

غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در رسوبات ساحلی جزیره خارک در خلیج فارس

حمیده سادات میروکیلی*^۱، ناصر حاجی‌زاده ذاکر^۲

۱. کارشناس ارشد مهندسی سواحل، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران

nhzaker@ut.ac.ir

۲. دانشیار دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران.

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۲/۴

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۱/۹/۲۱

چکیده

جزیره خارک از مهم‌ترین مناطق نفتی ایران به لحاظ صادرات و استخراج و پالایش نفت است. این جزیره از لحاظ محیط‌زیست به ویژه پوشش مرجانی منحصربه‌فرد در این ناحیه بسیار حائز اهمیت است و آلودگی‌های دریایی در این منطقه می‌تواند سبب از بین رفتن مرجان‌ها شوند. سواحل جزیره خارک همواره با ورود گسترده انواع آلاینده‌های نفتی از منابع خشکی و دریایی روبه‌رو بوده‌اند. با وجود این، تحقیقات در خصوص شدت و توزیع مکانی آلودگی نفتی در این جزیره بسیار محدود است. در این مقاله، وضعیت آلودگی نفتی سواحل جزیره خارک از طریق بررسی میزان TPH در نمونه‌های رسوب در سراسر این جزیره مطالعه می‌شود. ۱۱ نمونه رسوب از بستر دریا در نزدیکی خط ساحلی جمع‌آوری و میزان غلظت TPH در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)، اندازه‌گیری شد. همچنین، آزمایش تعیین دانه‌بندی برای نمونه‌های رسوب انجام و با استفاده از شاخص‌های مرتبط، منشأ هیدروکربن‌های رسوبات شناسایی شد. نتایج نشان داد که غلظت TPH، از مقادیر بسیار زیاد ۵۶۲۴ میکروگرم بر گرم در مناطق مجاور پایانه‌های نفتی تا مقادیر بسیار کم در حد چند میکروگرم بر گرم در مناطق دور از فعالیت‌های نفتی متغیر است. غلظت هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات نشان داد که مناطق نزدیک پایانه‌های نفتی آلودگی شدیدی دارند. همچنین، بررسی شاخص‌های تعیین‌کننده منشأ آلودگی نفتی رسوبات نشان‌دهنده این است که هیدروکربن‌های نفتی در مناطق ساحلی آلوده عمدتاً دارای منشأ نفت‌های فسیلی‌اند.

کلیدواژه

آب‌سنگ‌های مرجانی، آلودگی نفتی، جزیره خارک، خلیج فارس، محیط‌زیست دریا، TPH.

۱. سرآغاز

باکتری‌ها و جلبک‌ها) و فعالیت‌های انسانی به محیط‌های رسوبی وارد می‌شوند (Tolosa, et al., 2009). هیدروکربن‌های نفتی بعد از ورود به دریا تحت تأثیر تغییرات گسترده فیزیکی و شیمیایی (انحلال، انتقال، پخش، تبخیر، هوازگی، امولسیون اکسیداسیون و رسوب‌گذاری) و فعالیت‌های میکروبی قرار می‌گیرند. این ترکیبات با ورود به محیط دریا به علت حلالیت پایین و خاصیت آبریزی، جذب محیط‌های رسوبی و در رسوبات بستر دریا جمع می‌شوند (Tolosa, et al., 2004; Mille, et al., 2007).

ترکیبات آلی در نفت با توجه به ماهیت سمی و تجمع‌ی خود می‌توانند تأثیرات بسیار مخربی در حیات و سلامت گونه‌های جانوری و گیاهی دریا داشته باشند. ترکیبات نفتی با تجمع در بافت‌های چربی و عضلانی بدن آبزیان، سبب آلودگی گونه‌های آبی مورد استفاده انسان خواهند شد. ورود ترکیبات نفتی به شبکه غذایی انسان از طریق این آبزیان، انواع مسمومیت‌ها و بیماری‌ها را برای انسان به دنبال خواهد داشت (Law & Klungsoyr, 2000). هیدروکربن‌های در دریا، به طور کلی از دو منشأ فعالیت‌های بیولوژیکی (پلانکتونی، گیاهی و جانوری،

دارند و اساساً از فسیل‌ها و اجزای مرجان‌ها، دوکفه‌ای‌ها و دیگر جانداران دریایی آمیخته با ذرات ماسه تشکیل شده‌اند. آب‌سنگ‌های مرجانی در این منطقه، از متنوع‌ترین اکوسیستم‌های جهان‌اند و ورود آلاینده‌های نفتی به سواحل جزیره خارک می‌تواند موجب نابودی این اکوسیستم ارزشمند دریایی شود و زیان‌های جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد کند.

تاکنون مطالعات زیادی در زمینه تعیین غلظت هیدروکربن‌های نفتی و منشأ آن‌ها در رسوبات مناطق ساحلی کشورهای حاشیه خلیج فارس انجام شده، اما در خصوص آلودگی نفتی سواحل ایران به ویژه جزیره خارک مطالعات انجام شده بسیار محدود است. این در حالی است که این دسته تحقیقات در سواحل ایرانی دریای خزر از سوی دانشمندان داخلی و خارجی بسیاری صورت گرفته است (حاجی‌زاده ذاکر و همکاران، ۱۳۹۰)؛ عابسی و همکاران، (۱۳۸۹)؛ Tolosa, et al., (2004).

در مطالعات صورت گرفته در خلیج فارس، غلظت انواع آلاینده‌های نفتی در محیط‌های آبی و رسوبی مناطق ساحلی کشورهای حاشیه این آب‌ها گزارش شده است (Tolosa, et al., 2010, Gawad, et al., 2008). تولوسا و همکارانش در مطالعات جامع خود در منطقه خلیج فارس با توجه به غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در سواحل عمان در محدوده $۰/۱-۷/۶\mu\text{g/g}$ ، سواحل بحرین $۱۶-۷۷۹\mu\text{g/g}$ ، سواحل قطر $۲/۲-۸۴\mu\text{g/g}$ و سواحل امارات متحده عربی $۰/۱-۱۶/۴\mu\text{g/g}$ ، وضعیت کیفی رسوبات سواحل بحرین و قطر را نسبتاً آلوده و رسوبات برخی از نواحی امارات را با آلودگی متوسط گزارش کرده‌اند. گواد و همکاران نیز در مطالعات خود در سال ۲۰۰۸، غلظت TPH در رسوبات خلیج فارس در مجاورت کشور امارات متحده عربی را در محدوده $۲۲۳-۴۶\mu\text{g/g}$ عنوان کرده‌اند که این مقدار در سواحل دبی برابر با $۶۲/۷-۶/۴\mu\text{g/g}$ گزارش شده است.

