

اثر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و فاز محلول نفت خام تحت تابش فرابنفش و تاریکی بر شاخص های رشد ماهی کپور معمولی (*Cyprinus carpio*)

- معصومه ماچانلو: دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، صندوق پستی: ۶۳۶۱۶-۴۷۱۸۹
- سعید ضیایی نژاد*: دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، صندوق پستی: ۶۳۶۱۶-۴۷۱۸۹
- مهدی بنایی: دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، صندوق پستی: ۶۳۶۱۶-۴۷۱۸۹
- سیدعلی جوهری: دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۴

چکیده

نفت خام ترکیبی بسیار پیچیده حاوی هزاران هیدروکربن با اثرات مضر است که به دلیل حجم نسبتاً زیاد ورود آن به محیط های آبی، کاهش آلودگی های ناشی از آن بسیار مهم می باشد. این مطالعه با هدف بررسی حذف ترکیبات عامل سمیت نفت خام در آب به وسیله نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش انجام شد. تعداد ۲۱۰ عدد ماهی (میانگین وزنی ۵۸/۸۹ گرم و میانگین طولی ۱۵/۱۶ سانتی متر) از یک مزرعه تکثیر و پرورش خصوصی تهیه و برای سازگاری با شرایط آزمایشگاهی به مدت دو هفته در مخزن ۳۰۰ لیتری نگهداری شدند. نمونه استاندارد ترکیب فاز محلول نفت خام و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با اختلاط یک قسمت نفت خام با ۹ قسمت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تهیه گردید. تیمار بندی با ۷ گروه (با سه تکرار) و با تراکم ۱۰ عدد بچه ماهی صورت گرفت. ارزیابی ۳ عدد ماهی از هر مخزن به صورت تصادفی در روزهای صفر و ۲۱ با ترازوی دیجیتال و با تخته زیست سنجی انجام گرفت. سپس ماهی ها تشریح شده و احشاء آن هر کدام جداگانه وزن شد. نتایج افزایش معنی داری را در شاخص احشایی تیمار هم زمان نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و فاز محلول نفت خام و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تحت تابش فرابنفش و ضریب تبدیل غذایی تیمار فاز محلول نفت خام تحت تاریکی با گروه شاهد نشان دادند ($p < 0/05$). بر مبنای نتایج به دست آمده از این پژوهش می توان این گونه بیان کرد که فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم و تابش فرابنفش به طور ناچیزی منجر به کاهش اثرات نامطلوب فاز محلول نفت خام گشته و موجب بهبود شاخص های مختلف رشد و سلامت در این ماهی گردید.

کلمات کلیدی: دی اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست، فاز محلول نفت خام، شاخص های رشد، کپور معمولی



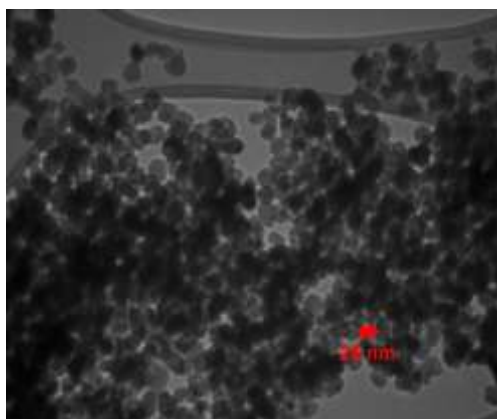
مقدمه

یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آقیانوس‌ها و دریاها هیدروکربن‌های نفتی است که منشاء آن بهره‌برداری از فلات قاره‌ای، حمل و نقل دریایی، ضایعات پالایشگاه‌های نفت و گاز می‌باشد (Thrman و Weber، ۱۹۹۳). هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی به محض آزاد شدن در هوا یا آب، جذب ذرات معلق موجود در این محیط‌ها می‌گردند که این امر به دلیل خاصیت آب‌گریزی زیاد، حلالیت کم در آب، فشار بخار نسبتاً پایین و آروماتیک بودن آن‌ها می‌باشد. این ترکیبات اصولاً به خاطر پایداری ساختمان شیمیایی و مقاومت ذاتی در برابر تجزیه زیستی و غیر زیستی جزو آلاینده‌های آلی پایدار محسوب می‌شوند (Bruce و Golob، ۱۹۸۴). فتوکاتالیست‌ها به منظور کاتالیز کردن واکنش‌های شیمیایی تحت تابش اشعه الکترومغناطیس، تهیه می‌شوند. فتوکاتالیست‌ها برای کاربردهایی در زمینه‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفتند (Xie و همکاران، ۲۰۱۳). مواد شناخته شده‌ای که فعالیت کاتالیستی از خود نشان می‌دهند شامل دی‌اکسید تیتانیوم، سولفید کادمیوم، تری‌اکسید تنگستن و اکسیدروی می‌باشند (Morikawa و همکاران، ۲۰۰۴). نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هنگامی که در معرض اشعه ماوراءبنفش (UV) قرار می‌گیرند، فعالیت کاتالیستی از خود نشان می‌دهند. این خاصیت برای تصفیه آب و دیگر آلاینده‌های آلی کاربرد دارد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در اندازه معمولی از نظر فیزیولوژیکی بی‌اثر و تهدید کمی برای انسان دارد و می‌تواند به عنوان مکمل‌های غذایی استفاده شود. با این حال، هنگامی که نانوذرات در مقیاس نانو ساخته می‌شود اثرات بیولوژیکی و زیست محیطی آن قابل توجه است (Chen و همکاران، ۲۰۱۱). به‌طور کلی فرایندهای اکسایش پیشرفته به‌طور معمول دربرگیرنده کلیه فرایندهایی هستند که در آن‌ها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال هیدروکسیل (OH^\cdot) به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی برای تجزیه و تخریب مواد آلاینده تولید می‌گردد. به‌دلیل ظرفیت اکسایش بالای رادیکال‌های هیدروکسیل ($2/8$ ولت) اغلب فرایندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید این رادیکال فعال استوار هستند (Oppenlander، ۲۰۰۳؛ USEPA، ۱۹۹۸). استفاده از پرتو UV و یک ماده اکسیدکننده مناسب مانند H_2O_2 ، O_3 و TiO_2 یکی از مؤثرترین روش‌های اکسایش پیشرفته می‌باشد (Torres و همکاران، ۲۰۰۷؛ Santos و همکاران، ۲۰۰۶). در سال‌های اخیر فرایند فعال‌سازی دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از اشعه فرابنفش (UV/TiO_2)، پراکسید هیدروژن و ازن ($\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) برای حذف مواد آلی به‌کار برده شده است. در تجزیه فتوکاتالیزوری،

