

## منشاء هیدروکربن‌ها در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های گلستان و مازندران

### چکیده

در این تحقیق با انجام نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر دریا نسبت به تعیین غلظت هیدروکربن‌های محلول و نامحلول آلیفاتیک (AHC) و آروماتیک (PAH) در سطح منطقه‌ای وسیعی از مرزهای آبی جنوب دریای خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران اقدام گردیده و مقادیر بدست آمده با غلظت‌های پیشین مقایسه گردیده است. بررسی غلظت کل این ترکیبات در رسوبات ساحلی منطقه مورد مطالعه گویای پراکندگی آنها به ترتیب در بازه  $39/1-4/3 \text{ } \mu\text{g/g}$  و  $15000-3000 \text{ } \mu\text{g/g}$  با تمرکز بیشتر در قسمت‌های مرکزی استان مازندران است. بررسی مقایسه‌ای غلظت‌های یاد شده گویای آن است که علیرغم غلظت پایین این ترکیبات، هیدروکربن‌های فوق در سواحل ایرانی دریای خزر به طور محسوس دارای غلظتی بالاتر از سواحل ترکمنستان و قزاقستان می‌باشند. در این مطالعه همچنین به منظور تعیین منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC) مشاهده شده نسبت به توسعه مجموعه‌ای از شاخص‌های کمی اقدام شده است. بررسی این شاخص‌ها گویای منشأ بیولوژیکی و غیرنفتی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای عمدتاً ناشی از واکس‌های تولیدی با گیاهان عالی خشکی، در محدوده جنوب شرقی دریای خزر است. این درحالی است که در مطالعات مشابه، هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در سواحل جنوب غربی خزر در منتهی الیه سواحل غربی استان گیلان بیشتر از منشأ نفت‌های فسیلی گزارش شده‌اند. منشأ بیولوژیک هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در این سواحل به این ترتیب، عدم تأثیرپذیری سواحل استان‌های مازندران و گلستان از آلاینده‌های نفتی ورودی به سواحل غربی این دریا در مجاورت کشور آذربایجان را نشان می‌دهد.

### کلید واژه

منشاء، هیدروکربن، آلودگی نفتی، رسوبات، شاخص، دریای خزر

### سرآغاز

آن بخش اعظم آب ورودی به دریا را به خود اختصاص داده‌اند (مستقیماً، ۱۳۸۴). علاوه بر اهمیت بسیار بالای شیلاتی این دریا، نوار ساحلی جنوبی دریای خزر در مجاورت استان‌های شمالی ایران همه ساله پذیرای میلیون‌ها گردشگر داخلی و خارجی بوده و بی‌تردید این سواحل مهم‌ترین مؤلفه اکوتوریسمی ایران محسوب می‌شوند. وجود مناطق جمعیتی متعدد در سواحل این دریا ورود مقادیر چشمگیری از انواع فاضلاب‌های خانگی و صنعتی به آن محسوب شده در کنار رشد و توسعه فعالیت‌های اکتشاف، استخراج و انتقال نفت خام در کشورهای حاشیه، بویژه در سواحل مرکزی و جنوب غربی دریاچه خزر، حجم

دریای خزر به عنوان بزرگترین دریاچه دنیا یکی از مهم‌ترین پیکره‌های آبی سطح زمین از منظر اکوسیستم آبی محسوب می‌شود. دریای خزر با وسعتی در حدود  $436/000$  کیلومتر مربع به درازای  $1200$  کیلومتر و پهنای  $220$  تا  $550$  کیلومتر در عرض شمالی  $36$  درجه و  $33$  دقیقه تا  $47$  درجه و  $5$  دقیقه و طولی شرقی  $46$  درجه و  $43$  دقیقه تا  $54$  درجه و  $50$  دقیقه واقع شده است. رودخانه‌های سواحل جنوبی آن، واقع در استان‌های شمالی ایران، فقط  $2-3$  درصد آب ورودی به این دریا را تأمین می‌کنند، در حالی که رودخانه‌های شمالی