رسوب‌گذاری مواد نفتی معمولاً از طریق چسبیدن به ذرات رسوب معلق در آب رخ می‌دهد. آب‌های کم‌عمق ساحلی اغلب پر از مواد معلق جامدند و برای رسوب‌گذاری مواد نفتی شرایط مطلوبی دارند. ته‌نشینی مواد نفتی سبب کندشدن فرایند تجزیه و بقای طولانی مدت آن‌ها در رسوبات ساحلی می‌شود. همچنین، آلودگی رسوبات دریایی در مجاورت خط ساحلی می‌تواند از طریق برخورد لکه‌های نفتی ایجادشده در دریا به ساحل انجام شود. بنابراین، اندازه‌گیری غلظت مواد نفتی در رسوبات ساحلی شاخص مناسبی برای بررسی آلودگی نفتی در این مناطق است.

نشانه‌های زیستی یا بیومارکرها، فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای به شمار می‌روند که از ارگانسیم‌های زنده مشتق شده‌اند. بیومارکرها می‌توانند در مورد نوع ماده آلی تشکیل‌دهنده هیدروکربن، شرایط محیطی رسوبی، درجه تخریب مولکولی و هوازگی نفت، سیمای کانی‌شناسی و سن زمین‌شناسی اطلاعات مفیدی در اختیار قرار دهند (Tolosa, et al., 2009, Gawad, et al., 2008). محدوده تغییرات این شاخص‌ها در بازه‌های مشخص تعیین‌کننده خصوصیات لکه نفتی مشاهده‌شده اعم از منشأ، سطح هوازگی و تجزیه زیستی آن است (Tolosa, et al., 2009).

جزیره خارک (شکل ۱) بزرگ‌ترین پایانه صادرات نفت‌خام کشور است و بیش از ۹۰ درصد صادرات نفت ایران از این جزیره صورت می‌گیرد. مهم‌ترین آلودگی در این منطقه، آلودگی نفتی است که ناشی از چاه‌های نفت، ترانزیت بالای نفت و فرآورده‌های آن، تأسیسات استخراج، پالایش، فرآوری و صادرات نفت‌خام، که پیرامون جزیره قرار دارند، تصادفات کشتی‌ها و نفتکش‌ها، تخلیه آب توازن و آب‌خن کشتی‌ها و شناورها، سوخت ناقص گاز همراه نفت و پسماندهای صنایع ساحلی و فراساحلی‌اند (Mirvakili, et al., 2013).

سواحل جزیره خارک محیط‌زیست بسیار ارزشمندی

۲. مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری در ۱۱ ایستگاه در اطراف جزیره خارک در بهمن ۱۳۹۰ در عمق حدود ۱ متر در شرایط جزر کامل از رسوبات سطحی ساحل در اعماق کم و اندازه‌گیری میزان غلظت TPH در رسوبات، بررسی شده است. همچنین، با استفاده از شاخص‌ها، منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات تخمین زده شده است.

در این مقاله، وضعیت آلودگی نفتی مناطق دریایی مجاور خط ساحل جزیره خارک از طریق نمونه‌برداری از رسوبات سطحی ساحل در اعماق کم و اندازه‌گیری میزان غلظت TPH در رسوبات، بررسی شده است. همچنین، با استفاده از شاخص‌ها، منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات تخمین زده شده است.

جدول ۱ ارائه و در شکل ۲ نشان داده شده است. نقاط اندازه‌گیری دارای تراکم بیشتر در مجاورت پایانه‌های نفتی شرق و غرب جزیره، که آلودگی شدید نفتی دارند، است. همچنین، اندازه‌گیری‌های سایر نقاط جزیره از جمله مناطق شمالی و جنوبی را پوشش داده‌اند تا در مجموع ارزیابی کافی از آلودگی نفتی در سراسر جزیره حاصل شود.

نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر با استفاده از روش ۲۰ استاندارد UNEP/IOC/IAEA انجام شد. برای نمونه‌گیری حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ گرم از رسوبات سطحی با عمق حداکثر ۵ سانتی‌متر به وسیله نمونه‌بردار چنگکی استاندارد (Veen Grab Sampler) از عمق حدود ۱ متر در جزر کامل برداشت شد.

نمونه‌برداری در ۱۱ ایستگاه در اطراف جزیره خارک در بهمن ۱۳۹۰ در عمق حدود ۱ متر در شرایط جزر کامل از رسوبات سطحی ساحل در اعماق کم و اندازه‌گیری میزان غلظت TPH در رسوبات، بررسی شده است. همچنین، با استفاده از شاخص‌ها، منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات تخمین زده شده است.



شکل ۱. مکان قرارگیری جزیره خارک در خلیج فارس

جدول ۱. مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در اطراف جزیره خارک

ایستگاه	عرض جغرافیایی	طول جغرافیایی	عمق آب (cm)	درصد ذرات ریزدانه
۱	N۲۹ ۱۲/۷۱۹	E۵۰ ۱۹/۶۵۸	۷۰	۱/۵۰
۲	N۲۹ ۱۳/۱۹۷	E۵۰ ۱۹/۷۹۳	۱۰۰	۳۶/۵۰
۳	N۲۹ ۱۳/۴۴۱	E۵۰ ۱۹/۶۷۶	۷۵	۱۴/۴۰
۴	N۲۹ ۱۳/۹۸۵	E۵۰ ۱۹/۶۷۷	۹۰	۳۷/۰۰
۵	N۲۹ ۱۴/۶۷۴	E۵۰ ۱۹/۶۶۴	۶۵	۲/۹۰
۶	N۲۹ ۱۵/۲۴۸	E۵۰ ۱۹/۹۶۹	۸۰	۶/۹۰
۷	N۲۹ ۱۶/۳۸۹	E۵۰ ۱۷/۹۴۱	۷۰	۰/۲۰
۸	N۲۹ ۱۴/۲۷۷	E۵۰ ۱۷/۸۳۴	۷۵	۰/۱۰
۹	N۲۹ ۱۳/۸۰۳	E۵۰ ۱۸/۰۲۲	۷۵	۰/۲۰
۱۰	N۲۹ ۱۲/۷۳۳	E۵۰ ۱۸/۵۰۰	۱۰۰	۱/۱۰
۱۱	N۲۹ ۱۲/۵۰۹	E۵۰ ۱۹/۴۳۸	۱۰۰	۱۱/۱۰



شکل ۲. جزیره خارک و محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری

ایستگاه‌های بالا در جدول ۱ ارائه شده است (Mirvakili, et al., 2013).

