



علوم محیطی

علوم محیطی سال هشتم، شماره اول، پاییز ۱۳۸۹  
ENVIRONMENTAL SCIENCES Vol.8, No.1, Autumn 2011

۱۷۴-۱۵۱

## بررسی آلودگی نفتی، تخریب زیستی و سطح هواز دگی هیدروکربن‌ها در رسوبات ساحلی دریای خزر در محدوده استان‌های گلستان و مازندران

عزیز عابسی<sup>۱</sup>، محسن سعیدی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

۲- گروه آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

### Evaluation of Hydrocarbons Pollution, Biodegradation and Weathering Extent in Surface Sediments of the Caspian Sea along Golestan and Mazandran Provinces

Ozeair Abessi<sup>1</sup>, Mohsen Saeedi<sup>2\*</sup>

1. PhD. Student Hydraulics and Environment, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2. Department of Hydraulics and Environment, Faculty of Civil Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

#### Abstract

Due to the location of a domestic, industrial and agricultural zone near the Caspian Sea, this water body has long been under pressure and environmental threat. As a result of development of oil production activities in Caspian region, such as oil exploration and extraction in the central and eastern part, a large volume of oil related pollutants is released annually into this important water body. Considering the fact that hydrocarbons may cause adverse impacts on the aquatic and marginal life, the monitoring of sediment as hydrocarbons in the sea has long been considered. In this paper, oil contamination of surface sediments in large areas of the Mazandran and Golestan coasts (southeastern Caspian) are investigated in detail. In this study, using different concentrations of hydrocarbon components and developing related ratios and indices, the biodegradation and weathering extent of oil residues in the bottom sediments of the southern and southeastern Caspian Sea were appraised. The general concentration of the total petroleum hydrocarbon (TPH), normal Alkanes (n-Alkanes) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the study area shows the relatively clean condition of sediments in the western part of the sea and moderate contamination in the central and eastern parts. Indices developed also corroborate the presence of degraded oil residue, high relative biodegradation and a degree of weathering of hydrocarbons in the surface sediment of the area, which suggest a chronic input of oil-related hydrocarbons in the neighbourhood of the study region.

**Keywords:** Oil pollution, Petroleum hydrocarbon, Surface sediment, Normal Alkanes, Caspian Sea.

#### چکیده

دریای خزر به دلیل دارا بودن خط ساحلی بسیار طویل و وجود مناطق شهری، صنعتی و کشاورزی بسیار در مجاورت خود، همواره از منظر زیست محیطی تحت فشارها و تهدیدات شدیدی قرار داشته است. توسعه فعالیت‌های استخراج و بهره‌برداری نفت بالاخص در مناطق مرکزی و غربی این دریاچه باعث ورود مقادیر متناهی از انواع آلاینده‌های نفتی به این پیکره آبی مهم شده است. با توجه به اثرات نامطلوب آلاینده‌های هیدروکربنی بر کیفیت زندگی و حیات گونه‌های ساکن دریاها و حاشیه، بررسی وضعیت آلودگی رسوبات کف به عنوان سرنوشت نهایی آلاینده‌های نفتی در پیکره‌های آبی همواره مورد توجه بوده است. در تحقیق حاضر وضعیت عمومی آلودگی رسوبات به آلاینده‌های نفتی در محدوده وسیعی از مرزهای جنوبی دریای خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه هم‌چنین با در نظر گرفتن محتوی، نوع و غلظت ترکیبات هیدروکربنی موجود در رسوبات و از طریق توسعه شاخص‌های مرتبط، وضعیت تجزیه زیستی و میزان هواز دگی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات سطحی برداشت شده از بستر دریا در سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی وضعیت عمومی غلظت هیدروکربن‌های نفتی (TPH)، آلکان‌های نرمال (n-Alkanes) و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) بیانگر عدم آلودگی رسوبات سطحی مناطق شرقی و آلودگی کم تا متوسط قسمت‌های مرکزی و غربی ناحیه مورد مطالعه است. بررسی شاخص‌های توسعه داده در منطقه در ارتباط با وضعیت تخریب مولکولی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای نیز بیانگر وجود باقیمانده‌های نفتی هواز ده، تجزیه زیستی بالا و غیرتازگی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در اکثر محدوده مطالعات است که این گویای وجود منابع پیشین و دیرینه از ورود این آلاینده‌ها به منطقه فوق می‌باشد.

**کلید واژه‌ها:** آلودگی نفتی، هیدروکربن‌های نفتی، رسوبات سطحی، آلکان‌های نرمال، دریای خزر.

\* Corresponding author. E-mail Address: msaeedi@iust.ac.ir

مقدمه

۱۹۸۸ تا ۱۹۹۰ مقدار ۲۲/۱ هزار تن آلاینده نفتی از رودخانه‌های ترک، اورال و کورا وارد دریای خزر شده است. ترکیبات آلی موجود در نفت با توجه به ماهیت سمی و تجمعی خود می‌توانند تأثیرات بسیاری مخربی بر روی حیات و سلامت گونه‌های حیات جانوری و گیاهی دریا به دنبال داشته باشد (Law and Klungsoyr, 2000). ترکیبات نفتی با تجمع در بافت‌های چربی و عضلانی بدن آبزیان، آلودگی گونه‌های آبزی مورد استفاده انسان را نیز سبب خواهند شد. ورود ترکیبات نفتی به شبکه غذایی انسان از طریق این آبزیان خود انواع مسمومیت‌ها و بیماری‌ها برای انسان را نیز به دنبال خواهد داشت (Law and Klungsoyr, 2000).

هیدروکربن‌های موجود در دریا، بطور کلی از دو منشاء سنتز بیولوژیکی<sup>۱</sup> (پلانکتونی، گیاهی و جانوری، باکتری‌ها و جلبک‌ها) یا نفت خام تراوش یافته از حوزه‌های نفتی یا باقیمانده‌های احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی، به محیط‌های رسوبی وارد می‌گردند (Tolosa et al., 2004). هیدروکربن‌های نفتی چه از منشاء فعالیت‌های بیولوژیکی و چه با منشاء فسیلی به محض ورود به دریا تحت تأثیر تغییرات گسترده فیزیکی (انحلال، انتقال، پخش، تبخیر و هوازدگی)، شیمیایی (اکسیداسیون و فتواکسیداسیون) و فعالیت‌های میکروبی سرنوشت متفاوتی در محیط دریا پیدا می‌کنند. این ترکیبات با ورود به محیط دریا به دلیل حلالیت پایین و خاصیت آب‌گریزی<sup>۲</sup> خود جذب محیط‌های رسوبی شده و در رسوبات بستر دریا تجمع می‌یابد (Tolosa et al., 2004; Mille et al., 2007). باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها کفزی اصلی تری ارگانیسم‌های تجزیه‌کننده هیدروکربن‌های نفتی در محیط‌های آبی محسوب می‌گردند. این موجودات بصورت هوازی و بی‌هوازی و با سرعت‌های مختلف اقدام به تجزیه هیدروکربن‌های

دریای خزر به عنوان بزرگ‌ترین پیکره آبی محصور زمین، از منظر اقتصادی و اکوسیستمی از اهمیتی بی‌مانند در سطح دنیا و کشورهای منطقه برخوردار است. منابع شیلاتی این دریاچه از مهم‌ترین منابع غذایی و پروتئینی ساکنین حاشیه آن محسوب می‌گردد بطوری که به طور متوسط سالانه ۶۰۰ هزار تن از انواع ماهی‌های این دریا صید شده و به مصرف می‌رسد (Kaplin, 1995). در کنار اهمیت شیلاتی این دریا، نوار ساحلی دریای خزر به عنوان مهم‌ترین مولفه اکوتوریسمی کشورهای حاشیه همه ساله پذیرای میلیون‌ها گردشگر و سیاح داخلی و خارجی می‌باشد. وجود مناطق جمعیتی متعدد در سواحل این دریا که منبع ورود مقادیر قابل توجهی از انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی می‌باشند، در کنار رشد و توسعه فعالیت‌های اکتشافی، استخراجی و انتقال نفت خام در سواحل غربی و مرکزی دریا، همه ساله ورود احجام بسیار بالا از انواع هیدروکربن‌های نفتی به این دریاچه را به دنبال دارد. حفاری‌های و فعالیت‌های استخراجی نفت، انتقال و پالایش نفت خام، انفجار خطوط لوله و چاه‌های نفت، سرریز از چاه‌ها، تصادفات محتمل نفتکش‌ها، تخلیه آب خن و آب تعادل کشتی‌ها، پسماندهای تاسیسات ساحلی و فراساحلی در کنار تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی به دریا یا رودخانه‌های منتهی به آن عمده‌ترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریای خزر می‌باشند. این منابع که بیشتر در مناطق مرکزی و شمالی این دریاچه تمرکز یافته‌اند آلودگی شدید بسیاری از سواحل مرکزی دریا در مجاورت کشور آذربایجان به آلاینده‌های نفتی را به دنبال داشته‌اند (Effimoff, 2000; Karpinsky, 1992). براساس گزارش (Kaplin, 1995) طی سال‌های ۱۹۸۶ تا ۱۹۹۰ در حدود ۹۴ تا ۱۴۶ هزار تن مواد نفتی به تنهایی از طریق رودخانه ولگا و طی سال‌های

جهت تعیین میزان هوازدهی و سطح تجزیه زیستی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای را به همراه داشته است (Gogou et al., 2000; Tolosa et al., 2005). محدوده تغییرات این شاخص‌ها در بازه‌های مشخص تعیین کننده خصوصیات لکه نفتی مشاهده شده اعم از منشاء، سطح هوازدهی و تجزیه زیستی آن می‌باشد.

مطالعات محدود انجام گرفته در ارتباط با وضعیت آلودگی سواحل جنوبی دریای خزر در مجاورت ایران بیانگر عدم آلودگی سواحل شمالی ایران به آلاینده‌های نفتی می‌باشد (Kassemof, 1994; Nasrolah Zade, 2001). مطالعات بین‌المللی اخیر نیز بیانگر پاکیزگی نسبی رسوبات سواحل جنوبی این دریا به هیدروکربن‌های نفتی است (Tolosa et al., 2004; Nemirovskaya and Berkhovshikh, 2008; Winkels et al., 1998). مطالعات آلودگی بستر دریاچه خزر در سواحل خلیج باکو به دلیل انجام فعالیت‌های گسترده استخراج، پالایش و انتقال نفت تا ۱۲ برابر بالاتر از میزان مجاز آن گزارش گردیده است (Kardovani, 1995) در حالی که سواحل شمالی این دریا در مجاورت روسیه و قزاقستان غیر آلوده گزارش شده‌اند (Tolosa et al., 2004).

