

## بررسی نسبت نیکل و وانادیوم ناشی از آلودگی‌های نفتی در رسوبات و صدف صخره‌ای (*Saccostrea cucullata*) در سواحل استان بوشهر، خلیج فارس

روزبه میرزا<sup>۱\*</sup>، علی فخری<sup>۲</sup>، ایرج فقیری<sup>۳</sup>، علی عظیمی<sup>۴</sup>

۱- مربی پژوهشی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر، پست الکترونیکی: roozbeh.mirza@pgri.ac.ir

۲- کارشناس ارشد بوم‌شناسی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس، استان بوشهر، بوشهر، پست الکترونیکی: alif140@yahoo.com

۳- کارشناس ارشد آلودگی دریا، مسول HSE شرکت بنیاد بارانداز، استان بوشهر، بوشهر، پست الکترونیکی: iraj.faghiri@gmail.com

۴- کارشناس پژوهشی پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی ایران، تهران، پست الکترونیکی: a.azimi@inco.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۳۱

\* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۱/۵/۲۱

© نشریه علمی - پژوهشی اقیانوس‌شناسی ۱۳۹۲، تمامی حقوق این اثر متعلق به نشریه اقیانوس‌شناسی است.

### چکیده

حوضه‌ی خلیج فارس دارای حدود دو- سوم از ذخایر نفتی دنیا است و بسیاری از بوم‌سامانه‌های دریایی آن به‌طور جدی در معرض خطر آلودگی نفتی قرار دارند. بنابراین مطالعه بر روی وضعیت آلودگی نفتی خلیج فارس از اهمیت بالایی برخوردار است. نیکل و وانادیوم از فراوان‌ترین فلزات تشکیل دهنده نفت خام هستند که حضور آنها در رسوبات دریایی بیانگر ورود آلاینده‌های نفتی به محیط است. بنابراین، فلزات نیکل و وانادیوم دو شاخص مهم آلودگی نفتی هستند. در این مطالعه غلظت این دو عنصر همراه با نسبت آنها در رسوبات و بافت نرم دوکفه‌ای *Saccostrea cucullata* در سواحل استان بوشهر مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌برداری و آنالیز در بهمن ۱۳۹۰ انجام شد. نمونه‌های رسوب و دوکفه‌ای از ۴ ایستگاه گناوه، بوشهر، دیر و نایبند جمع‌آوری و بر روی یخ به آزمایشگاه مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس انتقال و تا زمان انجام آنالیز در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. نمونه‌ها در اسید غلیظ هضم و محتوی نیکل و وانادیوم آنها توسط دستگاه جذب اتمی YOUNGLIN مدل ASS 8020 اندازه‌گیری شدند. میانگین غلظت نیکل و وانادیوم در نمونه‌های رسوبات به‌ترتیب بین ۵۱/۱۰ تا ۲۲/۴۸ میکروگرم بر گرم وزن خشک و بین ۷/۶۴ تا ۳۱/۵۳ میکروگرم در گرم وزن خشک بود، درحالی‌که میانگین غلظت این دو عنصر در نمونه‌های صدف به‌ترتیب بین ۴/۲۲ تا ۱۰/۵۱ میکروگرم بر گرم وزن خشک و بین ۱/۲۶ تا ۶/۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بود. نسبت وانادیوم به نیکل در رسوبات با مقدار این نسبت در هیچیک از پایان‌های نفتی موجود در خلیج فارس مطابقت نداشت. بر اساس شاخص ژئوشیمیایی مولر (Igeo) کیفیت رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه در کلاس صفر (غیر آلوده) قرار می‌گیرند.

## ۱. مقدمه

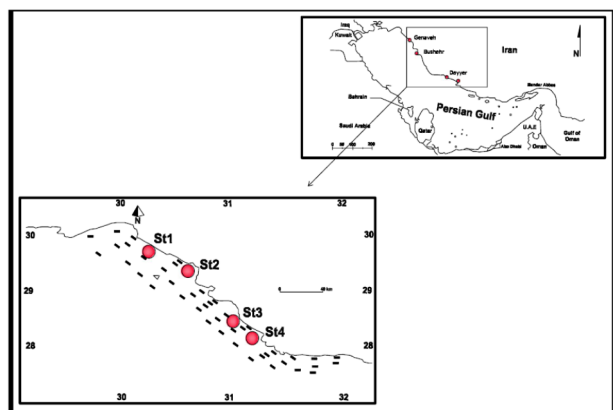
نفت پیوندهای محکمی را با ترکیبات آلی تشکیل می‌دهند، بنابراین نسبت این دو فلز حتی در دماهای بیش از ۳۵۰ درجه سانتیگراد ثابت باقی می‌ماند. این خصوصیت باعث شده است که محققین مختلف برای تعیین منشأ نفت خام و سنگ مادر از نسبت وانادیوم به نیکل استفاده کنند (Sadiq and Ziadi, 1984; Fings, 2001).

نرم‌تنان به‌ویژه دوکفه‌ای‌ها به‌دلیل اینکه صافی خوار هستند (Filter feeder) قادرند مقدار زیادی از آب را فیلتر کنند که همراه این عمل مقادیر زیادی از آلاینده‌ها را در بافت‌های خود تجمع می‌کنند. این موجودات به‌علت گسترش جهانی، ساکن بودن، متابولیسم پایین و توانایی بالای تجمع زیستی آلاینده‌ها از مهمترین موجودات دریایی هستند که به‌طور گسترده‌ای در برنامه‌های پایش زیستی به‌کار برده می‌شوند (Salanki et al., 2008; Bocchetti et al., 2003). لذا یکی از انواع این دوکفه‌ای‌ها یعنی صدف خوراکی (*S. cucullata*) در ارتباط با پایش آلودگی نفتی مورد مطالعه قرار گرفت.