مواد آلوده‌کننده تحت تاثیر تابش اشعه UV و در حضور ذرات اکسید فلزی نظیر ZnO و TiO_2 تجزیه می‌گردند (Akbal و Onar، ۲۰۰۳؛ Singh و Singh، ۲۰۰۲؛ Lanouette، ۱۹۹۷). فرآیند UV/TiO_2 یکی از جدیدترین و پرکاربردترین روش‌های تصفیه این نوع آلاینده‌ها است. در این فرآیند نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌طور وسیعی در واکنش‌های فتوکاتالیزوری به‌عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح ویژه کاتالیزور باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری آن‌ها می‌شود. لذا در پژوهش حاضر از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در فاز کریستالی آنا تا از استفاده شده است (Karthikeyan و Navaneetha، ۲۰۱۱؛ Wong و همکاران، ۲۰۱۱). رشد، مهم‌ترین پارامتر فیزیولوژیک است که در رابطه با فعل و انفعالات اجتماعی ماهیان به‌خوبی مطالعه شده است (ایمانپور و همکاران، ۱۳۸۸). تحت شرایط استرس، ماهی به انرژی بیشتری نیاز دارد تا صرف فرایندهای هموستاتیک کند (Schreck، ۱۹۸۲). به‌عبارت دیگر انرژی بیشتری از رشد، صرف استرس می‌شود (Moradyan و همکاران، ۲۰۱۲). در صورت روبرو شدن ماهی با عوامل استرس‌زای حاد یا مزمن که از حد ظرفیت تطابقی ماهی فراتر باشد احتمال بقای ماهی کاهش می‌یابد. از طرفی ممکن است استرس کم‌تر از حد کشنده نیز در صورت مزمن شدن، به‌دلیل مصرف مورد نیاز برای جبران آن از نظر فیزیولوژی، سلامت ماهی را تضعیف نماید (Barton و Jwama، ۱۹۹۱). مطالعات تحقیقاتی اثبات کرده‌اند که اثرات نشت نفت بر رشد (Hose و همکاران، ۱۹۹۶) و سلامت عمومی ماهی‌های دریایی ممکن است برای سال‌ها در محیط باقی بماند (Jewett و همکاران، ۲۰۰۲؛ Brauner و همکاران، ۱۹۹۹؛ Stagg و همکاران، ۱۹۹۸؛ Marty و همکاران، ۱۹۹۷؛ Norcross و همکاران، ۱۹۹۶) و منجر به کاهش رشد در ماهی‌های در معرض نفت خام شود (Omorieg و Omorieg، ۲۰۰۰؛ Stagg و همکاران، ۱۹۹۸؛ Schwartz، ۱۹۸۵؛ Norcross و همکاران، ۱۹۹۶). پژوهش انجام گرفته در رابطه با تاثیر استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حضور پرتوی فرابنفش به‌منظور کاهش احتمالی عوارض وارد شده به رشد و سلامت ماهی کپور معمولی انجام شد.

مواد و روش‌ها

تعداد ۲۱۰ قطعه ماهی کپور معمولی با میانگین وزنی ۵۸/۸۹ گرم و میانگین طولی ۱۵/۱۶ سانتی‌متر در اسفند ماه ۱۳۹۳ از مزرعه‌ای واقع در بهبهان به کارگاه تکثیر و پرورش دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا (ص) بهبهان منتقل شدند. این



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی گذاره (TEM) تهیه شده از کلئوئید نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم مورد استفاده