عمدتاً از فعالیت‌های بیولوژیکی<sup>۲</sup> منشاء می‌گیرند، مخلوط می‌شوند، در مطالعه آلودگی‌های نفتی رسوبات دریایی، تشخیص و تفکیک منشاء هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در منطقه بسیار با اهمیت تلقی شده و قسمت اصلی از این نوع مطالعات را به خود اختصاص می‌دهد. به این ترتیب با تفکیک هیدروکربن‌های طبیعی و زمینه‌ای شکل گرفته از سنتز بیولوژیکی از هیدروکربن‌های نفتی با منشاء نفت‌های فسیلی، امکان تعیین منبع و نوع آلودگی مشاهده‌ای برای انجام اقدامات کنترلی و مقابله‌ای به نحو مطلوب‌تری ممکن می‌شود (Commendatore, et al., 2000). در این زمینه به منظور تعیین منشاء نفت و نوع مواد آلی پایه تشکیل‌دهنده نفت، تاکنون مجموعه‌ای وسیع از نشانگرهای زیستی ارائه شده است. نشانگرهای زیستی<sup>۳</sup>، فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای هستند که از ارگانسیم‌های زنده مشتق می‌شوند. ساختمان شیمیایی اصلی این مشخصه‌ها در طول مسیر تحول ماده آلی به نفت یا اصلاً تغییر نکرده، یا تغییرات اندکی می‌کنند. نشانگرهای زیستی، می‌توانند در مورد نوع ماده آلی سنگ منشاء، شرایط محیطی رسوبی، بلوغ حرارتی نفت، درجات تخریب مولکولی، سیمای کانی‌شناسی و سن زمین‌شناسی محل، اطلاعات مفیدی در اختیار قرار دهند. نشانگرهای زیستی محدوده وسیعی از مشخصه‌ها اعم از میزان استران‌ها، نسبت پرستان به فیتان، نسبت فیتان به آلکان نرمال ۱۸ کربنه (n-C18)، نسبت استران به هویان، نسبت پرستان به آلکان نرمال ۱۷ کربنه (n-C17) و ... را دربر می‌گیرد که هر یک برای اهداف خاصی مورد استفاده قرار می‌گیرند (Gawad, et al., 2008, Tolosa, et al., 2004). مطالعات گسترده انجام شده بر روی این مشخصه‌ها مبین محدوده تغییرات هر نشانگر در تعیین خصوصیات نفت است. غیر از نشانگرهای زیستی، مشخصه‌های دیگری معروف به مشخصه‌های غیربیومارکری اعم از شاخص برتری کربن<sup>۴</sup> (CPI<sup>۳</sup>)، نسبت نفتن به پارافین، سولفور، آلکان‌های نرمال دارای ۲۱ تا ۳۵ اتم کربن و ... وجود دارند که آنها نیز با توجه به طیف تغییرات، قرارگیری نفت ردیابی شده در یکی از گروه‌های موجود را نشان خواهند داد. بررسی و آنالیز و مشخصه‌های غیرزیستی موجود در رسوبات به این ترتیب، اطلاعاتی جامع از جابجایی لکه نفتی، ماهیت و منشاء آلودگی هیدروکربنی و سرنوشت آن در نمونه‌های رسوب مورد بررسی در اختیار قرار خواهد داد. تاکنون مطالعات بسیار محدودی جهت تعیین منشاء