خلیج فارس دریای نسبتاً کم عمق با میزان تبخیر خیلی زیاد و زمان ماندگاری کم است. زمان برگشت کل آب در خلیج فارس ۳ تا ۵ سال است، در نتیجه در این بوم‌سامانه آلاینده‌های ورودی کمتر رقیق شده و نسبت به سامانه‌های دریایی باز، کمتر تجزیه و پراکنده می‌شوند. به‌دلیل نشت نفت در آب‌های خلیج فارس از طریق تخلیه مواد نفتی به هنگام شستشوی تانکرهای نفت‌کش، تخلیه‌ی آب توازن کشتی‌ها، سکوهای بهره‌برداری از چاه‌های نفت و سوانجی مانند برخورد و تصادف کشتی‌های نفتکش و انهدام و آتش‌سوزی سکوهای نفتی، آب‌های خلیج فارس را در معرض آلودگی شدید نفتی قرار داده است (ROPME, 1996; Munawar et al., 2002). استان بوشهر با داشتن ۷۲۵ کیلومتر مرز ساحلی با خلیج فارس از لحاظ اقتصادی و بوم‌شناسی یکی از استان‌های مهم کشور محسوب می‌شود. این استان با دارا بودن ۶۲/۵ درصد از ذخایر گاز کشور، ۸ درصد از ذخایر نفتی کشور و صادرات ۹۵ درصد از نفت خام کشور از پایانه نفتی خارک به‌عنوان بزرگترین قطب انرژی کشور محسوب می‌شود. مهمترین منابع آلودگی آب‌های ساحلی استان بوشهر عبارتند از حفاری چاه‌های نفت، غرق شدن کشتی‌ها، جنگ‌های خلیج فارس، ورود

آلودگی نفتی پیامدی اجتناب‌ناپذیر بر اثر رشد سریع جمعیت است که بر پایه‌ی فن‌آوری نفت قرار دارد. استفاده از منابع نفتی بدون وقفه در مقیاس بزرگ، به‌طور عمد یا تصادفی در حال افزایش بوده و یکی از بزرگترین دلایل آلودگی است (دبیری، ۱۳۷۹). از مهمترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریا می‌توان به نشت طبیعی نفت از بستر دریا که ناشی از فعالیت‌های تکنیکی زمین است، تخلیه‌ی آب توازن تانکرهای نفتکش، حمل و نقل دریایی کشتی‌های نفتکش، تصادفات دریایی، حفاری و استخراج چاه‌های نفتی اشاره کرد. نیکل و وانادیوم از جمله عناصر مهم آلاینده محیط زیست و نیز اجزای تشکیل دهنده نفت محسوب می‌شوند. میانگین غلظت این عناصر در نفت خام کشورهای مختلف متفاوت و از رابطه‌ی خاصی برخوردار است. به‌طوری که از مقدار فراوانی این دو عنصر می‌توان به منشأ آلودگی‌های نفتی و همچنین شدت آلودگی پی برد. در حوادث آلودگی نفتی می‌توان از طریق رابطه‌ی غلظت نیکل و وانادیوم به منشأ آلودگی پی برد. به‌عنوان نمونه در حوادث جنگی خلیج فارس به مقدار ۶۴۵۰ تن وانادیوم و ۱۸۶۱ تن نیکل از طریق چاه‌های در حال احتراق به صورت دپوی خشک وارد منطقه ویژه خلیج فارس گردید. مطالعات تحقیقاتی شرکت نفت فلات قاره ایران در رابطه با میزان فلزات سنگین موجود در نفت خام تولید شده در میدین نفتی بهرکان، سیری، خارک و لاوان انجام شده موید آن است که این دو عنصر (وانادیوم و نیکل) مقام‌های اول و دوم را از نظر فراوانی به خود اختصاص داده‌اند. به‌همین دلیل این فلزات به‌عنوان شاخص آلودگی نفتی آلودگی نفتی محسوب می‌شوند (جاوید، ۱۳۸۷). آنالیز نفت خام خلیج فارس نشان می‌دهد که محتوای میزان زیادی از وانادیوم است و در واقع غلظت وانادیوم ۳-۴ برابر غلظت نیکل است (Al-Abdali et al., 1996). برای مثال غلظت نیکل و وانادیوم در نفت خام عربستان و کویت به‌ترتیب بین ۱ و ۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم و ۱ و ۶۰ میلی‌گرم در کیلوگرم است (Sadiq et al., 1992). نفت خام پس از ورود به دریا تحت تاثیر فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی دچار تغییراتی می‌شود، اما نسبت وانادیوم به نیکل در نفت ثابت می‌ماند. این دو عنصر در

ایستگاه و تاریخ نمونه‌برداری) پیچیده و در مجاورت یخ به آزمایشگاه منتقل و تا زمان آماده‌سازی و آنالیز در دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.



شکل ۱- نقشه ایستگاه‌های مورد مطالعه

#### ۲-۱- سنجش فلزات نیکل و وانادیوم در رسوب و دوکفه‌ای

ابتدا نمونه‌های رسوب در دمای ۵۰ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت در آون کاملاً خشک شدند. نمونه‌های خشک شده با کمک هاون چینی کاملاً پودر شده و با استفاده از الک ۶۳ میکرون آنها را الک و ذرات کوچکتر از ۶۳ میکرون جدا شدند. برای هضم رسوبات یک گرم از رسوبات الک شده در بالن ته‌گرد ریخته و سپس به آن ۱۰ سانتی‌متر مکعب اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪) و اسید پرکلریک (۶۰٪) به نسبت ۴:۱ اضافه گردید، سپس نمونه‌ها به وسیله hot plate digester هضم شدند، بعد از آنکه نمونه‌های هضم شده در دمای معمولی آزمایشگاه سرد شدند، محلول‌های هضم شده به بالن ژوژه ۲۵ میلی لیتر انتقال و با آب دوبار تقطیر رقیق شدند. نمونه‌های رقیق شده با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شدند و تا زمان اندازه‌گیری غلظت فلزات در دمای یخچال نگهداری شدند (Yap et al., 2002).

