

## استفاده از تخم دو گونه حواصیل خاکستری (*Ardea cinerea*) و پرستو دریایی گونه سفید (*Chlidonia shybrida*) به‌عنوان پایشگر زیستی ترکیبات PAH در تالاب انزلی

مجتبی زمانی<sup>۱</sup>، نعمت‌اله خراسانی<sup>۱</sup>، علی‌رضا ریاحی‌بختیاری<sup>۲\*</sup> و کرامت‌اله رضایی<sup>۳</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۶/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۷)

### چکیده

در این پژوهش تعداد ۱۰ نمونه تخم از دو گونه پرند و ۱۶ نمونه رسوب سطحی به‌منظور تعیین غلظت و منشأ ۲۳ ترکیب PAH از تالاب انزلی برداشت گردید. استخراج ترکیبات PAH با روش Clean up و آنالیز این ترکیبات با استفاده از دستگاه GC-MS انجام گرفت. غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH (به‌جز پرلین) در نمونه‌های رسوب بین ۵۶۰/۰۵ تا ۸۳۳/۶۶ و در تخم پرندگان بین ۱۸۵ تا ۲۸۴/۱۵ نانوگرم بر گرم وزن خشک به‌دست آمد. نتایج آزمون‌های آماری هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH در نمونه‌های رسوب دو منطقه مورد بررسی نشان نداد و این در حالی است که غلظت این ترکیبات در نمونه‌های تخم گونه حواصیل خاکستری بیشتر از گونه پرستو دریایی گونه سفید به‌دست آمد. نتایج تعیین منشأ ترکیبات PAH، منشأ بیوژنیک را برای پرلین و پتروژنیک را برای سایر ترکیبات PAH در تمامی نمونه‌ها نشان داد. نظر به اینکه غلظت ترکیبات PAH مورد آنالیز در تمامی نمونه‌های رسوب و تخم، توزیع و منشأ یکسانی را نشان دادند، بنابراین با احتمال فراوان می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیبات از مناطق تولیدمثلی در تخم پرندگان تجمع یافته و تخم دو گونه مورد بررسی نیز می‌توانند به‌عنوان پایشگر زیستی مناسب برای ترکیبات PAH در نظر گرفته شوند.

واژه‌های کلیدی: تعیین منشأ، PAH، رسوبات سطحی، تخم پرندگان، تالاب انزلی

۱. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲. گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

۳. گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فن‌آوری کشاورزی، دانشگاه تهران

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: riahi@modares.ac.ir

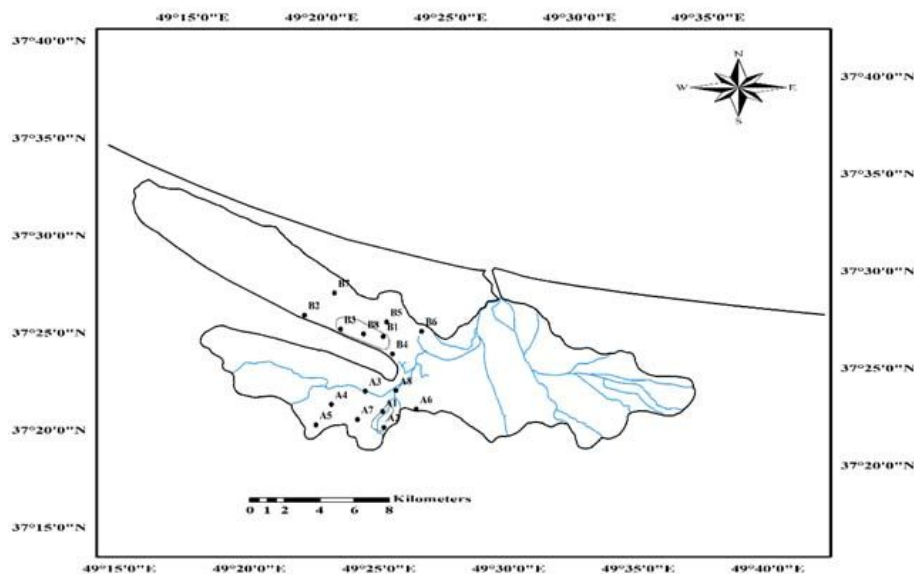
## مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی ( Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که به‌طور گسترده در هر دو محیط خشکی و آبی یافت می‌شوند (۲۴). در مجموع بیش از ۱۰۰ نوع مختلف از ترکیبات PAH وجود دارد، اما آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا فقط ۱۶ ترکیب از آنها را به‌عنوان آلاینده‌های پیشگام معرفی کرده است (۳۱). منبع اصلی ورود این ترکیبات به محیط، فعالیت‌های انسانی (Petrogenic و Pyrogenic) است، اما می‌تواند منشأ طبیعی نیز داشته باشند (۲۸). به‌عنوان مثال، پرلین ( $C_{10}H_{12}$ ) یک محصول بیوژنیک است که به‌طور طبیعی در محیط‌های خشکی و از تحول پیش‌ماده‌های اولیه و هم‌چنین در رسوبات عمقی بوجود می‌آید (۲۲). از دیگر منابع طبیعی ترکیبات PAH نیز می‌توان به فعالیت آتش‌فشان‌ها، آتش‌سوزی جنگل‌ها و نشت طبیعی نفت اشاره کرد (۱۵ و ۲۵). هم‌چنین فعالیت‌های انسانی در رابطه با تولید عمده ترکیبات PAH همان منشأ پائروژنیک است که عمدتاً شامل سوختن ناقص ترکیبات آلی مانند زغال سنگ، نفت و مواد چوبی در درجه حرارت بالا می‌باشد (۲۱ و ۳۱). علاوه بر آن ریزش مستقیم مواد نفتی، تخلیه آب توازن کشتی‌ها و رواناب‌های منشأ گرفته از محل دفن زباله‌های شهری، آسفالت معابر و تانکرهای ذخیره‌سازی مواد نفتی و امثال اینها نیز از منابع پتروژنیک این ترکیبات محسوب می‌شوند (۲۸). به‌علت ایجاد اثرات سمی پایدار، سرطان و ناهنجاری و هم‌چنین قابلیت تجمع زیستی در مهره‌داران از جمله انسان (۳۶) تاکنون مطالعات زیادی روی ترکیبات PAH صورت گرفته است. اگرچه اثرات سمی حاد و در نتیجه پتانسیل تهدید فراوان این ترکیبات در سایر مهره‌داران نیز به اثبات رسیده است (۲۴)، اما مطالعات اندکی در خصوص تعیین غلظت و منشأ ترکیبات PAH روی مهره‌داران وحشی به‌ویژه پرندگان دریایی انجام شده است.

از بین گونه‌های حیات وحش، پرندگان دریایی به‌خصوص گونه‌های ساحلی همواره در معرض آلودگی‌های وارد شده به

محیط زیست آبی قرار دارند. به‌دلیل نقش حساس پرندگان، محققین بسیاری از این گونه‌ها به‌عنوان شاخص آلاینده‌های محیطی و اختطاردهنده‌گان اولیه برای بسیاری از آلاینده‌ها استفاده کرده‌اند (۸ و ۱۱). این موجودات به دلایلی از قبیل قابل رؤیت بودن، حساسیت پذیری بالا نسبت به تغییرات محیطی و قرارگرفتن در سطوح بالای زنجیره غذایی، می‌توانند به‌عنوان پایشگر زیستی برای بسیاری از آلاینده‌ها در نظر گرفته شوند (۲)؛ اما به دلایل عملی و اخلاقی و از آنجا که برای بررسی نوع و میزان آلاینده‌های محیط زیستی در پرندگان نیاز به کشتن آنها می‌باشد، بنابراین بهتر است از پایشگرهای زیستی دیگری برای این منظور استفاده گردد (۱۲). با توجه به طبیعت چربی‌دوستی که ترکیبات PAH دارند، به‌راحتی در بافت کبد و تخم پرندگان تجمع می‌یابند (۱۹، ۲۹ و ۳۳) و میزان تجمع این مواد در تخم پرندگان دو تا سه برابر بیشتر از بافت کبد است (۱۹). بنابراین می‌توان از تخم پرندگان به‌عنوان یک ابزار مناسب به‌منظور نشان دادن وضعیت آلودگی محیط زیست (۵ و ۲۹) و پایش سطوح آلاینده‌ها در مکان آشیانه‌سازی (۶، ۱۹ و ۲۰) استفاده کرد.

