابت رفتار، ک. ۱۳۸۰. مطالعه تاثیر فاکتورهای مساحت، جمعیت و ترام جمعیت حوزه آبخیز بر روی آلودگی رودخانه های منتهی به تالاب انزلی، محیط شناسی، ویژه نامه تالاب انزلی، ۵۷-۵۱.
۳. میرزاجانی، ع. ر؛ خداپرست، ح؛ بابایی، ه؛ عابدینی، ع؛ دادی قندی، ع. ۱۳۸۸. روند فراغنی شدن تالاب انزلی با استفاده از اطلاعات ده ساله ۱۳۷۱ - ۱۳۸۱. محیط شناسی. ۳۵ (۵۲). ۷۴-۶۵.
4. Clark, R.B., 2005. Marine pollution, book, Fifth edition, Oxford University Press.
5. Esmaili Sari, A., 2002. Pollution health and environmental standards. Tehran: Naghsh Mehr Publications (Persian).
6. Harold F. H. 1990. Acid neutralizing capacity, alkalinity, and acid-base status of natural waters containing organic acids.

12. Nasrollahzadeh Saravi, H., Unesipour, H., Pourang, N., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (16PAHs) residue and potency equivalency factor in *Edible tissue of Cyprinus Carpio* from Caspian Sea. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 24(113), 243-248.
13. Neff, J.M., 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Effects of contaminants from oil well produced water. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
14. Neff, J.M., Stout, S.A., Gunster, D.G., 2005. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Identifying Sources and Ecological Hazard. Integr Environ Assess Manag, 1(1), 22-33.
15. Neff, J.M., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. London: Applied Science Publishers.
16. Rose, A., Ken, D., Kehinde, O., Babajide, A., 2012. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and invertebrates of Lagos Lagoon, Nigeria. J Emerg Trends Engineer Appl Sci JETEAS, 3(2), 287- 296.
17. Sadatipour, S.L.T., 2001. Shariati Feizabadim F. Sea Pollution: Translated Clark, A.B. (Persian). Environmental Science & Technology., 1990, 24 (10), pp 1486–1489.
7. Janska, M., Tomaniova, M., Hajslova Kocourek, V., 2006. Optimization of the procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in fish tissue: Estimation of measurements uncertainty. Food Additives and Contaminants, 23(3), 309–325.
8. Mahmoodi, M., Safahieh A.R., Nikpour, Y., 2012. Ghanemi K. distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of Bushehr Coastal Zone-Iran. Iranica J Energy & Environ, 3(2), 173-179.
9. Mayer, L.M. and Xing, B. 2001. Organic matter–surface relationships in acid soils. Soil Science Society of America Journal, 65, 250–258.
10. MOOPAM. 2005. Manual of oceanographic observations and pollutant Analyses Methods, Kuwait, VI 20.
11. Nasrollahzadeh Saravi, H., Pourgholam, R., Unesipour, H., Makhloogh, A., 2013. Polyaromatic hydrocarbons (16PAHs) at the sediments and edible tissue of *Liza saliens* and *Rutilus Frisii Kutum* in Caspian Sea. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 94, 79-90.