

مروری بر آلودگی‌های نفتی در دریای خزر

هامون جلیل‌زاده^۱مهران پارسا^{۱*}Mehran.Parsa@ut.ac.irمحمد رضا گلریز ارم ساداتی^۲

An Overview of Oil Pollution in the Caspian Sea

Hamoun Jalilzadeh¹, Mehran Parsa^{1,*}, Mohammadreza Golriz eramsadati²¹Department of Environmental Engineering, Graduated Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran² Faculty of engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract

Crude oil is a mixture of pure compounds, from the chemical point of view, oil is a mixture of hundreds of molecular compounds called hydrocarbons. Therefore, in this article, various families of hydrocarbons are studied without going into organic chemistry. Then, oil hydrocarbons and in particular PAHs, which are the main subject of this research, are being examined. Moreover, an overview of the information gathered about the effects and toxicity of these compounds. The presence of oil pollution in many years in the seas and coastlines of the world has made this topic very much to be considered. Many studies have been conducted to investigate these contaminations, some of which are mentioned in this article. Oil pollution studies related to the Caspian Sea are widely discussed in this paper.

Keywords: Caspian Sea, Oil pollution, Hydrocarbons, PAH.

چکیده

نفت خام آمیزه‌ای از ترکیبات خالص است، اما تعداد آن‌ها بی‌شمار بوده و شرح آن‌ها در برش‌ها با افزایش تعداد اتم‌های کربن مشکل است، از دیدگاه شیمیایی، نفت مخلوطی از صدها ترکیب مولکولی است که هیدروکربن نامیده می‌شوند. بنابراین در این مقاله به‌طور خلاصه خانواده‌های گوناگون هیدروکربن‌ها بدون پرداختن به شیمی آلی بررسی می‌شود. سپس هیدروکربن‌های نفتی و به‌طور خاص PAH ها که موضوع اصلی این تحقیق می‌باشند مورد بررسی قرار می‌گیرند و مروری بر اطلاعات جمع‌آوری شده در مورد تاثیرات و سمیت این ترکیب‌ها صورت می‌گیرد. وجود آلودگی‌های نفتی در سال‌های متمادی در دریاها و سواحل نقاط مختلف جهان باعث شده تا این موضوع بسیار مورد توجه قرار بگیرد. مطالعات زیادی به منظور بررسی این آلودگی‌ها انجام شده است که به تعدادی از آن‌ها در این مقاله اشاره شده است. مطالعات آلودگی نفتی مربوط به دریای خزر به‌طور گسترده در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته شده است.

واژگان کلیدی: دریای خزر، آلودگی نفتی، هیدروکربن، PAH

1- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران
2- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت

1- مقدمه

نفت‌های خام دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هستند که نه تنها از میدانی به میدان دیگر بسیار گسترده می‌باشد بلکه در همان میدان نفتی نیز دارای مشخصات گوناگونی است. از دیدگاه شیمیایی، نفت مخلوطی از صدها ترکیب مولکولی است که هیدروکربن نامیده می‌شوند. هیدروکربن‌ها ترکیباتی هستند که از دو عنصر کربن C و هیدروژن H تشکیل شده‌اند. نفت خام به وسیله خط لوله، قطار، کامیون یا کشتی به مکانی به نام پالایشگاه منتقل شده و در آنجا پس از جدا کردن نمک‌ها و اسیدها، هیدروکربن‌های باقیمانده را پالایش می‌کنند تا فرآورده‌های مورد نیاز به‌منظور تامین انرژی و مواد مورد نیاز به دست آید [1].

تعابیر زیادی از طبقه‌بندی موجود است، با این حال نوعی دسته‌بندی که از دیدگاه اقتصادی حائز اهمیت است تقسیم‌بندی نفت خام به سبک و سنگین می‌باشد. از آنجایی که اساساً نفت خام از مولکول‌های هیدروکربن تشکیل شده است، بنابراین وزن مخصوص با نسبت اتمی H به C به طور معکوس تغییر می‌کند. وزن مخصوص برای نفت خام‌های گوناگون در محدوده 0/7 تا 1/0 می‌باشد [2]؛ در جدول 1 درصد تقریبی عناصر نشان داده شده است. عناصر دیگری مانند وانادیوم، نیکل و اورانیوم با درصد وزنی حداکثر 0/1 در ترکیبات نفت خام موجود هستند. همچنین در خاکستر نفت خام آثاری از عناصر آهن، آلومینیوم، تیتانیوم، کلسیم، منیزیم، مولیبدوم، باریوم، استرانتیوم، منگنز، سرب، نیکل، مس و سیلیسیوم یافت می‌شود [3].