بررسی منابع نشان داد که تنها یک مطالعه به تعیین غلظت و منشأ ترکیبات PAH در تخم پرندگان پرداخته است. در این مطالعه که توسط پیریرا و همکاران (۲۰) روی سه گونه در بریتانیا انجام گرفت، از میان ۵۲ ترکیب PAH مورد بررسی، غلظت فناترن در تخم گونه غاز دریای شمالی (*Morus bassanus*) و متیل‌نفتالین در تخم دو گونه‌ی عقاب طلائی (*Aquila chrysaetos*) و ترمتای (*Falco columbarius*) نسبت به سایر ترکیبات فراوان‌تر و هم‌چنین منشأ این ترکیبات نیز پتروژنیک به‌دست آمد (۲۰). البته مطالعات زیادی وجود دارد که به تعیین غلظت و منشأ این ترکیبات در رسوبات محیط‌های آبی از جمله تالاب‌ها پرداخته‌اند. ریاحی بختیاری و همکاران (۲۲) مطالعه‌ای به‌منظور بررسی غلظت و منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی دریاچه شینی در مالزی انجام دادند. غلظت کل ۱۹ ترکیب PAH در این مطالعه بین ۲۴۸ تا ۸۰۹۸ و برای پرلین بین ۳۴/۲ تا ۴۵۷۸/۶ نانوگرم بر



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات و تخم دو گونه مورد بررسی در تالاب انزلی

حواصیل خاکستری (*Ardea cinerea*) و پرستو دریایی گونه سفید (*Chlidonia shybrida*) و هم‌چنین رسوبات سطحی اطراف مناطق جوجه‌آوری آنها در تالاب انزلی، منشأ این ترکیبات را نیز با استفاده از برخی نسبت‌های تشخیصی به‌طور همزمان تعیین کرد.

### مواد و روش‌ها

#### منطقه مورد مطالعه

تالاب انزلی آبرگیری وسیع با آب شیرین، یوتروفیک و کم‌عمق بوده که وسعتی در حدود ۱۹۳ کیلومتر مربع دارد. این تالاب در محدوده جغرافیایی ۲۰' ۳۷° تا ۳۷' ۳۷° عرض شمالی و ۱۵' ۴۹° تا ۴۰' ۴۹° طول شرقی در جنوب غربی دریای خزر در استان گیلان قرار دارد. میانگین سالانه دما در محدوده تالاب انزلی حدود ۱۶/۲ درجه سانتی‌گراد و میانگین بارش حدود ۱۸۲۷ میلی‌متر در سال می‌باشد (۱۸). دو منطقه حفاظت شده سیاه‌کشیم (A) و آبکنار (B) به‌ترتیب در جنوب غرب و غرب تالاب انزلی واقع شده‌اند که به‌علت داشتن ویژگی‌های محیطی مناسب، از جذابیت زیادی برای دو گونه حواصیل خاکستری و پرستوی دریایی گونه سفید برخوردارند (شکل ۱). دو گونه مورد بررسی در این مطالعه به‌علت دارا بودن برخی

گرم به‌دست آمد. ضمن اینکه منشأ ۱۹ ترکیب PAH پتروژنیک و برای پریلن بیوژنیک به‌دست آمد (۲۲). هم‌چنین در مطالعه دیگری که توسط ابراهیمی و ریاحی بختیاری در سال ۲۰۱۲ روی رسوبات سطحی منطقه بندر خمیر و جزیره قشم انجام گرفت، غلظت ۲۲ ترکیب PAH در محدوده ۲۵۹ تا ۵۳۷۶ و غلظت پریلن بین ۲/۷ تا ۲۶/۱ نانوگرم بر گرم به‌دست آمد. ضمن اینکه منشأ تمامی ترکیبات مورد بررسی در این مطالعه پتروژنیک به‌دست آمد (۱۰). نعمتی و همکاران نیز در سال ۱۳۹۲ مطالعه‌ای با هدف بررسی الگوی پراکنش و تعیین منشأ ترکیبات PAH در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر و چندین رودخانه انجام دادند. غلظت ۲۹ ترکیب PAH بین ۹۸/۸ تا ۸۵۵/۸ و غلظت پریلن در محدوده کمتر از ۰/۱ تا ۱۱۶/۱ نانوگرم بر گرم به‌دست آمد. منشأ ۱۹ ترکیب PAH مورد بررسی در این مطالعه مخلوطی از پایروژنیک و پتروژنیک و برای پریلن بیوژنیک و در اثر فعالیت قارچ‌ها روی مواد چوبی در خشکی به‌دست آمد (۴).

با توجه به اینکه تاکنون هیچ گزارشی در رابطه با تعیین غلظت و منشأ ترکیبات PAH به‌طور همزمان در رسوبات و تخم پرندگان منتشر نشده است، لذا در این مطالعه سعی بر آن است تا ضمن تعیین غلظت این ترکیبات در تخم دو‌گونه

جدول ۱. اطلاعات اکولوژیکی و نمونه‌های تخم دو گونه مورد بررسی در تالاب انزلی

نام گونه	نام علمی ولاتین	نوع زیستگاه و محل جوجه‌آوری	عادت غذایی	میانگین طول، قطر و وزن هر تخم (M±SE)	منطقه جوجه‌آوری و تعداد نمونه (n)
حواصل خاکستری	<i>Ardea cinerea</i> Grey heron	آب‌های کم عمق سواحل دریاچه‌ها، تالاب‌ها، خورها و مانگروها. آشیانه سازی روی درختان و در برخی موارد درختچه‌ها	در درجه اول از ماهی‌ها و سپس دوزیستان، پستانداران کوچک، پرندگان و بی‌مهرگان	۱/۰۳ ± ۴۴ × ۵۹ میلی‌متر ۱/۳۱ ± ۵۷ گرم	سیاه‌کشیم (۵)
پرستوی دریایی گونه سفید	<i>Chlidonia hybrida</i> Wishkered tern	باتلاق‌ها، دریاچه‌ها، تالاب‌ها، مصب‌ها و آب‌های داخل خشکی در کلنی‌های ده تا چند صد جفتی. آشیانه سازی روی گیاهان آبی شناور در سطح آب	ماهی‌های کوچک، سخت‌پوستانی مانند میگو، دوزیستان، حشرات و لارو حشرات	۰/۶۱ ± ۲۷ × ۳۸ میلی‌متر ۰/۱۳ ± ۱۴ گرم	آبکنار (۵)

بسته شد. ضمناً تمامی نمونه‌های رسوب و تخم نیز تا زمان انجام مراحل بعدی، در دمای منهای ۲۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. جدول ۱ اطلاعات اکولوژیکی و نمونه‌های تخم دو گونه مورد بررسی در این مطالعه را نشان می‌دهد.

#### استخراج ترکیبات PAH از نمونه‌های تخم

ابتدا به منظور خشک کردن نمونه‌ها، محتویات هر یک از نمونه‌های تخم به درون ارلن مایر منتقل و پس از آن سدیسم سولفات کاملاً فعال شده به آن اضافه و توسط میله شیشه‌ای محتویات درون ارلن هموژن و خشک شدند. سپس پنج گرم وزن خشک از هر نمونه، به دقت توزین و مقدار ۱۰۰ میکرولیتر ترکیب جاننشینی شامل چهار ترکیب دوترویت شده شامل anthracene-d<sub>10</sub>, naphthalene-d<sub>8</sub>, chrysene-d<sub>12</sub> and perylene-d<sub>12</sub> به هر یک از آنها اضافه گردید. در مرحله بعد و به منظور صابونی کردن چربی‌ها مقدار ۵۰ میلی‌لیتر متانول-پتاسیم هیدروکساید شش مولار به آن اضافه (۳۴) و به مدت دو ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در نهایت استخراج ترکیبات آلی با استفاده از ۵۰ میلی‌لیتر هگزان نرمال به مدت دو ساعت توسط دستگاه اوربیتال شیکر انجام پذیرفت (۲۰ و ۲۶). ضمن اینکه به منظور اندازه‌گیری لپید هر یک از

شرایط از قبیل حداکثر وابستگی زیستگاهی و تغذیه‌ای به تالاب انزلی، گوشتخوار بودن، عدم حساسیت نسبت به برداشت تخم از آشیانه و شناسایی و جمع‌آوری آسان نمونه تخمشان، در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند. از طرفی با توجه به اینکه پراکندگی ترکیبات PAH در مطالعات انجام شده روی رسوبات سواحل اطراف دریای خزر متفاوت و منشأ این ترکیبات به‌طور غالب به‌جز پریلن انسانی (Petrogenic) به‌دست آمده (۱۸ و ۳۱) در این مطالعه تالاب انزلی به‌عنوان منطقه مورد بررسی، انتخاب شد.