بسیار بالایی از انواع هیدروکربن‌های نفتی به این دریاچه طی سالیان اخیر ذکر شده است. جدا از منابع طبیعی، ورود هیدروکربن‌های نفتی، حفاری‌های نفتی، استخراج نفت، سرریز از چاهها، انتقال و پالایش نفت، انفجار خطوط لوله و چاههای نفت، تصادفات محتمل، آب‌خن و آب تعادل کشتی‌ها، پسماندهای تأسیسات ساحلی و فراساحلی استخراج نفت در کنار تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی ورودی به دریا، یا رودخانه‌های منتهی به آن عمده‌ترین منابع ورود آلاینده‌های نفتی به دریای خزر گزارش شده‌اند (Effimoff, 2000; Karpinsky, 1992). براساس گزارش‌های کاپلین (۱۳۷۴) طی سالهای ۱۹۸۶ تا ۱۹۹۰ در حدود ۹۴ تا ۱۴۶ هزار تن مواد نفتی بتنهایی از طریق رودخانه ولگا و طی سالهای ۱۹۸۸ تا ۱۹۹۰ مقدار ۲۲/۱ هزار تن آلاینده نفتی از رودخانه‌های ترک، اورال و کورا وارد دریای خزر شده است که آلودگی مناطق مجاورت این رودخانه‌ها را به دنبال داشته است. هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شده در دریا، به‌طور کلی می‌توانند از دو منشاء نفت بیولوژیکی (سنتز پلانکتونی، گیاهی و جانوری) و نفت خام، یا فسیلی نشأت گیرند. مواد واکسی با منشاء گیاهان خشکی، تجزیه و سوختن مواد بیولوژیکی و سنتز هیدروکربن‌ها ناشی از فعالیت گیاهان، فیتوپلانکتون‌ها، حیوانات، باکتری‌ها و جلبک‌های بزرگ مقیاس و میکروسکوپی اصلی‌ترین منابع بیولوژیک ورود هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک به دریاها تلقی می‌شوند در حالی که نفت‌های تولیدی بر اثر بلوغ حرارتی تراوش یافته از حوزه‌های نفتی طی فعالیت‌های استخراج و بهره‌برداری و هیدروکربن‌های حاصله از سوختن ناقص نفت منابع عمده ورود نفت‌های فسیلی در طبیعت محسوب می‌شوند (Tolosa, et al., 2004). هیدروکربن‌های نفتی چه از منشاء فعالیت‌های بیولوژیکی، چه با منشاء فسیلی به محض ورود به دریا تحت تأثیر تغییرات فیزیکی (انحلال، انتقال، پخش، تبخیر و هوازدگی)، شیمیایی (اکسیداسیون و فتواکسیداسیون) و بیولوژیکی سرنوشت‌های متنوعی در محیط خواهند یافت. این آلاینده‌های آلی پس از سر گذراندن محدوده وسیعی از اتفاقات فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی به دلیل خاصیت آبگریزی<sup>۱</sup> خود در نهایت جذب محیط‌های رسوبی می‌گردند (Tolosa et al., 2004). با توجه به آنکه هیدروکربن‌های ناشی از لکه‌های نفتی ورودی به دریا با هیدروکربن‌های زمینه‌ای یا ترکیبات آلی از پیش موجود در محیط که

مشاهداتی در مناطق شمالی خزر در مجاورت جزیره Tyulenii را بیولوژیک و از منشاء فیتوپلانکتون‌ها گزارش کرده‌اند. در مطالعه حاضر از طریق انجام نمونه‌برداری‌های متعدد از رسوبات سطحی دریاچه خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران ضمن ارائه و بررسی مقایسه‌ای غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC)، هیدروکربن‌های آروماتیک (AH) و ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) موجود در رسوبات، بر مبنای نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های و از طریق توسعه شاخص‌های موجود، نسبت به تعیین ماهیت، نوع و منشاء هیدروکربن‌های موجود در رسوبات منطقه اقدام شده است.

### مواد و روش بررسی روشی تحقیق

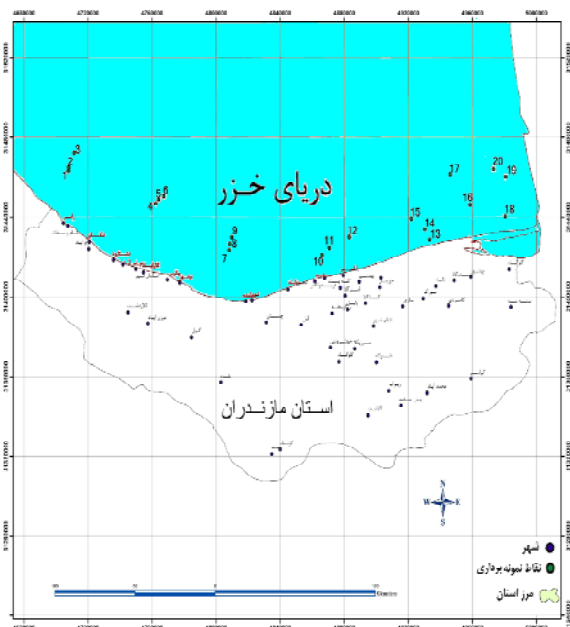
در این تحقیق، سواحل جنوبی دریای خزر در محدوده استان‌های مازندران و گلستان از طریق انجام نمونه‌برداری در طول نوار ساحلی در عمق‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مطالعه که در انتهای سال ۸۵ صورت پذیرفته با انجام نمونه‌برداری از ۲۰ نقطه مختلف در ۶ ناحیه مجزا در عمق‌های متفاوت نسبت به تعیین میزان غلظت هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات ساحلی منطقه مورد مطالعه اقدام شده است. مشخصات و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول شماره (۱) و شکل شماره (۱) آورده شده است. نمونه‌برداری از رسوبات سطحی به وسیله نمونه‌بردار چنگکی<sup>۶</sup> انجام شده و نمونه‌ها پس از خشک کردن با روش انجمادی در شرایط استاندارد USEPA-SW-846 تا رسیدن به آزمایشگاه و قرائت میزان هیدروکربن‌های موجود حفظ شده‌اند. در این مطالعه، با توجه به تجمع بیشتر آلاینده‌ها در ذرات رسوبی ریزتر در مقابل ذرات درشت دانه به دلیل خاصیت جذب بالاتر این ذرات، اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌های مورد بررسی بر روی رسوبات ریزدانه انجام پذیرفته است. از این‌رو رسوبات جمع‌آوری شده در آزمایشگاه پس از عبور دادن از الک ۶۳ میکرون آماده قرائت شده‌اند. موقعیت و مشخصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری و درصد ذرات ریزدانه ( $63 \mu m$ ) در هر یک از ایستگاه‌های فوق در جدول شماره (۱) قید شده است. اندازه‌گیری هیدروکربن‌های نفتی بر اساس روش SW-846 #8015B و اندازه‌گیری هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک با استفاده از روش SW-846#8100 ارائه شده به وسیله سازمان حفاظت محیط زیست