جدول 1: درصد تقریبی عناصر تشکیل دهنده نفت خام

| عناصر | حداقل درصد وزنی | حداکثر درصد وزنی |
|---------|-----------------|------------------|
| کربن | 82/2 | 87/1 |
| هیدروژن | 11/8 | 14/7 |
| گوگرد | 0/1 | 5/5 |
| اکسیژن | 0/1 | 4/5 |
| نیترژن | 0/1 | 1/5 |

2- انواع هیدروکربن‌های نفتی

هیدروکربن‌ها جزء اصلی نفت خام را تشکیل می‌دهند. مولکول‌های آن‌ها فقط شامل کربن و هیدروژن است. این ترکیبات با توجه به ساختارشان به گروه‌های مختلف شیمیایی تقسیم‌بندی شده‌اند. با این حال تمام ساختارها برپایه کربن چهار ظرفیتی می‌باشد [4]. زنجیره‌های مولکولی کربن-کربن به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود:

• هر اتصال تنها با یک پیوند با پیوند (C-C) -ane

- هر اتصال با پیوند دوگانه با پیوند (C=C) -ene
 - هر اتصال با پیوند سه گانه با پیوند (C≡C) -yne
- که حالت دوم و یا سوم سیر نشده نامیده می‌شود. هر مولکولی می‌تواند شامل چندین پیوند باشد.

2-1- کل هیدروکربن‌های نفتی، TPH

کل هیدروکربن‌های نفتی خانواده بزرگی از چند صد ترکیب شیمیایی است که در نفت خام یافت می‌شوند. از آنجایی که ترکیبات شیمیایی فراوانی در نفت خام و سایر فرآورده‌های نفتی وجود دارد، اندازه‌گیری تک تک ترکیب‌ها عملاً مقدور نمی‌باشد اما اندازه‌گیری میزان کل هیدروکربن‌ها در یک منطقه می‌تواند بسیار مفید و عملی باشد [5]. این ترکیبات مخلوطی از مواد شیمیایی است که همه آن‌ها عمدتاً از هیدروژن و کربن تشکیل شده‌اند. این ترکیبات شیمیایی را به گروه‌هایی از هیدروکربن‌های نفتی تقسیم کرده‌اند که در آب و خاک به طور مشابه عمل می‌کنند. برخی از مواد شیمیایی که ممکن است در TPH یافت شوند شامل: هگزان، سوخت جت، روغن‌های معدنی، بنزن، تولوئن، زایلن، نفتالین و فلئوئورن و سایر محصولات نفتی و ترکیبات گازوئیلی می‌باشد [6].

TPH ممکن است بر اثر حوادث، فاضلاب‌های صنعتی، مصارف تجاری و خصوصی واد محیط زیست شود. نشت و انتشار لکه نفتی می‌تواند موجب ورود مستقیم TPH به محیط دریایی باشد. بخشی از TPH‌ها روی آب شناور می‌شوند و فیلم‌های سطحی تشکیل می‌دهند و بخشی دیگر نیز سقوط کرده و وارد رسوبات کف می‌شوند [6].

برخی از TPH‌ها می‌توانند روی سیستم اعصاب مرکزی انسان تأثیر بگذارند. مقادیر بالای ترکیب دیگری در هوا می‌تواند سبب ایجاد سردرد و سرگیجه در اثر تنفس بشود [7]. اختلال عصبی که شامل بی‌حسی در دست‌ها و پاها می‌باشد از دیگر تأثیرات TPH روی انسان است. سایر ترکیبات TPH می‌تواند بر سیستم ایمنی، خون، ریه‌ها، پوست و چشم‌ها تأثیر داشته باشد. مطالعات انجام شده روی حیوانات نیز نشان‌دهنده اثر بر ریه‌ها، سیستم اعصاب مرکزی، کلیه، جگر و همچنین اختلالات تولیدمثلی و جنینی بوده است [8].

3- منابع ورودی نفت به دریا

مواد نفتی از منابع مختلفی نظیر چاه‌های نفتی هنگام استخراج، دکل‌ها و سکوها نفتی هنگام بهره‌برداری و حمل و نقل نفت، عملیات تانکرها، نفت‌های سوختی و تراوشی، تصادفات، تولید نفت دور از ساحل، اتمسفر، فاضلاب‌های شهری و صنعتی، پالایشگاه‌های صنعتی، زهاب رودخانه و شهری، دفن مجاز در دریا، منابع طبیعی، بیوسنتز وارد آب می‌گردد [9].

اثر می‌گذارند. تبخیر به تنهایی حدود 50 درصد از هیدروکربن‌ها را در متوسط نفت خام منتشر شده بر روی محیط‌های اقیانوسی پاک می‌کند [14]. هدررفتگی هیدروکربن‌های فرار، تراکم، جنبش و ویسکوزیته نفت را افزایش می‌دهد. زمانی که بسیاری از هیدروکربن‌های فرار تبخیر شدند، ویسکوزیته نفت افزایش می‌یابد و این پدیده به دلیل هوازدهی سطوح و کوچکتر شدن آن‌ها به بخش‌های کوچکتر است. مخلوط شدن این بخش‌های کوچک به یکدیگر سطح آبی را که آلوده شده را، افزایش می‌دهد. تحقیقات نشان داده است که فرآیند تبخیر در روزهای ابتدایی انتشار لکه نفتی بیشترین تاثیر خود را روی نفت می‌گذارد [15].