جهت سنجش فلزات نیکل و وانادیوم در بافت نرم صدف‌ها، ابتدا بافت نرم صدف‌ها با استفاده از میله‌ی پلاستیکی از پوسته جدا شدند و در دمای ۵۰ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد تا زمان ثابت شدن وزن بافت نرم در آون خشک شدند. نمونه‌های خشک شده توسط هاون چینی کاملاً پودر شده و برای هضم بافت صدف یک گرم از بافت پودر شده در بالن ته‌گرد ریخته و سپس به آن ۱۰ سانتی‌متر مکعب اسید نیتریک خالص غلیظ (۶۵٪) اضافه گردید.

فاضلاب‌ها و پساب‌های محلی، لجن و گل و لای اضافی، فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، مواد زائد جامد، مواد زائد کشتی‌ها، سموم دفع آفات، ضایعات ناشی از لایروبی، زباله‌ها و ضایعات ناشی از اکتشاف و استخراج نفت در سواحل، نشت نفت، زباله‌های رادیو اکتیو، حرارت، رسوبات ناشی از سرازیر شدن آب‌های زمینی به سمت دریا و رنگ‌های ضد رشد باکتری‌ها. در رابطه با آلودگی نفتی، نشت نفت و منابع نفتی از اهمیت بیشتری برخوردارند. با توجه به مطالب ذکر شده در بالا مبنی بر آلودگی نفتی خلیج فارس، با بررسی و پایش میزان فلزات سنگین وانادیوم و نیکل در رسوبات و صدف خوراکی *S. cucullata* در سواحل استان بوشهر و تعیین منشا جغرافیایی، نفت خام ورودی به این مناطق، ارزیابی دقیقی از سلامت زیست‌محیطی مناطق ساحلی استان بوشهر و همچنین منبع ورودی آلودگی نفتی به این مناطق دست می‌آید که می‌توان از نتایج آن جهت ارائه راهکارهایی در راستای کنترل و کاهش اثرات آلودگی نفتی بر جوامع گیاهی و جانوری بوم‌سامانه‌های حساس ساحلی استفاده کرد.

#### ۲. مواد و روش‌ها

با توجه به فعالیت صنایع آلوده‌کننده‌ی نفت، گاز و شهری و همچنین زیستگاه طبیعی صدف خوراکی (*S. cucullata*) در استان بوشهر، چهار ایستگاه گناوه، بوشهر (نیروگاه)، بندر دیر (الی)، و خلیج نابیند انتخاب شدند که در جدول ۱ و شکل ۱ آمده‌اند.

جدول ۱- مختصات جغرافیایی ایستگاه‌های مورد مطالعه با دستگاه GPS

شماره	ایستگاه	تاریخ نمونه برداری	مختصات جغرافیایی
۱	بندر گناوه	۹۰/۱۱/۱۱	۲۹° ۳۹' N ۵۰° ۲۴'
۲	بوشهر (هلیله)	۹۰/۱۱/۱۰	۲۸° ۵۰' N ۵۰° ۵۲'
۳	بندر دیر	۹۰/۱۱/۱۳	۲۳° ۴۹' N ۵۱° ۵۵'
۴	نابیند	۹۰/۱۱/۱۴	۲۷° ۲۴' N ۵۳° ۳۸'

در هر ایستگاه تعداد ۳ نمونه رسوب سطحی (۵-۰ cm)، به کمک یک قاشقک پلاستیکی از قبل شستشو شده و از محل زندگی صدف‌ها جمع‌آوری شد، همچنین از هر ایستگاه تعداد ۶۰ عدد صدف (صدف‌ها تا حد امکان هم‌اندازه انتخاب می‌شوند تا تخمین خوبی از میانگین غلظت به دست آید) به کمک قلم و چکش به دقت از صخره‌ها جدا شدند. نمونه‌های مربوط به رسوب و صدف را در کیسه‌های پلاستیکی زیپ‌دار (با ذکر نام

### ۳. نتایج

#### ۳-۱ نیکل

میانگین غلظت نیکل در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های گناوه، بوشهر، دیر و نایبند به ترتیب  $51/10 \pm 3/42$ ،  $45/86 \pm 4/82$ ،  $31/53 \pm 3/06$  و  $32/85 \pm 4/28$  میکروگرم در گرم بوده است (جدول ۲). براساس نتایج تحلیل‌های آماری بین میانگین غلظت نیکل در ایستگاه‌های مختلف، تفاوت معناداری وجود داشت ( $P < 0/05$ , ANOVA). براساس این نتایج، بیشترین مقدار برای ایستگاه گناوه و بوشهر و کمترین مقدار برای ایستگاه نایبند اندازه‌گیری شد. میانگین غلظت نیکل در نمونه‌های بافت صدف ایستگاه‌های گناوه، بوشهر، دیر و نایبند به ترتیب  $10/51 \pm 1/26$ ،  $7/81 \pm 1/42$ ،  $9/48 \pm 1/72$ ،  $4/22 \pm 0/90$  میکروگرم در گرم بوده است (جدول ۳). براساس مقایسات آماری بین میانگین غلظت نیکل در بافت صدف ایستگاه‌های مختلف، تفاوت معناداری وجود داشت ( $P < 0/05$ , ANOVA). براساس این نتایج بیشترین مقدار برای ایستگاه گناوه و دیر و کمترین مقدار برای ایستگاه نایبند اندازه‌گیری شد.