قسمت نفت در ۹ قسمت آب به دست آمد (Anderson و همکاران، ۱۹۷۴). در این مورد ۱۰۰ میلی‌لیتر نفت خام به ۹۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در یک ظرف ارلن مایر سر بسته اضافه شد و با هم‌زن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور در دقیقه به هم زده شد، سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت ساکن گذاشته شد تا فازهای آب و نفت از هم جداسازی شد، سپس از طریق زهکشی تحتانی ظرف، مایع موجود در کف آن استخراج گردید. این مایع حاوی هیدروکربن‌های محلول نفت خام یا قسمت قابل حل نفت در آب می‌باشد (Phatarpekar و Ansari، ۲۰۰۲). ترکیب سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نفت خام نیز از همین طریق به دست آمد اما به جای آب مقطر از ۹ قسمت سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد. میزان غذایی در هر هفت گروه ذکر شده در طول دوران ابتدایی آزمایش (۲۱ روز) ۳ درصد وزن بدن و در دو نوبت صبح و عصر در اختیار ماهیان قرار گرفت. درصد غذایی با توجه به اندازه و دمای آب محاسبه شد (Ng و همکاران، ۲۰۰۳). در طول دوره سازگاری و هم‌چنین دوره آزمایشی، بچه‌ماهیان در شرایط مناسب محیطی نگهداری شده و میزان تعویض آب روزانه حدود ۱۰۰ درصد (به دلیل پراکنش یکنواخت محلول‌های مورد آزمایش در آب) در نظر گرفته شد. جهت سنجش پارامترهای رشد در روزهای ۰ و ۲۱ تعداد ۳ عدد ماهی از هر مخزن به صورت تصادفی گرفته و قطع نخاع شده و هر ماهی پس از توزین و اندازه‌گیری طول کشته و تشریح شده و امعاء و احشاء (کلیه، کبد و...) هر کدام جداگانه وزن‌کشی شدند. در پایان شاخص‌های ضریب تبدیل غذایی (Turchini و همکاران، ۲۰۰۳)، شاخص وضعیت (Deng و Hung، ۲۰۰۲)، کارایی غذایی (Whittington و همکاران، ۲۰۰۵)، شاخص

ماهیان به مدت دو هفته با شرایط آزمایشگاهی سازش داده شدند. پس از اتمام دوره سازگاری این آزمایش به مدت ۲۱ روز و در قالب یک طرح کاملاً تصادفی با ۷ گروه آزمایشی: گروه شاهد، سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آماده شده تحت تابش فرابنفش و تاریکی، فاز محلول نفت خام آماده شده تحت تابش فرابنفش و تاریکی، ترکیب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نفت خام آماده شده تحت تابش فرابنفش و تاریکی و با تراکم ۱۰ عدد ماهی در ۲۱ مخزن ۳۰۰ لیتری صورت پذیرفت (هر یک از تیمارها دارای ۳ تکرار بود). غلظت کشنده میانی ۹۶ ساعت در ماهی کپور معمولی قبل از آزمایش اصلی در غلظت‌های ۲، ۴، ۸، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی‌لیتر در لیتر در مخازن فایبرگلاس ۱۰۰ لیتری انجام شد. تلفات پس از ۹۶ ساعت اندازه‌گیری شد. در پایان آزمون مقدماتی میزان مرگ و میر با استفاده از آزمون Probit برای تعیین غلظت کشنده میانی نفت خام برای گونه آزمایش اندازه‌گیری شد. پس از تعیین غلظت کشنده میانی (۲۳/۰۷۰ میلی‌گرم در لیتر) از غلظت ۱۰ درصد غلظت کشنده میانی (استاندارد غلظت تحت حاد) برای انجام آزمایش اصلی استفاده شد.

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده در این پژوهش نیز از نوع آاناتاز و به حالت پودری (ساخت کارخانه US NANO آمریکا) بوده و از شرکت نانو پارسلیم خریداری گردید.

ویژگی‌های این نانوماده بیش‌تر بررسی و در مطالعه توانا و همکاران (۱۳۹۳) به طور کامل گزارش گردیده است. براساس نتایج مطالعه مذکور، میانگین هندسی قطر این نانوذرات در حالت خشک برابر با $17/71 \pm 17/50$ نانومتر بود. به منظور انجام آزمایشات سم‌شناسی، طبق روش ذکر شده در مطالعه توانا و همکاران (۱۳۹۳)، از این پودر سوسپانسیونی با غلظت ۱/۱ میلی‌گرم در لیتر (برای این کار ۱/۱ گرم نانوذرات وزن شده، سپس قطره قطره آب مقطر به آن اضافه گردید تا تبدیل به یک خمیر یک دست شد، سپس به آرامی آب اضافه شده تا به حجم ۲۰ میلی‌لیتر برسد. بعد سه نوبت و هر نوبت ۳۰ دقیقه در دستگاه حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سپس حجم کل نمونه به ۱۰۰۰ سی‌سی رسانده شد) تهیه شد و به دلیل حساسیت به تابش نور، این سوسپانسیون تا زمان استفاده‌های بعدی در شیشه تیره رنگ و در دمای اتاق نگهداری گردید. محدوده قطر هیدرودینامیک نانو ذرات ۱۰ تا ۲۵ نانومتر بود و بیش‌ترین تعداد این ذرات دارای اندازه ۲۵/۹۸ نانومتر بودند (شکل ۱) (ارائه شده توسط کمپانی).

قسمت قابل حل نفت خام در آب از طریق اضافه کردن ۱



به طور معنی‌دار افزایش یافت، اگرچه شاخص احشایی برای گروه شاهد نسبت به سایر گروه‌ها به طور معنی‌داری کاهش یافت.

جدول ۱: غلظت‌های ایجادکننده تلفات ۵۰، ۹۰ و درصد در کیور

حدود اطمینان ۹۵ درصد		غلظت ۹۶ ساعت	غلظت کشته ۹۰٪
حد بالا	حد پایین		
۱۵/۹۹۱	۹/۴۱۳	۱۳/۱۹	غلظت کشته ۱۰٪
۲۹/۳۵۳	۱۹/۲۶۴	۲۳/۰۷۰	غلظت کشته ۵۰٪
۷۲/۴۹۷	۴۰/۹۵۸	۳۹/۵۱۸	غلظت کشته ۹۰٪

هم‌چنین اختلاف معنی‌دار بین گروه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تاریکی و فاز محلول نفت خام تحت تابش فرابنفش برای شاخص کبدی دیده شد به طوری که گروه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تاریکی شرایط بسیار نزدیک به تیمار شاهد داشت. ضریب تبدیل غذایی بین گروه‌های شاهد و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تاریکی و فاز محلول نفت خام تحت تاریکی اختلاف معنی‌دار نیز داشت. تیمار شاهد بالاترین درصد وزن به دست آمده رانست به سایر گروه‌ها داشت. بهترین ضریب تبدیل غذایی را تیمار شاهد داشت که با گروه فاز محلول نفت خام تحت تاریکی اختلاف معنی‌دار داشت و نسبت به سایر تیمارها به جز گروه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تاریکی به مقدار قابل توجه کاهش یافته بود.