در مطالعه حاضر، هدف بررسی وضعیت عمومی مشاهده هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات سواحل جنوب و جنوبی شرقی دریاچه خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران است که از طریق انجام نمونه‌برداری از رسوبات سطحی کف دریا در اعماق مختلف انجام گرفته است. در این مقاله علاوه بر بررسی الگوی عمومی آلودگی رسوبات به هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH)، آلکان‌های نرمال (n-Alkanes) و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، از طریق آنالیز ترکیبات مشاهده شده و توسعه شاخص‌های موجود،

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 تاثیر مشخصات منبع، شرایط محیطی و فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی از سرگذرانده 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 (Mille et al., 2007; Commendatore et al., 2000; Mille et al., 2007). به منظور تعیین سطح هوازدهی و تجزیه زیستی لکه‌های نفتی مشاهده شده در رسوبات تاکنون مجموعه‌ای گسترده از نشانگرهای زیستی توسعه داده شده‌اند (Gawad et al., 2008; Tolosa et al., 2009). نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها، فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای هستند که از ارگانوسم‌های زنده مشتق گردیده‌اند. ساختمان شیمیایی اصلی این پارامترها در طول مسیر تحول ماده آلی به نفت یا اصلاً تغییر نکرده یا تغییرات اندکی دارد. نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها می‌توانند در مورد نوع ماده آلی تشکیل دهنده هیدروکربن، شرایط محیطی رسوبی، بلوغ حرارتی نفت، درجه تخریب مولکولی و هوازدهی نفت، سیمای کانی‌شناسی و سن زمین‌شناسی منبع اطلاعات مفیدی در اختیار قرار دهند. نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها در برگرفته تعدادی از ترکیبات هیدروکربنی شاخص اعم از استران‌ها، پرستان، فیتان، آلکان‌های نرمال با تعداد اتم‌های کربن متفاوت، هویان و ... می‌باشند که هر یک برای اهداف خاصی توسعه داده شده و مورد استفاده قرار می‌گیرند (Tolosa et al., 2009, Gawad et al., 2008; Tolosa et al., 2004). مطالعات انجام شده بر روی این پارامترها توسعه مجموعه‌ای از شاخص‌ها و نسبت‌ها

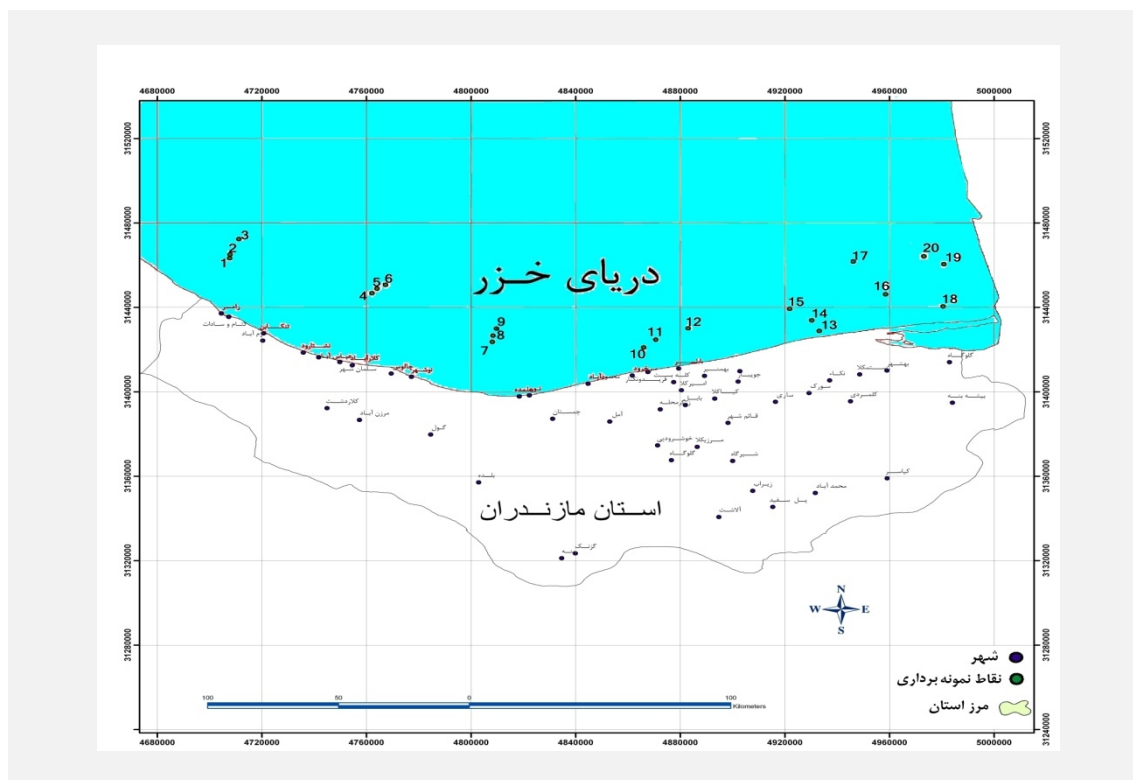
عمق‌های مختلف آن را تحت پوشش قرار داده‌اند. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در شکل ۱ و مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بوسیله نمونه‌بردار چنگکی استاندارد (Veen Grab Sampler) با سطح مقطع  $250 \text{ cm}^3$  انجام گرفته است. با استفاده از این نمونه بردار ۱۰۰ گرم از رسوبات سطحی کف با عمق حداکثر ۵ سانتیمتر برداشت شده و تحت روش استاندارد (USEPA-SW-846) بسته بندی و منجمد گردیده‌اند. با این روش نگهداری، نمونه‌های رسوبی برداشت شده تا رسیدن به آزمایشگاه و قرائت میزان هیدروکربنهای موجود محافظت گردیده‌اند. 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 (Law and Andrulowicz, 1983)، اندازه‌گیری غلظت

بدون توجه به منشأ هیدروکربن‌های ورودی، نسبت به تعیین درجه هوازدگی، سطح تجزیه زیستی و تازگی یا غیرتازگی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای اقدام می‌گردد.

## مواد و روش‌ها

### نمونه‌برداری از رسوبات

در این مطالعه که در انتهای سال ۸۵ صورت پذیرفته با انجام نمونه‌برداری سطحی از رسوبات کف دریا از ۲۰ نقطه مختلف، نسبت به تعیین میزان غلظت هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات ساحلی منطقه مورد مطالعه اقدام گردیده است. به منظور بدست آوردن تصویری مناسب از پراکنندگی آلاینده‌های نفت در نواحی و عمق‌های مختلف ناحیه ساحلی مورد مطالعه، نمونه رسوبات از ۶ ناحیه مجزا و بصورت عمود بر ساحل برداشت شده‌اند به نحوی که ایستگاه‌های نمونه‌برداری محدوده وسیع سواحل دو استان مازنداران و گلستان و



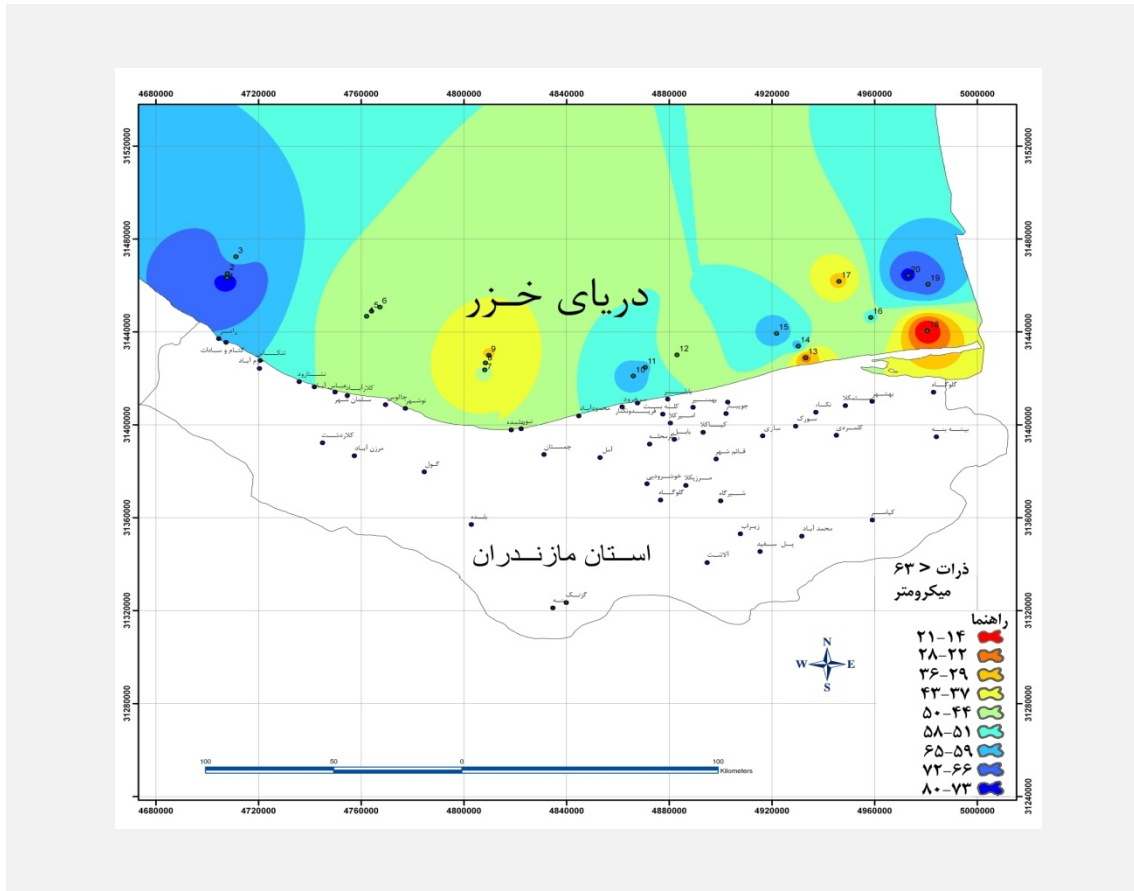
شکل ۱- موقعیت محل‌های نمونه‌برداری از رسوبات ساحلی دریای خزر

در هر یک از ایستگاه‌های فوق در جدول ۱ ارائه و الگوی پراکندگی آن در سطح منطقه مورد مطالعه در شکل ۲ آورده شده است. توزیع اندازه ذرات در سطح رسوبات سطحی مورد مطالعه بیانگر فراوانی بیشتر ذرات ریزدانه (< ۵۰٪) در عمده ایستگاه‌های نمونه برداری است.

آلاینده‌های فوق بر روی رسوبات ریزدانه انجام پذیرفته 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 ( $63 \mu m$ ) جهت اندازه‌گیری محتوی مواد آلی تفکیک گردیده‌اند. درصد ذرات ریزدانه یا ذرات عبوری از الک ۶۳ میکرون

جدول ۱- مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری از رسوبات بستر دریای خزر

ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	عمق آب (متر)	درصد ذرات ریزدانه ( $< 63 \mu m$ )
۱	۵۰° ۳۶' ۸۸۱"	۳۷° ۱۴' ۱۳۳"	۱۰	۷۹/۹
۲	۵۰° ۳۶' ۸۹۲"	۳۷° ۱۵' ۱۱۱"	۲۷	۶۴/۶
۳	۵۰° ۳۸' ۹۹۱"	۳۷° ۱۹' ۱۲۶"	۴۶	۶۱/۵
۴	۵۰° ۸۰' ۰۰۶"	۳۷° ۰۴' ۷۷۸"	۱۱	۴۷/۷
۵	۵۰° ۸۱' ۱۲۴"	۳۷° ۰۵' ۶۷۲"	۲۷	۴۵/۵
۶	۵۰° ۸۳' ۲۳۴"	۳۷° ۰۷' ۶۶۵"	۴۸	۴۳/۴
۷	۵۱° ۵۱' ۱۴۹"	۳۶° ۴۸' ۱۵۱"	۲۸	۴۶/۶
۸	۵۱° ۵۱' ۲۶۶"	۳۶° ۴۹' ۷۸۸"	۶۷	۳۷/۲
۹	۵۱° ۵۲' ۱۲۲"	۳۶° ۵۱' ۵۵۶"	۷۶	۳۴/۱
۱۰	۵۲° ۳۰' ۰۰۴"	۳۶° ۳۵' ۲۳۴"	۱۲	۶۰/۳
۱۱	۵۲° ۳۳' ۱۱۱"	۳۶° ۳۷' ۲۲۸"	۳۰	۵۸/۱
۱۲	۵۲° ۴۱' ۳۷۷"	۳۶° ۴۰' ۳۱۱"	۴۵	۴۲/۸
۱۳	۵۳° ۱۵' ۱۲۲"	۳۶° ۵۱' ۸۹۸"	۱۰	۲۴/۸
۱۴	۵۳° ۱۳' ۱۳۳"	۳۶° ۵۴' ۵۹۲"	۱۹	۶۰/۳
۱۵	۵۳° ۰۷' ۴۴۱"	۳۹° ۴۹' ۱۰۵"	۲۸	۶۳/۹
۱۶	۵۳° ۳۲' ۰۶۲"	۳۷° ۰۱' ۳۷۷"	۱۵	۵۰/۷
۱۷	۵۳° ۲۳' ۶۶۱"	۳۷° ۰۹' ۶۹۱"	۲۰	۳۴/۱
۱۸	۵۳° ۴۶' ۸۷۴"	۳۶° ۵۸' ۲۸۳"	۱۰	۷۶/۸
۱۹	۵۳° ۴۷' ۰۲۲"	۳۷° ۰۹' ۰۵۲"	۱۲	۶۹/۷
۲۰	۵۳° ۴۱' ۹۱۲"	۳۷° ۱۱' ۰۵۳"	۱۶	۷۴/۲