جدول ۲- میانگین غلظت نیکل و وانادیوم در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه (میکروگرم بر گرم)

ایستگاه	فلزات سنگین	Ni(µg/g)	V (µg/g)
گناوه		$51/10 \pm 3/42^a$	$30/70 \pm 3/02$
بوشهر (نیروگاه)		$45/86 \pm 4/82^a$	$31/53 \pm 3/06^a$
دیر (الی)		$32/85 \pm 4/28^b$	$17/86 \pm 2/51^b$
نایبند		$22/48 \pm 4/28^c$	$7/64 \pm 2/33^c$
پوسته زمین		۸۰	۱۳۰
رسوبات جهانی		۵۲	-

حروف غیر همسان در هر ستون نشانه‌ی اختلاف معنی‌دار است ( $P < 0/05$ ). میانگین  $\pm$  انحراف معیار

#### ۳-۲ وانادیوم

میانگین غلظت وانادیوم در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های گناوه، بوشهر، دیر و نایبند به ترتیب  $30/70 \pm 3/02$ ،  $31/53 \pm 3/06$ ،  $17/86 \pm 2/51$  و  $7/64 \pm 2/33$  میکروگرم در گرم بوده است (جدول ۲). براساس مقایسات آماری بین میانگین غلظت وانادیوم در ایستگاه‌های مختلف، تفاوت معناداری وجود داشت ( $P < 0/05$ , ANOVA).

باقی مراحل مشابه مراحل ذکر شده برای رسوبات است. کلیه ظروفی که در طی مراحل آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند، قبل از شروع آزمایشات کاملاً اسیدشویی شدند (Yap et al., 2002; Silva et al., 2001).

سنجش فلز نیکل با استفاده از دستگاه جذب اتمی با شعله<sup>۱</sup> مدل YOUNGLIN ASS 8020 و برای سنجش فلز وانادیوم از کوره‌ی گرافیتی مدل YOUNGLIN ASS 8020 استفاده شد. به منظور حصول اطمینان از صحت نتایج به دست آمده، از ماده مرجع استاندارد IAEA-405 (بافت ماهی، استرالیا) و IAEA-433 (ماده مرجع مربوط به فلزات کمیاب و متیل جیوه در رسوب دریایی) استفاده شد. درصد بازیافت نمونه‌های مرجع بین ۹۲٪ تا ۱۰۸٪ به دست آمد، که این مقدار برای کار مورد نظر قابل قبول بود. جهت تعیین شدت آلودگی عناصر نیکل و وانادیوم از شاخص ژئوشیمیایی مولر که در سال ۱۹۷۹ تدوین شد استفاده شد. این شاخص بر پایه‌ی فرمول زیر استوار است:

$$I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_n}{1.5 B_n} \right)$$

که در آن  $C_n$ : غلظت فلز سنگین در نمونه و  $B_n$ : غلظت همان فلز در رسوبات دست‌نخورده و قبل از صنعتی شدن است. ضریب ۱/۵ به منظور تصحیح غلظت اولیه رسوبات و به دلیل تاثیر عوامل زمینی و لیتوژنیکی اعمال شده است. کرباسی در سال ۱۳۷۹ در سواحل شمال غربی و بخش مرکزی خلیج فارس، مطالعه‌ای در خصوص تعیین شدت آلودگی فلزات سنگین با استفاده از شاخص ژئوشیمیایی مولر انجام داد، که در این تحقیق از مقادیر مذکور به عنوان مرجع استفاده شد.

از آزمون Shapiro-wilk جهت بررسی پراکنش نرمال داده‌ها استفاده شد. پس از حصول اطمینان از نرمال بودن داده‌ها جهت مقایسه‌ی غلظت فلزات در رسوبات و بافت نرم دوکفه‌ای در بین ایستگاه‌های مختلف از آنالیز واریانس یک‌طرفه<sup>۲</sup> و در صورت معنی‌دار بودن اختلاف میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد، جهت مقایسه‌های چندگانه از پس آزمون Tukey استفاده گردید. برای رسم نمودارها و جداول نیز از نرم افزار Excel و به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

<sup>۱</sup> Flame

<sup>۲</sup> One Way of ANOVA

شرکت نفت و پخش فرآورده‌های و تردد کشتی‌های نفتکش و غیر نفتکش در بین مسیر عسلویه تا جزیره خارک ذکر شد (Mirza et al., 2012)، که موجب افزایش آلودگی نفتی در این ایستگاه‌ها و در نتیجه افزایش غلظت دو فلز نیکل و وانادیوم به‌عنوان شاخص آلودگی نفتی شده است.

مقایسه‌ی بین این مطالعه با مطالعات دیگر در سایر نقاط جهان در جدول ۴ آمده است. Sadiq و همکاران (۱۹۹۲) میزان تجمع زیستی نیکل و وانادیوم را در دوکفه‌ای *Meretrix meretrix* در سواحل عربستان مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها بالاترین میزان غلظت نیکل و وانادیوم را در ایستگاه‌هایی که در نزدیکی قسمت‌های شمالی خلیج فارس که بیشترین فعالیت‌های مربوط به اکتشاف و استخراج نفت و همچنین حوادث نفتی را دارا هستند مشاهده کردند. آن‌ها همچنین همبستگی قوی بین نیکل و وانادیوم در رسوبات را بیان‌کننده‌ی منبع مشترک آلودگی که احتمالاً نفتی است، تشریح کردند. Al-Abdali و همکاران (۱۹۹۶) بالاترین میزان نیکل و وانادیوم را در ایستگاه‌هایی گزارش دادند که قبلاً توسط هیدروکربن‌های نفتی آلوده شده بودند، که این نتایج با نتایج حاصل از این تحقیق نیز مطابقت داشت. Pourang و همکاران (۲۰۰۵) با مطالعه‌ی رسوبات سواحل ایرانی خلیج فارس، بیشترین غلظت نیکل و وانادیوم را در رسوبات سواحل قشم و بندر لنگه گزارش دادند. آن‌ها منابع ممکن آلودگی این دو فلز را ریزش‌های نفتی و تخلیه‌ی آب توازن از تانکرهای نفتکش و سکوهای حفاری نفت در منطقه بیان کردند. پورحجیم نجف آبادی و همکاران (۱۳۸۸) توزیع و تجمع نیکل و وانادیوم را در رسوبات سطحی بندرجاسک مورد مطالعه قرار دادند. آنها بالاترین غلظت نیکل و وانادیوم را در ایستگاهی که حداقل فاصله را با حادثه نفتی مربوط به برخورد تانکر *Lupus* با کشتی *Ro-Ro* در تاریخ ۸۴/۳/۲ داشت مشاهده کردند. در این حائنه ۴۰۰ تن نفت خام کویت وارد دریا شد.