۱.۲. روش آنالیز رسوبات

به منظور اندازه‌گیری غلظت اجزای هیدروکربنی در رسوبات از جمله ترکیبات آلیفاتیک، از دستگاه کروماتوگرافی گاز از نوع آشکارساز یونیزاسیون شعاعی ای (GC-FID) نوع VARRIAN مدل CP-3800 استفاده شد. گاز حامل در این دستگاه هلیوم است که با نرخ جریان $1/1 \text{ ml}^{-1} \text{ min}^{-1}$ در حرارت آونی معادل ۶۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تنظیم شده است. در واقع دما ابتدا ۲ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته می‌شود، سپس با گرادیان $6^\circ\text{C}/\text{min}$ به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته می‌شود.

نمونه رسوب در شیشه بوروسیلیکات شستشو شده با ماده شوینده، آب داغ محلول استن و آب مقطر با درب پلی‌اتیلنی ریخته و برای انتقال به آزمایشگاه و قرائت هیدروکربن‌ها با استفاده از روش استاندارد USEPA-SW-846 بسته‌بندی و محافظت شد. با توجه به تمایل بیشتر آلاینده‌ها به برقراری ارتباط و تجمع در ذرات رسوبی ریزتر، ناشی از سطح ویژه و خاصیت جذب بالاتر این ذرات (Tolosa, et al., 2004)، اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌های یادشده روی رسوبات ریزدانه انجام شده است. برای این منظور توزیع اندازه ذرات رسوبی با استفاده از روش استاندارد ROPME (2000) و از طریق غربال فیزیکی تعیین و ذرات ریزدانه آن ($<63\text{mm}$) برای اندازه‌گیری محتوی مواد آلی تفکیک شد. درصد ذرات ریزدانه یا ذرات عبوری از الک ۶۳ میکرون در هر یک از

به غلظت آلکان با ۱۶ اتم کربن (n-alkanes/n-C16) است. این نسبت برای نمونه‌های آلوده با نفت خام فسیلی، عددی کمتر از ۱۵ و برای نمونه‌های آلوده به هیدروکربن‌های بیولوژیکی عددی بزرگ‌تر از ۵۰ است (Clarke and Finely., 1973).

۳.۳. شاخص CPI

این شاخص برای بیان منشأ آلکان‌های نرمال مشاهده‌شده در رسوبات استفاده می‌شود. شاخص اولویت کربن در آلکان‌های نرمال رسوبی یا غلبه فرد به زوج مقیاسی است برای ورودی‌های خشکی در برابر ورودی‌های دریایی و به صورت این رابطه تعریف می‌شود:

$$CPI = \frac{2(C_{27} + C_{29})}{C_{26} + (2C_{28}) + C_{30}} \quad (Boehm \text{ and } Requejo., 1986)$$

این شاخص برای هیدروکربن‌های ناشی از نفت خام عددی در حدود ۱ است، در حالی که برای گیاهان آوندی و رسوبات غیرآلوده به نفت‌های فسیلی در محدوده ۳ تا ۶ تغییر می‌کند.

۴. نسبت آلکان‌های طبیعی

تولوسا و همکارانش از رابطه‌ای با نام «نسبت آلکان‌های طبیعی» استفاده می‌کنند که برای نفت خام حدود صفر و برای هیدروکربن‌های زیستی گیاهی نزدیک به ۱ است (Tolosa, et al., 2009). این پارامتر از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

(۱)

$$NAE = \frac{\sum nalk(C_{14} - C_{34}) - 2 \sum even \ nalk \ (C_{15} - C_{34})}{\sum nalk(C_{14} - C_{34})}$$

اماه میله و همکارانش این نسبت را با کمی تفاوت و در محدوده کوچک‌تری از آلکان‌های نرمال، رابطه ۲ را ارائه می‌دهند (Mille, et al., 2007).

(۲)

$$NAR = \frac{\sum nalk(C_{19} - C_{32}) - 2 \sum even \ nalk \ (C_{20} - C_{32})}{\sum nalk(C_{19} - C_{32})}$$

به منظور استخراج و آماده‌سازی هیدروکربن‌های نفتی از فاز رسوب از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست امریکا (USEPA-SW-846#3540C) با نام روش SOXHLET استفاده شد. در این روش مواد رسوبی با سولفات سدیم بی‌آب (anhydrous sodium sulfate) مخلوط و از طریق حلال مناسب مانند هگزان/متیلن کلراید به وسیله دستگاه Soxhlet استخراج و برای قرائت تغلیظ شدند. در این روش با افزودن ماده جانشین و قراردادن محلول در برابر حلال استخراج‌کننده به مدت ۱۴ تا ۲۴ ساعت و جمع‌آوری و تغلیظ عصاره با دستگاه K-D مواد در رسوبات استخراج شدند (Mirvakili, et al., 2013). با استفاده از این دستگاه علاوه بر تعیین غلظت هیدروکربن‌های کل و میزان n آلکان‌ها، غلظت پریستان و فیتان نیز بررسی و اندازه‌گیری شده است.