شکل ۲- درصد ذرات با قطر کمتر از ۶۳ µm در رسوبات ناحیه مورد مطالعه

## قرائت و آنالیز رسوبات

به منظور استخراج و آماده‌سازی هیدروکربن‌های نفتی از فاز رسوب از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA-SW-846#3540C) تحت عنوان روش SOXHLET استفاده شده است. در این روش مواد رسوبی با سولفات سدیم بی آب (anhydrous sodium sulfate) مخلوط شده و از طریق یک حلال مناسب به وسیله دستگاه Soxhlet استخراج و سپس جهت قرائت تغلیظ گردیده‌اند. به منظور اندازه‌گیری غلظت اجزای هیدروکربنی موجود در رسوبات اعم از ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک، از دستگاه کروماتوگرافی گاز<sup>۳</sup> از نوع آشکار ساز

یونیزاسیون شعله‌ای<sup>۴</sup> (GC-FID) نوع VARRIAN مدل ۱ CP-3800 استفاده شده است. گاز حامل در این دستگاه هلیوم<sup>۵</sup> با نرخ جریان ۱/۱ ml min<sup>-1</sup> و فشار ۱ اتمسفر بوده که در حرارت کوره‌ای معادل ۴۰ °C-۱۵۰ °C برای ۱۰ °C در دقیقه تنظیم شده است. با استفاده از این دستگاه علاوه بر تعیین غلظت TPH در نمونه‌های مورد آزمایش، غلظت بخش‌های محلول و نامحلول هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، غلظت آلکان‌های نرمال نفتی با تعداد کربن‌های مختلف (آلکان‌های ۱۴ تا ۳۶ کربن n-C14, n-C36)، فراوانی ترکیبات PAHs و نیز غلظت پرستان و فیتان مورد بررسی و اندازه‌گیری قرار گرفته است.

### شاخص‌های موجود

همان‌طور که اشاره شده به منظور تعیین تازگی یا عدم تازگی لکه نفتی، برآورد سطح تجزیه مولکولی و میزان هوازگی هیدروکربن‌های مشاهده شده در رسوبات از طریق نشانگرهای زیستی و شاخص‌ها توسعه داده، امری ضروری تلقی می‌گردد (Commendatore *et al.*, 2000). جهت توسعه و ایجاد این شاخص‌ها پروفیل توزیع الکان‌های نرمال و میزان غلظت الکان‌های ایزوپرنوئید و اجزای محلول و نامحلول آلیفاتیک مورد استفاده قرار می‌گیرند (Commendatore *et al.*, 2007). برخی از این شاخص‌ها عبارتند از:

### نسبت هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد

( $LMW^6/HMW^7$ ): این شاخص به صورت نسبت غلظت مجموع الکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن کم ( $<20$ ) به غلظت مجموع الکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن زیاد ( $>20$ ) تعریف شده است. با توجه به حضور توامان هیدروکربن‌های سبک و سنگین در نفت خام، مقدار این پارامتر برای هیدروکربن‌های با منشأ نفت خام در محدوده ۱ گزارش شده است (Gearing *et al.*, 1976). از منظر وضعیت تازگی نفت در محیط، مقدار بالای این شاخص ( $\approx 1$ ) به عنوان نشانه وجود نفت تازه، شناخته می‌شود. نسبت‌های نزدیک به یک برای این شاخص همراه با مشاهده غلظت بالای هیدروکربن‌های آلیفاتیک محلول، تازگی هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شده در رسوبات را نشان می‌دهد. وجود غلظت‌های بالا از ترکیبات با تعداد کربن زیاد به این ترتیب بیانگر ورود نفت سنگین و غیرتازه یا حضور باقیمانده‌های نفتی در منطقه است.

### شاخص نسبت‌های n-C17/Pristine و n-C18/Phytane: پرستان و فیتان به عنوان الکان‌های ایزوپرنوئید، آلیفاتیک‌های شاخه‌ای نفت محسوب

می‌گردند. نسبت‌های این ترکیبات به الکان‌های نرمال ۱۷ و ۱۸ کربنه به عنوان شاخصی مناسب جهت برآورد میزان تجزیه زیستی یا تخریب مولکولی هیدروکربن‌ها در رسوبات دریایی توسعه داده شده‌اند. با توجه به آنکه الکان‌های نرمال ۱۷ و ۱۸ کربنه (n-C17, n-C18) ترکیباتی آسان تجزیه‌پذیر و ایزوپرنوئیدهای فیتان و پرستان ترکیبات با تجزیه‌پذیری نسبی کمتر می‌باشند میزان کم این شاخص‌ها بیانگر تجزیه یا تخریب مولکولی بالای هیدروکربن‌های مشاهده‌ای بوده در حالی که مقادیر بالای این شاخص‌ها گویای عدم تجزیه جدی و تخریب مولکولی ناچیز این ترکیبات می‌باشد (Colombo *et al.*, 1989; Ezra *et al.*, 2000; Diez *et al.*, 2007). به این ترتیب، مقدار بالای این شاخص‌ها همراه با غلظت بالای هیدروکربن‌های محلول وجود منابع تازه نفت در منطقه را نشان می‌دهند (Colombo *et al.*, 1989).

**میزان غلظت پارامتر  $UCM^A$  در نمونه: پارامتر**  
 UCM در واقع به مجموع ترکیبات نامحلول آلیفاتیک نفت اطلاق می‌گردد. فراوانی نسبی این پارامتر در رسوبات دریایی با میزان هوازگی یا تجزیه‌زیستی هیدروکربن‌ها و وجود باقیمانده‌های نفتی رابطه مستقیم دارد (Readman *et al.*, 1987; Venkatesan *et al.*, 1980). غلظت بالای UCM در رسوبات بیانگر تجزیه باکتریایی و هوازگی بالای هیدروکربن‌های نفتی در منطقه است (Venkatesan and Kaplan, 1982) در حالی که عدم حضور یا غلظت کم UCM از ویژگی‌های حضور نفت بیولوژیکی یا ورود نفت‌های تازه نشأت یافته یا غیرهوازده به منطقه محسوب می‌گردد. توزیع غلظت‌های بالای UCM و پراکندگی زیاد الکان‌های نرمال نفت در محدوده الکان‌های ۱۲ تا ۳۰ کربنه (n-C12 تا n-C30) به این ترتیب بیانگر حضور هیدروکربن‌های نفتی فسیلی و هوازده در منطقه می‌باشد.

ترکیبات فرار و تجزیه پذیر آسان در یک ناحیه بیانگر تولید نفت تازه در منطقه است. شاخص هوازدهگی (Weathering Index) که تخمینی از میزان تجزیه هیدروکربن های ورودی به محیط فراهم می سازد علاوه بر نسبت Res/UCM و  $\sum n - \text{alkanes}$  بصورت نسبت مجموع آلکان های ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کربنه به آلکان های ۲۲، ۲۴، ۲۶ و ۲۸ کربنه<sup>۱۱</sup> (Wang and Fingas, 1994) و نیز به شکل نسبت آلکان های نرمال با ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ اتم کربن به آلکان های نرمال ۲۵، ۲۶، ۲۷ و ۲۸ کربنه تعریف می گردد (Short and Heintz, 1997). مقادیر کمتر این نسبت ها هوازدهگی بالای لکه نفتی مشاهده شده در رسوبات را نشان می دهند در حالی که مقادیر بالاتر این شاخص تصریح کننده حضور ترکیبات تازه تر نفتی در منطقه می باشند.

**نسبت هوازدهگی (Weathering Ratio):** این نسبت به عنوان شاخص مشاهده نفت هوازده در رسوبات منطقه بصورت  $\sum (n - C11 - 22) / \sum (n - C23 - 34)$  ارائه شده است (Kennicutt, 1988). مقادیر کم این نسبت (۱-۵/۱۰) بیانگر عدم هوازدهگی باقیمانده های نفتی مشاهده شده در رسوبات است در حالی که مقادیر بالاتر آن (۵-۱۲) بیانگر هوازدهگی بالای هیدروکربن های نفتی مشاهده شده می باشد.

مشاهده و وقوع حالت متضاد نظیر حضور آلکان های سبک و بالا بودن همزمان UCM و یا مقادیر بالای Res/UCM و غلظت ترکیبات با وزن مولکولی سبک، غلظت بالای آلیفاتیک های محلول و UCM بالا و سایر حالات مشابه که هر کدام بیانگر قسمتی از شرایط جاری لکه نفتی می باشد گویای ورود نفت تازه در کنار نفت های قدیمی و تجزیه شده در منطقه است.

**شاخص مجموع آلیفاتیک های محلول نسبت به مجموع ترکیبات نامحلول<sup>۹</sup> (Res/UCM):** این شاخص تخمین زنده درجه نسبی تجزیه و تخریب مولکولی نفت در رسوبات می باشد. مقدار کم این نسبت (<۰/۲۵) بیانگر توسعه فرایند تجزیه زیستی هیدروکربن های ورودی بوده و مقدار بالای آن (>۰/۲۵) بیانگر عدم تجزیه نفت، تازگی آن و ورود منابع جدید هیدروکربن های نفتی به منطقه می باشد (Mazurek and Simoneit, 1984). غلظت پایین هیدروکربن های آلیفاتیک محلول به همراه UCM بالا به این ترتیب بیانگر شواهدی از آلودگی نفتی بلند مدت در منطقه است (Commendatore et al., 2000).

**شاخص مجموع آلیفاتیک های محلول نسبت به مجموع آلکان های نرمال  $\sum n - \text{alkanes}$  (UCM/):** نسبت ترکیبات آلیفاتیک غیر محلول به مجموع غلظت آلکان های نرمال توسط Simoneit (1982) به عنوان شاخص تعیین سطح تجزیه زیستی هیدروکربن های نفتی مشاهده شده در منطقه پیشنهاد گردیده است. به اعتقاد وی تغییرات این نسبت در محدوده ۵-۱۰ و بالاتر نشان دهنده آلودگی مزمن رسوبات به آلاینده های نفتی و تجزیه متوسط و بالای زیستی این مواد در منطقه می باشد. بر طبق این مفهوم مشاهده مقادیر بالا از نسبت فوق در کنار مقادیر کوچک (Res/UCM) بطور مجزا در یک ناحیه بیانگر تجزیه حاد و شدید زیستی آلاینده های نفتی و غیر تازگی آن در منطقه خواهد بود. مقادیر عکس این نسبت ها متناسباً گویای عدم تجزیه زیستی هیدروکربن های موجود در منطقه یا تازگی آن ها در محیط می باشد.