مقایسه‌ی بین غلظت نیکل و وانادیوم با استانداردهای کیفیت رسوب آمریکا، آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) و استاندارد کشورهای حوزه خلیج فارس (ROPME) در جدول ۵ ارائه شده است. غلظت نیکل از سطح استاندارد کیفیت رسوب آمریکا (NOAA) و EPA بالاتر بود و از سطح استاندارد RSA پایین‌تر بود، در حالی که میزان وانادیوم اندکی بیشتر از استاندارد RSA بود. مقایسه‌ی مقادیر نیکل و وانادیوم بین بافت نرم دوکفه‌ای و رسوبات نشان داد که غلظت این دو فلز در رسوبات

جدول ۳- میانگین غلظت نیکل و وانادیوم در بافت صدف ایستگاه‌های مورد مطالعه (میکروگرم در گرم)

ایستگاه	فلزات سنگین	
	V (µg/g)	Ni(µg/g)
گناوه	$1/63 \pm 0/66^a$	$1/51 \pm 1/26^a$
بوشهر (نبروگاه)	$1/46 \pm 0/49^a$	$7/81 \pm 1/42^a$
دیر(الی)	$6/13 \pm 0/72^b$	$9/48 \pm 1/72^a$
نابیند	$1/26 \pm 0/42^a$	$4/22 \pm 0/90^b$

حروف غیر همسان در هر ستون نشانه‌ی اختلاف معنی‌دار است ( $P < 0/05$ ). میانگین  $\pm$  انحراف میاری

براساس این نتایج، بیشترین مقدار برای ایستگاه گناوه و بوشهر و کمترین مقدار برای ایستگاه نابیند اندازه‌گیری شد. همچنین میانگین غلظت وانادیوم در نمونه‌های بافت صدف ایستگاه‌های گناوه، بوشهر، دیر و نابیند به ترتیب  $1/63 \pm 0/66$ ،  $1/46 \pm 0/49$ ،  $6/13 \pm 0/72$  و  $1/26 \pm 0/42$  میکروگرم در گرم بوده است (جدول ۳). براساس مقایسات آماری بین میانگین غلظت وانادیوم در بافت صدف ایستگاه‌های مختلف، تفاوت معناداری وجود داشت ( $P < 0/05$ , ANOVA). براساس این نتایج بیشترین مقدار برای ایستگاه دیر و کمترین مقدار برای ایستگاه نابیند اندازه‌گیری شد.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست آمده از بررسی غلظت نیکل و وانادیوم در رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه، الگوی مقادیر این دو فلز در ایستگاه‌های مورد مطالعه به‌صورت زیر است:

نابیند > دیر > بوشهر > گناوه

بالا بودن غلظت نیکل و وانادیوم در رسوبات بوشهر و گناوه احتمالاً ناشی از بالا بودن بار آلودگی نفتی در این ایستگاه‌ها است، که توسط میرزا و همکاران (۲۰۱۲) مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها میزان هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (PAHs) را که از مهمترین گروه‌های هیدروکربنی در نفت هستند را در صدف *cucullata*، آب دریا و رسوبات ایستگاه‌های مشابه این تحقیق اندازه‌گیری کردند. نتایج حاصله نشان داد که بیشترین میزان این ترکیبات در ایستگاه گناوه و بوشهر است آن‌ها علت بالاتر بودن آلودگی در این ایستگاه‌ها را وجود صنایع آلوده کننده نفتی از جمله تاسیسات جداکننده نفت از آب بهرکان، چاه‌های نفتی بی بی حکمیه و وجود بزرگترین پایانه‌ی نفتی ایران یعنی جزیره خارک در حد فاصل دیلم و گناوه ذکر کردند. همچنین در شهر بوشهر نیز علت بالا بودن آلودگی نسبت به ایستگاه‌های دیگر وجود منابع آلوده‌کننده‌ی شهری از جمله تخلیه فاضلاب‌های تصفیه نشده انسانی، صنعتی و پایانه‌های نفتی

پایانه‌های نفتی شرکت نفت و پخش فرآورده‌ها و تردد کشتی‌های نفتکش و غیر نفتکش در بین مسیر عسلویه تا جزیره خارک منشاء نیکل در بافت دوکفه‌ای هستند.