احشایی و شاخص کبدی (Piedecausa و همکاران، ۲۰۰۷) مطابق با روابط زیر مورد محاسبه قرار گرفتند.

شاخص کبدی (درصد) = وزن کبد (گرم) / وزن بدن (گرم) × ۱۰۰
 شاخص احشایی (درصد) = وزن احشاء (گرم) / وزن بدن (گرم) × ۱۰۰
 کارایی غذایی = (وزن اولیه - وزن نهایی) × وزن خشک غذای مصرفی
 ضریب تبدیل غذایی = میزان غذای مصرفی / (وزن اولیه - وزن نهایی)
 شاخص وضعیت = وزن نهایی / (طول نهایی) × ۱۰۰

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آنالیز واریانس یک‌طرفه و آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام شد. نرم‌افزار SPSS جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها قرار گرفت.

نتایج

براساس بررسی داده‌های مرگ و میر با استفاده از آزمون Probit، غلظت کشته میانی (LC₅₀) فاز محلول نفت خام طی ۹۶ ساعت برای ماهی کیور معمولی، ۲۳/۰۷۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد (جدول ۱).

جدول ۲ نتایج حاصل از بررسی شاخص‌های رشد در تیمارهای مختلف را در ۱ دوره ۲۱ روزه نشان می‌دهد. ضریب تبدیل غذایی برای گروه فاز محلول نفت خام تحت تاریکی نسبت به سایر گروه‌ها

جدول ۲: بررسی شاخص‌های تغذیه‌ای در تیمارهای مختلف بچه‌ماهی کیور معمولی پس از ۲۱ روز پرورش

شاخص کبدی	شاخص احشایی	ضریب چاقی	ضریب تبدیل غذایی	کارایی غذایی	گروه
۰/۵۱ ± ۰/۲۲ ^{ab}	۶/۸ ± ۳/۲۹ ^a	۱/۱۵ ± ۰/۴۹ ^a	۱/۳۹ ± ۰/۶۶ ^a	۳۹ ± ۱/۸۲ ^a	شاهد
۰/۶۲ ± ۰/۳۲ ^{ab}	۱۱/۵۴ ± ۲/۸۸ ^b	۱/۷۴ ± ۰/۷۶ ^a	۲/۲۰ ± ۱/۳۱ ^{ab}	۲۸/۸۰ ± ۱۹/۶۱ ^a	UV تحت TiO ₂
۰/۴۵ ± ۰/۲۷ ^a	۹/۲۰ ± ۴/۳۱ ^{ab}	۱/۱۵ ± ۰/۴۷ ^a	۱/۷۷ ± ۰/۷۷ ^a	۳۴/۹۶ ± ۱۸/۸۹ ^a	TiO ₂ تحت تاریکی
۰/۵۹ ± ۰/۳۷ ^{ab}	۸/۸۳ ± ۳/۱ ^{ab}	۱/۶۲ ± ۰/۱۹ ^a	۳/۲۳ ± ۰/۷۹ ^{ab}	۲۱/۱۰ ± ۹/۳۷ ^a	فاز محلول نفت خام و UV تحت TiO ₂
۰/۶۱ ± ۰/۳۷ ^{ab}	۱۰/۸۱ ± ۳/۱۷ ^b	۱/۳۵ ± ۰/۳۷ ^a	۲/۱۹ ± ۰/۶۹ ^{ab}	۲۷/۹۵ ± ۲/۶۵ ^a	فاز محلول نفت خام و TiO ₂ تحت تاریکی
۱/۱۳ ± ۰/۹۳ ^b	۸/۹۸ ± ۱/۸۷ ^{ab}	۱/۸۰ ± ۰/۳ ^a	۳/۲ ± ۰/۶ ^{ab}	۱۷/۹۶ ± ۴/۵۴ ^a	فاز محلول نفت خام تحت UV
۰/۹۶ ± ۰/۶۴ ^{ab}	۹/۱۱ ± ۳/۶۲ ^{ab}	۱/۵۳ ± ۰/۳ ^a	۳/۹۷ ± ۱/۵۸ ^b	۱۸/۸۲ ± ۵/۷ ^a	فاز محلول نفت خام تحت تاریکی

حروف غیر مشابه در هر ستون بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار بین گروه‌های آزمایشی است (p < ۰/۰۵)

محاسبه گردید، بر همین اساس غلظت کشته میانی (LC₅₀) فاز محلول نفت خام طی ۹۶ ساعت برای ماهی کیور معمولی به میزان ۲۳/۰۷۰ میلی‌گرم در لیتر برآورد گردید. ضریب چاقی، نشان دهنده وضعیت بدن است که در ماهیان در معرض غلظت‌های بالای نفت خام در مقایسه با گروه شاهد اختلاف معنی‌داری دیده نشد. برطبق پژوهش Bagenel و Tesch (۱۹۷۸)، ضریب چاقی رابط طول و وزن است که سلامت ماهی را نشان می‌دهد. ضریب چاقی کم‌تر، رشد ماهی کم‌تر است. قرار گرفتن ماهی در معرض فاز محلول نفت خام ممکن است منجر به کاهش مصرف غذا و وزن بدن شود، که مشابه کار Saborido-Rey و همکاران (۲۰۰۷)،