#### جمع‌آوری نمونه‌ها و جامعه آماری

در این مطالعه تعداد ۱۶ نمونه رسوب سطحی (۵-۰ سانتی‌متری) از اطراف دو منطقه جوجه‌آوری سیاه‌کشیم و آبکنار واقع در تالاب انزلی به‌شکل تصادفی در اردیبهشت ۹۱ برداشت گردید. سپس هر یک از نمونه‌های رسوب در پوشش آلومینیومی قرار گرفته و توسط یونولیت حاوی یخ به محل آزمایشگاه منتقل شدند. هم‌چنین تعداد ۱۰ نمونه تخم از دو گونه مورد بررسی در این مطالعه برداشت و پس از شکستن پوسته تخم هر یک از نمونه‌ها، محتویاتشان درون ظروف شیشه‌ای ریخته شد. در ادامه محتویات درون هر یک از ظروف شیشه‌ای همگن و درب آنها با استفاده از پوشش آلومینیومی

جریان بسیار آرام گاز نیتروژن خشک و قبل از تزریق نمونه‌ها به دستگاه GC-MS، ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی به نام پارترنیل-d<sub>14</sub> به ویال حاوی نمونه اضافه و سپس مقدار یک میکرولیتر از آن به دستگاه تزریق گردید (۱۰، ۲۲، ۲۳ و ۳۵).

### تجزیه و تحلیل آماری

پس از بررسی نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون Kolmogorov-Smirnov، جهت بررسی اختلاف معنی‌دار بین غلظت‌های کل ترکیبات PAH موجود در تخم دو گونه پرنده و رسوبات از آزمون t-test و برای بررسی همگن بودن واریانس‌ها از آزمون Levene با استفاده از نرم‌افزار R نسخه ۳ صورت گرفت.

### نتایج و بحث

#### غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های رسوب

نتایج آنالیز ۲۳ ترکیب PAH در هر یک از نمونه‌های رسوب شامل ۱۶ ترکیب اولویت‌بندی شده توسط آژانس حفاظت محیط زیست امریکا به‌همراه ترکیبات متیل‌فنانترن (2MP, 3MP, 9MP and 1MP)، ۲-متیل‌آنتراسن (2MA)، بنزو (e) پایرن (BeP) و پرپیلن (Per) به‌همراه پارامترهای مربوط به آنها در جدول ۲ نشان داده شده است. غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH (به‌جز پرپیلن) در نمونه‌های رسوب منطقه سیاه‌کشیم بین ۵۶۰/۰۵ تا ۸۳۳/۶۶ و در رسوبات منطقه آبکنار بین ۵۶۹/۵ تا ۷۳۴/۶۴ نانوگرم بر گرم تعیین گردید. غلظت پرپیلن نیز در رسوبات منطقه سیاه‌کشیم و آبکنار به‌ترتیب بین ۷۰/۶۵ تا ۱۰۸/۳۳ و ۶۳/۱۴ تا ۹۸/۶۸ نانوگرم بر گرم به‌دست آمد. ضمن اینکه میانگین مجموع غلظت ۲۲ ترکیب PAH در دو منطقه سیاه‌کشیم و آبکنار به‌ترتیب معادل ۱۰/۱۸ و ۹/۲۵ نانوگرم بر میلی‌گرم TOC و برای پرپیلن به‌ترتیب معادل ۱/۸۶ و ۱/۱۲ نانوگرم بر میلی‌گرم TOC به‌دست آمد. غلظت‌های کل به‌دست آمده برای ۲۲ ترکیب PAH و پرپیلن در این مطالعه، در محدوده

نمونه‌های تخم، از دستگاه Soxtec TM مدل ۲۰۵۰ و حلال کلروفرم استفاده گردید (۱۴).

#### استخراج ترکیبات PAH از نمونه‌های رسوب سطحی

جهت خشک کردن نمونه‌های رسوب، ابتدا تمامی آنها به مدت ۷۲ ساعت در دستگاه فریز درایر قرار گرفتند. سپس پنج گرم وزن خشک از هر نمونه به دقت توزین و مقدار ۱۰۰ میکرولیتر ترکیب جانیشینی (مانند نمونه‌های تخم) به هر کدام اضافه گردید. در ادامه استخراج ترکیبات آلی با استفاده از ۱۶۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به مدت ۱۲ ساعت توسط دستگاه سوکسله انجام پذیرفت (۱۰). ضمن اینکه مقدار کربن آلی کل (Total organic carbon) هر نمونه با استفاده از روش کاهش در اثر سوختن (Loss on Ignition) تعیین گردید. در این روش دو گرم رسوب خشک به مدت شش ساعت در کوره با دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از آن به دسیکاتور منتقل تا به دمای محیط برسد. سپس تفاوت وزن حاصل در اثر سوختن بر میزان وزن اولیه نمونه رسوب تقسیم و در عدد ۱۰۰ ضرب شد تا میزان مواد آلی کل به‌دست آید. در نهایت برای محاسبه کربن آلی کل، میزان مواد آلی کل بر عدد ۱/۸ تقسیم گردید (۱۳).

#### کروماتوگرافی ستونی

این بخش که به‌منظور جداسازی ترکیبات PAH از سایر ترکیبات آلی انجام گرفت، شامل دو مرحله کروماتوگرافی ستونی مرحله اول و دوم می‌باشد. در مرحله اول با استفاده از ستون حاوی سیلیکاژل ۵٪ غیرفعال شده با آب اضافه و ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط ان-هگزان/دی‌کلرومتان به نسبت حجمی ۱:۳، هیدروکربن‌هایی شامل آلکان‌ها، ترکیبات PAH، هویان و غیره جدا گردیدند (۱۰). در مرحله دوم نیز ترکیبات PAH با استفاده از ستون حاوی سیلیکاژل فعال و ۱۴ میلی‌لیتر مخلوط ان-هگزان/دی‌کلرومتان به نسبت حجمی ۱:۳ از سایر ترکیبات جدا شدند. در نهایت بخش جداشده ترکیبات PAH با

جدول ۲. غلظت ترکیبات PAH مورد بررسی و پارامترهای مربوط به آن‌ها در نمونه‌های رسوب سطحی منطقه سیاه‌کشمیر (A) و آبکنار (B) بر حسب (ng g<sup>-1</sup>)