4-3- حل شدن

حل شدن از جمله فرایندهای مهم فیزیکی رفتار و سرنوشت نفت در آب است. ترکیبات مختلف با توجه به میزان حلالیتشان در آب، از محیط دریایی حذف می‌شوند که از آن با عنوان حل شدن یاد می‌شود. یک تحقیق تجربی انجام شده توسط هریس در سال 1995 نشان داد که ساعت‌ها طول می‌کشد تا قطرات کوچک نفتی منتشر شده در محیط آبی به سطح آب برسند که باعث محو شدن مقدار قابل توجهی از PAH‌هایی که خاصیت حل شدن در آب را دارند می‌شود. با توجه به این ارتباط، می‌توان حل شدن را برای نفتال‌ها و فنان‌ترین‌ها فاکتور مهمی در نظر گرفت اما برای سایر PAH که خاصیت حل شدگی بالایی در آب ندارند از هرگونه تاثیر صرف‌نظر کرد [15].

4-4- امولسیون

فرایندی که به موجب آن نفت به خود حالت معلق در آب دریا می‌گیرد و به شکل لکه‌های روغنی شکل در آب معلق می‌ماند. این امر به وسیله مخلوط شدن فیزیکی مواد و تلاطم در آب دریا اتفاق می‌افتد [16].

4-5- بازپخش ترکیبات

اطلاعات بدست آمده از تحقیقات انجام گرفته روی انتشار لکه‌های نفتی در دریا و همچنین شبیه‌سازی‌های آزمایشگاهی مبین امکان بازپخش مقدار قابل توجهی از موم نفت (آلکان‌های C20 تا C30) می‌باشد [17]. این پدیده ممکن است به دلیل تلاطم دریا و همچنین از بین رفتن ترکیبات حلال موم نفتی باشند. تفاوت موم نفتی تازه با هوازده در شکل 1 دیده می‌شود. این پدیده می‌تواند تاثیر به سزایی روی پخش شدن آن آلکان‌ها داشته باشد. در شکل 2 دو حالت مقایسه‌ای برای پخش شدن آن آلکان‌ها برای موم تهی شده نفتی و موم تقویت شده نفتی را بعد از 71 ساعت از گذشت انتشار آلودگی به صورت نمودار مشاهده می‌کنیم.

بیشترین منابع آلودگی، چاه‌های نفت، دکل‌ها و سکوها بهره برداری نفت می‌باشد. از 6 میلیون تن نفتی که سالانه وارد دریا می‌شود تنها 500 هزارتن آن مربوط به سوانح دریایی است. منابع هیدروکربن‌های نفتی که موجب آلودگی آب دریا می‌گردند را می‌توان به صورت (1) عملیات حفاری و استخراج نفت در نزدیکی آب‌های ساحلی، (2) عملیات کشتی‌ها شامل شستشو، تمیزکردن کف مخازن، تخلیه آب توازن، (3) حوادث مربوط به نفتکش‌ها، (4) پالایشگاه‌ها و تاسیسات نفتی ساحلی و کارخانه‌های پتروشیمی، (5) تخلیه زباله‌های شهری و صنعتی در نزدیکی سواحل، (6) مناطق تفریحی قایقرانی، (7) چشمه‌های طبیعی نفت، (8) رسوبات و گرد و غبار تقسیم‌بندی کرد [10]. ترکیبات PAHs از طریق فرایندهای مختلفی از جمله تخلیه‌ی فاضلاب‌های صنعتی و شهری، ریزش‌های نفتی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، آتش‌سوزی جنگل‌ها، انفجار آتشفشان‌ها، آگروز اتوموبیل‌ها و منابع غیرنقطه‌ای مانند رواناب‌های شهری و ته نشست‌های اتمسفری وارد محیط‌های آبی می‌شوند [11].