هیدروکربن‌های نفتی در سطح دریاچه خزر گزارش شده است، به طوری که در این زمینه تنها مطالعات Tolosa و همکارانش (2004) و مطالعات Brekhovskikh و Nemirovskaya (2008) را می‌توان نام برد. Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ طی مطالعات گسترده خود از طریق انجام نمونه‌برداری‌های متعدد از رسوبات سطحی دریای خزر علاوه بر بررسی وضعیت آلودگی رسوبات به هیدروکربن‌های نفتی، منشأ متفاوت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در نقاط مختلف این دریا را نیز مورد بررسی قرار داده‌اند.

ایشان در نتیجه مطالعات خود میزان غلظت کل هیدروکربن یا مجموع هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک در رسوبات نواحی مختلف دریای خزر را در محدوده  $29-1820 \mu g/g$  گزارش کرده‌اند. غلظت‌های بالا از این مشخصه در قسمت‌های جنوبی غربی در مجاورت و پایین دست سواحل آذربایجان و غلظت‌های کمتر آن در نواحی شمالی و شرقی آن گزارش شده است.

Tolosa و همکاران (2004) غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک<sup>۵</sup> (PAHs<sup>۴</sup>) در سواحل قزاقستان، روسیه، آذربایجان، ایران و ترکمنستان را به ترتیب در بازه ۷ تا ۲۹۴، ۶ تا ۳۴۵، ۳۳۸ تا ۲۹۸۸، ۹۴ تا ۱۷۸۹ و ۳/۳ تا ۴/ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده‌اند. ایشان منشاء هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات قسمت‌های شمالی را غیرنفتی از منشاء فیتوپلانکتون‌ها و سیانوباکترها و منشاء آن در مجاورت سواحل ایران و قزاقستان را از واکنش‌های ناشی از گیاهان عالی خشکی گزارش کرده است. ایشان همچنین منشاء هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در قسمت‌های مرکزی و جنوبی غربی در مجاورت آذربایجان و سواحل شمال غربی ایران را نفتی و فسیلی عنوان کرده‌اند.

Brekhovskikh و Nemirovskaya (2008) نیز میزان غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در قسمت‌های شمالی دریاچه خزر را در محدوده  $70-4557 \mu g/g$  و غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک را در محدوده بسیار وسیع  $378-4800 \mu g/g$  گزارش کرده‌اند. ایشان با استفاده از شاخص‌های موجود منشأ ترکیبات آلیفاتیک مشاهده شده در سواحل شمالی خزر در مجاورت کانال Bakhtemir را ترکیبی از هر دو منشأ نفت فسیلی و بیولوژیک با غلبه نفت‌های منشأ گرفته از فعالیت‌های بیولوژیک گزارش کرده‌اند. ایشان منشأ هیدروکربن‌های