B8	B7	B6	B5	B4	B3	B2	B1	A8	A7	A6	A5	A4	A3	A2	A1	Compounds
۹۳/۶۴	۷۰/۳۶	۶۲/۱۲	۶۲/۱۲	۷۱/۳۳	۵۰/۳۳	۷۰/۱۱	۶۰/۳۳	۵۱/۲۵	۷۳/۹۷	۷۲/۵۲	۵۰/۰۱	۹۲/۰۹	۹۹/۳۲	۷۰/۵۶	۵۶/۳۶	Naphthalene (Naph)
۱۷/۹۳	۱۶/۹۹	۱۷/۶۵	۱۳/۵۵	۱۲/۳۷	۱۳	۱۳/۲۳	۱۱/۲۴	۱۰/۴۴	۲/۹۸	۱۲/۰۰	۳/۰۱	۱۵/۳۳	۱۳/۳۶	۱/۸۳	۱۲/۹۳	Acenaphthylene (Ace)
۸/۳	۷/۰۶	۸/۲۶	۱۰/۹۷	۹/۹۴	۵/۵۵	۶/۶۶	۵/۸۷	۹/۰۹	۹/۰۰	۱۴/۶۵	۸/۶۷	۱۳/۳۱	۲۰/۹۷	۲/۹۷	۱۶/۹۰	Acenaphthene (Acy)
۲۲/۲۶	۱۸/۰۹	۱۱/۳۴	۱۴/۳۳	۲۱/۴۳	۱۷/۱۶	۹/۱۶	۱۳/۲	۹/۶۰	۱۴/۸۷	۱۸/۷۶	۱۶/۴۲	۱۳/۱۳	۱۸/۸۶	۱/۸۳	۱۵/۷۴	Flouren (Flu)
۸۶/۸	۷۸/۸۱	۷۷/۲۴	۸۸/۱	۹۰/۱۴	۹۸/۰۹	۸۱/۱۶	۷۷/۶۱	۸۰/۱۳	۹۰/۲۴	۸۸/۹۶	۷۸/۳۶	۱۰۶/۶۶	۱۱۳/۹۸	۸۳/۳۳	۸۰/۲۱	Phenanthrene (Ph)
۶/۳۳	۵/۷۶	۶/۱۲	۷/۲۵	۷/۶۴	۷/۹۹	۷/۱۱	۶/۱۱	۶/۶۱	۸/۲۱	۸/۰۰	۶/۲۱	۸/۳۲	۸/۷۶	۷/۷۷	۷/۳۲	Anthracene (An)
۸۰/۱۱	۶۹/۳۶	۶۷/۶۲	۷۲/۵۴	۸۳/۱۲	۸۱/۱۳	۷۵/۱۶	۷۳/۱۶	۷۴/۲۵	۸۸/۰۹	۷۵/۳۳	۷۰/۰۹	۹۱/۳۲	۱۰۳/۲۲	۸۶/۲۱	۷۳/۲۵	3-Methylphenanthrene (3MP)
۸۱/۵۴	۶۰/۳۱	۵۵/۱۹	۷۰/۹	۷۰/۳۶	۷۰/۱۵	۷۰/۷	۶۷/۷۸	۵۷/۳۳	۸۰/۸۲	۷۲/۸۰	۶۲/۱۱	۸۸/۱۴	۹۸/۷۶	۸۰/۲۵	۷۷/۲۱	2-Methylphenanthrene (2MP)
۱۲/۲۷	۱۴/۶۲	۱۰/۹۶	۱۰/۳۲	۹/۴۶	۱۱/۳۸	۵/۲۴	۶/۳۶	۱۳/۹۸	۱۳/۴۳	۲/۵۴	۹/۹۳	۸/۹۷	۱۲/۳۲	۶/۷۵	۱۰/۲۸	2-Methylanthracene (2MA)
۸۴/۹۸	۶۴/۱۲	۷۳/۱۴	۸۰/۹۷	۹۰/۳۴	۷۷/۱۶	۶۶/۳۹	۶۸/۳۴	۷۱/۱۲	۱۰۳/۲۱	۸۹/۹۴	۶۷/۸۷	۹۶/۶۷	۱۰۹/۲۲	۹۳/۸۳	۷۵/۱۳	9-Methylphenanthrene (9MP)
۷۴/۵۶	۶۰/۳۲	۶۰/۴۹	۷۲/۴۶	۶۶/۱۸	۶۰/۹۷	۵۳/۱۶	۶۰/۳۵	۶۴/۰۳	۸۴/۲۱	۷۹/۰۹	۶۳/۳۴	۹۵/۲۳	۹۹/۹۷	۸۸/۹۸	۶۷/۰۳	1-Methylphenanthrene (1MP)
۲۵/۵۹	۲۲/۰۴	۱۶/۳۴	۲۰/۹۸	۱۷/۱۳	۲۰/۰۹	۲۰/۳۴	۳۳/۵۴	۱۹/۵۴	۲۵/۹۸	۲۵/۸۷	۱۹/۶۴	۳۲/۳۳	۲۰/۲۲	۱۷/۷۳	۲۴/۲۱	Flouranthene (Fl)
۵۸/۵۱	۴۹/۲۴	۵۳/۸۲	۶۳	۵۰/۳۲	۴۴/۶۵	۵۹/۴۱	۴۴/۶۵	۳۹/۲۵	۳۸/۹۹	۵۵/۹۶	۳۹/۳۲	۴۲/۳۳	۳۷/۸۷	۲۷/۸۳	۴۷/۲۷	Pyrene (Pyr)
۱۱/۰۲	۹/۱۷	۱۰/۴۸	۹/۰۹	۱۷/۳۲	۱۱/۸۷	۴/۸۳	۷/۸۷	۱۳/۸۷	۱۰/۹۹	۷/۶۵	۸/۹۹	۷/۲۳	۷/۸۷	۶/۳۲	۹/۸۰	Chrysen (Chr)
۱/۹۰	۰/۹۸	۱/۳۶	۱/۰۸	۳/۲۱	۱/۶۵	۰/۶۳	۰/۶	۲/۲۳	۱/۰۴	۱/۰۹	۰/۸۷	۰/۹۹	۱/۰۰	۰/۴۰	۱/۴۷	Benzo (a) anteracene (BaA)
۱۲/۳۳	۱۲/۹۸	۱۴/۴۲	۷/۸۷	۱۵/۸	۱۷/۱۶	۳/۲۳	۱۱/۵۴	۱۰/۰۵	۹/۳۴	۹/۸۷	۱۱/۶۶	۱۰/۹۷	۱۱/۶۸	۹/۱۱	۱۰/۵۳	Benzo (k) fluoranthene (BkF)
۷/۵۹	۸/۳۱	۱۴/۶۱	۲۱/۴۵	۸/۸۷	۷/۷۷	۶/۳۳	۲/۰۱	۹/۹۳	۱۴/۴۳	۱/۷۴	۷/۲۷	۶/۶۴	۸/۸۳	۱۳/۴۳	۵/۸۲	Benzo (b) fluoranthene (BbF)
۱۸/۶۹	۱۹/۸۳	۳۱/۴۸	۱۹/۸۷	۲۳/۴۱	۳۳/۰۲	۱۳/۹۸	۷/۹۸	۹/۰۹	۱۲/۰۱	۲۱/۸۷	۹/۰۹	۱۳/۲۱	۱۸/۹۸	۱۹/۰۰	۱۶/۶۵	Dibenzo (a,h)anthracene (DahA)
۹/۱۱	۴/۸۲	۶/۹۹	۷	۸/۹۸	۶/۹۹	۹/۲۴	۲/۶۵	۶/۳۶	۱/۳۱	۶/۰۹	۵/۴۳	۱/۰۱	۹/۸۷	۱/۹۸	۵/۷۶	Benzo (e) pyrene (BeP)
۱۱/۶۵	۱۰/۷۴	۱۴/۸۱	۱۳/۷۶	۱۱/۳۲	۱۵/۸۷	۱۱/۹۸	۶/۶۶	۶/۷۱	۶/۰۹	۷/۹۸	۱۳/۰۹	۸/۶۳	۷/۶۱	۱۵/۵۵	۷/۴۳	Benzo (a) pyrene (BaP)
۹۸/۶۸	۸۱/۳۶	۷۶/۱۶	۹۷/۸۸	۷۸/۴۵	۷۰/۱۴	۶۹/۱۶	۶۲/۱۴	۱۰۰/۳۳	۸۰/۹۳	۷۹/۹۸	۹۰/۹۸	۸۶/۶۵	۱۰۰/۳۳	۹۴/۴۴	۷۰/۶۵	Perylene (Per)
۱۱/۰۳۵	۱۱/۹۳	۱۲/۴۲	۱۳/۷۶	۱۳/۹۸	۱۱/۰۹	۸/۰۹	۱۱/۴۳	۸/۰۰	۷/۰۹	۹/۰۹	۸/۶۰	۷/۹۹	۹/۰۹	۴/۳۲	۸/۷۳	Benzo (g,h,i) perylene (BghiP)
۰/۶۵	۱/۴۵	۲/۶۶	۳/۳۳	۰/۲۳	۲	۰/۹	۰/۲۳	۱/۰۲	۱/۹۸	۱/۰۹	۰/۰۷	۱/۷۶	۱/۹۰	۰/۹۰	۱/۳۴	Indeno (1,2,3-cd) pyrene (IP)
۷۳۳/۶۴	۶۱۷/۲۹	۶۱۹/۵۸	۶۸۷/۸	۷۰۲/۸۸	۶۶۴/۹۷	۵۹۶/۹	۵۶۹/۵	۵۳۳/۹۸	۶۹۸/۲۸	۶۱۵/۱۱	۵۶/۰/۵	۷۴۴/۹۳	۸۳۲/۶۶	۶۶۸/۲۴	۶۳۱/۳۸	Total PAH (Σ22PAH)
۱۰/۴۴	۱۰/۲۹	۸/۷۸	۸/۰۹	۱۱/۰۹	۸/۹۹	۷/۲۴	۱۰/۵۲	۱۰/۷۶	۷/۹۱	۹/۸۷	۱۷/۶۱	۸/۳۲	۱۶/۷۷	۷/۰۸	۱۱/۸۲	Σ22PAH/TOC
۵۶۶/۶۳	۴۵۵/۹۰	۴۵۰/۱۵	۵۰۶/۶۱	۵۲۲/۳۱	۴۹۲/۸۱	۴۵۸/۰۸	۴۵۰/۳۴	۳/۵۵	۴/۴۰	۳/۶۲	۳/۵۱	۵/۴۳	۵/۱۸	۴/۲۸	۳/۵۴	LMW/HMW
۲۶۶/۶۹	۳۳۲/۸۵	۲۳۵/۵۸	۲۷۰/۱۶	۲۴۹/۰۲	۲۴۲/۳	۲۰۷/۹۸	۱۸۲/۳	۳/۳۳	۳/۹۵	۳/۵۷	۳/۳۶	۳/۴۸	۳/۶۱	۴/۱۷	۳/۶۵	MP/P
۲/۱۲	۲	۱/۷۶	۱/۸۷	۲/۱۴	۲/۰۳	۲/۱۰	۲/۴۷	۱۲/۱۲	۱۰/۹۹	۱۱/۱۲	۱۲/۶۲	۱۲/۸۲	۱۳/۰۱	۱۰/۷۱	۱۰/۹۶	Ph/An
۳/۷۹	۳/۲۲	۳/۳۲	۳/۳۹	۳/۴۴	۲/۹۵	۳/۲۷	۳/۴۷	۰/۵۰	۰/۶۷	۰/۴۷	۰/۵۰	۰/۶۸	۰/۵۳	۰/۶۴	۰/۵۱	Flu/Pyr
۱۳/۶۱	۱۳/۷۰	۱۲/۶۲	۱۲/۱۵	۱۱/۸۰	۱۲/۲۸	۱۱/۴۱	۱۲/۷	۰/۳۶	۰/۴۸	۰/۷۰	۰/۴۳	۰/۴۰	۰/۳۸	۰/۲۹	۰/۶۷	Pyr/Per
۰/۴۴	۰/۴۵	۰/۳۰	۰/۳۳	۰/۳۴	۰/۴۵	۰/۳۴	۰/۵۳	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۱۲	۰/۱۶	۰/۱۲	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۱	Per/Σ22PAH
۰/۵۹	۰/۶۰	۰/۷۱	۰/۶۴	۰/۶۴	۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۷۱	۰/۷۷	۰/۷۲	۰/۷۶	۰/۷۱	۰/۷۶	۰/۷۲	۰/۶۵	۰/۷۰	Per/ΣPAI