4- سرنوشت لکه‌های نفتی در دریا

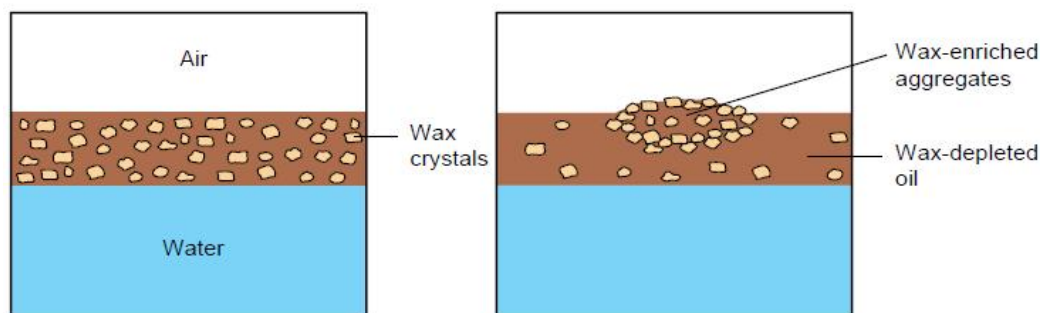
سرنوشت لکه نفتی را می‌توان به فرایندهای اصلی: (1) پخش و گسترده شدن، (2) تبخیر، (3) حل شدن، (4) امولسیون، (5) باز پخش ترکیبات، (6) تجزیه زیستی، (7) تغییرات شیمیایی (اکسیداسیون، فتواکسیداسیون)، (8) ته‌نشینی، (9) آلودگی، (10) پخش و گسترده شدن زیر تقسیم‌بندی کرد.

4-1- پخش و گسترده شدن

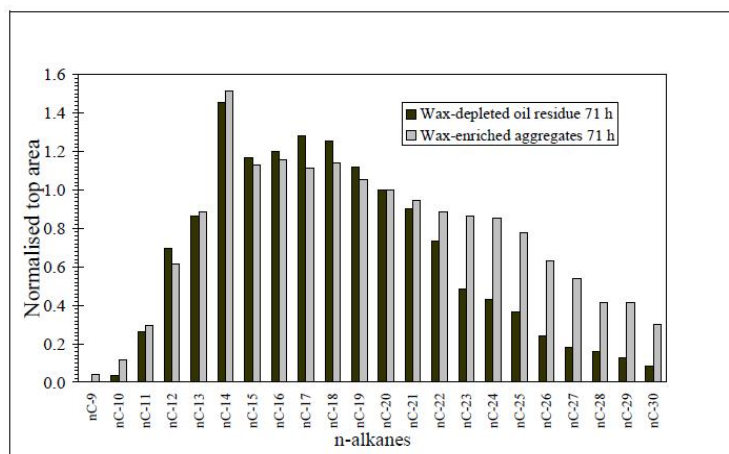
پخش شدن نفت خام در آب شاید از مهمترین فرایند انتشار نفت باشد. صرف نظر از خاصیت شیمیایی نفت، وسعت مواد گسترده شده تحت تاثیر باد، موجها و جریان آب می‌باشد. تحت تاثیر خاصیت ایستابی و نیروهای منبع، نفت سریعاً گسترده می‌شود و این گستردگی در سطح آب به ضخامت متوسط کمتر از 0/3 میلی‌متر در 24 ساعت می‌رسد [12]. لایه‌های نفت به شکل پیوسته و مداوم در نمی‌آید مگر آنکه توسط باد متراکم شوند و موج آن‌ها رابه جزایر و سواحل برود که در آنجا لایه‌های نفت به دلیل سکون و عدم حرکت حاصل از گیر افتادن در صخره‌ها در سواحل جزایر، با پیوسته شدن لایه‌های نازکتر به آن‌ها یک سطح فعال از مواد نفتی را تشکیل می‌دهد [13].

4-2- تبخیر

تبخیر و تجزیه از 2 فرایند مهم تجزیه نفت خام انتشار یافته در آب‌ها هستند. ترکیب نفت، شرایط منطقه‌ای و فیزیکی محل انتشار، سرعت و حرکت باد، هوا و دمای آب دریا، تلاطم و شدت تابش خورشیدی همگی بر روی نرخ تبخیر هیدروکربن‌های نفتی



شکل 1. تفاوت موم نفتی هوازده و تازه



شکل 2. موم تهی شده نفتی و موم تقویت شده نفتی بعد از گذشت 71 ساعت از انتشار

4-6- تجزیه زیستی

این فرایند سرنوشت مواد نفتی را در محیط‌های آبی تحت تأثیر قرار می‌دهد. این پروسه شامل: تجزیه میکروبی، هضم و بلعیده شدن نفت توسط زئوپلانکتون‌ها، با بالا آورده شدن و تجزیه توسط بی‌مهرگان دریایی و مهره‌داران آبی می‌باشد. میکروارگانیسم‌ها توانایی و استعداد اکسیژن‌دار کردن هیدروکربن‌های نفتی و ترکیبات وابسته را به‌طور طبیعی دارند. نرخ تجزیه میکروبی همراه با ترکیبات شیمیایی نفت خام، جمعیت‌های میکروبی و بسیاری از شرایط محیطی تغییر می‌کند [18].

باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌های کفزی به‌صورت هوازی و بی‌هوازی و با سرعت‌های مختلف اقدام به تجزیه هیدروکربن‌های نفتی نموده و آن‌ها را به ترکیبات پایه یا مواد ساده‌تر تجزیه می‌نمایند. از آنجایی که میزان و ماهیت هیدروکربن‌های نفتی تجمع یافته در رسوبات، کاملاً تحت تأثیر مشخصات منبع، شرایط محیطی و فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی از سر گذرانده است، تعیین سطح هوازدهی و درجه تخریب مولکولی هیدروکربن‌های مشاهده شده، تعبیری مناسب از تازگی نفت ورودی و یا وجود منابع دائمی یا دیرین ورود هیدروکربن‌های نفتی به منطقه در اختیار قرار خواهد داد [19].

4-7- فتواکسیداسیون

نور طبیعی خورشید در حضور اکسیژن می‌تواند تعداد زیادی از هیدروکربن‌های نفتی را به ترکیبات هیدروکسی مثل آلدئیدها و کتون‌ها و سرانجام به مولکول‌های با وزن کمتر مثل اسیدکربوکسیل‌ها به‌عنوان ترکیبات هیدروفلیک تبدیل کند. این فرایند رفتار و روش و نیز حلالیت و انتشار نفت در دریا را تغییر می‌دهند. در این فرایند مواد نفتی به‌طور شیمیایی در حضور نور خورشید با مولکول‌های اکسیژن واکنش می‌دهد و یا به مواد قابل حل و یا به مواد پایدار به نام TAR تبدیل می‌گردد. این فرایند توسط نور خورشید پشتیبانی می‌شود و شدت اکسیداسیون به نوع نفت و این‌که به چه نحو در معرض نور خورشید باشد بستگی دارد [20].

4-8- ته نشینی

برخی از تولیدات پالایش شده سنگین دارای تراکم بالا هستند و در نتیجه به راحتی در آب‌های شیرین و یا لب‌شور ته‌نشین می‌شود. غالباً عمل ته‌نشینی به‌دلیل آمیختگی ذره‌های رسوب یافته و یا مواد آلی نفتی براساس وزن لکه‌های نفتی رخ می‌دهد. آب‌های جریان یافته غالباً حامل مواد معلق هستند که شرایط مناسبی را برای ته نشینی فراهم می‌کند. اکثر هیدروکربن‌های نفتی با ورود به محیط دریا به دلیل حلالیت پایین و خاصیت

آذربایجان، قزاقستان و ترکمنستان انجام گرفت که در سواحل جنوبی ایران میزان هیدروکربن‌های نفتی کل بین 0/5 تا 1820 میکروگرم به گرم بدست آمد. منشا اکثر PAH ها در سواحل جنوبی دریای خزر سوخت‌های فسیلی شناسایی شد و میزان آلودگی این بخش متوسط تا زیاد اعلام گردید [21].

عراقی و همکاران در سال 2014 توزیع و منابع هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطحی خلیج گرگان، دریای خزر را بررسی کرده‌اند. در این تحقیق سطح و منبع 16 هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطحی خلیج گرگان مورد مطالعه قرار گرفت. مجموع غلظت PAHs بین 107/87 تا 516/18 نانوگرم در گرم در وزن خشک، با مقدار متوسط $270/96 \pm 150/47$ نانوگرم در گرم در وزن خشک متغیر بود. ارزیابی ریسک زیست محیطی PAHs موجود در آن، اثرات سوء ناشی از اسفنتان، نفتالن، فلورانتن و پیرین در رسوبات خلیج گرگان را نشان داد. شناسایی منبع PAHs موجود در آن نشان داد که PAH ها از منشأ Mixed و Pyrogenic آمده است [24].

6- مطالعات انجام شده روی آلودگی نفتی در سایر

پهنه‌های آبی جهان

تولوزا و همکاران در سال 2005 مطالعاتی بر روی ترکیبات و توزیع فضایی هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک موجود در رسوبات ساحلی خلیج فارس، اطراف کشورهای عمان، بحرین، قطر و امارات متحده عربی انجام دادند. سطح هیدروکربن‌های نفتی کل و میزان PAH ها در رسوبات و گیاهان و جانوران در مناطق مورد مطالعه نسبتاً کمتر از مناطق آلوده به نفت گزارش شده در جهان به دست آمد [25].

گواد و همکارانش در سال 2008 بر روی رسوبات ساحلی امارات متحده عربی مطالعه کردند تا مواد آلاینده‌ی آلی محیط را به دست آورند. در این تحقیق میزان TPH از 10 تا 300 میکروگرم در گرم گزارش داده شده است. از 25 نمونه انجام شده تنها 6 نمونه مقدار بالاتر از 150 میکروگرم در گرم داشت که مبین آلودگی منطقه متوسط بود. دو نقطه‌ای که آلودگی بسیار بالایی داشتند به دلیل نزدیکی به بندر نفتی شارجه بود. مقادیر PAH ها نیز اندازه گیری شدند که با توجه به شاخص های مختلف بیشتر منشأ نفتی را نشان دادند و مقادیر خیلی کم از منشأ احتراقی دیده شد. با استفاده از CPI نیز غلبه هیدروکربن‌های زیستی نشان داده شده است [26].