**شاخص هوازدهگی (Weathering Index):** عدم حضور ترکیبات فرار و سبک بیانگر وقوع هوازدهگی فیزیکی در لکه نفتی می باشد در حالی که حضور بالای



نتایج

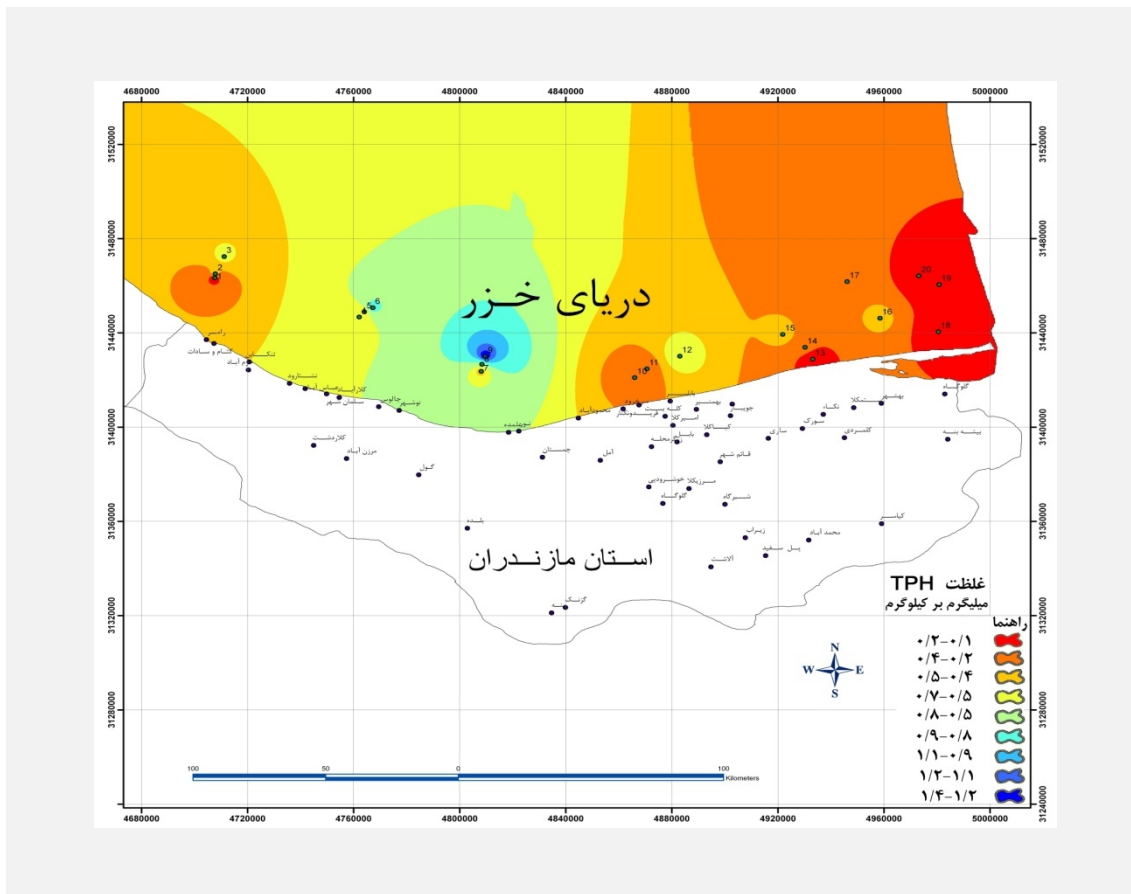
غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی<sup>۱۱</sup> (TPH) و

آلکان‌های نرمال در رسوبات منطقه

میزان غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) در رسوبات، شاخصی کلی از میزان آلودگی رسوبات به آلانده‌های نفتی می‌باشد. نتایج نمونه‌گیری‌های انجام شده در مطالعه حاضر بیانگر تغییرات غلظت هیدروکربن‌های نفتی در محدوده منطقه مورد مطالعه در بازه  $10-64 \mu\text{g/g}$  است. غلظت بالاتر این هیدروکربن‌ها ( $30 < \text{TPH} < 64$ ) در قسمت‌های مرکزی محدوده مورد مطالعه در مجاورت شهرهای نور، نوشهر و چالوس مشاهده شده است در حالی که نواحی شرقی منطقه مورد مطالعه با غلظت‌های نسبتی کمتر در حدود  $10-25$  دارای غلظت‌های محدودتری از هیدروکربن‌های نفتی هستند (شکل ۳). Volkman و همکاران (1992) میزان غلظت هیدروکربن کل<sup>۱۲</sup> بیشتر از  $500 \mu\text{g/g}$  در رسوبات دریایی را شاخص آلودگی نفتی در منطقه عنوان نموده‌اند در حالی که غلظت‌های کمتر از  $10 \mu\text{g/g}$  را بیانگر رسوبات غیرآلوده و تمیز دانسته‌اند. غلظت مشاهده شده از هیدروکربن‌های نفتی در محدوده مورد مطالعه ناچیز و از مقادیر گزارش شده در رسوبات بندر هنگ‌کنگ ( $60-646 \mu\text{g/g}$ ; Hong et al., 1995;  $35-2900 \mu\text{g/g}$ )، خلیج نیویورک (Farrington and Tripp, 1977;  $6900-11 \mu\text{g/g}$ )، سواحل جنوبی خلیج فارس (Readman et al., 1996;  $66/9-2066/9 \mu\text{g/g}$ )، (Beg et al., 2001, Beg et al., 2003;  $48018-2 \mu\text{g/g}$ )، سواحل دبی (Al-Darwish et al., 2005;  $223-46 \mu\text{g/g}$ )، بندر Xiamen (Gawad et al., 2008;  $943-133 \mu\text{g/g}$ )، بندر در چین (Ou et al., 2004;  $741 \mu\text{g/g}$ )، مـاهـیـگیرـی Rawson در آرژانتین (Commendatore and Esteves, 2007; و سواحل

Jarzouna-Bizerte در تونس ( $1270-602 \mu\text{g/g}$ ) تحت عنوان مناطقی با آلودگی بسیار بالا و مزمن بسیار کمتر می‌باشد. غلظت کم هیدروکربن‌ها در محدوده مورد مطالعه با غلظت گزارش شده از این آلانده در مناطق غیرآلوده اعم از سواحل بمبی-هند ( $43-9 \mu\text{g/g}$ ; Chouksey et al., 2004)، سواحل عمان در خلیج فارس ( $11-1/3 \mu\text{g/g}$ ; Tolosa et al., 2005)، خلیج از میر در ترکیه ( $43-7/8 \mu\text{g/g}$ ; Kucuksezgin et al., 2006)، بندر سعید در مصر ( $32/25-1/86 \mu\text{g/g}$ ; El-Tokhi et al., 2008) قابل مقایسه است. در مطالعات گسترده Tolosa و همکاران (2004) در رسوبات سطحی بستر دریای خزر غلظت هیدروکربن کل در محدوده بسیار گسترده  $29-1820 \mu\text{g/g}$  گزارش شده است. تراکم بیشتر این آلانده‌ها در مجاورت سواحل آذربایجان ( $1820 \mu\text{g/g}$ ) و غلظت کمتر آنها ( $34-5 \mu\text{g/g}$ ) در سواحل شمالی دریا در مجاورت کشورهای روسیه و قزاقستان گزارش کرده است (Moore et al., 2003). این موضوع عدم آلودگی رسوبات جنوبی دریای خزر در محدوده ناحیه مورد مطالعه نسبت به مناطق مرکزی آن را تصدیق می‌کند.

پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال در سطح رسوبات نمونه‌برداری شده بیانگر حضور غلظت‌های مشخصی از آلکان‌های نرمال ۱۲ تا ۳۶ کربنه (n-C12, n-C36) با فراوانی بیشتر آلکان‌های نرمال ۲۷-۳۳ کربنه (n-C27, n-C33) در سطح رسوبات منطقه است. مجموع غلظت این آلکان‌ها در منطقه مورد مطالعه در بازه  $47 \mu\text{g/g}$  تا  $2/57 \mu\text{g/g}$  در نوسان می‌باشد. غلظت پایین این ترکیبات در منطقه قابل قیاس با غلظت‌های مشاهده شده در سطح سواحل تایوان ( $46-5/57 \mu\text{g/g}$ ; Lee et al., 2005)، سواحل بحرین ( $4/3-0/67 \mu\text{g/g}$ ) و قطر ( $3/3-0/92 \mu\text{g/g}$ ) در



شکل ۳- غلظت و پراکنده‌گی میزان TPH در محدوده مورد مطالعه

### غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در رسوبات منطقه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در واقع به مجموعه هیدروکربن‌های حلقوی موجود در نفت خام اطلاق می‌گردد که شامل ترکیباتی بسیار پیچیده از صدها هیدروکربن آروماتیک می‌باشند. ترکیبات گروه PAHs ۲٪ حجم نفت خام را تشکیل داده و در میان هیدروکربن‌ها، آلاینده‌های اصلی محیط‌زیست تلقی می‌گردند. این ترکیبات که از احتراق و اکسیداسیون ناقص مواد آلی به ویژه سوخت‌های فسیلی حاصل می‌گردند، عواقب زیست‌محیطی شدیدی چون سمی

خلیج فارس (Tolosa et al., 2005)، سواحل شمالی مدیترانه (Tolosa et al., 1996; ۱/۱  $\mu\text{g/g}$ ) و قطب جنوب (Cripps, 1994; ۰/۴  $\mu\text{g/g}$ ) است. Tolosa همکاران (2004) در مطالعات خود حداکثر غلظت آلکان‌های نرمال در سطح دریای خزر را در سواحل آذربایجان (۱۷-۱/۱  $\mu\text{g/g}$ ) و حداقل آن را در سواحل قزاقستان (۱/۹-۰/۱  $\mu\text{g/g}$ ) و روسیه (۰/۳-۰/۱  $\mu\text{g/g}$ ) گزارش نموده‌اند. این در حالی است که در مطالعات پیشین مجموع غلظت آلکان‌های نرمال در جنوب خزر در محدوده ۰/۵ تا ۱۷  $\mu\text{g/g}$  با تمرکز غلظت‌های بیشتر در سواحل جنوب غربی گزارش شده است (Tolosa et al., 2004).

در شکل ۴ نشان داده شده است. میزان غلظت مشاهده شده از آلاینده فوق در مقایسه با غلظت گزارش شده از مناطقی با آلودگی جدی و بسیار بالا اعم از رسوبات سطحی بندر Fermantle در غرب استرالیا  $3200 \text{ ng/g}$  (Burt and Ebell, 1995)، رسوبات گللی خور Gironde در فرانسه  $4900 \text{ ng/g}$  (Budzinsk et al., 1997)، رسوبات سطحی خلیج Arcachon در فرانسه  $4100-900 \text{ ng/g}$  (Baumard et al., 1998b)، رسوبات خلیج صنعتی لازارت (Lazaret) در دریای مدیترانه  $48000-1600 \text{ ng/g}$  (Benlahcen et al., 1997)، بندر Boston  $358000-7300 \text{ ng/g}$  (Zakaria et al., 2002) و خلیج سانفرانسیسکو  $29590-2944 \text{ ng/g}$  (Pereira et al., 1996) در ایالات متحده بسیار کمتر است. مقادیر مشاهده شده از PAHs در نمونه‌های مورد مطالعه به این ترتیب قابل مقایسه با غلظت‌های مشاهده شده در مناطق با آلودگی کم تا متوسط می‌باشد. این مناطق عبارتند از: سواحل دریای آدریاتیک (Adriatic) با غلظت PAHs حدود  $24-501 \text{ ng/g}$  (Magi et al., 2002)، خلیج‌های Ulsan، Busan و Gwangyang در کره با غلظت‌های  $163-1490 \text{ ng/g}$  و  $420-37/6 \text{ ng/g}$  (Yim et al., 2007)  $1480-41/3 \text{ ng/g}$ ، بندر ویکتوریا در هنگ کنگ  $350-450 \text{ ng/g}$  (Hong et al., 1995)، سواحل دریای سیاه  $7-638 \text{ ng/g}$  (Readman et al., 2002)، بندر Xiamen در چین  $247-480 \text{ ng/g}$  (Zhou et al., 2000) خلیج هنگ کنگ  $180-960 \text{ ng/g}$  (Hong et al., 1995)، دلتای رودخانه Pearl  $156-1060 \text{ ng/g}$  (Mai et al., 2002) و خور رودخانه Yalu Jiang در چین  $68-1500 \text{ ng/g}$  (Wu et al., 2003). سطح متوسط غلظت‌های مشاهده شده از ترکیبات PAHs در رسوبات منطقه بطور آشکار بالاتر از غلظت این آلاینده در رسوبات مناطق دست نخورده‌ای چون قطب جنوب  $8 \text{ ng/g}$  تا  $280$