شکل شماره (۱): موقعیت محل‌های نمونه برداری از رسوبات ساحلی دریای خزر

### شاخص‌های موجود

همان‌طور که اشاره شده به منظور تشخیص نوع، منشأ و ماهیت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات، براساس نشانگرهای زیستی تعریف شده، تاکنون مجموعه‌ای از شاخص‌ها به شرح زیر توسعه داده شده است. این شاخص‌ها که نتیجه مطالعات مجزای انجام گرفته بر روی ترکیبات هیدروکربنی آلیفاتیک موجود در نفت است هر یک در یک بازه خاص مبین یکی از خصوصیات آلودگی مشاهده شده خواهند بود. این شاخص‌ها عبارتند از:

### تعیین هیدروکربن غالب<sup>۷</sup> یا آلکان نرمالی<sup>۸</sup> با بیشترین غلظت:

به اعتقاد Clark و Finley (۱۹۷۳) برای نمونه‌های نفتی<sup>۹</sup> این شاخص بر مشاهده غلظت‌های بالا از آلکان ۱۸ کربنه (C18) تاکید دارد، در حالی که حضور غلظت‌های بالا از آلکان‌های نرمال ۱۵، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ کربنه (C15، C17، C19، C21) شاخص حضور هیدروکربن‌های ناشی از انواع مختلف جبلک‌های دریایی بزرگ و میکروسکوپی است. فراوانی آلکان‌های ۱۷ کربنه (C17) در این میان شاخص پراکنندگی هیدروکربن‌های ناشی از سیانوباکترها و فیتوپلانکتون‌های دریایی است. آلکان‌های نرمال ۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۹

امریکا و با دستگاه کروماتوگرافی گاز انجام گرفته است. به منظور آماده سازی و استخراج مواد آلی از رسوبات از روش SW-846#3540C معروف به روش SOXHLET استفاده شده است. در این روش با افزودن ماده جانشین مناسب و قرار دادن محلول در برابر حلال استخراج کننده به مدت ۱۶ تا ۲۴ ساعت و در نهایت جمع آوری و تغلیظ عصاره با دستگاه K-D، مواد آلی موجود در رسوبات استخراج شده‌اند. علاوه بر تعیین غلظت بخش‌های محلول و نامحلول هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک، غلظت آلکان‌های نرمال نفتی با تعداد کربن‌های مختلف (n-C12 تا n-C36)، پرستان و فیتان نیز محاسبه شده است. غلظت‌های ارائه شده از این ترکیبات در ادامه برای بررسی مقایسه‌ای مشاهده ترکیبات و توسعه شاخص‌های مرتبط با منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

### جدول شماره (۱): مشخصات ایستگاههای نمونه برداری 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' ۶۷۳"	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	۳۲/۸
۱۳	۵۲° ۱۵' ۱۲۲"	۳۶° ۵۱' ۸۹۸"	۱۰	۳۴/۸
۱۴	۵۲° ۱۳' ۱۳۳"	۳۶° ۵۴' ۵۹۲"	۱۹	۶۰/۳
۱۵	۵۲° ۰۷' ۴۴۱"	۳۹° ۴۹' ۱۰۵"	۲۸	۶۳/۹
۱۶	۵۳° ۳۳' ۰۶۳"	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' ۰۲۳"	۳۷° ۰۹' ۰۵۳"	۱۲	۶۹/۷
۲۰	۵۳° ۴۱' ۹۱۲"	۳۷° ۱۱' ۰۵۳"	۱۶	۷۴/۲

و Farrington (1977) نیز این شاخص را به صورت مجموع غلظت آلکان‌های با تعداد کربن فرد نسبت به مجموع آلکان‌های با تعداد کربن زوج تعریف کرده‌اند. براساس این تعریف نیز نسبت فوق برای مشخصات نفت خام پارامتری در حدود ۱ است در حالی که وقتی هیدروکربن‌های محصول فرایندهای بیولوژیکی در نمونه مشاهده شده افزایش می‌یابند این نسبت بزرگتر از ۱ (در محدوده ۳ تا ۶) خواهد شد (Hong, et al., 1995, Wang, et al., 1999).

**نسبت آلکان‌های با تعداد اتم کربن فرد به زوج (Odd/ Even):** آلکان‌های نرمال نفت دارای تعداد متنوعی از اتم‌های کربن هستند. تعداد اتم کربن فرد نسبت به زوج برای نفت خام غلبه خاصی ندارد و در محدوده ۱ تغییر می‌کنند در حالی که برای واکس‌هایی گیاهی، آلکان‌های با زنجیره فرد ۸ تا ۱۰ برابر بیشتر از آلکان‌های با زنجیره کربن زوج هستند (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.