تام و همکاران در سال 2001 در تحقیقی با اندازه‌گیری غلظت کل هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک و 15 مولفه فرد PAH در 20 نمونه رسوب سطحی جمع آوری شده در مرداب‌های حرا در هنگ کنگ با عنوان آلودگی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطح مرداب حرا به این

آب‌گریزی خود جذب محیط‌های رسوبی شده و در رسوبات بستر دریا تجمع می‌یابند [21].

5- مطالعات انجام شده روی آلودگی نفتی دریای خزر

حاجی‌زاده و همکاران در سال 1390 میزان غلظت هیدروکربن‌های موجود در رسوبات 5 ایستگاه در داخل بندر نکا و یک ایستگاه در خارج بندر را مورد بررسی قرار دادند که نتایج ایستگاه خارج از بندر فرضیه تاثیر قابل توجه آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی در نیروگاه نکا بر روی آلودگی نفتی رسوبات ساحلی نکا را مطرح نمود.

در تحقیق سال 1389 توسط عزیز عابسی و محسن سعیدی با انجام نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر دریا نسبت به تعیین غلظت هیدروکربن‌های محلول و نامحلول آلیفاتیک و آروماتیک در سطح منطقه‌ای وسیعی از مرزهای آبی جنوب دریای خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران اقدام گردید. بررسی غلظت PAH ها در رسوبات ساحلی منطقه مورد مطالعه گویای پراکندگی آن‌ها به در بازه 3000 تا 15000 میکروگرم در گرم با تمرکز بیشتر در قسمت‌های مرکزی استان مازندران است. بررسی مقایسه غلظت‌های یاد شده گویای آن است که علی‌رغم غلظت پایین این ترکیبات، هیدروکربن‌های فوق در سواحل ایرانی دریای خزر به طور محسوس دارای غلظتی بالاتر از سواحل ترکمنستان و قزاقستان می‌باشند.

حاجی زاده و همکاران در سال 1390 از طریق نمونه‌برداری و تجزیه و تحلیل رسوبات سطحی بستر دریا، وضعیت کیفی منطقه بندر انزلی از نظر آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی مورد بررسی قرار دادند. غلظت TPHها در ناحیه مورد مطالعه بین 7,6 تا 29 میلی‌گرم در کیلوگرم مشاهده شد و مجموع غلظت PAH ها بین 0,62 تا 6,12 نانوگرم در گرم ثبت گردید. نتایج بررسی‌ها نشان داد که در رابطه با ترکیبات آلیفاتیک رسوبات مورد آزمایش در وضعیت کم تا متوسط آلودگی و در رابطه با ترکیبات آروماتیک رسوبات فاقد آلودگی می‌باشند [22].

در سال 2014 توسط یانپشمه و همکاران مطالعاتی بر روی میزان PAH ها در دریای خزر و تالاب انزلی انجام گرفت که بخش اعظم تمرکز مطالعات بر روی تالاب انزلی بود و در کنار آن تعدادی از نقاط ساحلی دریایی خزر در مجاورت شهر انزلی نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند. نتایج این مطالعات نشان داد که مقدار متوسط PAH ها در این مطالعه در تالاب انزلی 908 و در دریای خزر 3228 میکروگرم به گرم بوده و دلالت بر وجود آلودگی "کم تا متوسط" در منطقه مورد مطالعه داشته است [23].

تولوزا و همکاران در سال 2004 مطالعات گسترده‌ای را روی آلودگی رسوبات دریای خزر انجام دادند. این مطالعات بر روی رسوبات ساحلی دریای خزر در مجاورت ایران، روسیه،

بی‌شمار بوده و شرح آن‌ها در برش‌ها با افزایش تعداد اتم‌های کربن مشکل است. از آنجایی که اساساً نفت خام از مولکول‌های هیدروکربن تشکیل شده است، بنابراین وزن مخصوص با نسبت اتمی H به C به طور معکوس تغییر می‌کند. بیشترین منابع آلودگی دریاها، چاه‌های نفت، دکل‌ها و سکوها بهره‌برداری نفت می‌باشد. از 6 میلیون تن نفتی که سالانه وارد دریا می‌شود تنها 500 هزارتن آن مربوط به سوانح دریایی است. سرنوشت لکه نفتی ورودی به دریا را می‌توان به فرآیندهای اصلی پخش و گسترده شدن، تبخیر، حل شدن، امولسیون، بازپخش ترکیبات، تجزیه زیستی، تغییرات شیمیایی (اکسیداسیون، فتواکسیداسیون)، ته‌نشینی، آلودگی و پخش و گسترده شدن تقسیم‌بندی کرد. وجود آلودگی‌های نفتی در سال‌های متمادی در دریاها و سواحل نقاط مختلف جهان باعث شده تا این موضوع بسیار مورد توجه قرار بگیرد.

