

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

همیده 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: ۱۳۹۲/۳/۴

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 منحصر به فرد در این ناحیه بسیار حائز اهمیت است و آلوگریهای دریایی در این منطقه می‌توانند سبب از بین رفتن مرجان‌ها شوند. سواحل جزیره خارک همواره با ورود گستردۀ انواع آلاینده‌های نفتی از منابع خشکی و دریایی روبه‌رو بوده‌اند. با وجود این، تحقیقات در خصوص شدت و توزیع مکانی آلوگری نفتی در این جزیره بسیار محدود است. در این مقاله، وضعیت آلوگری 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 آلوگری شدیدی دارند. همچنین، بررسی شاخص‌های تعیین کننده منشأ آلوگری نفتی رسوبات نشان‌دهنده این است که هیدروکربن‌های نفتی در مناطق ساحلی آلوهده عمده‌تاً دارای منشأ نفت‌های فسیلی‌اند.

کلیدواژه

آبنگ‌های مرجانی، آلوگری نفتی، جزیره خارک، خلیج فارس، محیط‌زیست دریا، TPH.

۱. سرآغاز

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 آلوگری گونه‌های آبزی 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 (پلاتکتونی، گیاهی و جانوری،

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 گستردۀ فیزیکی و شیمیایی (انحلال، انتقال، پخش، تبخیر، هوایزدگی، امولسیون اکسیداسیون و رسوب‌گذاری) و فعالیت‌های میکروبی قرار می‌گیرند. این ترکیبات با ورود به محیط دریا به علت حلایت پایین و خاصیت آبگریزی، جذب محیط‌های رسوبی و در رسوبات بستر دریا جمع می‌شوند (Tolosa, et al., 2004; Mille, et al., 2007).

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 انجام‌شده 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، Tolosa, et al., 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) همکارانش در مطالعات جامع خود در منطقه خلیج فارس با توجه به غلظت هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) در سواحل عمان در محدوده $0.1\text{--}7\text{ }\mu\text{g/g}$ ، سواحل بحرین $16\text{--}779\text{ }\mu\text{g/g}$ ، سواحل قطر $2\text{--}84\text{ }\mu\text{g/g}$ و سواحل امارات متحده عربی $0.1\text{--}4\text{ }\mu\text{g/g}$ ، 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 $46\text{--}223\text{ }\mu\text{g/g}$ عنوان کرده‌اند که این مقدار در سواحل دبی برابر با $627\text{--}4\text{ }\mu\text{g/g}$ گزارش شده است.

رسوب‌گذاری مواد نفتی معمولاً از طریق چسیبدن 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 کندشان فرایند تجزیه و بقای طولانی‌مدت آن‌ها در رسوبات ساحلی می‌شود. همچنین، آلودگی رسوبات دریایی در مجاورت خط ساحلی می‌تواند از طریق برخورد لکه‌های نفتی ایجاد شده در دریا به ساحل انجام شود. بنابراین، اندازه‌گیری غلظت مواد نفتی در رسوبات ساحلی شاخص مناسبی برای بررسی آلودگی نفتی در این مناطق است.

نشانگرهای زیستی یا بیومارکرهای فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای به شمار می‌روند که از ارگانیسم‌های زنده مشتق شده‌اند. بیومارکرهای می‌توانند در مورد نوع ماده آلی تشکیل‌دهنده هیدروکربن، شرایط محیطی رسوبی، درجه تخریب مولکولی و هوازدگی نفت، سیمای کانی شناسی 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 مشاهده شده اعم از منشأ، سطح هوازدگی و تجزیه زیستی آن است (Tolosa, et al., 2009).

جزیره خارک (شکل ۱) بزرگ‌ترین پایانه صادرات نفت خام 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 نفت خام، که پیرامون جزیره قرار دارند، تصادفات کشتی‌ها و نفتکش‌ها، تخلیه آب توازن و آب خن 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 کف دریا انجام شد. موقعیت نقاط اندازه‌گیری در 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 حداقل ۵ سانتی‌متر به وسیله نمونه‌بردار چنگکی استاندارد (Veen Grab Sampler) از عمق حدود ۱ متر در جزر کامل برداشت شد.