نمودن محیط زندگی جانوران، سرطانزایی و جهش ژنتیکی را به دنبال دارند (Law and Klungsoyr, 2000). بررسی نتایج نمونه‌برداری‌های انجام شده در سطح منطقه مورد مطالعه (سواحل استانهای مازندارن و گلستان) میزان تغییرات غلظت PAHs در رسوبات نمونه‌برداری شده را در بازه  $150 \text{ ng/g}$  تا  $1600$  نشان می‌دهد. پراکندگی بیشتر PAHs در این ناحیه مربوط به سواحل ساری تا چالوس با غلظت  $500-1600 \text{ ng/g}$  می‌باشد در حالی که غلظت‌های کمتر از آن در منطقه خلیج گرگان و در محدوده  $219-330 \text{ ng/g}$  مشاهده شده است. براساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA غلظت ترکیبات  $\sum PAHs$  بیش از مقدار  $4000$  نانوگرم در گرم وزن خشک بیانگر آلودگی شدید و وضعیت سمی محیط رسوبی است در حالی که مقادیر کمتر از  $100 \text{ ng/g}$  بیانگر عدم آلودگی منطقه به ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای است (Long et al., 1995). Baumard و همکاران (1998a) با طبقه‌بندی وضعیت آلودگی رسوبات به ترکیبات PAHs، نمونه‌هایی با غلظت  $100-1000 \text{ ng/g}$  را در دسته رسوباتی با آلودگی متوسط دسته بندی نموده و رسوباتی با غلظت بیشتر از  $5000 \text{ ng/g}$  را در دسته رسوبات بسیار آلوده قرار داده‌اند. Notar و همکاران (2001) بطور مشابه محدوده غلظت PAHs بین  $250-500 \text{ ng/g}$  را شاخص آلودگی کم تا متوسط رسوبات و نمونه‌هایی با غلظت PAHs بیشتر از  $500 \text{ ng/g}$  ( $\text{Total PAH} > 500 \text{ ng/g}$ ) را نشان‌دهنده رسوبات آلوده عنوان نموده‌اند. براساس شاخص‌های ارائه شده، بطور کلی مقادیر مشاهده شده از غلظت PAHs در منطقه مورد مطالعه، بسیار پایین‌تر از مقادیر مورد اشاره برای رسوبات کاملاً آلوده می‌باشد. اما غلظت‌های بالاتر این ترکیبات ( $600-1600 \text{ ng/g}$ ) در محدوده ایستگاه‌های  $9-15$  آلودگی کم تا متوسط رسوبات این مناطق به ترکیبات PAHs را نشان می‌دهد. وضعیت آلودگی رسوبات منطقه مورد مطالعه به PAHs

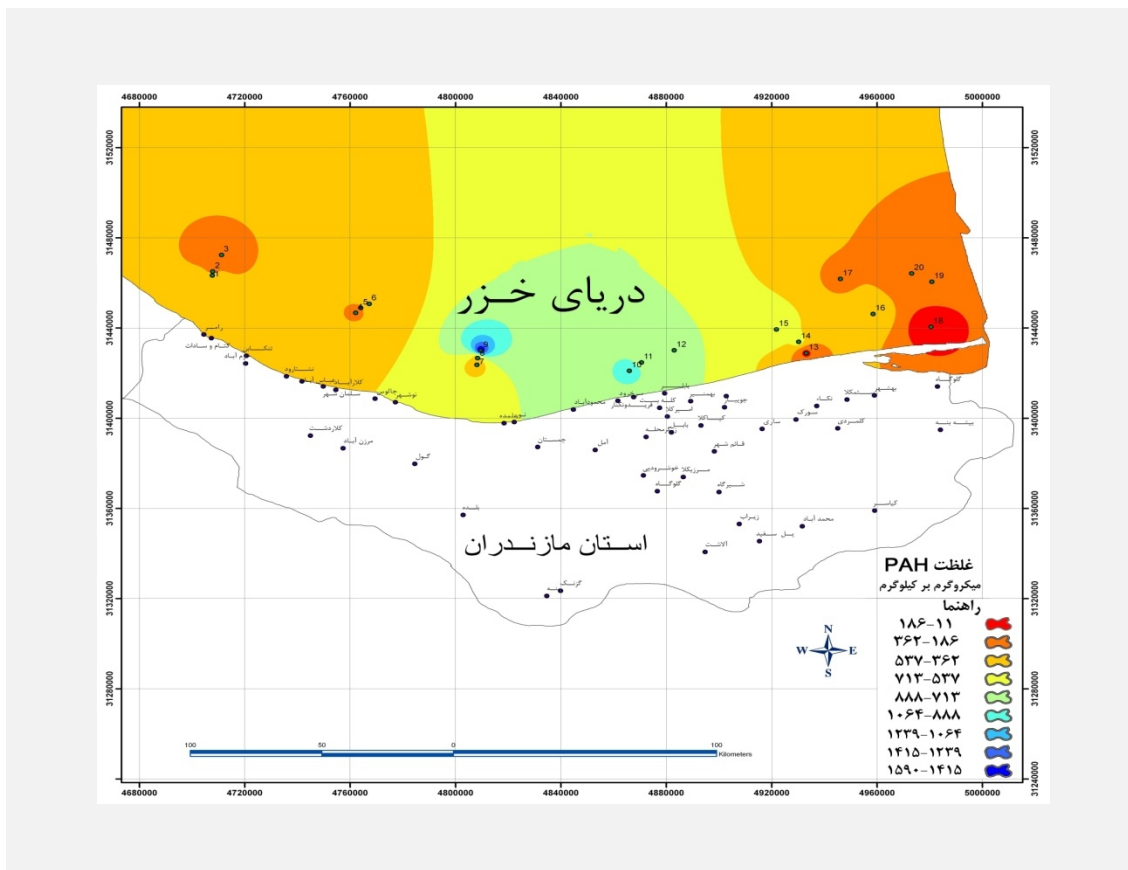
بحث

سطح هوازدهگی و درجه تخریب مولکولی هیدروکربن‌ها

همان‌طور که بیان شد هیدروکربن‌های موجود در رسوبات ممکن است تجمی از نفت‌های تازه با تجزیه زیستی محدود یا نفت‌های هوازده و تجزیه شده باشند (Tolosa et al., 2004). در این بخش با استفاده از شاخص‌های پرشمرده شده نسبت به تعیین وضعیت هوازدهگی و سطح تخریب مولکولی هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شده در رسوبات منطقه مورد مطالعه اقدام می‌گردد.

نسبت کم هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد (LMW/HMW=0/32-0/07) در رسوبات منطقه،

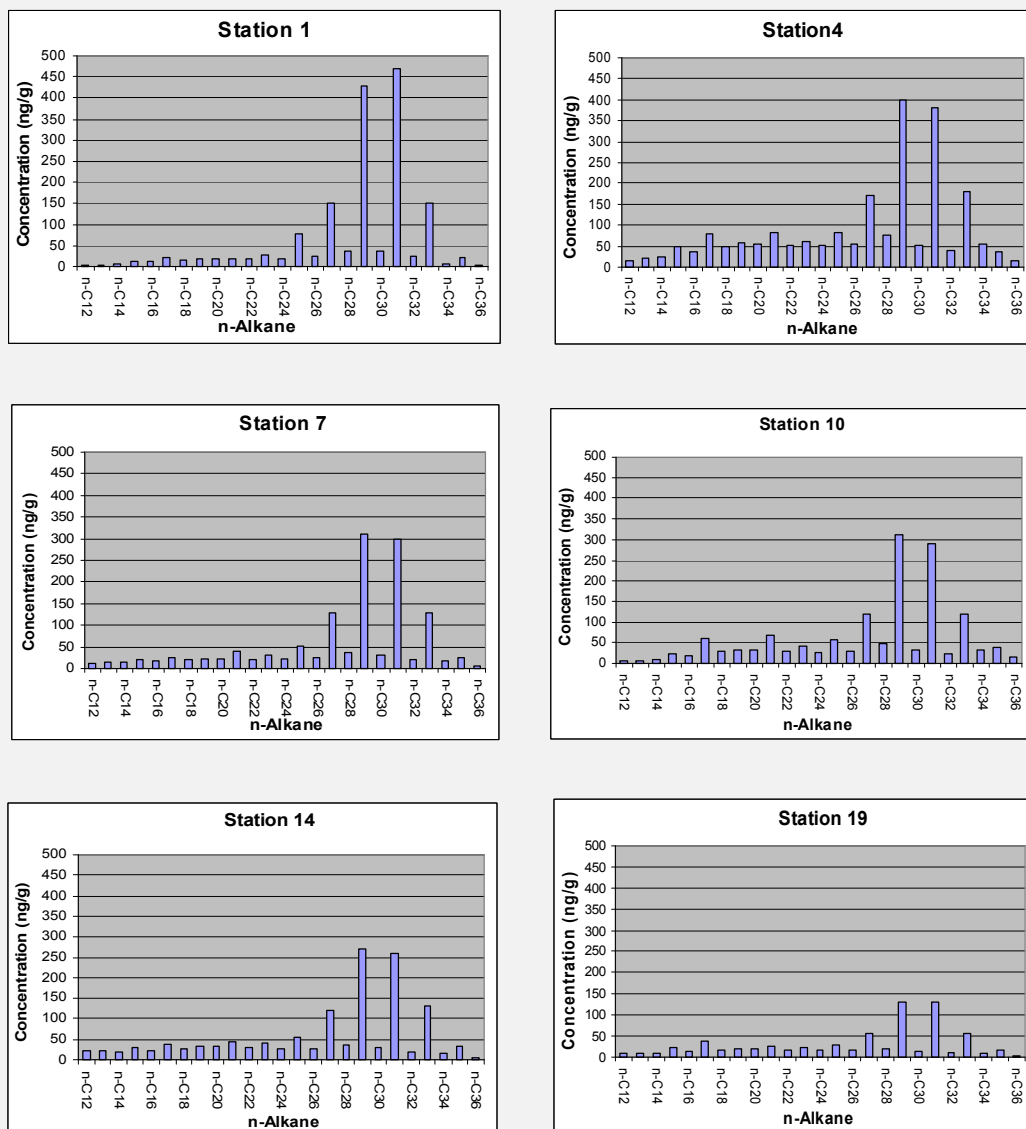
(Cripps, 1994)، جزیره Balearic در دریای مدیترانه رسوبات ماسه‌ای 30 ng/g (Baumard et al. 1998b)، جزیره Shetland در اسکاتلند PAHs < 40 ng/g (Webster et al., 2001) است. در حوضچه دریای خزر غلظت مشاهده شده PAHs در سواحل محدوده مورد مطالعه بطور نسبی بالاتر از مقادیر گزارش شده در مناطق شمالی در مجاورت سواحل ماسه‌ای قزاقستان و روسیه (Tolosa et al., 2004; 100 ng/g) و دهانه رودخانه ولگا (Winkels et al., 1998; 40 ng/g) است. این مقادیر اما نسبت به غلظت مشاهده شده این آلاینده در مجاورت سواحل آلوده آذربایجان (Tolosa et al., 2004; 2988-338 ng/g) بسیار کمتر بوده و در محدوده غلظت‌هایی است که پیشتر توسط Tolosa و همکاران (2004) در سواحل جنوبی دریای خزر گزارش شده است.



شکل ۴- وضعیت آلودگی رسوبات منطقه مورد مطالعه به PAHs

(n-C<sub>12-20</sub>) در رسوبات محدوده مورد مطالعه است. در ادامه نمونه‌هایی از پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال در هر یک از ۶ ناحیه مورد بررسی در غالب شکل ۵ آورده شده است. علیرغم فاصله بالای ایستگاه‌های نمونه‌برداری (تا ۳۰۰ کیلومتر) پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال در عمده ایستگاه‌های نمونه‌برداری از الگوی تقریباً مشابهی پیروی می‌کند که این موضوع منشاء واحد این هیدروکربن‌ها در سطح منطقه را نشان می‌دهد.