بحث

براساس آزمون سم‌شناسی، بیش‌ترین غلظت فاقد اثر سمیت (No Observable Effect Concentration=NOEC) و کم‌ترین غلظت ایجادکننده سمیت (Lowest Observable Effect=LOEC) Concentration) فاز محلول نفت خام برای ماهی ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بوده است. هم‌چنین براساس داده‌های مرگ و میر با استفاده از آزمون Probit، حداکثر غلظت قابل قبول (MATC=Maximum Acceptable Toxicant Concentration) فاز محلول نفت خام برای ماهی کیور مذکور، برابر ۱۳/۹۰ میلی‌گرم در لیتر



باشد که با تابش فرابنفش بر روی سطح نفت تشکیل می‌شد (Mekenyan و همکاران، ۱۹۹۵؛ Veith و همکاران، ۱۹۹۷؛ Swartz و همکاران، ۱۹۹۴). این نتایج با یافته‌های Little و همکاران (۲۰۰۲) همخوانی دارد. هم‌چنین Duesterloh و همکاران (۲۰۰۲) در مطالعه‌ای روی پاروپایان در معرض فاز محلول نفت خام آماده شده تحت تاریکی و فرابنفش به این نتیجه رسیده بودند که در تیمار فاز محلول نفت خام آماده شده تحت تابش فرابنفش مرگ و میر و اختلال در شنا بیش‌تر بود. از سوی دیگر Warner و همکاران (۱۹۹۷) نشان دادند تابش فرابنفش همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باعث شکل‌گیری رادیکال هیدروکسیل، آسیب اکسیداتیو و سمیت سلولی می‌شود. از سوی دیگر XU و همکاران (۱۹۹۸) بیان نمودند نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حضور اشعه فرابنفش باعث نکرور سلولی می‌شود که در نتیجه باعث افزایش آن نسبت به تاریکی گردید. به‌طور کلی حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اثرات آلوده‌کنندگی نفت خام را در تیمارهایی که هم‌زمان تحت تأثیر فاز محلول نفت خام و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم قرار گرفته بودند، کاهش داد. بنابراین برای بهبود وضعیت سلامت ماهیان تحت تأثیر آلودگی‌های نفتی استفاده از این نانو ماده همراه با تابش فرابنفش توصیه می‌گردد. برای نتایج بهتر و دقیق‌تر و تایید این مطالب نیاز به مطالعات بیش‌تر و بررسی پارامترهای خونی، بافتی و آسیب‌شناسی است.

منابع

- ایمانپور، م.؛ احمدی، ا. و کردجزی، م.، ۱۳۸۸. اثر تراکم‌های مختلف ذخیره‌سازی روی بازماندگی و شاخص‌های رشد ماهی کپور پرورشی (*Cyprinus carpio*). مجله علمی شیلات ایران. سال ۱۸، شماره ۳، صفحات ۱۰ تا ۱۹.
- توانا، م.؛ کلباسی، م.؛ عابدیان‌کناری، ع. و جوهری، س.، ۲۰۱۴. ارزیابی میزان جذب و رهایش نانوذرات نقره و دی‌اکسید تیتانیوم در ناپلی *آرتمیا فرانسسیسکانا* در شوری‌های مختلف. اقیانوس‌شناسی، سال ۵، شماره ۱۹، صفحات ۹۱ تا ۱۰۳.
- Afolabi, O.A.; Adeyemi, S.A. and Imeybore, A.M.A., ۱۹۸۵. November. Studies on the toxicity of some Nigerian crude oils to some aquatic organisms. In Proceedings of the seminar on the petroleum industry and the Nigerian environment. Port-Harcourt, Nigeria. pp: ۲۶۹-۲۷۳.
- Akbal, F. and Onar, A. N., ۲۰۰۲. Photocatalytic degradation of phenol. Environ. Monit. Assess. Vol. ۸۳, No. ۳, pp: ۳۹۵-۳۰۲.
- Anderson, J.W.; Neff, J.M.; Cox, B.A.; Tatem, H.E. and Hightower, G.M., ۱۹۷۴. Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude and refined oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish. Marine biology. Vol. ۲۷, No. ۱, pp: ۷۵-۸۸.
- Bagenal, T.B. and Tesch, F.W., ۱۹۷۸. Age and growth. In 'Methods for Assessment of Fish Production in Fresh Waters'. (Ed. TB Bagenal.) pp: ۱۰۱-۳۶.
- Barton, B.A. and Iwama, G.K., ۱۹۹۱. Physiological changes in fish from stress in aquaculture with emphasis on