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، منشا 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	N ۲۹ ۱۲/۷۱۹	E ۵۰ ۱۹/۶۵۸	۷۰	۱/۵۰
۲	N ۲۹ ۱۳/۱۹۷	E ۵۰ ۱۹/۷۹۳	۱۰۰	۳۶/۵۰
۳	N ۲۹ ۱۳/۴۴۱	E ۵۰ ۱۹/۶۷۶	۷۵	۱۴/۴۰
۴	N ۲۹ ۱۳/۹۸۵	E ۵۰ ۱۹/۶۷۷	۹۰	۳۷/۰۰
۵	N ۲۹ ۱۴/۶۷۴	E ۵۰ ۱۹/۶۶۴	۶۵	۲/۹۰
۶	N ۲۹ ۱۵/۲۴۸	E ۵۰ ۱۹/۹۶۹	۸۰	۷/۹۰
۷	N ۲۹ ۱۶/۳۸۹	E ۵۰ ۱۷/۹۴۱	۷۰	۰/۲۰
۸	N ۲۹ ۱۴/۲۷۷	E ۵۰ ۱۷/۸۳۴	۷۵	۰/۱۰
۹	N ۲۹ ۱۳/۸۰۳	E ۵۰ ۱۸/۰۲۲	۷۵	۰/۲۰
۱۰	N ۲۹ ۱۲/۷۳۳	E ۵۰ ۱۸/۰۰۰	۱۰۰	۱/۱۰
۱۱	N ۲۹ ۱۲/۰۵۹	E ۵۰ ۱۹/۴۳۸	۱۰۰	۱۱/۱۰



شکل ۲. جزیره خارک و محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری

Mirvakili, (۲۰۱۳) ایستگاه‌های بالا در جدول ۱ ارائه شده است (et al., 2013) .

۱۰.۲ روش آنالیز رسوبات
به منظور اندازه‌گیری غلظت اجزای هیدروکربنی در رسوبات از جمله ترکیبات آلیفاتیک، از دستگاه کروماتوگرافی گاز از نوع آشکارساز یونیزاسیون شعله ای (GC-FID) نوع VARRIAN مدل CP-3800 استفاده شد. گاز حامل در این دستگاه هلیم است که با نرخ جریان 1ml min^{-1} در حرارت آونی معادل 60 تا 150 درجه سانتی‌گراد برای 10 درجه سانتی‌گراد در دقیقه تنظیم شده است. در واقع دما ابتدا 2 دقیقه در دمای 60 درجه سانتی‌گراد نگه داشته می‌شود، سپس با گردایان $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به 150 درجه سانتی‌گراد می‌رسد و به مدت 10 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 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 محتوى مواد آلی تفکیک شد. درصد ذرات ریزدانه یا ذرات عبوری از الک 63 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).

۳.۰.۳ شاخص CPI

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

$$\text{CPI} = \frac{2(\text{C}27 + \text{C}29)}{\text{C}26 + 2\text{C}28} + \text{C}30$$

(Boehm 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

تولosa 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)

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

اما 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)

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

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 حلal مناسب مانند هگزان/متیلن کلراید به وسیله دستگاه Soxhlet استخراج و برای قرائت تغییض شدند. در این روش با افزودن ماده جانشین و قراردادن محلول در برابر حلal استخراج کننده به مدت ۱۴ تا ۲۴ ساعت و جمع‌آوری و تغییض عصاره با دستگاه K-D Mirvakili, et al., 2013) مواد در رسوبات استخراج شدند. 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 انجام گرفته روی ترکیبات هیدروکربنی آلفاگاتیک در نفت‌اند، هر یک در بازه خاص مبین یکی از خصوصیات آلودگی مشاهده شده‌اند. این شاخص‌ها عبارت‌اند از:

۳.۰.۳. 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 پراکنده‌گی هیدروکربن‌های ناشی از سیانوباکترها و فیتوپلانکتون‌های دریابی است (Borman, et al., 1987; Colombo, et al., 1989).

۲.۰.۳. 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 ۱/۶ تا ۱/۷ مبین حضور بیشتر پریستان در منطقه و شاخص هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیکی (ورودی‌های پلانکتونی و باکتریایی) است (Lecaros, et al., 1991). همچنین، تغییرات این نسبت میان میزان بلوغ نفت و نوع محیط رسوبی تشکیل دهنده نفت‌اند. مقادیر این نسبت در شکل ۳ ارائه شده است.