**نسبت پرستان به فیتان (Pri/Phy):** آلکان‌های ایزوپرنوئید<sup>۱۲</sup> معمول نفت یعنی پرستان و فیتان در اکثر نفت‌ها به مقدار زیاد موجود هستند بنابراین با توجه به فراوانی زیاد آنها، این ترکیبات به طور مستقیم توسط دستگاه GC-FID قابل اندازه‌گیری هستند. مقدار نسبت پرستان به فیتان در نفت‌های مختلف با هم تفاوت دارد.

از این نسبت برای تعیین منشأ آلاینده نفتی مشاهده‌ای می‌توان استفاده کرد. حضور این ترکیبات و فراوانی نسبی آن نسبت به سایر آلکان‌های نفت به عنوان شاخصی مناسب، مبین وجود منشأ نفتی یا بیولوژیکی هیدروکربن‌های موجود در رسوبات است (Volkman and Maxwell, 1986). مقدار پایین این نسبت در محدوده ۰/۶ تا ۱ مبین وجود هیدروکربن‌های نفتی در منطقه است (Waseda and Nishita, 1998). در حالی که میزان بالای آن در محدوده ۱/۴ تا ۶/۷ مبین حضور بیشتر پرستان در منطقه بوده و شاخص وجود هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیکی (ورودی‌های پلانکتونی و باکتریایی) است (Lecaros et al., 1991). تغییرات این نسبت همچنین مبین میزان بلوغ نفت و نوع محیط رسوبی تشکیل دهنده نفت هستند.

کربنه (C23, C25, C27, C29) نیز شاخص گیاهان آوندی خشکی است. در کل آلکان‌های نرمال فرد با تعداد کربن کم مبین هیدروکربن‌های ناشی از منشأ فیتوپلانکتون‌های دریایی و هومولوگ‌های دراز زنجیر (n-C27 و n-C29 و n-C31) نشان‌دهنده نفت مشتق شده از گیاهان عالی خشکی هستند (Broman, et al., 1987; Colombo, et al., 1989).

**نسبت هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد (LMW<sup>10</sup>/HMW<sup>11</sup>):** این شاخص در واقع نسبت غلظت مجموع آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن کمتر از ۲۰ نسبت به غلظت مجموع آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن بیشتر از ۲۰ است.

مقدار نسبی ۱ برای مشخصه فوق برای هیدروکربن‌های با منشأ نفت خام، پلانکتون‌ها و جلبکها گزارش شده است، در حالی که این مقدار برای باکتری‌های رسوبی، حیوانات دریایی، گیاهان رده بالا مقدار نسبی کمتری نشان داده است (Gearing, et al., 1976). از منظر وضعیت تازگی نفت در محیط، مقدار بالای این شاخص به عنوان نشانه وجود نفت تازه، شناخته می‌شود.

**نسبت n-C16:** این نسبت مجموع غلظت همه آلکان‌های نرمال به غلظت آلکانی 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 (Clark and Finley, 1973).

به این ترتیب مشاهده مقادیر بالای غلظت آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن فرد (n-C23, n-C25) و  $n\text{-alkanes}/\text{C16} > 50$  به طور آشکار مبین توزیع هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیکی در نمونه مورد مطالعه خواهد بود.

**شاخص CPI:** این شاخص برای بیان منشأ آلکان‌های نرمال مشاهده شده در رسوبات استفاده می‌شود. شاخص اولویت کربن بصورت  $2.(C27 + C29) / C26 + (2.C28) + C30$  تعریف می‌شود (Boehm and Requejo, 1986). این شاخص برای هیدروکربن‌های ناشی از نفت خام عددی در حدود ۱ است، در حالی که برای گیاهان آوندی و برای رسوبات غیرآلوده به نفت‌های فسیلی در محدوده ۳ تا ۶ تغییر می‌کند (Colombo, et al., 1989). Tripp

خواهد بود در حالی که عدم حضور، یا غیاب UCM در رسوبات منطقه بدون شواهد شاخص آلودگی می‌تواند گواه حضور هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیکی در منطقه باشد. جدا از موارد مورد اشاره برای تعیین منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک مشاهده‌ای در رسوبات، تعیین منشأ ترکیبات غیرآلیفاتیک، یا هیدروکربن‌های آروماتیک مشاهده‌ای در رسوبات نیز از جمله روش‌های تعیین منابع آلاینده‌های نفتی مشاهده‌ای در منطقه محسوب می‌شود.