۳. شاخص‌ها

به منظور تشخیص نوع، منشأ و ماهیت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات، تاکنون مجموعه‌ای از شاخص‌ها به شرح زیر توسعه داده شده‌اند. این شاخص‌ها که نتیجه مطالعات مجزای انجام‌گرفته روی ترکیبات هیدروکربنی آلیفاتیک در نفت‌اند، هر یک در بازه خاص مبین یکی از خصوصیات آلودگی مشاهده شده‌اند. این شاخص‌ها عبارت‌اند از:

۱.۳. شاخص هیدروکربن غالب

بنابراین شاخص (Clarke and Finely., 1973)، غلظت‌های بالا از آلکان نرمال ۱۸ کربنه (C18) نشان‌دهنده منشأ نفتی فسیلی هیدروکربن‌های در رسوبات است. در این میان، فراوانی آلکان‌های ۱۷ کربنه (C17) شاخص پراکندگی هیدروکربن‌های ناشی از سیانوباکترها و فیتوپلانکتون‌های دریایی است (Borman, et al., 1987; Colombo, et al., 1989).

۲.۳. شاخص نسبت n-C16

این شاخص نسبت مجموع غلظت همه آلکان‌های نرمال

مقدار پایین این نسبت در محدوده ۰/۶ تا ۱ مبین هیدروکربن‌های نفتی در منطقه است (Waseda and Nishita., 1998). این در حالی است که میزان بالای آن در محدوده ۱/۴ تا ۶/۷ مبین حضور بیشتر پریستان در منطقه و شاخص هیدروکربن‌های منشأ بیولوژیکی (ورودی‌های پلانکتونی و باکتریایی) است (Lecaros, et al., 1991). همچنین، تغییرات این نسبت مبین میزان بلوغ نفت و نوع محیط رسوبی تشکیل‌دهنده نفت‌اند. مقادیر این نسبت در شکل ۳ ارائه شده است.

۷. بحث و نتیجه‌گیری

۱.۷. غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC)

در رسوبات منطقه

شکل ۴ نشان‌دهنده میزان غلظت TPH در نمونه‌های رسوبات سطحی برداشته‌شده از خط ساحلی جزیره خارک است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود غلظت‌ها بین ۱ تا ۵۶۲۴ میکروگرم بر گرم تغییر کرده است. محدوده تغییرات زیاد و از مقادیر بسیار کم تا مقادیر بسیار بزرگ متغیر است.

بیشترین غلظت‌های TPH در ایستگاه‌های ۲، ۳ و ۴ مشاهده می‌شوند که دارای مقدار ۱۶۶۰ تا ۵۶۲۴ میکروگرم بر گرم‌اند. این ایستگاه‌ها در مجاورت اسکله T شکل، که در شرق جزیره واقع شده و مهم‌ترین محدوده فعالیت‌های بارگیری نفت است، قرار گرفته‌اند (شکل ۲) و به نظر می‌رسد این منطقه به شدت تحت تأثیر نشت ناشی از نفت در هنگام بارگیری بوده است. ایستگاه‌های ۹ و ۱۰ که در مجاورت اسکله آذرباد واقع در غرب جزیره قرار دارند، نیز از آلودگی به نسبت زیادی برخوردارند. غلظت TPH در این ایستگاه‌ها بین ۷۵ و ۱۴۱ میکروگرم بر گرم است. در این منطقه نشت نفت و حوادث کشتی‌ها نسبتاً زیاد صورت گرفته است.

کمترین آلودگی‌ها در منطقه در ایستگاه‌های ۱، ۷، ۸ و ۱۱ وجود دارند (شکل ۲) که دورترین نقاط از اسکله‌های

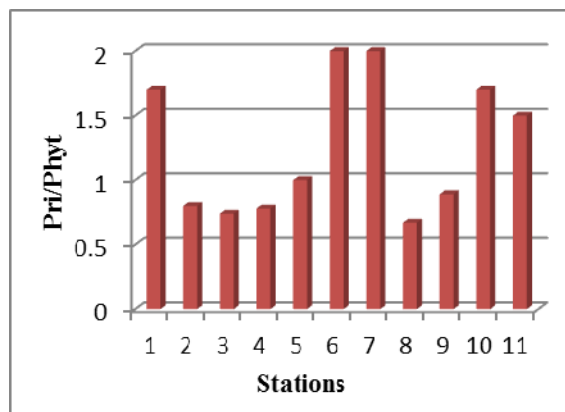
۵. نسبت آلکان‌های با تعداد اتم کربن فرد به زوج (Odd/Even)

آلکان‌های نرمال نفت دارای تعداد متنوعی از اتم‌های کربن‌اند. تعداد اتم کربن فرد نسبت به زوج برای نفت‌خام غلبه خاصی ندارد و در محدوده ۱ تغییر می‌کند در حالی که برای واکس‌های گیاهی، آلکان‌های با زنجیره فرد ۸ تا ۱۰ برابر بیشتر از آلکان‌های با زنجیره کربن زوج‌اند (Volkman, et al., 1992).

در واقع فراوانی بیشتر آلکان‌های نرمال فرد در محدوده وسیعی از n-C21 تا n-C33 مشخصه هیدروکربن‌های ساخته‌شده از فرایندهای بیولوژیکی است.

۶. نسبت پریستان به فیتان (Pri/Phy)

آلکان‌های ایزوپروپونوید معمول نفت یعنی پریستان و فیتان در اکثر نفت‌ها به مقدار زیاد موجودند. بنابراین، با توجه به فراوانی زیاد آن‌ها، این ترکیبات به طور مستقیم از طریق دستگاه GC-FID قابل اندازه‌گیری‌اند. مقدار نسبت پریستان به فیتان در نفت‌های مختلف با هم تفاوت دارد. از این نسبت می‌توان برای تعیین منشأ آلاینده‌های نفتی مشاهده‌ای استفاده کرد. حضور این ترکیبات و فراوانی نسبی آن نسبت به سایر آلکان‌های نفت به منزله شاخصی مناسب، مبین منشأ نفتی یا بیولوژیکی هیدروکربن‌ها در رسوبات است (Volkman and Maxwell., 1986).



شکل ۳. نسبت غلظت Pri/Phyt در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های جزیره خارک

از این منظر می‌توان ایستگاه‌های ۲، ۳ و ۴ را بسیار آلوده، ایستگاه‌های ۵، ۶، ۹، ۱۰ و ۱۱ را با آلودگی کم تا متوسط و ایستگاه‌های ۱، ۷ و ۸ در منطقه را غیرآلوده دانست.