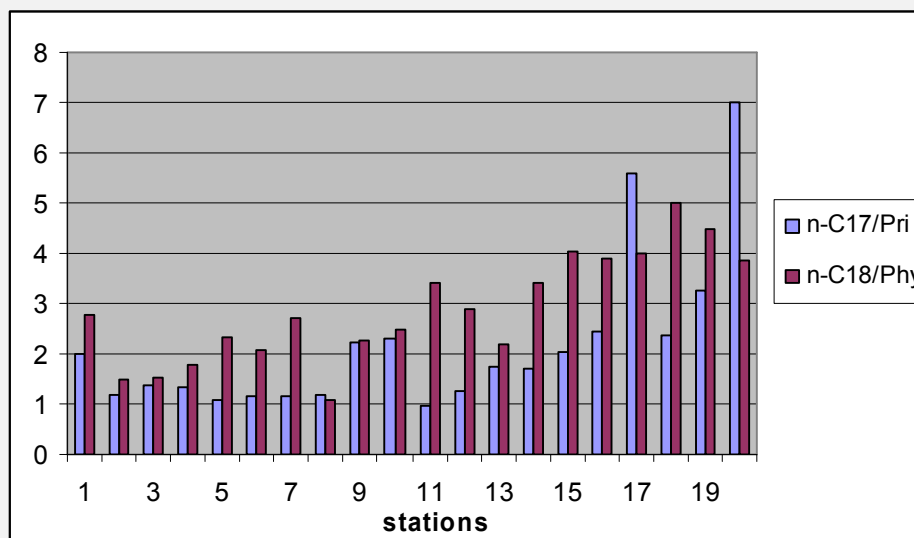
تصریح کننده فراوانی کمتر هیدروکربن‌های سبک نسبت به هیدروکربن‌های سنگین تر بوده و ماندگی و غیرتازگی آلاینده‌های مشاهده‌ای را نشان می‌دهد (جدول ۲). بررسی فراوانی آلکان‌های نرمال با تعداد کربن مختلف (n-C<sub>12</sub>, n-C<sub>36</sub>) نیز بیانگر فراوانی آلکان‌هایی فرد کربن با تعداد کربن بالا (۲۷، ۲۹، ۳۱ و ۳۳) و عدم حضور شاخص ترکیبات سبک با وزن مولکولی کم



شکل ۵- غلظت آلکان‌های نرمال با تعداد کربن ۱۲ الی ۳۶ (n-C<sub>12</sub> تا n-C<sub>36</sub>) در ایستگاه‌های نماینده نواحی شش‌گانه مورد بررسی

مشابه تغییرات این نسبت‌ها در ایستگاه‌های مناطق مرکزی و غربی ناحیه مورد مطالعه (ایستگاه‌های ۱-۱۲) گویای وضعیت تقریباً یکسان هیدروکربن‌های مشاهده شده در این ناحیه است. مقادیر بالاتر این شاخص‌ها (۳-۷) در ایستگاه‌های ۱۵ تا ۲۰ اما تجزیه زیستی کمتر و تازگی نسبی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در مناطق شرقی منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. بدون در نظر گرفتن منشأ هیدروکربن‌های ورودی، ترکیبات مشاهده شده در ناحیه شرقی به طور نسبی شواهدی از حضور تازه‌تر و دارای درجه تخریب مولکولی کمتر نسبت به هیدروکربن‌های مناطق غربی محدوده مطالعه نشان می‌دهند. مقادیر محاسبه شده برای نسبت‌های فوق در ایستگاه‌های مختلف در شکل ۶ آورده شده است.

ارزیابی کمی نسبت‌های n-C17/Pristine و n-C18/Phytane که نشان‌دهنده میزان نسبی تجزیه زیستی یا تخریب مولکولی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات می‌باشد، بیانگر تغییرات مقادیر این دو شاخص در محدوده ۰/۹۷ تا ۶/۹ برای n-C17/Pristine و ۱-۴ برای n-C18/Phytane در رسوبات مورد بررسی است (جدول ۲). با توجه به مقادیر کم این نسبت‌ها در عمده ایستگاه‌های مورد مطالعه، این شاخص‌ها نیز ماندگی و غیرتازگی لکه نفتی و سطح بالای تخریب مولکولی و تجزیه زیستی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای را نشان می‌دهند. این موضوع تصریح کننده منابع دیرین ورود این هیدروکربن‌ها به منطقه و هوازگی بالای هیدروکربن‌های نشت یافته به رسوبات می‌باشد. روند

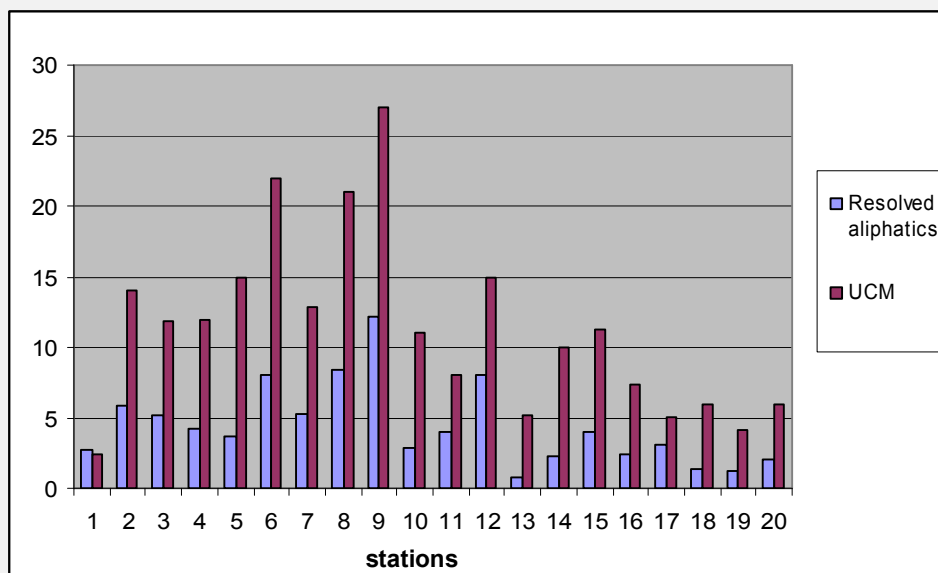


شکل ۶- نسبت غلظت Pristine/ n-C17 و Phytane/ n-C18 در نمونه رسوبات مورد بررسی

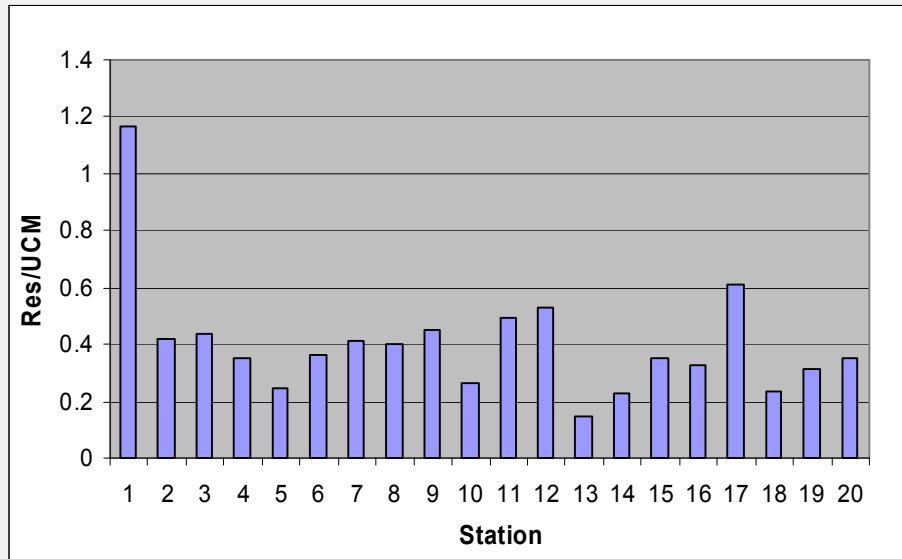
سواحل باکو و رودخانه کورا گزارش شده است (Tolosa, et al., 2004).

شاخص مجموع غلظت آلیفاتیک‌های محلول نسبت به مجموع ترکیبات نامحلول (Res/UCM) که نشان دهنده درجه نسبی تجزیه و تخریب مولکولی نفت در رسوبات می‌باشد در عمده رسوبات نمونه‌برداری شده در محدوده ۰/۱۵ تا ۰/۴۹ تغییر می‌نماید (شکل ۸). مقادیر پایین مشاهده شده از این نسبت بیانگر وجود باقیمانده‌های نفتی و نفت هوازده با تجزیه مولکولی بالا در سطح این منطقه می‌باشد (جدول ۲). مقدار نسبی غلظت UCM، در کنار مقدار ناچیز ترکیبات آلیفاتیک محلول به نامحلول در سطح منطقه و حضور آلکان‌های با وزن مولکولی بالا گویای هوازده‌گی بالا و تجزیه زیستی جدی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در سطح منطقه می‌باشد که با نتایج پیشین مطالعات Tolosa و همکاران (2004) هماهنگی دارد.

غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک نامحلول (UCM) در رسوبات که شاخصی برای تعیین تازگی، سطح هوازده‌گی و درجه تجزیه زیستی لکه نفتی در محیط می‌باشد، در بازه  $2/4$  تا  $27$   $\mu\text{g/g}$  در محدوده مورد مطالعه تغییر می‌نماید (شکل ۷). غلظت نسبی بالای این ترکیبات نشان‌دهنده حضور نفت هوازده با تخریب زیستی بالا در رسوبات منطقه است. مقدار این پارامتر در سواحل شمال و شمال شرقی خزر در مجاورت قزاقستان و روسیه همواره کمتر و در محدوده  $10$   $\mu\text{g/g}$  و در سواحل مرکزی خزر در مجاورت آذربایجان بین  $1300$  تا  $1500$   $\mu\text{g/g}$  گزارش شده است. غلظت بالای این پارامتر در مجاورت سواحل آذربایجان بیانگر حضور طولانی مدت آلودگی در این منطقه است. در مطالعات پیشین انجام گرفته در سواحل ایران حداکثر غلظت UCM به میزان  $110$   $\mu\text{g/g}$  در شرق سواحل جنوبی خزر در منتهی‌الیه سواحل گیلان و در نزدیکی



شکل ۷- غلظت ترکیبات آلیفاتیک محلول و نامحلول (UCM) در نمونه رسوبات مورد بررسی ( $\mu\text{g/g}$ )

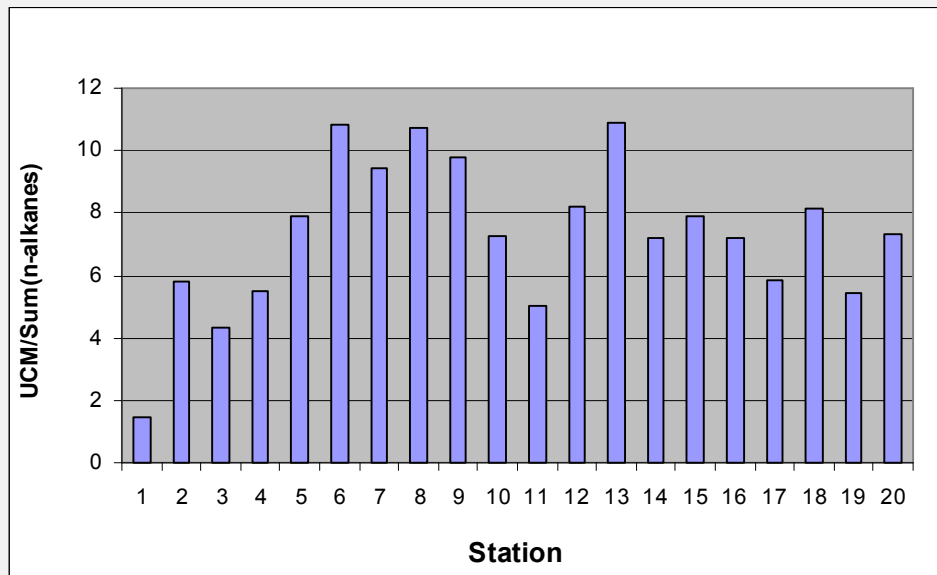


شکل ۸- نسبت Res/UCM در نمونه‌های رسوبات مورد بررسی

مجاورت استان‌های شمالی ایران را در بازه ۱۰ تا ۴۰ گزارش نموده‌اند. Tolosa و همکاران (2004) نسبت‌های بالای این شاخص (۱۰-۴۰) در منتهی‌الیه شمالی غربی استان گیلان در نزدیکی سواحل آذربایجان را نشان‌دهنده آلودگی نفتی و تخریب مولکولی بالا هیدروکربن‌ها در سطح این منطقه عنوان نموده‌اند. این درحالی‌است که مقادیر پایین‌تر این شاخص در سواحل شمال غربی ایران (در محدوده ۶ تا ۱۱) گزارش شده است (Tolosa et al., 2004). مقادیر نسبتاً بالای این شاخص در کنار مقادیر ناچیز Res/UCM مشاهده شده در سطح منطقه بطور کلی تصریح‌کننده غیرتازگی و تجزیه زیستی هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شده در سطح منطقه می‌باشد. این موضوع نتایج مطالعات Tolosa و همکاران (2004) را تصدیق می‌نماید.