۷. بحث و نتیجه‌گیری

۱.۷. غلظت هیدروکربن‌های آلیافاتیک (AHC) در رسوبات منطقه

شکل ۴ نشان‌دهنده میزان غلظت TPH در نمونه‌های رسوبات سطحی برداشته شده 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 نشست 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 کشته‌ها 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

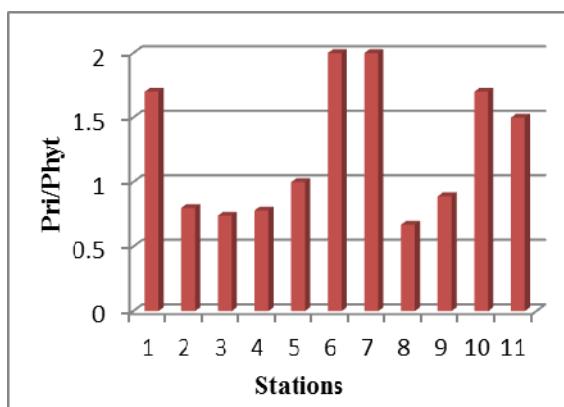
۵. نسبت آلکان‌های با تعداد اتم کربن فرد به زوج (Odd/Even)

آلکان‌های نرمال نفت دارای تعداد متنوعی از اتم‌های کربن‌اند. تعداد اتم کربن فرد نسبت به زوج برای نفت خام 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 ساخته شده از فرایندهای بیولوژیکی است.

۶. نسبت پریستان به فیتان (Pri/Phyt)

آلکان‌های ایزوپریونید 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 مشاهده ای استفاده کرد. حضور این ترکیبات و فراوانی نسبی آن نسبت به سایر آلکان‌های نفت به منزله شاخصی مناسب، میان 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 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 در بردارنده 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.

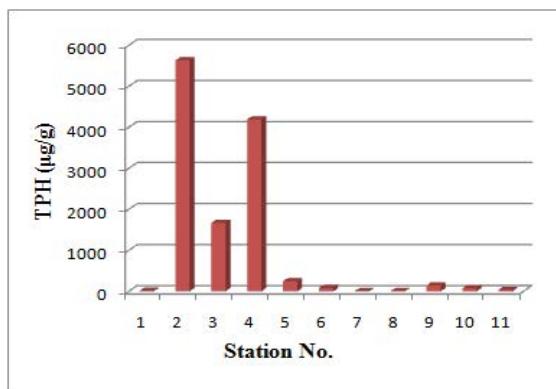
با توجه به پروفیل‌های در شکل ۵ مشاهده می‌شود که بیشترین میزان غلظت C18-*n* در ایستگاه‌های ۲، ۳ و ۴ وجود دارد که در مجاورت اسکله T واقع شده‌اند (شکل ۲)

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 ۲۲۲ میکروگرم بر گرم است.

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

ریدمن و همکارانش نیز در مطالعات خود شاخص آلودگی رسوبات به هیدروکربن‌های کل را غلظت‌های زیاد $100\text{ }\mu\text{g/g}$ عنوان کرده‌اند (Readman, et al., 2002) تولوسا و همکارانش بر اساس مطالعات ولکمن و همکاران در سال ۱۹۹۲، غلظت‌های بالاتر از $500\text{ }\mu\text{g/g}$ بهمنزله آلودگی شدید رسوبات و غلظت‌های پایین‌تر از $10\text{ }\mu\text{g/g}$ 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 ۶-۳ 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 آلkan های 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 ۱/۴-۰/۷ محاسبه شدند (جدول ۲). مقادیر شاخص ها دلالت بر این دارند که هیدروکربن های در رسوبات در ایستگاه ۵، نزدیکتر به اسکله نفتی T، دارای منشأ نفت خام اند و هیدروکربن های ایستگاه ۶، با فاصله بیشتر از اسکله نفتی T، منشأ گیاهی (بیولوژیکی) دارند.

شاخص های محاسبه شده برای ایستگاه ۷ واقع در شمال جزیره خارک و ایستگاه های ۱، ۱۰ و ۱۱ در قسمت جنوبی جزیره (شکل ۲) با کمترین مقدار غلظت TPH، همگی نشان‌دهنده منشأ بیولوژیکی هیدروکربن ها در رسوبات این ایستگاه هاست. از جمله مقدار شاخص CPI برای تمامی این ایستگاه ها 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 نمونه ها عددی بزرگتر از ۵۰ است. شاخص Pri/Phyt در رسوبات ۴ ایستگاه در بازه ۰/۶-۰/۷ قرار دارند و میزان شاخص Odd/Even در تمامی این ایستگاه ها بین مقادیر ۸ تا ۱۰ است (جدول ۲). تمام مقادیر شاخص های بیان شده، دلالت بر بیولوژیکی بودن منشأ هیدروکربن ها در رسوبات این ۴ ایستگاه دارد.