۲.۷. منشأ و ماهیت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در منطقه

هیدروکربن‌ها در رسوبات ممکن است از منشأ نفت‌های فسیلی ناشی از فعالیت‌های انسانی یا فعالیت‌های بیولوژیکی جلبک‌ها، پلانکتون‌ها، باکتری‌ها، حیوانات دریایی و گیاهان آوندی خشکی باشند. در این بخش به منظور تعیین منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات ناحیه مورد مطالعه از طریق توسعه مجموعه‌ای از شاخص‌ها نسبت به بررسی وضعیت آلاینده‌های مشاهده‌ای در هر ایستگاه اقدام شده است.

نفت‌خام در جزیره خارک با توجه به فعالیت‌های نفتی در این منطقه، به‌منزله اولین آلاینده نفتی محسوب می‌شود. همچنین، فاضلاب پالایشگاه‌های پتروشیمی و خروجی دودکش‌ها به‌منزله منابع آلاینده نفتی محسوب می‌شوند. در این بخش این منابع با استفاده از شاخص‌ها بررسی می‌شوند.

آلکان‌های نرمال مهم‌ترین بخش از ترکیبات آلیفاتیک در هیدروکربن‌های نفتی و دربردارنده تعدادی از نشانگرهای زیستی و بیومارکرهای مرتبط با منشأ و ماهیت هیدروکربن‌های نفتی‌اند.

در شکل ۵ پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن متفاوت در ایستگاه‌های محدوده مورد مطالعه ارائه شده است. با توجه به پروفیل‌ها و بر اساس جدول ۲، که در آن مقادیر شاخص‌های مختلف ذکر شده‌اند، منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک در رسوبات ساحلی جزیره خارک تعیین شده است.

با توجه به پروفیل‌های در شکل ۵ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان غلظت n-C18 در ایستگاه‌های ۲، ۳ و ۴ وجود دارد که در مجاورت اسکله T واقع شده‌اند (شکل ۲)

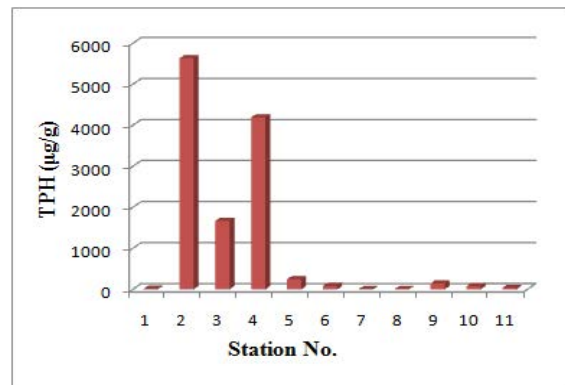
نفتی‌اند یا در نقاطی قرار دارند که با توجه به جهت باد و جریان‌ات دریایی، کمتر تحت تأثیر آلودگی‌های نفتی رخ داده در مجاورت اسکله‌ها اثر گرفته‌اند.

میزان غلظت TPH در ایستگاه‌های ۵ و ۶ (شکل ۲) نیز به دلیل فاصله‌گرفتن از اسکله T تا حدودی کم شده و بین ۷۸ تا ۲۳۲ میکروگرم بر گرم است.

کامندیتور و استیوز در مطالعات خود، مناطق ساحلی را از نظر محتوی هیدروکربن‌های نفتی به ۳ دسته با غلظت کم ($10 < \mu\text{g/g}$)، کم تا متوسط ($10-100 \mu\text{g/g}$) و متوسط تا زیاد ($100-1000 \mu\text{g/g}$) تقسیم‌بندی کرده‌اند (Commendatore and Esteves., 2007).

ریدمن و همکارانش نیز در مطالعات خود شاخص آلودگی رسوبات به هیدروکربن‌های کل را غلظت‌های زیاد $100 \mu\text{g/g}$ عنوان کرده‌اند (Readman, et al., 2002).

تولوسا و همکارانش بر اساس مطالعات ولکمن و همکاران در سال ۱۹۹۲، غلظت‌های بالاتر از $500 \mu\text{g/g}$ را به‌منزله آلودگی شدید رسوبات و غلظت‌های پایین‌تر از $10 \mu\text{g/g}$ را شاخص رسوبات غیرآلوده عنوان کرده‌اند (Tolosa, et al., 2009).



شکل ۴. غلظت TPH در نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های جزیره خارک

با توجه به معیارهای فوق و میزان هیدروکربن‌های نفتی در ایستگاه‌های مورد مطالعه در سواحل جزیره خارک، می‌توان به این نتیجه رسید که رسوبات در ایستگاه‌هایی که به اسکله‌ها نزدیک‌اند دارای آلودگی متوسط تا شدید نفتی‌اند و ایستگاه‌هایی که از اسکله‌ها فاصله دارند، غیرآلوده یا با آلودگی کم‌اند.

محدوده ۳-۶ واقع شده است. شاخص n-C16 در رسوبات ایستگاه ۵ کمتر از ۱۵ و در رسوبات ایستگاه ۶ بیشتر از مقدار ۵۰ به دست آمد.

میزان شاخص Odd/Even برای ایستگاه ۵ در حدود ۱ و برای ایستگاه ۶ واقع در بازه ۸-۱۰ است. مقادیر شاخص آلکان‌های طبیعی (NAR) مربوط به رسوبات ایستگاه ۵ نزدیک به صفر و برای رسوبات ایستگاه ۶ در حدود ۱ تعیین شدند. همچنین، مقادیر شاخص Pris/Phyt در ایستگاه ۵ در محدوده ۰/۶-۱ و در ایستگاه ۶ در محدوده ۱/۴-۶/۷ محاسبه شدند (جدول ۲). مقادیر شاخص‌ها دلالت بر این دارند که هیدروکربن‌های در رسوبات در ایستگاه ۵، نزدیک‌تر به اسکله نفتی T، دارای منشأ نفت‌خام‌اند و هیدروکربن‌های ایستگاه ۶، با فاصله بیشتر از اسکله نفتی T، منشأ گیاهی (بیولوژیکی) دارند.