Kori-Siakpere (۲۰۰۰) و Kicheniuk و Khan (۱۹۸۷) بود که نشان دادند قرار گرفتن ماهی در معرض فاز محلول نفت خام، می‌تواند منجر به کاهش تغذیه و وزن بدن شود که بازتاب تغییر در ضریب چاقی است. هم‌چنین Ofojekwu و Onah (۲۰۰۲) نشان دادند که ماهی نرخ سوخت و ساز بدن خود را با دفع هیدروکربن‌های آروماتیک افزایش می‌دهد و به تبع آن انرژی بیش‌تری را برای حفظ هموستازی نسبت به ذخیره‌سازی اختصاص می‌دهد، از این‌رو نرخ رشد کاهش می‌یابد. افزایش سرعت سوخت و ساز بدن در پاسخ به آلودگی‌های هیدروکربنی توسط Brocksen و Bailey (۱۹۷۳) در باس راه راه (*Striped bass*) و *Cyprinodon variegatus* توسط Omoregie و همکاران (۱۹۹۵) نشان داده شده است. در این پژوهش عملکردهای رشد به‌طور ناچیزی کاهش یافت که مشابه پژوهش‌های Afolabi و همکاران (۱۹۸۵) بود که نشان دادند قرار گرفتن ماهی در معرض فاز محلول نفت خام باعث بی‌حالی، حرکت کم و نزدیک به هم ماهی می‌شود که به‌علت تغذیه کم‌تر است. Cameron و Smith (۱۹۷۹) اشاره کردند که قرار گرفتن ماهی در معرض فاز محلول نفت خام باعث تحریک سوخت و ساز بدن برای رشد بافتی می‌شود. ممانعت از رشد در آزمایش حاضر، ممکن است به‌علت اختلال در سوخت و ساز طبیعی بدن توسط سمیت نفت خام باشد. نتایج حاصل از این آزمایش با یافته‌های Birtwell و همکاران (۱۹۹۹) که تخم‌های ماهی آزاد گوژپشت (*Oncorhynchus gorbuscha*) را به‌مدت ۱۰ روز تحت تأثیر فاز محلول نفت خام اسلویپ شمالی آلاسکا (Alaskan north slop) قرار دادند و لاروهای حاصل را در محیط طبیعی رهاسازی کردند. پس از ۱ تا ۳ سال دوباره آن‌ها را صید نموده و مورد بررسی قرار دادند، هم‌خوانی دارد. با توجه به آسیب‌های وارد شده به ذخایر ماهیان بومی در اثر ورود مواد نفتی به این مکان‌ها اقدامات لازم جهت جلوگیری از این اختلالات، ضروری به‌نظر می‌رسد. جمع‌آوری نشت‌های نفتی از سطح آب و هم‌چنین افزایش قدرت ماهیان در مقابله با مسمومیت کمک شایانی به صنعت صید و بهره‌برداری از منابع آبی می‌باشد. مقایسه اثر فاز محلول نفت خام و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تاریکی نسبت به همین تیمارها اما تحت تابش فرابنفش نیز نشان داد که تیمارهای در معرض تابش فرابنفش اثر سمیت بیش‌تری نسبت به تاریکی داشته که علت آن در تیمار فاز محلول نفت خام می‌تواند به‌دلیل فتواکسیداسیون نفت یا به‌علت هیدروکسیدهای مختلف مثل کتون‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک



۲۸. Ofojekwu, P.C. and Onah, J.A., ۲۰۰۲. Effects of water-soluble fractions of crude oil on growth of the catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell, ۱۸۲۲). African Journal of Environmental Pollution and Health. Vol. ۱, No. ۲, pp: ۱-۷.
۲۹. Omoregie, E.; Ufodike, E.B.C. and Onwuliri, C.O.E., ۱۹۹۵. Effects of petroleum effluent on carbohydrate reserves of the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. West Afr J Biol SC. Vol. ۳, pp: ۷۰-۷۶.
۳۰. Omoregie, E. and Ufodike, B.C., ۲۰۰۰. Effects of water soluble fractions of crude oil on growth of the Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.). Bull. Environ. Contam. Toxicol. Vol. ۶۴, pp: ۱-۶-۵.
۳۱. Oppenländer, T., ۲۰۰۳. Photochemical Purification of water and air, advanced oxidation Processes: principles, reaction mechanisms, reactor concepts. Chem Int. Vol. ۲۵, ۳۶۸ p.
۳۲. Phatarpekar, P.V. and Ansari, Z.A., ۲۰۰۰. Comparative toxicity of water soluble fractions of four oils on the growth of a microalga. Bot. Mar. Vol. ۴۳, No. ۴, pp: ۳۶۷-۳۷۵.
۳۳. Piedecausa, M.A.; Mazón, M.J.; García, B.G. and Hernández, M.D., ۲۰۰۷. Effects of total replacement of fish oil by vegetable oils in the diets of sharpnose seabream (*Diplodus puntazzo*). Aquacul. Vol. ۲۶۳, No. ۱, pp: ۲۱۱-۲۱۹.
۳۴. Saborido-Rey, F.; Domínguez-Petit, R.; Tomás, J.; Morales-Nin, B. and Alonso-Fernandez, A., ۲۰۰۷. Growth of juvenile turbot in response to food pellets contaminated by fuel oil from the tanker Prestige. Marine Ecology Progress Series. Vol. ۳۴۵, pp: ۲۷۱-۲۷۹.
۳۵. Santos, F.V.; Azevedo, E.B. and Dezotti, M., ۲۰۰۶. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. J Braz Chem Eng. Vol. ۲۳, No. ۴, pp: ۴۵۱-۴۶۰.
۳۶. Schreck, C.B., ۱۹۸۲. Stress and rearing of salmonids. Aquaculture. Vol. ۲۸, No. ۱, pp: ۲۴۱-۲۴۹.
۳۷. Schwartz, J.P., ۱۹۸۵. Effect of oil-contaminated prey on the feeding and growth rate of pink salmon fry (*Oncorhynchus gorbuscha*). In: Vernberg, J.F.; Thurberg, F.P.; Calabrese, A. Vernberg, W.B. (Eds.), Marine Pollution and Physiology: Recent Advances, Belle W. Baruch Library in Marine Science, vol. ۱۳. University of South Carolina Press, Columbia, SC, pp: ۴۵۹-۴۶۶.
۳۸. Singh, N. and Singh, J., ۲۰۰۲. An enzymatic method for removal of phenol from industrial effluent. Prep. Biochem. Biotechnol. Vol. ۲۲, No. ۲, pp: ۱۲۷-۱۳۳.
۳۹. Smith, R.L. and Cameron, J.A., ۱۹۷۹. Effect of water soluble fraction of Prudhoe Bay crude oil on embryonic development of Pacific herring. Trans. Am. Fish. Soc. Vol. ۱۰۸, No. ۱, pp: ۷۰-۷۵.
۴۰. Stagg, R.M.; Robinson, C.; McIntosh, A.M.; Moffat, C.F. and Bruno, D.W., ۱۹۹۸. The effects of the 'Braer' oil spill, Shetland Isles, Scotland, on PFD-1A in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) and the common dab (*Limanda limanda*). Mar. Environ. Res. Vol. ۴۶, pp: ۳۰۱-۳۰۶.
۴۱. Swartz, R.C.; Ferraro, S.P.; Lamberson, J.O.; Cole, F.A.; Ozretich, R.J.; Boese, B.L. and Ankley, G.T., ۱۹۹۷. Photoactivation and toxicity of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in marine sediment. Environ. Toxicol. chem. Vol. ۱۶, No. ۱۰, pp: ۲۱۵۱-۲۱۵۷.
۴۲. Tôrres, A.R.; Azevedo, E.B.; Resende, N.S. and Dezotti, M., ۲۰۰۷. A comparison between bulk and supported TiO₂ photocatalysts in the degradation of formic acid. J. Braz. Chem. Eng. Vol. ۱۴, No. ۲, pp: ۱۸۵-۱۹۲.
۴۳. Turchini, G.M.; Mentasti, T.; Frøyland, L.; Orban, E.; Caprino, F.; Moretti, V.M. and Valfré, F., ۲۰۰۲. Effects of alternative dietary lipid sources on performance, tissue chemical composition, mitochondrial fatty acid oxidation capabilities and sensory characteristics in brown trout (*Salmo trutta* L.). Aquacul. Vol. ۲۲۵, No. ۱, pp: ۲۵۱-۲۶۷.
۴۴. USEPA, ۱۹۹۸. Handbook advanced photochemical oxidation processes, EPA/۶۲۵/R-۹۸/۰۰۴, Office of Research and Development, Washington DC. ۲۰۶۰ p.
۴۵. Veith, G.D.; Mekenyan, O.G.; Ankley, G.T. and Call, D.J., ۱۹۹۵. A QSAR analysis of substituent effects of the photoinduced acute toxicity of PAHs. Chemosphere. Vol. ۳۰, pp: ۲۱۲۹-۲۱۴۲.
۴۶. Warner, W.G. and Wei, R.R., ۱۹۹۷. In vitro photo oxidation of nucleic acids by ultraviolet radiation. Photochem and photobiol. Vol. ۶۵, No. ۳, pp: ۵۶۰-۵۶۳.
۴۷. Whittington, R.; Lim, C. and Klesius, P. H., ۲۰۰۵. Effect of dietary β -glucan levels on the growth response and efficacy of *Streptococcus iniae* vaccine in Nile tilapia. Aquacul. Vol. ۲۴۸, No. ۱, pp: ۲۱۷-۲۲۵.
۴۸. Wong, C.L.; Tan, Y.N. and Mohamed, A.R., ۲۰۱۱. Photocatalytic degradation of phenol using immobilized nanotube photocatalysts. J. Nanotech. ۳ p.
۴۹. Xie, R.C.; Shang, J.K. and Wu, P., ۲۰۱۳. Patent and Trademark Office. Washington, DC: U.S. Patent. Vol. ۸, pp: ۵۴۱-۳۳۷.
۵۰. Xu, M.; Huang, N.; Xiao, Z. and Lu, Z., ۱۹۹۸. Photoexcited TiO₂ nanoparticles through OH-radicals induced malignant cells to necrosis. Supramol. Sci. Vol. ۵, No. ۵, pp: ۴۴۹-۴۵۱.