### غلظت ترکیبات PAH در نمونه‌های تخم

نتایج آنالیز ۲۳ ترکیب PAH در نمونه‌های تخم و پارامترهای مربوط به آنها در جدول ۳ نشان داده شده است. غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH (به جز پریلین) در تخم دو گونه حواصیل خاکستری و پرستو دریایی گونه سفید به ترتیب بین ۱۸۵ تا ۲۸۴/۱۵ و ۱۵۷/۸۰ تا ۱۹۲/۶۹ و غلظت پریلین در تمامی نمونه‌های تخم مورد بررسی بین ۲۵/۱۶ تا ۴۴/۶۵ نانوگرم بر گرم وزن خشک، به دست آمد.

غلظت نفتالن، فنانترون، ترکیبات متیل فنانترون، پیرن و پریلین در تمامی نمونه‌های تخم مانند رسوبات نسبت به سایر ترکیبات بالاتر به دست آمد و این در حالی است که نتایج آزمون  $t$ -test رابطه معنی‌داری بین غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH و پریلین تجمع یافته در نمونه‌های تخم در دو منطقه سیاه‌کشیم و آبکنار در سطح اعتماد ۹۵٪ را نشان داد ( $p$ -value < ۰/۰۰۵). در مجموع غلظت کلی ۲۲ ترکیب PAH و هم‌چنین پریلین در تخم گونه‌ی حواصیل خاکستری به‌طور معنی‌داری بیشتر از گونه پرستو دریایی گونه سفید به دست آمد. هم‌چنین نتایج آزمون Levene همگن بودن واریانس خطاها را نشان داد ( $p$ -value > ۰/۰۵).

برخی محققین ظرفیت متابولیکی، رژیم غذایی، متابولیسم و میزان تماس پوستی متفاوت در بین گونه‌ها را از دلایل عمده تجمع مقادیر متفاوت ترکیبات PAH در بدن و در نتیجه تخم پرندگان دانسته‌اند (۱۹ و ۲۶). جدای از رژیم غذایی مختلف، سن بلوغ و ذخیره چربی بالا نیز می‌توانند به‌عنوان یکی دیگر از دلایل احتمالی بالا بودن غلظت کل ترکیبات PAH در محتویات تخم گونه‌ی حواصیل خاکستری نسبت به پرستو دریایی گونه سفید در نظر گرفته شود. از آنجا که سن بلوغ در گونه حواصیل خاکستری بین سه تا پنج سالگی (۹) و در گونه پرستو بین یک تا دو سالگی است (۳۰)، بنابراین مقادیر بیشتری از این ترکیبات در بدن این گونه انباشته شده که در نهایت به محتویات تخم آن انتقال می‌یابد.

غلظت‌های تعیین شده در مطالعه نعمتی و همکاران روی رسوبات رودخانه‌های سواحل دریای خزر (۴) و به‌مراتب کمتر از غلظت‌های گزارش شده در مطالعه ریاحی‌بختیاری و همکاران در رسوبات دریاچه شینی (۲۲) و ابراهیمی و ریاحی بختیاری روی نواحی بندری خمیر و قشم (۱۰) قرار گرفت.

بررسی‌ها نشان داد که از بین ۲۳ ترکیب PAH مورد بررسی، ترکیباتی از قبیل آنتراسن، فنانترون، ترکیبات متیل فنانترون، پیرن و پریلین نسبت به سایر ترکیبات از غلظت بیشتری در رسوبات برخوردارند و این در حالی است که نتایج آزمون  $t$ -test هیچ‌گونه رابطه معنی‌داری بین غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH و پریلین در رسوبات مورد بررسی را نشان نداد ( $p$ -value > ۰/۰۵). بیشترین غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH به ترتیب در نمونه‌های رسوب A3، A4 و B6 و کمترین آن در نمونه‌های رسوب A5، B1 و A8 مشاهده شد. نتایج آزمون Levene نیز همگن بودن واریانس خطاها را نشان داد ( $p$ -value > ۰/۰۵).

علی‌رغم این که حجم جریان‌های آلوده آورده شده به‌وسیله رواناب‌ها و رودخانه‌ها به رسوبات منطقه سیاه‌کشیم بسیار بیشتر از منطقه آبکنار است (۱)، اما عدم اختلاف معنی‌دار بین غلظت کل ۲۲ ترکیب PAH و پریلین در نمونه‌های رسوب دو منطقه را می‌توان در ارتباط با تردد فراوان قایق‌های موتوری صیادی و گردشگری در منطقه آبکنار نسبت به منطقه سیاه‌کشیم دانست.

در مورد ترکیب پریلین نیز باید گفت که نتایج این مطالعه با سایر مطالعات صورت گرفته در رسوبات سطحی مصبی در مناطق حاره‌ای و نیمه‌حاره‌ای که غلظت بالای این ترکیب را در رابطه با فرآیند بیورژنیک پیش‌سازهای موجود در خشکی (۱۶) و (۳۵) دانسته‌اند، هم‌خوانی دارد. در این مطالعات مشخص شده که پریلین در نقاط مختلف تولید و از طریق رودخانه‌ها و رواناب‌ها به رسوبات سطحی آورده شده‌اند (۷ و ۲۲). بنابراین می‌توان گفت که پریلین در اثر فرآیندهای بیورژنیک در سایر نقاط تالاب انزلی و در خشکی تولید و پس از آن توسط جریانات به این رسوبات آورده شده است.