شاخص‌های محاسبه‌شده برای ایستگاه ۷ واقع در شمال جزیره خارک و ایستگاه‌های ۱، ۱۰ و ۱۱ در قسمت جنوبی جزیره (شکل ۲) با کمترین مقدار غلظت TPH، همگی نشان‌دهنده منشأ بیولوژیکی هیدروکربن‌ها در رسوبات این ایستگاه‌هاست. از جمله مقدار شاخص CPI برای تمامی این ایستگاه‌ها در محدوده ۳-۶ واقع شده است. شاخص NAR برای رسوبات این ۴ ایستگاه، نزدیک به ۱ محاسبه شده است. مقدار شاخص n-C16 در تمامی این نمونه‌ها عددی بزرگ‌تر از ۵۰ است. شاخص Pri/Phyt در رسوبات ۴ ایستگاه در بازه ۱/۴-۶/۷ قرار دارند و میزان شاخص Odd/Even در تمامی این ایستگاه‌ها بین مقادیر ۸ تا ۱۰ است (جدول ۲). تمام مقادیر شاخص‌های بیان‌شده، دلالت بر بیولوژیکی بودن منشأ هیدروکربن‌ها در رسوبات این ۴ ایستگاه دارد.

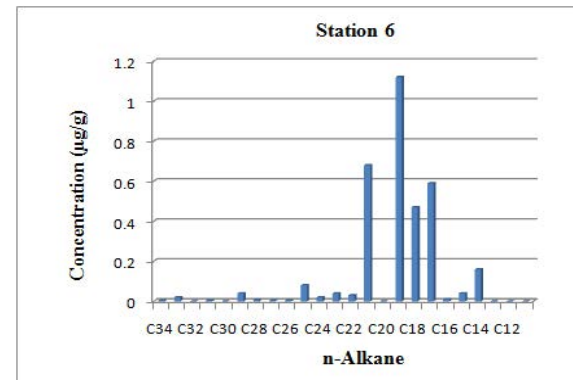
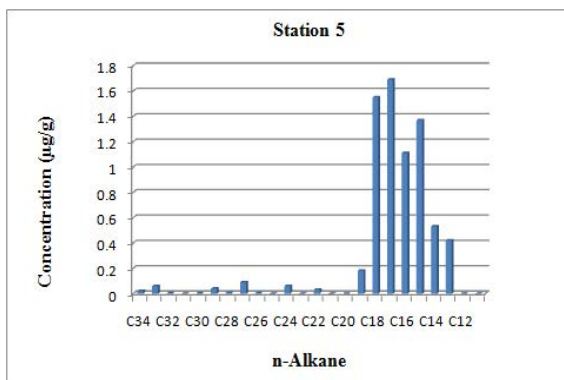
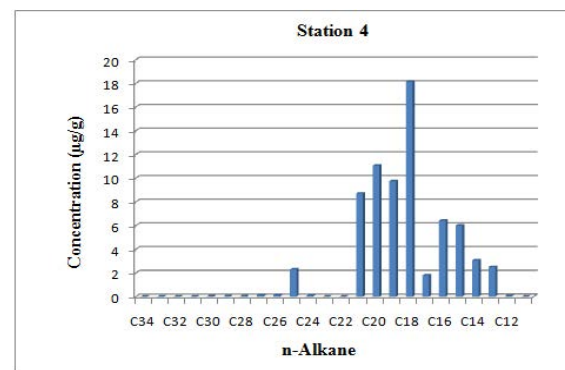
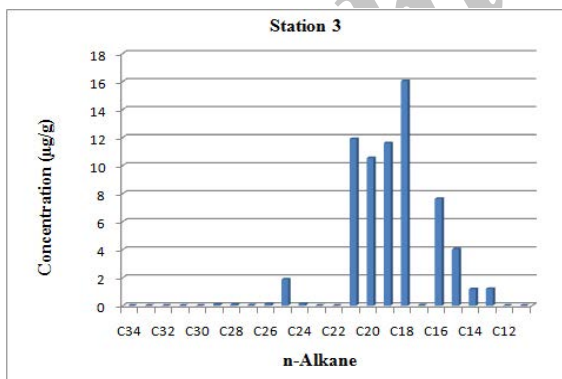
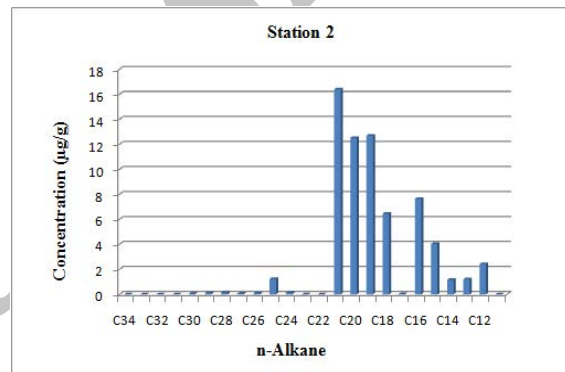
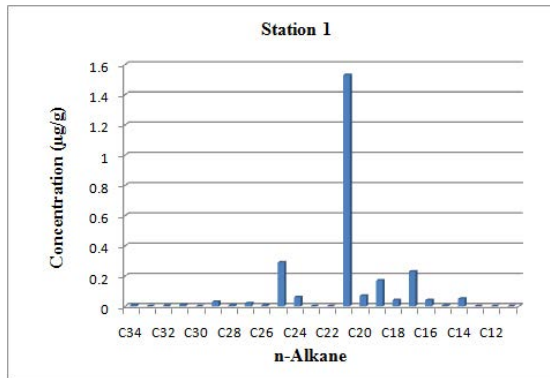
بنابراین، وضعیت عمومی هیدروکربن‌های مشاهده‌شده در رسوبات خط ساحلی جزیره خارک با استفاده از شاخص‌های ایجادشده بیانگر منشأ نفت‌های فسیلی در نقاط مجاور اسکله‌های نفتی، که در آن فعالیت‌های نفتی زیاد صورت می‌گیرد، و منشأ طبیعی و بیولوژیکی در ایستگاه‌های دورتر از اسکله‌های نفتی جزیره است.