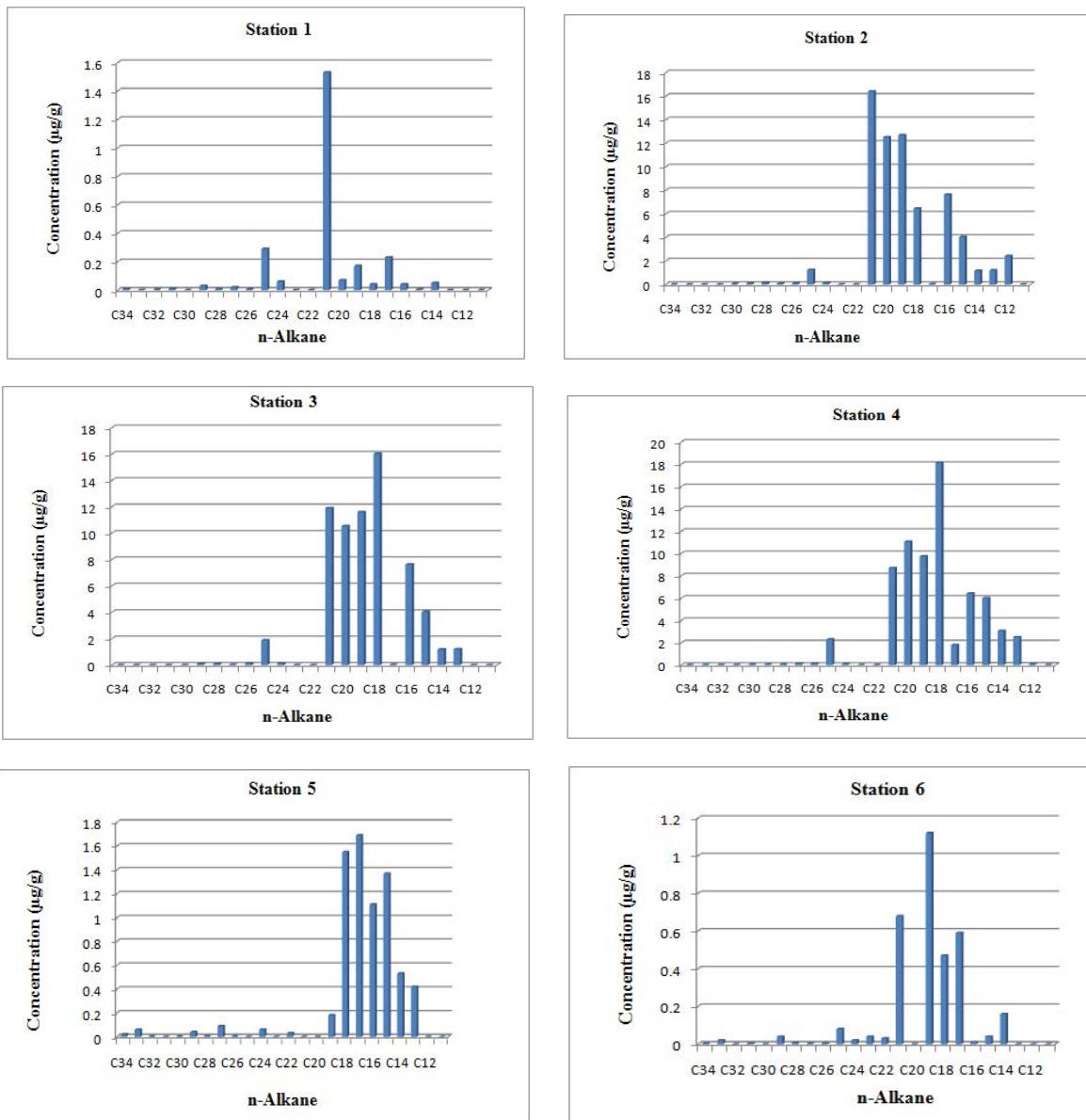
بنابراین، وضعیت عمومی هیدروکربن های مشاهده شده در رسوبات خط ساحلی جزیره خارک با استفاده از شاخص های ایجاد شده بیانگر منشأ نفت های فسیلی در نقاط مجاور اسکله های نفتی، که در آن فعالیت های نفتی زیاد صورت می گیرد، و منشأ طبیعی و بیولوژیکی در ایستگاه های دورتر از اسکله های نفتی جزیره است.