جدول ۳. غلظت ترکیبات PAH مورد بررسی و پارامترهای مربوط به آنها در تخم دو گونه حواصیل خاکستری و پرستو دریایی برحسب (ng g<sup>-1</sup>)

پرستوی دریایی گونه سفید (WT)					حواصیل خاکستری (GH)					Compounds
WT5	WT4	WT3	WT2	WT1	GH5	GH4	GH3	GH2	GH1	
۲۳/۱۴	۲۳/۴۵	۲۰/۱۱	۱۹/۲۲	۱۵/۱۲	۲۸/۳۱	۲۷/۶۸	۲۸/۲۲	۲۷/۰۶	۳۳/۰۵	Naphthalene
۴/۱۵	۲/۶۸	۳/۶۴	۳/۱۰	۲/۳۴	۴/۰۶	۶/۷۷	۳/۴۳	۳/۵۰	۷/۴۰	Acenaphthylene
۲/۱۹	۶/۹۷	۴/۶۴	۲/۱۱	۲/۰۶	۵/۳۴	۷/۹۳	۸/۹۸	۶/۹۲	۵/۱۷	Acenaphthene
۴/۱۴	۵/۱۳	۱/۳۹	۱/۶۴	۳/۱۵	۹/۹۸	۹/۳۲	۷/۸۷	۷/۶۸	۱۰/۱۳	Flouren
۲۰/۶۴	۲۱/۳۱	۱۹/۳۶	۲۲/۳۴	۱۹/۹۷	۳۳/۱۶	۳۱/۰۲	۳۳/۸۴	۲۹/۹۳	۲۹/۳۶	Phenanthrene
۱/۸۴	۱/۶۱	۱/۴۹	۲/۰۳	۱/۷۶	۲/۷۳	۲/۸۸	۲/۷۸	۲/۳۲	۲/۴۳	Antracene
۱۹/۱۳	۱۹/۹۱	۱۷/۸۷	۱۷/۱۷	۱۷/۷۳	۳۱/۷۱	۲۶/۴۸	۲۰/۳۹	۲۵/۵۶	۲۷/۷۳	3-Methylphenanthrene
۱۷/۰۸	۱۷/۸۵	۱۶/۶۶	۱۶/۶۹	۱۶/۳۱	۲۹/۶۱	۲۴/۲۹	۱۸/۷۱	۲۶/۱۱	۲۵/۴۳	2-Methylphenanthrene
۱/۶۵	۱/۶۶	۲/۰۳	۱/۹۲	۱/۶۴	۲/۴۵	۲/۹۴	۹/۰۶	۳/۵۲	۵/۵۵	2-Methylantracene
۱۸/۸۲	۱۸/۹۰	۱۸/۹۴	۱۷/۷۱	۱۵/۱۸	۲۵/۵۲	۲۹/۸۷	۲۷/۰۶	۲۷/۶۱	۳۰/۳۸	9-Methylphenanthrene
۱۶/۴۹	۱۵/۱۳	۱۷/۸۴	۱۶/۶۳	۱۵/۰۶	۲۳/۸۹	۲۶/۳۴	۲۴/۵۹	۲۴/۷۸	۲۷/۸۷	1-Methylphenanthrene
۳/۴۱	۴/۶۱	۲/۰۵	۳/۱۲	۲/۲۱	۵/۱۲	۹/۲۹	۹/۱۸	۶/۴۳	۵/۵۶	Flouranthene
۸/۷۵	۱۰/۴۵	۶/۴۴	۵/۱۶	۷/۰۵	۱۳/۳۳	۱۶/۷۷	۱۴/۱۷	۱۵/۹۰	۱۲/۲۲	Pyrene
۶/۶۰	۷/۱۵	۷/۳۷	۴/۹۱	۶/۰۴	۴/۳۵	۹/۸۷	۷/۹۸	۷/۵۴	۹/۹۸	Chrysene
۱/۵۲	۲/۰۱	۳/۳۳	۱/۶۴	۱/۰۳	۰/۹۵	۲/۶۶	۰/۹۵	۰/۳۷	۲/۱۲	Benzo (a) anteracene
۴/۰۹	۴/۹۴	۳/۱۶	۲/۶۶	۳/۲۳	۳/۵۴	۴/۹۸	۵/۵۶	۲/۱۷	۷/۸۷	Benzo (k) fluoranthene
۳/۸۳	۳/۶۴	۲/۴۵	۳/۷۵	۴/۰۱	۴/۶۵	۶/۹۸	۳/۰۳	۶/۲۴	۶/۶۵	Benzo (b) fluoranthene
۹/۰۰	۸/۸۱	۱۰/۱۵	۸/۱۴	۹/۱۹	۸/۰۹	۱۱/۸۷	۹/۸۷	۷/۸۷	۹/۶۵	Dibenzo (a,h) anthracene
۴/۲۳	۴/۴۴	۷/۱۶	۶/۹۹	۴/۰۱	۵/۱۲	۶/۷۱	۳/۰۴	۲/۷۵	۳/۱۲	Benzo (e) pyrene
۶/۰۹	۶/۹۴	۳/۶۸	۴/۱۸	۵/۲۴	۳/۵۲	۵/۸۷	۲/۵۷	۱/۵۹	۲/۷۶	Benzo (a) pyrene
۲۵/۱۶	۳۰/۱۲	۲۸/۸۹	۲۷/۷۳	۲۵/۲۴	۱۹/۶۴	۲۱/۳۱	۳۶/۹۸	۳۱/۸۷	۳۸/۹۸	Perylene
۴/۷۰	۴/۱۶	۶/۱۵	۴/۱۲	۵/۲۳	۴/۷۷	۶/۷۶	۷/۳۴	۶/۷۶	۵/۴۴	Benzo (g,h,i) perylene
۰/۵۹	۰/۹۴	۰/۸۷	۰/۱۶	۰/۲۴	۰/۳۳	۱/۱۳	۱/۶۷	۱/۵۶	۱/۳۳	Indeno (1,2,3-cd) pyrene
۱۸۲/۰۵	۱۹۲/۶۹	۱۶۷/۷۸	۱۶۵/۳۹	۱۵۷/۸۰	۲۵۰/۵۳	۲۷۸/۲۴	۲۵۰/۲۸	۲۴۴/۱۷	۲۷۱/۲۱	Total PAH ( 22PAH)
۲/۴۵	۲/۳۲	۲/۳۵	۲/۶۹	۲/۳۲	۳/۶۶	۲/۳۶	۲/۸۳	۳/۱۲	۳/۰۷	LMW/HMW
۳/۳۴	۳/۴۵	۲/۶۸	۳/۴۸	۳/۷۹	۳/۳۸	۳/۴۸	۲/۶۸	۳/۴۸	۳/۷۹	MP/P
۱۱/۲۲	۱۳/۲۴	۱۲/۹۹	۱۱/۰۰	۱۱/۳۵	۱۲/۱۲	۱۰/۷۷	۱۲/۱۷	۱۲/۹۲	۱۲/۱۰	Ph/An
۰/۳۹	۰/۴۴	۰/۳۲	۰/۶۰	۰/۳۱	۰/۳۹	۰/۵۵	۰/۶۵	۰/۴۰	۰/۴۵	Flu/Pyr
۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۲۲	۰/۱۹	۰/۲۸	۰/۳۰	۰/۴۰	۰/۳۸	۰/۵۰	۰/۳۱	Pyr/Per
۰/۱۴	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۷	۰/۱۶۰	۰/۱۸	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۳	۰/۱۴	Per/ 22PAH
۰/۵۸	۰/۶۰	۰/۶۴	۰/۶۱	۰/۶۰	۰/۷۳	۰/۶۳	۰/۷۲	۰/۷۱	۰/۶۶	Per/ PAI



با توجه به مقادیر به دست آمده برای این نسبت، منشأ ترکیبات PAH در تمامی نمونه‌های رسوب و تخم پرندگان پتروژنیک تشخیص داده شد. هم‌چنین در بسیاری از مطالعات مشخص شده که اگر نسبت MP/P کمتر از ۱ باشد، منشأ ترکیبات PAH پایروژنیک و برای مقادیر بیشتر از ۱ منشأ پتروژنیک خواهد بود (۲۲). از آنجا که مقادیر به دست آمده برای این نسبت نیز بیشتر از ۱ و برای نمونه‌های رسوب بین ۲/۴۵ تا ۴/۲۶ و برای تخم پرندگان ۲/۶۸ تا ۳/۷۹ به دست آمد (جدول ۲ و ۳)، بنابراین منشأ ترکیبات PAH، پتروژنیک می‌باشد. هم‌چنین به‌عنوان یک قاعده کلی در بین محققان مشخص شده که اگر نسبت Ph/An کمتر از ۱۰ و نسبت Flu/Pyr بیشتر از ۱ باشد، منشأ ترکیبات PAH پایروژنیک و اگر نسبت Ph/An بیشتر از ۱۰ و Flu/Pyr کمتر از ۱ باشد، منشأ پتروژنیک خواهد بود (۲۰ و ۲۲). با توجه به اینکه نسبت Ph/An در نمونه‌های رسوب و تخم به ترتیب در محدوده ۱۱/۴۱ تا ۱۳/۷۰ و ۱۰/۷۱ تا ۱۳/۲۴ و نسبت Flu/Pyr بین ۰/۳۰ تا ۰/۵۳ و ۰/۳۱ تا ۰/۶۵ به دست آمده است، بنابراین منشأ ترکیبات PAH، در تمامی نمونه‌های مورد بررسی به‌طور غالب پتروژنیک به دست آمد.