شاخص نسبت ترکیبات آلیفاتیک غیرمحلول به مجموع غلظت آلکان‌های نرمال ( $\sum n - \text{alkanes UCM}$ ) در منطقه مورد مطالعه در بازه ۵ تا ۱۱ در تغییر است. تغییر این شاخص در بازه ۴-۱۰ و بزرگتر از آن در سطح منطقه نشان‌دهنده آلودگی نسبی رسوبات به هیدروکربن‌های نفتی و سطح بالای تخریب مولکولی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در سطح منطقه است (جدول ۲، شکل ۹). مقادیر کمتر این شاخص در ایستگاه‌های ۱۵-۲۰ نشان‌دهنده تخریب مولکولی محدودتر هیدروکربن‌ها در نواحی شرقی نسبت به نواحی مرکزی و غربی (ایستگاه‌های ۱-۱۴) است. Tolosa و همکاران (2004) در نتیجه مطالعات خود مقادیر این نسبت را در سواحل آذربایجان در مجاور بندر باکو بسیار بالا و در محدوده ۲۰-۱۰۰ و در محدوده سواحل جنوبی خزر در





شکل ۹- نسبت  $\sum n - \text{alkanes} \text{ UCM/}$  در نمونه رسوبات مورد بررسی

توسعه داده شده در این مطالعه بر الگوی عمومی ماندگی، غیرتازگی و تجزیه زیستی بالای هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات ناحیه مورد مطالعه تاکید دارند. بررسی مقایسه‌ای شاخص‌ها در سطح ایستگاه‌های نمونه‌برداری، تازگی نسبی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در مناطق شرقی ناحیه مورد مطالعه نسبت به مناطق غربی را نشان می‌دهد که این موضوع تصریح کننده حضور بیشتر منابع ورود این هیدروکربن‌ها در مناطق شرقی ناحیه مورد مطالعه می‌باشد. با ارزیابی‌های آتی منشاء این هیدروکربن‌ها در مطالعات مشابه، علاوه بر تعیین منابع ورود این آلاینده‌ها به منطقه امکان قضاوت علمی‌تر در ارتباط با دلایل تخریب مولکولی بیشتر هیدروکربن‌های در نواحی غربی نسبت به نواحی شرقی ممکن خواهد شد.

جدا از نسبت‌های مورد اشاره، نسبت مجموع غلظت آلکان‌های نرمال ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ کربنه به مجموع آلکان‌های نرمال ۲۵، ۲۶، ۲۷ و ۲۸ کربنه و نیز نسبت آلکان‌های ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کربنه به آلکان‌های ۲۲، ۲۴، ۲۶ و ۲۸ کربنه که توسط Wang and Fingas (1994) و Short and Heintz (1997) به عنوان شاخص هوازدگی رسوبات توسعه داده شده‌اند در نمونه‌های مورد مطالعه به ترتیب در بازه ۲-۰/۹۶ و ۰/۰۷-۰/۳۶ تغییر می‌نماید. مقادیر کوچک از این نسبت‌ها گویای هوازدگی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای به میزان بالای سرنوشت از سرگذرانده خود در محیط دریا است. مقادیر کمی هر یک از این شاخص‌ها در جدول ۲ آورده شده است. بطور کلی جدا از منشاء هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات منطقه مورد مطالعه، جمیع شاخص‌های

جدول ۲- مقادیر شاخص‌های محاسبه شده برای آلودگی نفتی به تفکیک ایستگاه‌های مورد مطالعه

پارامتر	ایستگاه‌های نمونه برداری																			
	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰
LMV/HMV	۰/۰۷	۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۲۱۶	۰/۱۲۴	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۱۹	۰/۱۵	۰/۲۴	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۲۶	۰/۲۷	۰/۳۲	۰/۲۸	۰/۳۱
$\sum n - \text{alkane} / n\text{-C16}$	۱۴۷/۹	۱۲۷/۸	۹۲/۸۶	۵۶/۷۶	۸۵/۷۱	۸۷	۸۱/۳	۹۰/۵	۱۰۸	۷۳/۷	۵۷/۶	۶۹/۲	۵۲/۳	۵۹/۱	۵۶	۴۹	۵۹/۳	۴۲/۵	۵۰/۷	۵۸/۵
n-C17/Pri	۲	۱/۱۷	۱/۳۸	۱/۳۴	۱/۰۶	۱/۱۵	۱/۱۴	۱/۱۸	۲/۲۲	۲/۳۱	۰/۹۷۴	۱/۲۷	۱/۷۴	۱/۷	۲/۰۴	۲/۴۴	۵/۵۸	۲/۳۶	۳/۲۵	۶/۹
n-C18/Phy	۲/۷۷	۱/۴۷	۱/۵۲	۱/۷۸	۲/۳۳	۲/۰۶	۲/۶۹	۱/۰۷	۲/۲۷	۲/۵	۳/۴۱	۲/۹	۲/۱۸	۳/۴۲	۴/۰۵	۳/۹۱	۴	۵	۴/۵	۳/۸۵
UCM	۲/۴	۱۴	۱۱/۸	۱۲	۱۵	۲۲	۱۲/۹	۲۱	۲۷	۱۱	۸/۱	۱۵	۵/۲	۱۰	۱۱/۳	۷/۴	۵/۱	۶	۴/۱	۶
Res/UCM	۱/۱۶	۰/۴۲	۰/۴۴	۰/۳۵	۰/۲۴۷	۰/۳۶	۰/۴۱	۰/۴	۰/۴۵	۰/۲۶	۰/۴۹	۰/۵۳	۰/۱۵	۰/۲۳	۰/۳۵	۰/۳۲	۰/۶۱	۰/۲۳	۰/۳۲	۰/۳۵
$\frac{\text{UCM}}{\sum n - \text{alkane}}$	۱/۴۷	۵/۸۱	۴/۳۱	۵/۵	۷/۹۲	۱۰/۸	۹/۴۴	۱۰/۷	۹/۸	۷/۲۷	۵/۰۴	۸/۱۷	۱۰/۹	۷/۱۸	۷/۸۹	۷/۱۹	۵/۸۳	۸/۱۳	۵/۴۶	۷/۲۹
Resolve alkan/Total alkan	۰/۴۱	۰/۳۲	۰/۳۵	۰/۲۹	۰/۲	۰/۲۶	۰/۳۱	۰/۳	۰/۴۱	۰/۲۴	۰/۳۳	۰/۳۶	۰/۱۹	۰/۲۳	۰/۲۹	۰/۲۲	۰/۳۳	۰/۱۹	۰/۲۸	۰/۳۲
Unresolve/Resolve	۱/۴۶	۲/۱۱	۱/۸۵	۲/۵	۴	۲/۸۹	۲/۲۱	۲/۳۴	۱/۴۵	۳/۱۷	۲	۱/۷۶	۴/۴	۳/۳۱	۲/۴۲	۳/۵۱	۲/۰۳	۴/۳۳	۲/۵۳	۲/۱۱
W.I (n-C15,18/n-C25,28)	۰/۲	۰/۲۳	۰/۳۵	۰/۵۵۷	۰/۳۳	۰/۳۶	۰/۳۳	۰/۳	۰/۳۷	۰/۵۲	۰/۴	۰/۴	۰/۴۹	۰/۴۹	۰/۶	۰/۶۷	۰/۹۶	۰/۷۲	۰/۷۵	۰/۹۷

## نتیجه گیری

در مطالعه حاضر علاوه بر بررسی الگوی عمومی پخش هیدروکربن های نفتی در منطقه وسیعی از سواحل جنوب و جنوب شرقی دریاچه خزر در مجاورت استان های گلستان و مازندران، مطالعاتی عمیق تر از منظر وضعیت و سطح تخریب مولکولی و تجزیه زیستی آلاینده های مشاهده ای انجام پذیرفته است. در نتیجه نمونه برداری های انجام گرفته در سطح منطقه، غلظت کل هیدروکربن های نفتی (TPH) در محدوده سواحل استان مازندران و گلستان در بازه  $10/7-64 \mu\text{g/g}$  با تجمع بیشتر در قسمت های مرکزی استان مازندران مشاهده شده است. میزان غلظت PAHs در رسوبات نمونه برداری شده نیز در بازه  $150$  تا  $1600 \text{ ng/g}$  با پراکندگی بیشتر در سواحل مجاور شهرهای ساری تا چالوس ( $500-1600 \mu\text{g/g}$ ) مشاهده گردیده است. غلظت کم تا متوسط PAHs در منطقه گویای آلودگی متوسط و وضعیت هشدار وقوع آلودگی نفتی در قسمت های مرکزی استان مازندران می باشد. در این تحقیق با توسعه و ایجاد مجموعه ای از شاخص های کمی، حضور طولانی مدت و قدیمی این هیدروکربن ها در رسوبات منطقه و تخریب مولکولی و تجزیه زیستی بالای آن ها در سطح رسوبات سطحی منطقه مورد تاکید قرار گرفته است. نکته قابل توجه روند مشابه تغییر شاخص های محاسبه شده در ایستگاه های مختلف منطقه علیرغم فاصله بعضا چند صد کیلومتری این ایستگاه ها است که این موضوع وضعیت عمومی و منابع یکسان هیدروکربن های مشاهده ای در کل منطقه مورد مطالعه را نشان می دهند. تنها تفاوت موجود، سطح پایین تر تخریب مولکولی هیدروکربن های موجود در رسوبات مناطق شرقی نسبت به نواحی غربی ناحیه مورد مطالعه است که این گویای وجود منابع تازه تر ورود این هیدروکربن ها در ناحیه فوق است. بررسی جزئی دلایل

تازگی هیدروکربن های مناطق شرقی نسبت به مناطق غربی مطالعات تفصیلی تر مرتبط با روندیابی منابع و مشاهای احتمالی این ترکیبات در سطح منطقه را طلب می نماید. ارزیابی مقایسه ای وضعیت آلودگی نفتی رسوبات دریایی در سطح یک منطقه نسبت به سایر مناطق دنیا و استانداردها و رهنمودهای کیفی موجود در کنار آنالیز ترکیبات تشکیل دهنده جهت تعیین منشأ احتمالی، سطح هوازدهی و درجه تخریب مولکولی هیدروکربن های مشاهده شده سیمایی جامع تر از وضعیت آلودگی رسوبات منطقه به آلاینده های نفتی در اختیار محققان و مهندسان محیط زیست قرار خواهد داد. به این ترتیب علاوه بر تفکیک منابع انسانی ورود آلاینده ها از منابع طبیعی، امکان تعیین تازگی یا عدم تازگی آلاینده های ورودی جهت ردیابی منابع پیوسته یا موقت ورود هیدروکربن ها و کنترل دراز مدت آنها در سطح منطقه به نحو مطلوب تری ممکن می گردد.