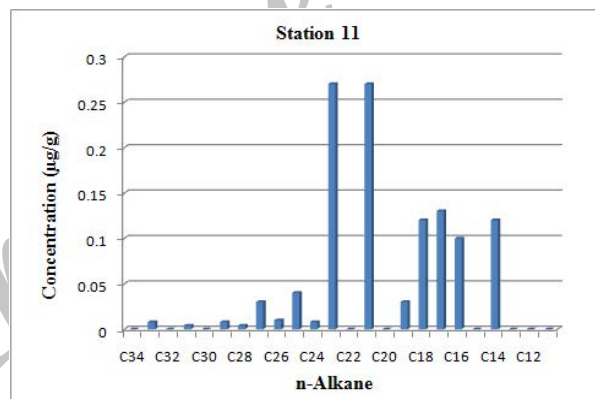
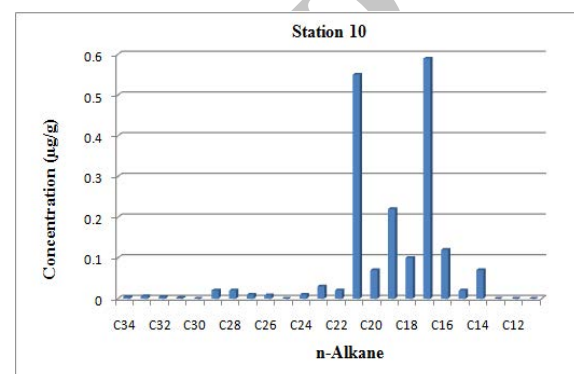
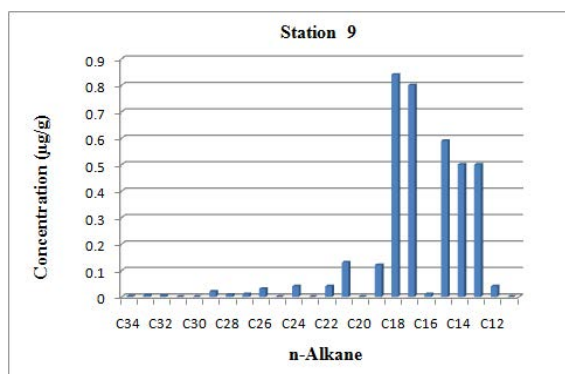
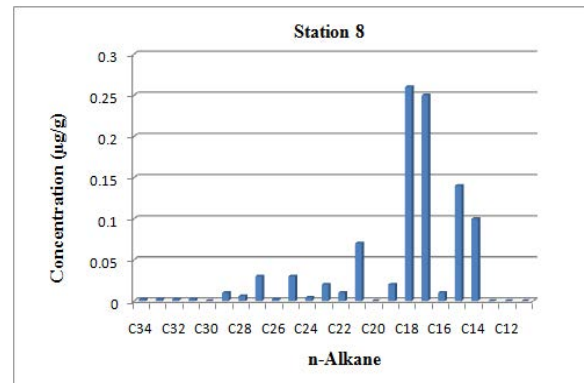
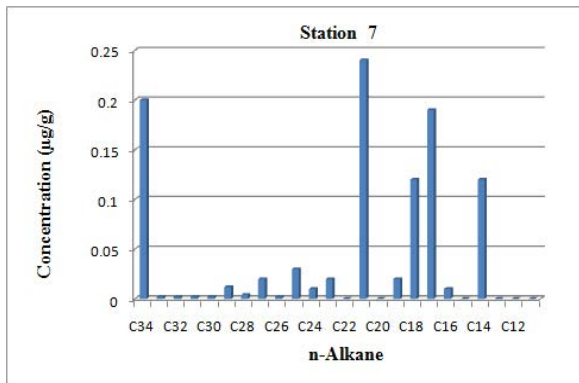
و بیشترین مقادیر TPH را دارند (شکل ۴). بر اساس شاخص‌های ذکرشده نشان‌دهنده این مطلب است که هیدروکربن‌های در رسوبات این ایستگاه‌ها از نفت‌خام (نفت فسیلی) نشئت می‌گیرند. با بررسی شاخص‌های دیگر در این ایستگاه‌ها نیز به نتیجه مشابه می‌رسیم، به این معنی که میزان غلظت n-C17 در این نواحی بسیار کم، مقدار شاخص n-C16 کمتر از ۱۵ و مقدار هر دو شاخص CPI و Odd/Even در حدود ۱ است. همچنین، میزان شاخص NAR در این ایستگاه‌ها نزدیک به صفر است. مقادیر شاخص Pris/Phyt نیز در این ایستگاه‌ها در محدوده ۱-۰/۶ قرار دارند (جدول ۲). نتایج به‌دست‌آمده از تمامی شاخص‌های آلفاتیکی بیانگر این است که منشأ هیدروکربن‌ها در ایستگاه‌های ۲، ۳ و ۴ نزدیک پایانه نفتی اصلی جزیره خارک، نفت‌خام است، که ناشی از فعالیت‌های انجام‌شونده و نشت نفت به دریا در این پایانه است.

در ایستگاه‌های ۸ و ۹ که در نزدیکی اسکله نفتی آذرپاد واقع شده‌اند (شکل ۲) غلظت TPH در مقایسه با ایستگاه‌های نزدیک اسکله T کمتر است (شکل ۴). در این ایستگاه‌ها میزان غلظت n-C18 از سایر ترکیبات به صورت چشمگیری بیشتر است (شکل ۵). مقدار شاخص‌های CPI و Odd/Even در ایستگاه‌های ۸ و ۹ در حدود ۱ محاسبه شد و شاخص n-C16 کمتر از ۱۵ به دست آمد. شاخص NAR در این دو ایستگاه نزدیک به صفر بوده است و مقدار شاخص Pris/Phyt در بازه ۰/۶ تا ۱ واقع شد (جدول ۲). مقادیر و محدوده‌های ذکرشده برای شاخص‌های متفاوت نشان‌دهنده این است که منشأ هیدروکربن‌ها و رسوبات این دو ایستگاه نیز نفت‌خام است. ایستگاه‌های ۵ و ۶ در سواحل شرقی جزیره و با کمی فاصله از اسکله T قرار دارند (شکل ۲). در این ایستگاه‌ها مقادیر TPH بسیار کمتر از ایستگاه‌های نزدیک به اسکله‌اند (شکل ۴) و غلظت‌های n-C17 و n-C18 نسبت به سایر ترکیبات بیشترند (شکل ۵). مقادیر شاخص CPI برای ایستگاه ۵ نزدیک ۱ و برای ایستگاه ۶ در