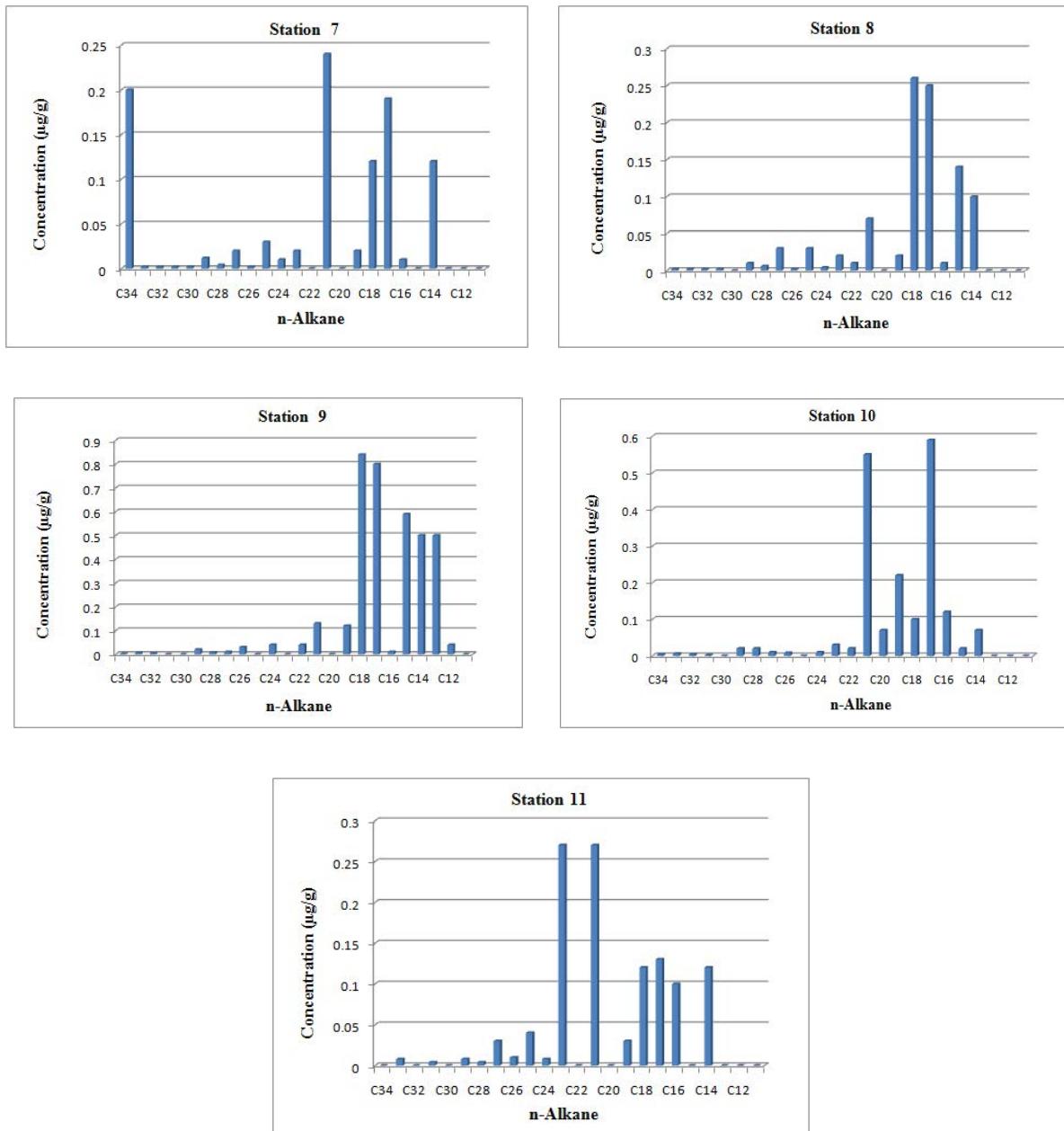
و بیشترین مقادیر TPH را دارند (شکل ۴). بر اساس شاخص های ذکر شده نشان‌دهنده این مطلب است که هیدروکربن های در رسوبات این ایستگاه ها از نفت خام (نفت فسیلی) نشئت می گیرند. با بررسی شاخص های دیگر در این ایستگاه ها نیز به نتیجه مشابه می رسیم، به این معنی که میزان غلظت n-C17 در این نواحی بسیار کم، مقدار شاخص n-C16 کمتر از ۱۵ و مقدار هر دو شاخص Odd/Even و CPI در حدود ۱ است. همچنین، میزان شاخص NAR در این ایستگاه ها نزدیک به صفر است. مقادیر شاخص Pris/Phyt نیز در این ایستگاه ها در محدوده ۰/۶-۱ قرار دارند (جدول ۲). نتایج به دست آمده از تمامی شاخص های آلفا تیک بیانگر این است که منشأ هیدروکربن ها در ایستگاه های ۲، ۳ و ۴ نزدیک پایانه نفتی اصلی جزیره خارک، نفت خام است، که ناشی از فعالیت های انجام شونده و نشت نفت به دریا در این پایانه است.