9- مراجع

- [1] J.-P. Wauquier, *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*, vol. 1. Editions Technip, 1995.
- [2] D. C. Elliott and G. G. Neuenschwander, "Liquid fuels by low-severity hydrotreating of biocrude," in *Developments in thermochemical biomass conversion*, Springer, 1997, pp. 611–621.
- [3] R. C. C. Jr and J. S. Finley, "Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms," in *International Oil Spill Conference*, 1973, vol. 1973, no. 1, pp. 161–172.
- [4] A. Najafi-Marghmaleki, A. Barati-Harooni, A. Tatar, A. Mohebbi, and A. H. Mohammadi, "On the prediction of Watson characterization factor of hydrocarbons," *J. Mol. Liq.*, vol. 231, pp. 419–429, 2017.
- [5] U. S. D. of H. and H. Services, "Agency for toxic substances and disease registry," *Toxicol. Profile Polycycl. Aromat. Hydrocarb. PB/95/264370*. Atlanta US Dep. Heal. Hum. Serv., 1995.
- [6] H. Well, "Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)," 2015.
- [7] L. Laurent, K. Deroy, J. St-Pierre, F. Côté, J. T. Sanderson, and C. Vaillancourt, "Human placenta expresses both peripheral and neuronal isoform of tryptophan hydroxylase," *Biochimie*, vol. 140, pp. 159–165, 2017.
- [8] J. S. Heath, K. Koblis, and S. L. Sager, "Review of chemical, physical, and toxicologic properties of components of total petroleum hydrocarbons," *Soil Sediment Contam.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–25, 1993.
- [9] K. Singh and S. Chandra, "Treatment of petroleum hydrocarbon polluted environment through bioremediation: a review," *Pakistan J. Biol. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [10] J. Paniagua-Michel and A. Rosales, "Marine bioremediation-A sustainable biotechnology of petroleum hydrocarbons biodegradation in coastal and marine environments," *J. Bioremediation Biodegradation*, vol. 6, no. 2, p. 1, 2015.

نتیجه رسیدند که غلظت کل PAHs در محدوده از 356 به 11098 نانوگرم بر گرم در وزن خشک با مقدار میانگین و متوسط 1992 و 1142 نانوگرم در گرم بود. این مقادیر به طور قابل توجهی بالاتر از رسوبات بستر دریایی از بنادر هنگ کنگ بوده که نشان می‌دهد که PAHs موجود در رسوبات سطح حرا بیشتر انباشته شده است [27].

بومارد و همکاران در سال 1998 نمونه‌گیری‌های متعددی به منظور مطالعه آلودگی نفتی موجود در رسوبات و صدف‌های دریای مدیترانه به انجام رساندند که این کار به کمک دستگاه کروماتوگرافی گاز به همراه اسپکترومی جرم صورت پذیرفت و میزان غلظت PAHها بین 1 تا 8500 میکروگرم به گرم بدست آمد. بیشترین میزان آلودگی در بنادر موجود در منطقه گزارش شد [28].

ریدمن و تولوسا در سال 2002 بر روی میزان آلودگی نفتی دریای سیاه مطالعه خود را انجام دادند و تجزیه و تحلیل را بر روی رسوبات ساحلی این منطقه صورت دادند. میزان هیدروکربن‌های نفتی کل در این سواحل از 2 تا 300 میکروگرم در گرم به دست آمد که تقریباً برابر با مقادیر اندازه‌گیری شده در سواحل مدیترانه ولی خیلی کمتر از غلظت TPHs در رسوبات آب‌های خلیج فارس، هنگ کنگ، تایوان و موارد مشابه بودند. بیشترین میزان هیدروکربن‌ها توسط رودخانه دانوب وارد این آب‌ها می‌شد. مقدار غلظت هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک در نمونه‌های رسوب برابر با 7 تا 638 میکروگرم در گرم به دست آمده که آن هم قابل مقایسه با مقادیر حاصل شده در دریای مدیترانه بود. فقدان ضریب همبستگی میان دو مقدار TPH و PAH در رسوبات منطقه ($R^2=0/04$) نشان دهنده‌ی منابع متفاوت آلودگی است [29].