بر اساس مطالعات انجام شده منشأ پتروژنیک ترکیبات PAH در رابطه با ریزش مستقیم مواد و فرآورده‌های نفتی احتراق نیافته از طریق تردد نفتکش‌ها، قایق‌ها و رواناب‌های شهری و صنعتی می‌باشد (۲۱ و ۳۱). بنابراین مواردی از قبیل ورود فاضلاب خانگی و صنعتی از شهرهای اطراف، فعالیت‌های بندری و کشتیرانی در اسکله انزلی (۳)، استخراج و پالایش مواد نفتی و هم‌چنین فعالیت شناورهای دریایی در نواحی فراساحلی و به‌دنبال آن ورود مواد نفتی از دریای خزر به تالاب انزلی در مواقع طوفانی (۱)، تردد و ترافیک سنگین قایق‌های صیادی و گردشگری، ریزش تصادفی و یا عمدی پساب‌های روغنی و نفتی می‌توانند به‌عنوان منابع ورودی ترکیبات PAH به رسوبات و به‌دنبال آن به تخم پرندگان از طریق زنجیره غذایی مورد توجه قرار گیرند. هم‌چنین با توجه به بارندگی‌های شدید و فراوانی که در سطح حوضه آبخیز تالاب انزلی و به‌ویژه نواحی

تفاوت‌های اکولوژیکی و فیزیولوژی نیز می‌تواند در میزان تجمع ترکیبات PAH در تخم گونه‌های مختلف تأثیرگذار باشد (۲۶). یکی از بارزترین تفاوت‌های رفتاری بین دو گونه فوق در اختلاف سطح تغذیه از تالاب و نحوه شکار آنهاست. حواصیل خاکستری در حاشیه آب‌ها و به‌شکل انتظاری شکار می‌کند (۹) که در این روش پاها و قسمت پایینی بدن پرنده مدت زیادی در معرض آلاینده‌ها قرار می‌گیرد. در مقابل پرستو دریایی گونه سفید در سطح آب به‌دنبال غذا می‌گردد (۳۰) که در این روش بدن پرنده برای زمان‌های بسیار کوتاهی در معرض آلاینده‌ها قرار می‌گیرد. بنابراین غلظت بیشتری از ترکیبات PAH می‌تواند در خلال پرآرایی، بلع، خوردن غذا و تنفس جذب بدن گونه حواصیل خاکستری شده باشد که در هنگام خوابیدن روی تخم‌ها، مقادیر بیشتری از این آلاینده‌ها به‌صورت موضعی از پر و پای آلوده پرنده به پوسته تخم و در نهایت به محتویات آن منتقل شود (۱۷).

#### منشأ ترکیبات PAH در رسوبات و تخم پرندگان

به‌منظور تعیین منشأ ترکیبات PAH از نسبت ترکیبات با وزن مولکولی کم به ترکیبات با وزن مولکولی زیاد (LMW/HMW)، نسبت ترکیبات متیل‌فنانترین به فنانترین (MP/P)، نسبت فنانترین به آنتراسن (Ph/An) و فلئوئورانتن به پایرن (Flu/Pyr) و برای پایرن از درصد پایرن به مجموع ترکیبات PAH (Pre/ 22PAH) و ایزومرهای پنج حلقه‌ای خود (Per/ PAI) و نسبت پایرن به پایرن (Pyr/Per) استفاده شد. مقادیر به دست آمده برای نسبت LMW/HMW در تمامی نمونه‌های رسوب و تخم پرندگان، به ترتیب در محدوده ۱/۷۶ تا ۲/۴۷ و ۲/۳۲ تا ۳/۶۶ قرار گرفت (جدول ۲ و ۳). به‌عبارت دیگر غلظت ترکیبات PAH با وزن مولکولی کم بیشتر از ترکیبات با وزن مولکولی زیاد به دست آمد. در بسیاری از مطالعات مشخص شده که اگر مقادیر به دست آمده برای این نسبت کمتر از ۱ باشد، منشأ ترکیبات PAH پایروژنیک و اگر بیشتر از ۱ باشد، منشأ پتروژنیک خواهد بود (۱۰). بنابراین

اطراف تالاب انزلی به وقوع می‌پیوندد و از طرفی جنگل‌های هیرکانی سطح وسیعی از آن را می‌پوشاند؛ بنابراین مقدار رطوبت در این آبخیز زیاد و در نتیجه تجزیه مواد چوبی و سلولزی توسط قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها به وفور اتفاق می‌افتد که به دنبال آن مقادیر زیادی از پرین تولید خواهد شد.

### نتیجه‌گیری

در مجموع، نتایج این مطالعه نشان داد که منشأ ترکیبات PAH (به جز پرین) در رسوبات سطحی و تخم دو گونه پرند مورد بررسی، پتروژنیک و در اثر ریزش مستقیم نفت و مشتقات آن و منشأ پرین بیوژنیک و احتمالاً در نتیجه فعالیت قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها روی مواد سلولزی و چوب‌های درحال فساد در آبخیز تالاب انزلی بوده که در نهایت همراه با جریان آب‌های سطحی و رواناب‌ها به رسوبات سطحی و از طریق زنجیره غذایی در نهایت به تخم پرندگان انتقال یافته‌اند. با توجه به اینکه غلظت ترکیبات PAH و پرین در رسوبات و تخم دو گونه، توزیع و منشأ یکسانی را نشان می‌دهند، بنابراین با احتمال فراوان می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب از مناطق تولیدمثلی در تخم پرندگان تجمع یافته و تخم دو گونه مورد بررسی می‌تواند به‌عنوان پایشگر زیستی مناسب برای ترکیبات PAH از جمله پرین در نظر گرفته شوند. با توجه به تعداد کم نمونه تخم مورد بررسی در این مطالعه، مطالعات بیشتری روی تخم پرندگان از گونه‌های مشابه و سایر گونه‌ها مورد نیاز است تا وضعیت پایشگری پرندگان درخصوص ترکیبات PAH با قطعیت بیشتری تأیید شود.

ساحلی این تالاب به وقوع می‌پیوندد، مقادیر قابل توجهی از مشتقات نفتی از قبیل روغن، گازوییل و امثال اینها نیز که در زمان بارندگی از سطح راه‌ها و معابر آسفالت‌شسته شده‌اند، از طریق رواناب‌ها و رودخانه‌ها به تالاب انزلی راه می‌یابند.

### منشأ پرین در رسوبات و تخم پرندگان

براساس مطالعات انجام شده، اگر درصد Per/ PAH بین ۴-۱٪ باشد، منشأ پرین پتروژنیک و یا به عبارت دیگر انسانی خواهد بود (۲۲). هم‌چنین اگر درصد Per/ PAI بیشتر از ۱۰٪ باشد، منشأ طبیعی و در صورتی که کمتر از ۱۰٪ باشد، منشأ پتروژنیک می‌باشد (۱۰ و ۳۱). به‌علاوه اگر نسبت Pyr/Per کمتر از ۹ باشد، منشأ پرین بیوژنیک یا طبیعی و اگر بیشتر از ۹ باشد، منشأ این ترکیب، پتروژنیک خواهد بود (۲۷ و ۳۲). با توجه به مقادیر به‌دست آمده برای نسبت‌های فوق (جدول ۲ و ۳)، می‌توان نتیجه گرفت که منشأ پرین در تمامی نمونه‌های رسوب و تخم مورد بررسی در این مطالعه برخلاف سایر ترکیبات PAH، طبیعی می‌باشد. بدین معنی که این ترکیب عمدتاً در اثر فرآیندهای بیوژنیک یا طبیعی تولید شده و فرآیندهای انسانی در تولید آن نقشی نداشته‌اند. فعالیت قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها روی مواد سلولزی و چوبی کف جنگل، چوب‌های در حال فساد و باقیمانده فسیل آنها در خشکی (۱۶، ۱۸ و ۳۵) را می‌توان به‌عنوان منابع عمده ورودی پرین به تالاب انزلی در نظر گرفت. بدین صورت که این ترکیب در حوضه آبخیز انزلی و در مناطق جنگلی داخل محدوده تالاب تولید و از طریق رودخانه و رواناب‌ها به محیط درون تالاب راه یافته است. با توجه به بارندگی‌های فراوان و شدیدی که در طی سال در این حوضه به‌ویژه نواحی ساحلی و