جدول ۶- نسبت وانادیوم به نیکل در میدان‌های نفتی خلیج فارس ( Al-Arfaj and Alam, 1993; Literathy and Foda, 1985)

منشاء و نوع نفت	V/Ni	منطقه	V/Ni
کویت	-	عراق	-
نفت صادراتی	۲/۷۵	سنگین بصره	-
باقیمانده $^{538}C$	۲/۴۱	باقیمانده $^{460}C$	۸/۱
نفت هوت	۴/۶۷	سبک	-
باقیمانده $^{340}C$	۴/۶۶	باقیمانده $^{525}C$	۲/۶۴
باقیمانده $^{350}C$	۲/۵۰	متوسط	-
نفت Khafji	۲/۴۴	باقیمانده $^{520}C$	۲/۷۸
باقیمانده $^{340}C$	۲/۳۹	کرکوک	-
باقیمانده $^{550}C$	۲/۴۷	باقیمانده $^{525}C$	۲/۶۲
نفت Wafra	۵	عربستان سعودی سنگین	-
باقیمانده $^{562}C$	۴/۸	باقیمانده $^{565}C$	۲/۲۰
ایران	-	سبک	-
نفت نوروز	-	باقیمانده $^{565}C$	۴/۶۳
بهرگانسر	۲/۸۸	Berri سبک	-
باقیمانده $^{550}C$	۲/۹۳	باقیمانده $^{565}C$	۱/۵
AGIP	۲/۸۲	Khurasaniyah متوسط	-
DTHA	۳	Zuluf/Marjan متوسط	-
نفت ابوظ	۲/۳۸	باقیمانده $^{565}C$	۲/۳۱
نفت دورود (داریوش)	۲/۸۸	کویت	-
باقیمانده $^{344}C$	۲/۳۰	NW ابوعلی	۲/۹
نفت فروزان (فریدون)	۲/۲۷	ابوعلی	۲/۲
باقیمانده $^{566}C$	۲/۲۵	Ras Al- Zawar	۲/۲
نفت سیری	۲/۴۲		

از آنجایی که وانادیوم و نیکل در نفت خام پیوندهای محکمی با ترکیبات آلی تشکیل می‌دهند، شکستن پیوندهای وانادیوم و نیکل در نفت خام در دمای بیش از  $300$  درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد، اما نسبت این دو فلز به دلیل تشکیل پیوندهای محکم حتی در دماهای بیش از  $350$  درجه سانتی‌گراد ثابت باقی می‌ماند (Al-Abdali, 1996).

افزایش یا کاهش ترکیبات ناپایدار در نفت خام از طریق افزایش دما، جابجایی و استخراج ممکن است باعث تغییر در غلظت این دو فلز شود، اما نسبت این دو همچنان ثابت باقی می‌ماند (Lewan, 1984). از سوی دیگر نسبت بین این دو عنصر در پایانه‌های نفتی خلیج فارس متفاوت است (جدول ۷). بنابراین می‌توان از نسبت بین وانادیوم به نیکل در نفت خام برای تعیین منشاء نفت استفاده کرد. نسبت وانادیوم به نیکل در رسوبات استان بوشهر  $0/68 - 0/33$  و در بافت نرم دوکفه‌ای  $0/65 - 0/15$  بود.

با توجه به نسبت وانادیوم به نیکل در میدان‌های نفتی خلیج فارس که در جدول ۶ آورده شده است، نسبت وانادیوم به نیکل

بیشتر از بافت بود. این موضوع احتمالاً به دلیل توانایی پایین دوکفه‌ای‌ها در تجمع فلزات غیر ضروری مثل سرب، نیکل و وانادیوم است (Spence and Langston, 1995). این نتایج با مطالعه صفاهیه و همکاران که میزان این دو فلز را در رسوبات و بافت نرم دوکفه‌ای *Crassostrea gigas* در بندر امام خمینی (ره) را مورد مطالعه قرار دادند مطابقت داشت. Sadiq و همکاران (۱۹۹۲) میزان تجمع زیستی نیکل و وانادیوم را در کلم *Meretrix meretrix* در سواحل عربستان مورد مطالعه قرار دادند که نتایج آنها نشان داد که میزان تجمع زیستی این دو فلز در رسوبات از بافت نرم دوکفه‌ای بیشتر بود. همچنین مقایسه‌ی مقادیر به‌دست آمده از نیکل و وانادیوم در بافت صدف *S. cucullata* در این تحقیق با نتایج سایر محققینی که مطالعاتی بروی همین گونه صدف در سواحل عمان، هرمزگان و جزیره قشم انجام دادند، مطابقت داشت.

جدول ۴- مقایسه‌ی غلظت وانادیوم و نیکل (میکروگرم در گرم وزن خشک) در رسوبات منطقه مورد مطالعه با رسوبات سایر نقاط جهان

منبع	غلظت V	غلظت Ni	منطقه
Fowler et al., 1993	۱۰/۲ - ۲۶/۲	۷/۸ - ۳۷/۸	عربستان (خلیج فارس)
Fowler et al., 1993	۱۵/۴ - ۴۳/۹	۱۸/۱ - ۴۸	عمان (خلیج فارس)
Fowler et al., 1993	۱۶ - ۱۹/۶	۱۲/۷ - ۱۹/۳	بحرین (خلیج فارس)
Fowler et al., 1993	۱۴/۲ - ۲۵	۱۴/۶ - ۲۴/۹	امارات (خلیج فارس)
Fowler et al., 1993	۱۵	۱۲/۲	کویت (خلیج فارس)
Al-Abdali et al., 1996	۱/۵ - ۹۵/۲	۲/۱ - ۹۶	خلیج فارس
Sadiq et al., 1992	۱/۵۴ - ۶۶/۱۶	۲/۱۹ - ۱۷-۵۶	عربستان (خلیج فارس)
de Mora et al., 2004	۲/۴ - ۲۸/۴	۲/۴ - ۲۳/۲	بحرین (خلیج فارس)
Pourang et al., 2005	۵۲	۶۴/۸۹	ایران (خلیج فارس)
پوررحیم نجف‌آبادی و همکاران (۱۳۸۸)	۳ - ۴۹	۷۰/۲ - ۱۲۲/۲	بندر جاسک (خلیج فارس)
سلیمی و همکاران (۱۳۸۹)	۱/۴ - ۳۰۶/۹	۰/۴ - ۱۹/۳	تالاب اترلی
صفاهیه و همکاران (۱۳۹۰)	۳۵ - ۴۸/۲	۵۹/۳ - ۷۹/۴	بندر امام خمینی (ره) (خلیج فارس)
مطالعه حاضر	۷/۶۸ - ۳۷/۵۳	۲۲/۴۸ - ۵۱/۱۰	سواحل استان بوشهر (خلیج فارس)