در ایستگاه های ۸ و ۹ که در نزدیکی اسکله نفتی آذرباد واقع شده اند (شکل ۲) غلظت TPH در مقایسه با ایستگاه های نزدیک اسکله T کمتر است (شکل ۴). در این ایستگاه ها میزان غلظت n-C18 از سایر ترکیبات به صورت چشمگیری بیشتر است (شکل ۵). مقدار شاخص های CPI و Odd/Even در ایستگاه های 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 محدوده های ذکر شده برای شاخص های متفاوت نشان‌دهنده این است که منشأ هیدروکربن ها و رسوبات این دو ایستگاه نیز نفت خام است. ایستگاه های ۵ و ۶ در سواحل شرقی جزیره و با کمی فاصله از اسکله T قرار دارند (شکل ۲). در این ایستگاه ها مقادیر TPH بسیار کمتر از ایستگاه های نزدیک به اسکله اند (شکل ۴) و غلظت های n-C17 و n-C18 نسبت با سایر ترکیبات بیشترند (شکل ۵). مقادیر شاخص CPI برای ایستگاه ۵ نزدیک ۱ و برای ایستگاه ۶ در

جدول ۲. مقادیر شاخص‌های محاسبه شده 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/V
۲	۸/۷	۰/۱۴	۱/۲	۱/۱۸	۰/A
۳	۸/۷۱	۰/۱	۰/۸	۰/۸۶	۰/۷۴
۴	۱۰/۹۶	۰/۱۵	۰/۸	۰/۸	۰/۷۸
۵	۷/۳۶	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/V
۱۱	۵۶/۶	۰/۷۹	۳/۲	۸/۲۵	۱/۵





شکل ۵. غلظت آلکان‌های نرمال در رسوب ایستگاه‌های جزیره خارک

آلودگی بسیار کم تا متوسط در ایستگاه‌های دورتر از منابع فعالیت‌های نفتی است. در ایستگاه‌های نزدیک به اسکله‌های شرقی و غربی (به ویژه در نزدیکی اسکله T)، این میزان شدید است و با فاصله‌گرفتن از پایانه‌های نفتی، غلظت TPH کم شود و در نواحی شمالی و جنوبی جزیره به حداقل می‌رسد. استفاده از شاخص‌های مرتبط نشان داد که هیدروکربن‌های مشاهده شده در رسوبات مورد مطالعه علاوه بر منشأ نفتی که بیشتر در ایستگاه‌های

۸. جمع‌بندی

با استفاده از آنالیز هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های نفتی از رسوبات خط ساحلی جزیره خارک و از طریق بررسی مقایسه‌ای این غلظت‌ها با رهنمودها و استانداردها، وضعیت آلودگی رسوبات این منطقه به هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) بررسی شد. نتایج مطالعات بر مبنای غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی TPH، نشان دهنده آلودگی شدید در ایستگاه‌های مجاور اسکله‌های نفتی و

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 پایانه‌های 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 منشا هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی»، مجله محیط‌شناسی، سال سی و هفتم، صص ۹۷ - ۱۰۴.

عباسی، 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. Hi drocarburos paraf_õnicos en aguas del Estrecho de Magallanes. *Revista de Biología Marine* 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: C oastal 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.