جدول ۲. مقادیر شاخص‌های محاسبه‌شده برای آلودگی نفتی به تفکیک ایستگاه‌های مورد مطالعه

ایستگاه	Σ nalkanes/n-c16	NAR	CPI	Odd/Even	Pris/Phyt
۱	۶۳/۰۵	۰/۸۲	۵/۳	۸/۳۶	۱/۷
۲	۸/۷	۰/۱۴	۱/۲	۱/۱۸	۰/۸
۳	۸/۷۱	۰/۱	۰/۸	۰/۸۶	۰/۷۴
۴	۱۰/۹۶	۰/۱۵	۰/۸	۰/۸	۰/۷۸
۵	۶/۳۶	۰/۱۷	۱/۲	۱/۱۴	۱
۶	۳۳۲/۴	۰/۶۶	۳/۵	۸/۵۸	۲
۷	۷۳/۲	۰/۸۳	۳/۱	۸/۱۲	۲
۸	۹/۳۸	۰/۳۷	۱/۳	۱/۳۷	۰/۶۷
۹	۱۴/۹۵	۰/۴	۱/۵	۱/۵	۰/۸۹
۱۰	۵۴/۷	۰/۶۲	۳/۴	۹/۴۲	۱/۷
۱۱	۵۶/۶	۰/۷۹	۳/۲	۸/۲۵	۱/۵





شکل ۵. غلظت آلکان های نرمال در رسوب ایستگاه های جزیره خارک

۸. جمع بندی

با استفاده از آنالیز هیدروکربن های نفتی در نمونه های نفتی از رسوبات خط ساحلی جزیره خارک و از طریق بررسی مقایسه ای این غلظت ها با رهنمودها و استانداردها، وضعیت آلودگی رسوبات این منطقه به هیدروکربن های نفتی کل (TPH) بررسی شد. نتایج مطالعات بر مبنای غلظت کل هیدروکربن های نفتی TPH، نشان دهنده آلودگی شدید در ایستگاه های مجاور اسکله های نفتی و

آلودگی بسیار کم تا متوسط در ایستگاه های دورتر از منابع فعالیت های نفتی است. در ایستگاه های نزدیک به اسکله های شرقی و غربی (به ویژه در نزدیکی اسکله T)، این میزان شدید است و با فاصله گرفتن از پایانه های نفتی، غلظت TPH کم می شود و در نواحی شمالی و جنوبی جزیره به حداقل می رسد. استفاده از شاخص های مرتبط نشان داد که هیدروکربن های مشاهده شده در رسوبات مورد مطالعه علاوه بر منشأ نفتی که بیشتر در ایستگاه های

تشکر و قدردانی

کار شرح داده شده در این مقاله، از سوی شرکت نفت فلات قاره ایران پشتیبانی شده است که ما را در بودجه و تأمین تسهیلات طی جمع‌آوری داده‌ها یاری کردند.

شرق و غرب جزیره و در مجاورت پایانه های نفتی است، در سایر نقاط دورتر از اسکله‌ها منشأ طبیعی فیتوپلانکتونی دارند.

منابع

- حاجی‌زاده ذاکر، ن؛ مقدم، م؛ شادی، ر؛ عابسی، ع، (۱۳۹۰). «غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی»، مجله محیط‌شناسی، سال سی و هفتم، صص ۹۷ - ۱۰۴.
- عابسی، ع؛ سعیدی، م، (۱۳۸۹). «منشأ هیدروکربن‌های در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های گلستان و مازندران»، مجله محیط‌شناسی، سال سی و ششم، شماره ۵۵، صص ۴۳ - ۵۸.
- Boehm, P., A.G., Requejo. 1986. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf coast outer continental shelf environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 23, PP: 29-58.
- Broman, D., et al. 1987. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin* 18 (7), PP: 380-388.
- Clark, R. C., J. S., Finley. 1973. Techniques for analysis of parent hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. In *Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills*, PP: 161-172. American Petroleum Institute, Washington, DC.
- Colombo, J.C., et al. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, PP: 888-894.
- Commendatore, M. G., J.L., Esteves, J. C., Colombo. 2007. Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin* 40(11), PP: 989-998.
- Gawad Esam A., M., Al-Azab, M. M., Lotfy. 2008. Assessment of organic pollutants in coastal sediments, UAE. *Environmental Geology* 54, PP: 1091-1102.
- Law, R.J., J., Klungsoy r. 2000. The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environment and Pollution* 13, PP: 262-283.
- Lecaros, O. P., P., Alberti, M. S., Astorga. 1991. Hidrocarburos parafénicos en aguas del Estrecho de Magallanes. *Revista de Biología Marina* 26 (1), PP: 61-74.
- Mille, G., et al. 2007. Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos Area, France). *Marine Pollution Bulletin* 54, PP: 566-575.
- Mirvakili, H. S., N. H., Zaker, F., Imani. 2013. Evaluation of Oil Pollution and Origin in Surface Coastal Sediments of Kharg Island in the Persian Gulf: Coastal Research, Special Issue No. 65, PP: 93-98, ISSN 0749-0208.
- Readman, J.W., et al. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, PP: 48-62.
- Tolosa, I., et al. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, PP: 44-60.
- Tolosa, I., et al. 2009. Inputs and Sources of Hydrocarbons in Sediments from Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, in Press.

Tolosa, I., J.P., Villeneuve .2010. Distribution of petroleum hydrocarbons and organochlorinated contaminants in marine biota and coastal sediments from the ROPME Sea Area during 2005. Marine Pollution Bulletin 60, PP: 2323-2349.

Volkman, J.K., et al. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. The Science of Total Environment 112, PP: 203-219.

Volkman, J.K., J. R., Maxwell .1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: Johns, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, PP: 1-42.

Waseda, A., H., Nishita .1998, Geochemical characteristics of terrigenous- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. Organic Geochemistry 28, PP: 27-41.

Archive of SID