جدول ۵- مقایسه نیکل و وانادیوم ( $\mu\text{g/g}$ ) ایستگاه‌های مورد مطالعه با استانداردها

فلز	کیفیت رسوب آمریکا		USEPA, 1999	RSA guideline (ROPME, 1999)	رسوبات استان بوشهر (خلیج فارس)
	NOAA (Long et al., 1995) ERL <sup>1</sup>	ERM <sup>2</sup>			
Ni	۵۱/۶	۲۰/۹	۱۵/۹	۷۰-۸۰	۲۲/۴۸ - ۵۱/۱۰
V	-	-	-	۲۰-۳۰	۷/۶۸ - ۳۷/۵۳

در تمامی این مطالعات میزان نیکل بالاتر از وانادیوم است. احتمالاً صنایع آلوده کننده نفتی، وجود منابع آلوده کننده شهری از جمله تخلیه‌ی فاضلاب‌های تصفیه نشده‌ی انسانی، صنعتی و

<sup>1</sup> Effects Range-Low (ERL)

<sup>2</sup> Effects Range-Median (ERM)

## منابع

پوررحیم نجف آبادی، ز؛ دهرآزما، ب؛ قاسمی، ح؛ مرتضوی، م.ص.، ۱۳۸۸. بررسی آلودگی نفتی با تاکید بر توزیع و تجمع نیکل و وانادیوم در رسوبات سطحی بندر جاسک. سومین همایش مهندسی محیط زیست تهران. ۹ صفحه.

دبیری، م.، ۱۳۷۹. آلودگی محیط زیست (هوا - آب - خاک - صوت). نشر اتحاد. تهران. ۳۹۹ صفحه.

جاوید، ا.ح.، ۱۳۸۷. شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی نفت (PAHs, BTEX) و فلزات سنگین نیکل، وانادیوم و جیوه در هوا، آب، رسوبات و موجودات زنده در مناطق چهارگانه عملیاتی، امور پژوهش و توسعه، گزارش شرکت نفت فلات قاره ایران، ۳۵ صفحه. سلیمی، ل؛ ربانی، م؛ اقتصادی عراقی، پ؛ جمیلی، ش؛ مطلبی، ۱۳۸۶. تعیین فلزات سنگین نیکل و وانادیوم بعنوان شاخص نفت خام در رسوبات و دوکفه‌ای *Anodont acygynea* تالاب انزلی و تاثیر فعالیت‌های نفتی کشورهای حوزه دریای خزر بر این آلاینده‌ها، سمینار تخصصی نفت، گاز و محیط زیست. ۸ صفحه.

کرباسی، غ.ر.، ۱۳۷۹. غلظت استاندارد و منشا Cu, Co, Cd, V, Fe. Pb, Mn, Ni, Zn در رسوبات سطحی خلیج فارس. مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست. شماره ۵. صفحات ۶۶-۵۳.

صفاهیه، ع.ر؛ فرهاد، م؛ نبوی، س.م.ب؛ غانمی، ک؛ موحدی نیا، ع.ع؛ داراب‌پور، م.، ۱۳۹۰. تجمع فلزات سنگین Ni, V, Cu و Pb در رسوب و دوکفه‌ای *Crassostrea gigas* در بندر امام خمینی (ره)، نشریه اقیانوس‌شناسی. سال دوم. صفحات ۵۹-۴۹.

مرتضوی، ث؛ اسماعیلی ساری، ع؛ بختیاری، ع.ر.، ۱۳۸۴. تعیین نسبت نیکل و وانادیوم ناشی از آلودگی‌های نفتی در صدف مرواریدساز *Pinctata radiata* و خوراکی *Saccostrea cucullata* در حاشیه سواحل استان هرمزگان. نشریه منابع طبیعی ایران. شماره ۱. ۱۳ صفحه.

Al-Abdali, F.; Massoud, M.S.; Al-Ghadban, A. N., 1996.

Bottom Sediments of the Persian Gulf-III. Trace metal contents as indicators of pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. Environmental Pollution, 93: 285-301.

Al-Arfaj, A.A.; Alam.; I.A., 1993. Chemical characterization of sediments from the Persian Gulf area after 1991 oil spill. Marine Pollution Bulletin, 27: 97-101.

در رسوبات و بافت نرم دوکفه‌ای استان بوشهر با مقدار این نسبت در هیچیک از پایانه‌های نفتی موجود در خلیج فارس مطابقت نداشت. به دلیل بالا بودن غلظت نیکل نسبت به وانادیوم در ایستگاه‌های مورد مطالعه که خود گویای ورود بیشتر این عنصر از منابع آلوده کننده است، کلیه نسبت‌های حاصله آمده در این مطالعه کمتر از یک به دست آمد. از طرفی به علت وجود جریان‌های آبی و جزرمداهای وسیع در این منطقه، همواره تداخل زیادی در نفت وارد شده به منطقه ایجاد می‌گردد، بنابر این آنچه در محیط قابل اندازه‌گیری است برآیندی از اغلب حوزه‌های نفتی منطقه است (مرتضوی، ۱۳۸۴).