دارلماز و همکاران در سال 2013 به تحقیق در مورد تغییرات فضایی در غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات سطحی از قبرس (مدیترانه شرقی) و ارتباط با ارزیابی ریسک زیست محیطی آن انجام دادند. هدف از مطالعه حاضر بررسی توزیع، منابع، ریشه و ارزیابی ریسک زیست محیطی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (16 آلانده‌ی اولویت EPA امریکا) آلودگی در 23 نمونه از رسوبات سطحی از سواحل قبرس بود. میانگین کل هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک PAHs غلظت در رسوبات مناطق گرین، جمی کوناگی و گازی ماگوزا 47، 52 و 50 نانوگرم در گرم بود. نسبت مولکولی و تجزیه و تحلیل مؤلفه‌های اصلی نشان داد که آلودگی PAH به‌طور عمده از منابع فسیلی نشأت گرفته است [30].

8- نتیجه‌گیری

نفت خام آمیزه‌ای از ترکیبات خالص است، اما تعداد آن‌ها

- [21] I. Tolosa, S. de Mora, M. R. Sheikholeslami, J.-P. Villeneuve, J. Bartocci, and C. Cattini, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 48, no. 1, pp. 44–60, 2004.
- [22] حاجی‌زاده‌ذاکر، غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی، " محیط شناسی"، vol. 37, no. 60, pp. 99–106, 2012.
- [23] R. A. Yancheshmeh, A. R. Bakhtiari, S. Mortazavi, and M. Savabieasfahani, "Sediment PAH: contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 84, no. 1, pp. 391–400, 2014.
- [24] A. Fallah-Araghi et al., "Enhanced chemical synthesis at soft interfaces: A universal reaction-adsorption mechanism in microcompartments," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 2, p. 28301, 2014.
- [25] I. Tolosa, S. J. De Mora, S. W. Fowler, J.-P. Villeneuve, J. Bartocci, and C. Cattini, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 50, no. 12, pp. 1619–1633, 2005.
- [26] E. A. A. Gawad, M. Al Azab, and M. M. Lotfy, "Assessment of organic pollutants in coastal sediments, UAE," *Environ. Geol.*, vol. 54, no. 5, pp. 1091–1102, 2008.
- [27] N. F. Y. Tam, L. Ke, X. H. Wang, and Y. S. Wong, "Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps," *Environ. Pollut.*, vol. 114, no. 2, pp. 255–263, 2001.
- [28] P. Baumard, H. Budzinski, and P. Garrigues, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 765–776, 1998.
- [29] J. W. Readman et al., "Petroleum and PAH contamination of the Black Sea," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, no. 1, pp. 48–62, 2002.
- [30] E. Darılmaz, A. Konaş, E. Uluturhan, İ. Akçalı, and O. Altay, "Spatial variations in polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations at surface sediments from the Cyprus (Eastern Mediterranean): Relation to ecological risk assessment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 75, no. 1, pp. 174–181, 2013.
- [11] A. M. Freije, "Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf," *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 17, pp. 90–100, 2015.
- [12] Y. Gong, X. Zhao, Z. Cai, S. E. O'reilly, X. Hao, and D. Zhao, "A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 79, no. 1, pp. 16–33, 2014.
- [13] R. Duran and C. Cravo-Laureau, "Role of environmental factors and microorganisms in determining the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment," *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 40, no. 6, pp. 814–830, 2016.
- [14] M. Hassanshahian, G. Emtiazi, G. Caruso, and S. Cappello, "Bioremediation (bioaugmentation/biostimulation) trials of oil polluted seawater: a mesocosm simulation study," *Mar. Environ. Res.*, vol. 95, pp. 28–38, 2014.
- [15] D. Mackay and C. D. McAuliffe, "Fate of hydrocarbons discharged at sea," *Oil Chem. Pollut.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–20, 1989.
- [16] V. John, C. Arnosti, J. Field, E. Kujawinski, and A. McCormick, "The role of dispersants in oil spill remediation: Fundamental concepts, rationale for use, fate, and transport issues," *Oceanography*, vol. 29, no. 3, pp. 108–117, 2016.
- [17] T. Strøm-Kristiansen, A. Lewis, P. S. Daling, J. N. Hokstad, and I. Singaas, "Weathering and dispersion of naphthenic, asphaltenic, and waxy crude oils," in *International Oil Spill Conference*, 1997, vol. 1997, no. 1, pp. 631–636.
- [18] J. Xue, Y. Yu, Y. Bai, L. Wang, and Y. Wu, "Marine oil-degrading microorganisms and biodegradation process of petroleum hydrocarbon in marine environments: a review," *Curr. Microbiol.*, vol. 71, no. 2, pp. 220–228, 2015.
- [19] M. G. Commendatore, J. L. Esteves, and J. C. Colombo, "Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 40, no. 11, pp. 989–998, 2000.
- [20] Q. Wang, M. Evans, H. P. Bacosa, X. Hu, and Z. Liu, "The Fate of Crude Oil during Photooxidation under Natural Sunlight," in *American Geophysical Union, Ocean Sciences Meeting 2016*, abstract# HI54B-1860, 2016.