### منابع مورد استفاده

۱. حاجی‌زاده‌ذاکر، ن.، ا. رحمانی، م. مقدم، ر. شادی و ع. عباسی. ۱۳۹۰. غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندرانزلی. *مجله محیط‌شناسی*، ۶۰: ۹۹-۱۰۶.
۲. کریمی، آ.، ح. یزدان‌داد و ع. اسماعیلی. ۱۳۸۶، بررسی تجمع فلزات سنگین کادمیوم، کروم، مس، روی و آهن در برخی اندام‌های

- باکلان بزرگ *Phalacrocorax carbo* در تالاب انزلی. *مجله محیط‌شناسی*، ۴۳: ۸۳-۹۲.
۳. نظامی بلوچی، ش.ع.، ح. خارا، ف. جمال‌زاده فلاح و ا. اکبرزاده. ۱۳۸۵. مقایسه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب تالاب انزلی و رودخانه‌های ورودی و خروجی آن. *مجله پژوهش و سازندگی*، ۷۳: ۸۳-۷۶.
۴. نعمتی‌ورنو سفادرائی، م.ع. ر. ریاحی‌بختیاری، ز. جو و ج. جوکیانگ. ۱۳۹۲. الگوی پراکنش و منشأ هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای معطر در رسوبات سطحی رودخانه‌های استان گیلان. *مجله علوم و مهندسی محیط زیست*، ۱: ۱-۱۲.
5. Albers, P. and T. R. Loughlin. 2003. Effects of PAHs on aquatic terrestrial and freshwater birds, mammals and amphibians. PP. 243-261. In: Douben, P. E. T (Eds.), PAHs: An Ecotoxicological perspective. John Wiley and Sons, Chichester.
6. Becker, P. H., J. M. Cifuentes, B. Behrends and K. R. Schmieder. 2001. Contaminants in bird eggs in the wadden sea, spatial and temporal trends 1991-2000. *Toxicology and Environmental Health* 33(4): 455-520.
7. Boonyatumanond, R., G. Wattayakorn, A. Togo and H. Takada. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin* 52: 942-956.
8. Burger, J. and M. Gochfeld. 2004. Marine birds as sentinels of environmental pollution. *Ecology and Health* 1: 263-274.
9. Cramp, S., M. P. Christopher and J. B. Duncan. 1985. Handbook of the birds of Europe, the Middle East and North Africa, the birds of the Western Palearctic, Waders to gulls: Volume IV. Oxford University Press, Carolina. .PP. 920-926.
10. Ebrahimi Shirazi, Z. and A. R. Riyahi Bakhtiyari. 2012. Petroleum pollution in mangrove forests sediments from Qeshm Island and Khamir Port -Persian Gulf, Iran. *Environmental Monitoring Assessment* 185(5): 4019-4032.
11. Eens, M., R. Pinxten, R. F. Verheyen, R. Blust and L. Bervoets. 1999. Great and blue tits as indicators of heavy metal contamination in terrestrial ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44: 81-85.
12. Furness, R. W. and K. Camphuysen. 1997. Seabirds as monitors of the marine environment. *ICES Journal of Marine Science* 54: 726-737.
13. Heiri, O., A. F. Lotter and G. Lemcke. 2001. Loss-on-ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25: 101-110.
14. Hijona, E., L. Hijona, M. Larzabal, C. Sarasqueta, P. Aldazabal, J. Arenas and L. Bujanda. 2010. Biochemical determination of lipid content in hepatic steatosis by the Soxtec method. *Gastroenterology* 16(12): 1495-1499.
15. Lau, E. V., S. Gan and H. K. Ng. 2010. Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *International Journal of Analytical Chemistry* 39: 381-390.
16. Liu, Y., L. Chen, Z. Jianfu, H. Qinghui, Z. Zhiliang and G. Hongwen. 2008. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 154: 298-305.
17. Malcolm, H. M. and R. F. Shore. 2003. Effects of PAHs on aquatic terrestrial and freshwater birds, mammals and amphibians. PP. 225-241. In: Douben, P. E. T (Eds.), PAHs: An Ecotoxicological Perspective. John Wiley and Sons, Chichester.
18. Nemati Varnosfaderani, M., A. R. Riyahi Bakhtiyari, Z. Gu and C. Guoqiang. 2014. Perylene as a indicator of land-based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 80: 124-131.
19. Pereira, M. G., L. A. Walker, J. wright, J. Best and R. F. Shore. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in eggs from gannets, golden eagles and merlins. *Organohalogen Compound* 70: 60-66.
20. Pereira, M. G., L. A. Walker, J. wright, J. Best and R. F. Shore. 2009. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the eggs of predatory birds in Britain. *Environmental Science and Technology* 43: 9010-9015.
21. Piccardo, M. T., R. coradeghini and F. Valerio. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in native and caged mussels. *Marine Pollution Bulletin* 951-956.
22. Riyahi Bakhtiyari, A. R., M. P. Zakaria, M. I. Yaziz, M. N. H. Lajis, X. Bi and M. C. A. Rahim. 2009. 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* 24: 1777-1787.
23. Riyahi Bakhtiyari, A. R., M. P. Zakaria, M. Rahin, M. I. Yasis, M. N. H. Lajis and X. Bi. 2010. Characterization of perylene in tropical environment: comparison of new and old fungus comb for identifying perylene precursor in *Macrotermes gilvus* termite nests of peninsular Malaysia. *Environment Asia* 3(1): 13-19.
24. Roscales, J. L., J. González-Solís, P. Calabuig and B. Jiménez. 2011. Interspecies and spatial trends in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Atlantic and Mediterranean pelagic seabirds. *Environmental Pollution* 159:

- 2899-2905.
25. Semlali, A., A. Chafik, M. Talbi and H. Budzinski. 2012. Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in lagoon ecosystems of Morocco. *The Open Environmental Pollution and Toxicology Journal* 3: 37-46.
  26. Shore, R. F., J. Wright, J. A. Horne and H. S. Timothy. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in the eggs of coastal-nesting birds from Britain. *Marine Pollution Bulletin* 38: 509-513.
  27. Silliman, J. E., P. Meyers, B. Eadie and J. Klump. 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 177: 309-322.
  28. Stevenson, R. W. 2003. Development and application of a model describing the bioaccumulation and metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in a marine benthic food web. MSc. Thesis, School of Resource and Environmental Management, Simon Fraser University.
  29. Stronkhorst, J., T. J. Ysebaert, F. Smedes, P. L. Meininger, S. Dirksen and T. J. Boudewijn. 1993. Contaminants in eggs of some waterbird species from the Scheldt Estuary, SW Netherlands. *Marine Pollution Bulletin* 26: 572-578.
  30. Swift, J. J. 1960. Notes on the behaviour of whiskered terns. *British Birds* 53: 559-572.
  31. Tolosa, I., S. de Mora, M. R. Sheikholeslami, J. P. Villeneuve, J. Bartocci and C. Cattini. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48: 44-60.
  32. Venkatesan, M. I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments a review. *Marine Chemistry* 25: 1-27.
  33. Vidal, M., J. Dominguez and A. Luis. 2011. Spatial and temporal patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in eggs of a coastal bird From Northwestern Iberia after a major oil spill. *Science of the Total Environment* 409: 2668-2673.
  34. W grzyn, E., S. Grze kiewicz, W. Popławska and B. K. Głód. 2006. Modified analytical method using sec for sample preparation, for polycyclic aromatic hydrocarbons and RP-HPLC with fluorescence detection. Application to different food samples. *Acta Chromatographica* 17: 233-249.
  35. Zakaria, M. P., H. Takada, S. Tsutsumi, K. Ohno, J. Yamada, E. Kouno and H. Kumata. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology* 36: 1907-1918.
  36. Zedeck, M. S. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Journal of Environmental Pathology and Toxicology* 3: 537-567.