Al-Abdali و همکاران (۱۹۹۶) علت عدم مطابقت نسبت وانادیوم به نیکل اندازه‌گیری شده در مطالعه‌ی خود را با پایانه‌های نفتی خلیج فارس را ترکیبات قطبی که در اثر هوازدگی نفت نشت کرده، تشکیل می‌شوند بیان کردند، که با کمپلکس‌های نیکل و وانادیوم واکنش داده و منجر به حل شدن این دو فلز و در نتیجه تغییر نسبت آنها در رسوبات می‌شوند. نتایج شاخص تجمع زمینی مولر در ایستگاه‌های مورد مطالعه در جدول ۷ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج جدول مذکور، رسوبات ایستگاه‌های مورد مطالعه از نظر آلودگی برای فلزات نیکل و وانادیوم در کلاس صفر یعنی غیر آلوده قرار می‌گیرند.

جدول ۷- مقایسه شاخص شدت آلودگی مولر در ایستگاه‌های مورد مطالعه با طبقه‌بندی مولر (۱۹۷۹)

ایستگاه	Ni	V	وضعیت آلودگی	درجه‌ی آلودگی	مقادیر geo
گناه	۱-۳۵	۱-۹۴	غیر آلوده	۰	$geo \leq 0$
بوشهر (نیروگاه)	۱-۵۱	۱-۸۸	غیر آلوده تا متوسط	۱	$0 < geo \leq 1$
دیر (الی)	۲	۲-۷	آلودگی متوسط	۲	$1 < geo \leq 2$
نابیند	۲-۵۵	۴-۰۵	متوسط تا زیاد	۳	$2 < geo \leq 3$
			آلودگی زیاد	۴	$3 < geo \leq 4$
			زیاد تا آلودگی شدید	۵	$4 < geo \leq 5$
			آلودگی شدید	۶	$geo > 5$

## ۵. سپاسگزاری

بدین وسیله از معاون محترم پژوهشی دانشگاه خلیج فارس بوشهر جناب آقای دکتر مجدمرضا گل‌بهار حقیقی و جناب آقای دکتر محمد مدرسی ریاست محترم مرکز مطالعات و پژوهش‌های خلیج فارس و سایر همکاران تشکر و قدردانی می‌نمایم.

- hydrocarbons in, seawater, sediment and oyster (*Saccostrea cucullata*) from the Northern part of the Persian Gulf (Bushehr Province), *Water, Air and Soil Pollution*, 223: 189-198.
- Munawar, M.P.; Price, A.R.G.; Munawar, I.F.; Carou, S.; Niblock, H.; Lorimer, J., 2002. Aquatic ecosystem health of the Persian Gulf: Status and research needs. In: Khan, N.Y., Munawar, M., Price, A. R. G. (Eds.), *The Persian Gulf Ecosystem: Health and Sustainability*. Bakhuis Publishers, Leiden, 303-325 pp.
- Pourang, N.; Nikouyan, A.; and Dennis, J. H., 2005. Trace element concentrations in fish, surficial sediments and water from northern part of the Persian Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109: 293-316.
- ROPME., 1999. Regional Report of the State of the Marine Environment. Regional Organization for the Protection of The Marine Environment (ROPME). Kuwait, 220 p.
- ROPME/IMO., 1996. The effect of oil on the marine environment- An overview. Kuwait, 312 P.
- Sadiq, M.; Alam, I.; Al-Mohanna.; H., 1992. Bioaccumulation of nickel and vanadium by Clam (*Meretrix meretrix*) living in different salinity along the Saudi of the coast Persian Gulf. *Environmental Pollution*, 76: 225-231.
- Sadiq, M.; Ziadi, T.H., 1984. Vanadium and Nickel content of Nowruz Spill tar flakes on Saudi Persian coastline and their probable environmental impact. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 32: 635-639.
- Salanki, J.; Farkas, A.; Kamardina, T.; Rozsa.; K.S., 2003. Molluscs in biological monitoring of water quality. *Toxicology Letters*, 140-141, 403-410.
- Silva, C.A.R.; Rainbow, P.S.; Smith, B.D.; Santos, Z.L., 2001. Biomonitoring of trace metal concentration Potengi estuary, Natal(Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. *Water*
- Bocchetti, R.; Fattorini, D.; Piasanelli, B.; Macchia, S.; Oliviero, L.; Pilato, F.; Pellegrini, D.; Regoli, F., 2008. Contaminant accumulation and biomarker response in caged mussels, *Mytilus gallaprovincialis*, to evaluate bioavailability and disposal operations in harbor areas. *Aquatic Toxicology*, 89: 257-266.
- de Mora, S.; Fowler, S.W.; Wyse, E.; Azemard, W., 2004. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Persian Gulf and Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 410-424.
- Fingas, M., 2001. The basic of oil spill cleanup. Charles, J. (Ed). second edition. CRC press. 191-208 pp.
- Fowler, S.W.; Readman, J. W.; Oregoni, B.; Villeneuve, J.P.; Mckay, K., 1993. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: an assessment of temporal and spatial trends. *Marine Pollution Bulletin*, 27: 171-182.
- Lewan, M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of Vanadium to Nickel in crude oils. *Geochemical and Cosmochemica Acta*, 48: 2231-2238.
- Literathy, P.; Foda, M., 1985. KISR activities on nowruz oil slick. EES-GEN report KISR 1827, Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental. Management*. 19: 81- 97.
- Massoud, M.S.; Al-Abdali, F.; Al-Ghadban, A.N.; Al-Sarawi, M., 1996. Bottom sediments of the Persian Gulf- TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. *Environmental Pollution*, 93: 271-284.
- Mirza, R.; Mohammady, M.; Dadoloahi A.; Safahieh, A.R.; Savari, A.; Hajeb, P., 2012. Polycyclic aromatic



in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Perna*. *Environment International*, 28: 117.126.

Research, 35: 4072-4078.

Yap, C.K.; Ismail, A.; Tan, S.G.; Omar, H., 2002. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn

Archive of SID