- the response and effects of corticosteroids. Annual Review of Fish Disease. Vol. ۱, pp: ۳-۲۶.
۸. Birtwell, I.K.; Fink, R.; Brand, D.; Alexander, R. and McAllister, C.D., ۱۹۹۹. Survival of pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) fry to adulthood following a ۱۰-day exposure to the aromatic hydrocarbon water-soluble fraction of crude oil and release to the Pacific Ocean. Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. ۵۶, No. ۱۱, pp: ۲۰۸۷-۲۰۹۸.
۹. Brauner, C.J.; Ballantyne, C.L.; Vijayan, M.M. and Val, A.L., ۱۹۹۹. Crude oil exposure affects air-breathing frequency, blood phosphate levels and ion regulation in an air-breathing teleost fish, *Hoplosternum littorale*. Comp. Biochem. Physiol. pp: ۱۲۷-۱۳۴.
۱۰. Brocksen, R.W. and Bailey, H.T., ۱۹۷۳. Respiratory response of juvenile Chinook salmon and striped bass exposed to benzene, a water-soluble component of crude oil. In International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute. Vol. ۱۹۷۳, No. ۱, pp: ۷۸۳-۷۹۱.
۱۱. Chen, J.; Dong, X.; Xin, Y. and Zhao, M., ۲۰۱۱. Effects of titanium dioxide nano particles on growth and some histological parameters of zebrafish (*Danio rerio*) after a long-term exposure. Aquat. Toxicol. Vol. ۱۰۱, No. ۳, pp: ۴۹۳-۴۹۹.
۱۲. Duesterloh, S.; Short, J.W. and Barron, M.G., ۲۰۰۲. Photoenhanced toxicity of weathered Alaska North Slope crude oil to the calanoid copepods *Calanus marshallae* and *Metridia okhotsensis*. Environ. Sci. Technol. Vol. ۳۶, No. ۱۸, pp: ۳۹۵۳-۳۹۵۹.
۱۳. Golob, R. and Bruss, E., ۱۹۸۴. Statistical analysis of oil pollution in the Kuwait Action Plan Region and the implications of selected world-wide oil spills to the region. In combating oil pollution in the Kuwait Action Plan Region. UNEP Nairobi, Kenya. pp: ۷-۳۴.
۱۴. Hose, J.E.; McGurk, M.D.; Marty, G.D.; Hinton, D.E.; Brown, E.D. and Baker, T.T., ۱۹۹۶. Sublethal effects of the Exxon Valdez oil spill on herring embryos and larvae: morphological, cytogenetic, and histopathological assessments, ۱۹۸۹-۱۹۹۱. Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. ۵۳, pp: ۲۳۵۵-۲۳۶۵.
۱۵. Hung, S.S. and Deng, D.F., ۲۰۰۲. Sturgeon, Acipenser spp. Nutrient requirement and feeding of finfish for aquaculture. pp: ۳۴۴-۳۵۷.
۱۶. Jewett, S.C.; Dean, T.A.; Woodin, B.R.; Hoberg, M.K. and Stegeman, J.J., ۲۰۰۲. Exposure to hydrocarbons ۱۰ years after the Exxon Valdez oil spill: evidence from cytochrome P450-1A expression and biliary FACs in nearshore demersal fishes. Mar. Environ. Res. Vol. ۵۴, pp: ۳۱-۴۸.
۱۷. Karthikeyan, S. and Navaneetha, A., ۲۰۱۱. Degradation of phenol and m-cresol in aqueous solutions using indigenously developed microwave-ultraviolet reactor. J. Sci. Ind. Res. Vol. ۷۰, No. ۱, pp: ۷۱-۷۶.
۱۸. Kiceniuk, J.W. and Khan, R.A., ۱۹۸۷. Effect of petroleum hydrocarbons on Atlantic cod, *Gadus morhua*, following chronic exposure. Can. J. Zool. Vol. ۶۵, No. ۳, pp: ۴۹۰-۴۹۴.
۱۹. Kori-Siakpere, O., ۲۰۰۰. Petroleum induced alterations in the African catfish, *Clarias gariepinus* (Teugels ۱۹۴۶): II. Growth factors. Nig J Sci Environ. No. ۲, pp: ۸۷-۹۲.
۲۰. Lanouette, K.H., ۱۹۷۷. Treatment of phenolic wastes. Chem. Eng. Vol. ۸۴, No. ۲۲, ۹۹ p.
۲۱. Little, E.E.; Cleveland, L.; Calfee, R. and Barron, M.G., ۲۰۰۰. Assessment of the photoenhanced toxicity of a weathered oil to the tidewater silverside. Environ. Toxicol. Chem. Vol. ۱۹, No. ۴, pp: ۹۲۶-۹۳۲.
۲۲. Marty, G.D.; Hose, J.E.; McGurk, M.D.; Brown, E.D.; Hinton, D.E., ۱۹۹۷. Histopathology and cytogenetic evaluation of Pacific herring larvae exposed to petroleum hydrocarbons in the laboratory or in Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill. Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. ۵۴, pp: ۱۸۴۶-۱۸۵۷.
۲۳. Mekenyan, O.G.; Ankley, G.T.; Veith, G.D. and Call, D.J., ۱۹۹۴. QSARs for photoinduced toxicity: I. Acute lethality of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*. Chemosphere. Vol. ۲۸, No. ۳, pp: ۵۶۷-۵۸۲.
۲۴. Moradyan, H.; Karimi, H.; Gandomkar, H.A.; Sahraeian, M.R.; Ertefaat, S. and Sahafi, H.H., ۲۰۱۲. The effect of stocking density on growth parameters and survival rate of rainbow trout alevins (*Oncorhynchus mykiss*). World J. Fish Mar. Sci. Vol. ۲, No. ۵, pp: ۴۸۰-۴۸۵.
۲۵. Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T. and Taga, Y., ۲۰۰۴. Patent and Trademark Office Washington, DC: U.S. Patent. Vol. ۶, pp: ۷۶۵-۷۹۴.
۲۶. Ng, W.K.; Lim, P.K. and Boey, P.L., ۲۰۰۳. Dietary lipid and palm oil source affects growth, fatty acid composition and muscle α -tocopherol concentration of African catfish, *Clarias gariepinus*. Aquacul. Vol. ۲۱۵, No. ۱, pp: ۲۲۹-۲۴۳.
۲۷. Norcross, B.L.; Hose, J.E.; Frandsen, M. and Brown, E.D., ۱۹۹۶. Distribution, abundance, morphological condition, and cytogenetic abnormalities of larval herring in Prince William Sound, Alaska, following the Exxon Valdez oil spill. Can. J. Fish. Aquat. Sci. Vol. ۵۳, pp: ۲۲۷۶-۲۲۸۷.