## پی نوشت

- 1- Biogenic
- 2- Hydrophobic
- 3- Gas chromatography
- 4- Flame ionization detector
- 5- Helium
- 6- Low molecular weight hydrocarbons
- 7- High molecular weight hydrocarbons
- 8- Unresolved Complex Mixture
- 9- Sum of the resolved aliphatic/unresolved complex mixture index
- 10-  $(n-C8+n-C10+n-C12+ n-C14)/(n-C22+n-C24+n-C26+n-C28)$
- 11- Total petroleum Hydrocarbon
- 12- Total Hydrocarbon

- Benlahcen, K.T., A. Chaoui, H. Budzinski, J. Bellocq and P.H. Garrigues (1997). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 298–305.
- Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard and P. Garrigues (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58: 85–97.
- Burt, J.S. and G.F. Ebell (1995). Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 30: 723–732.
- Colombo, J.C., C.H. Pelletier, M. Brochu, Khalil and J.A. Catoggio (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: 888-894.
- Commendatore M.G., J.L. Esteves and J.C. Colombo (2000). Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 11: 989-998.
- Commendatore M.G. and J.L. Esteves (2007). An Assessment of Oil Pollution in the Coastal Zone of Patagonia, Argentina. *Environmental Management*, 40: 814-821.
- Chouksey M.K., A.N. Kadam and M.D. Zingde (2004). Petroleum Hydrocarbon Residues in
- Al-Darwish H.A, E.A. Abd El-Gawad, F.H. Mohammed and M.M. Lotfy (2005). Assessment of contaminants in Dubai coastal region, UAE. *Environ J*, 49: 240–250.
- Baumard, P., H. Budzinski, Q. Mchin, P. Garrigues, T. Burgeot and J. Bellocq (1998a). Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 4:77–90.
- Barakat Assem O., Q. Yaorong, K. Moonkoo and C. Kennicutt Mahlon (2001). Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt, *Environment International*, 27: 291–310.
- Baumard, P., H. Budzinski and P. Garrigues (1998b). PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organism. *Marine Pollution Bulletin*, 36:577–586.
- Beg M.U., S. Al-Muzaini, T. Saeed, P.G. Jacob, K.R. Beg, M. Al-Bahloul, K. Al-Matrouk, T. Al-Obaid and A. Kurian (2001). Chemical Contamination and Toxicity of Sediment from a Coastal Area Receiving Industrial Effluents in Kuwait. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 41: 289-297.
- Beg M.U., T. Saeed, S. Al-Muzaini, K.R. Beg and M. Al-Bahloul (2003). Distribution of Petroleum Hydrocarbon in Sediment from Coastal Area Receiving Industrial Effluents in Kuwait. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54: 47–55.

- Journal of Basic and Applied Sciences, 2(3): 617-631.
- Gawad Esam A., M. Al-Azab and M.M. Lotfy (2008). Assessment of organic pollutants in coastal sediments, UAE. *Environmental Geology*, 54:1091-1102.
- Gearing, P., J. Gearing, T.F. Lytle and J. Lytle (1976). Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 1005-1017.
- Gogou, A., O. Boulobassi and E.G. Stephanou (2000). Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68: 265-282.
- Hong, H., L. Xu, L. Zhang, J.C. Chen, Y.S. Wong and T.S.M. Wan (1995). Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen harbor and Victoria harbor. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 229-236.
- Kennicutt, M.C. (1988). The effect of biodegradation on crude oil bulk and molecular composition. *Oil Chem Pollut*, 4: 89- 112.
- Kaplin, P. (1995). Caspian Sea environmental situation in the condition of water level raises, *J. Water and development*, 3, 1: 123-150.
- Karpinsky, M.G. (1992). Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 24: 384-389.
- the Marine Environment of Bassein-Mumbai. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 637-648.
- Cripps, G.C. (1994). Hydrocarbons in the Antarctic marine environment: monitoring and background. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 55: 3-13.
- Diez, S., E. Jover, J.M. Bayona and J. Albaiges (2007). Prestige oil spill. III. Fate of a heavy oil in the marine environment. *Environ. Sci. Technol*, 41: 3075-3082.
- Ezra, S., S. Feinstein, I. Pelly, D. Bauman, I. Miloslavsky (2000). Weathering of fuel oil spill on the east Mediterranean coast, Ashdod. *Israel. Org. Geochem*, 31, 1733-1741.
- El-Tokhi M., E. Abdelgawad and M.M. Lotfy (2008). Impact of Heavy Metals and Petroleum Hydrocarbons Contamination of the East Port Said Port Area, Egypt. *Journal of Applied Sciences Research*, 4: 1788-1798.
- Effimoff, I. (2000). The oil and gas resource base of the Caspian region. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 28:157-159.
- Farrington, J.W. and B.W. Tripp (1977). Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 41: 1627-1641.
- Gawad E.A., M.M. Lotfy, F.N. Sadooni and B.El. Katheery (2008). Assessment of the Oil Pollution Extent in the Offshore Sediments, Abu Dhabi, UAE. *Australian*

- Mazurek, M.A. and B.R.T. Simoneit (1984). Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote rural and urban areas. In: Keith, L.H. (Ed.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air. Ann Arbor Science/Butterworth, Boston, 353–370.
- Mille G., L. Asia, M. Guiliano, L. Malleret and P. Doumenq (2007). Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos Area, France). Marine Pollution Bulletin, 54: 566-575.
- Moore, M.J., I.V. Mitrofanov, S.S. Valentini, V.V. Volkov, A.V. Kurbskiy, E.N. Zhimbey, L.B. Eglinton and J.J. Stegeman (2003). Cytochrome P4501A expression, chemical contaminants and histopathology in roach, goby and sturgeon and chemical contaminants in sediments from the Caspian Sea, Lake Balkhash and the Ily River Delta, Kazakhstan. Marine Pollution Bulletin, 46: 107– 119.
- Mai, B.X., J.M. Fu, G.Y. Sheng, Y.H. Kang, Z. Lin, G. Zhang, Y.S. Min, E.Y. Zeng (2002). Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta China. Environmental Pollution, 117: 457–474.
- Nasrolah Zade, H. (2001). Monitoring of oil pollution in Sothern coast of Caspian Sea, from Tonekabon to Bandar Anzali, Shielat Journal, 10 (1): 25-29.
- Nemirovskaya I.A. and V.F. Brekhovskikh (2008). Origin of Hydrocarbons in the Particulate Matter and Bottom Sediments of Kassemof, A. (1994). Ecology of Caspian Sea. Baku:Navka Poblcation.
- Kardovani, P. (1995). Iran marine ecosystem (Caspian sea). Tehran: Ghomse Publication.
- Kucuksezgin F., A. Kontas, O. Altay, E. Uluturhan and E. DarNlmaz (2006). Assessment of Marine Pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy Metal and Total Hydrocarbon Concentrations. Environment International, 32: 41–51.
- Lee C., M. Hsieh and M. Fang (2005). Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Kaohsiung Harbour and Adjacent Coast, Taiwan. Environmental Monitoring and Assessment, 100: 217-234.
- Law, R. and E. Andrulewicz (1983). Hydrocarbons in water, sediment and mussels from the southern Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin, 14: 289–293.
- Law, R.J. and J. Klungsoyr (2000). The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. International Journal of Environment and Pollution, 13: 262–283.
- Long, E.R., D.D. MacDonald, S.L. Smith and F.D. Calder (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management, 19: 18–97.
- Magi, E., R. Bianco, C. Ianni and M. Di Carro (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. Environmental Pollution, 119: 91–98.

- Readman, J.W., J. Bartocci, I. Tolosa, S.W. Fowler, B. Oregioni and M.Y. Abdurraheem (1996). Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war related oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, 32: 493–498.
- Readman, J.W., G. Fillmann, I. Tolosa, J. Bartocci, J.P. Villeneuve, C. Cattini and L.D. Mee (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 48–62.
- Short, J.W. and R.A. Heintz (1997). Identification of Exxon Valdez oil in sediments and tissues from Prince William Sound and the northwestern Gulf of Alaska based on a PAH weathering model. *Environmental Science and Technology*, 31: 2375–2384.
- Simoneit, B.R.T. (1982). Some applications of computerized GC-MS to the determination of biogenic and anthropogenic organic matter in environment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 12: 177–193.
- Tolosa I., S. Mora, M.R. Sheikholeslami, J.P. Villeneuve, J. Bartocci and C. Cattini (2004). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 44–60.
- Tolosa I., M. Mesa-Albernas and C.M. Alonso-Hernandez (2009). Inputs and Sources of Hydrocarbons in Sediments from Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (11): 1624–1634.
- the Northern Shelf of the Caspian Sea, *Oceanology*, 48 (1): 43–53.
- Notar M., H. Leskov-Sek and J. Faganel (2001). Composition, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 42 (1): 36–44.
- Ou S., J. Zheng, J. Zheng, B.J. Richardson and P.K.S. Lam (2004). Petroleum Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surficial Sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China. *Chemosphere*, 56: 107–112.
- Pereira W.E., F.D. Hostettler and J.B. Rapp (1996). Distribution and fate of chlorinated insecticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Mar Environ Res*, 41:299–314.
- ROPME (2000). Integrated Coastal Areas management: guidelines for the ROPME region. ROPME/GC-10/001. Kuwait, Regional Organization for the Protection of the Marine Environment.
- Readman, J.W., R.F.C. Mantoura and M.M. Rhead (1987). A record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar estuary, UK: Evidence for nonequilibrium behaviour of PAH. *The Science of the Total Environment*, 66: 73–94.

- Wu, Y., J. Zhang and Z.J. Zhu (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 619–625.
- Yim U.H., Hong S.H. and W.J. Shim (2007). Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere*, 68: 85–92.
- Zakaria M.P., H. Takada, S. Tsutsumi, K. Ohno, J. Yamada, E. Kouno and H. Kumata (2002). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ Sci Technol*, 36:1907–18.
- Zhou, J.L., H. Hong, Z. Zhang, K. Maskaoui and W. Chen (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research*, 34: 2132–2150.
- Zrafi-Nouira, I., Z. Khedir-Ghenim, F. Zrafi, R. Bahri, I. Cheraeif, M. Rouabhia, Saidane and D. Mosbahi (2008). Hydrocarbon pollution in the sediment from the Jarzouna-Bizerte coastal area of Tunisia (Mediterranean Sea). *Bull. Environ. Contam. Tox*, 80: 566–572.
- Venkatesan, M.I., N.S. Brenner, E. Tuth, J. Bonilla and I.R. Kaplan (1980). Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44: 789–802.
- Venkatesan, M.I. and I.R. Kaplan (1982). Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 46: 2135–2149.
- Volkman, J.K., D.G. Holdsworth, G.P. Neill and Jr. Bavor (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of Total Environment*, 112: 203–219.
- Wang Z. and M. Fingas (1994). Study of the Effects of Weathering on the Chemical Composition of a Light Crude Oil. 17 Arctic and Marine Oil Spill Program Technical *Seminar*. Ottawa: Environment Canada. 1: 133-171.
- Webster, L., R.J. Fryer, E.J. Dalgarno, C. Megginson and C.F. Moffat (2001). The polycyclic aromatic hydrocarbon and geochemical biomarker composition of sediments from voes and coastal areas in the Shetland and Orkney Islands. *Journal of Environmental Monitoring*, 3: 591–601.
- Winkels, H.J., S.B. Kroonenberg, M.Y. Lychagin, G. Marin, G.V. Rusakov and N.S. Kasimov (1998). Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Applied Geochemistry*, 13: 581–591.