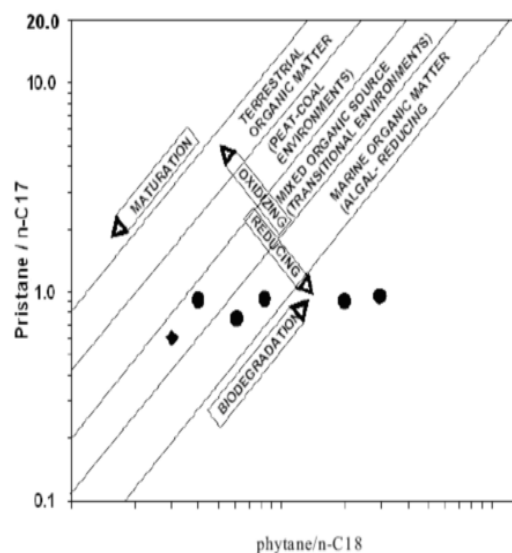
هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) اصولاً براساس منبع خود به سه گروه ۱- هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) ناشی از بلوغ گرمایی<sup>۱۴</sup> که شامل همه ترکیبات والد با وزن مولکولی بیش از ۱۷۸ (غیر از Perylene)، ۲- هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای فسیلی، یا PAHs الکیلیت شده<sup>۱۵</sup> و ۳- هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای طبیعی، یا PAHs ناشی از تبدیل رسوبات به سنگ رسوبی<sup>۱۶</sup> تقسیم می‌شود (Tolosa et al., 2004).

با توجه به نوع و غلظت ترکیبات موجود در هر گروه و از طریق ترسیم مقدار نسبی هر نوع PAHs به درصد برروی نمودار مثلثی، میزان نسبی و غلبه هر نوع PAHs در نمونه تعیین می‌شود. به منظور تشخیص و تفکیک راحت‌تر نوع PAHs غیر از روش ترسیمی، مجموعه‌ای از شاخص‌ها اعم از شاخص پیروژنیک<sup>۱۷</sup> (Wang, et al., 1999)، نسبت Phen/An (Baumard, et al., 1997)، و میزان غلظت ترکیبات Perylene در نمونه (Baumard, et al., 1998b) نیز تاکنون ارائه شده است.

براساس مطالعات انجام گرفته بازه مشخص از وقوع هر یک از این شاخص‌های بیان‌کننده نوع PAHs مشاهده شده خواهد بود. بر این اساس برای تعیین نوع PAHs، قرائت و تعیین غلظت و نوع و ماهیت ترکیبات حلقوی موجود در نمونه‌های مورد مطالعه، امری ضروری است (Venkatesan, 1988).

در این مطالعه با به توجه به نوع داده‌های قرائت شده، هدف بررسی مقایسه‌ای غلظت ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک در رسوبات سطحی محدوده مطالعه و تعیین منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک مشاهده‌ای از طریق توسعه شاخص‌های مرتبط است، از این‌رو از

**شاخص نسبت‌های Pristine/ n-C17 و Phytane/ n-C18:** این نسبت‌ها برای ارزیابی میزان بلوغ گرمایی نفت و میزان نسبی تجزیه بیولوژیکی یا تخریب مولکولی آلکان‌های نرمال در نمونه به کار می‌روند. علاوه بر آن به اعتقاد Shanmugam (1985) با استفاده از گراف و از طریق ترسیم Pristine/n-C17 در مقابل Phytane/n-C18 به صورت شکل شماره (۲) نیز می‌توان نسبت به تعیین نوع و منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات اقدام کرد.



**شکل شماره (۲): گراف تعیین‌کننده منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در لکه نفتی براساس نسبت Pristine/n-C17 و Phytane/n-C18**

### میزان غلظت مشخصه UCM در نمونه

مشخصه UCM، یا مجموع ترکیبات نامحلول<sup>۱۳</sup> در واقع به مجموع ترکیبات نامحلول آلیفاتیک، یا ترکیبات غیرآروماتیک نفت اطلاق می‌شود. میزان این مشخصه به‌طور مستقیم به میزان هوازگی، یا تجزیه مواد و وجود باقیمانده‌های نفتی بستگی دارد (Readman, et al., 1987, Venkatesan, et al., 1980).

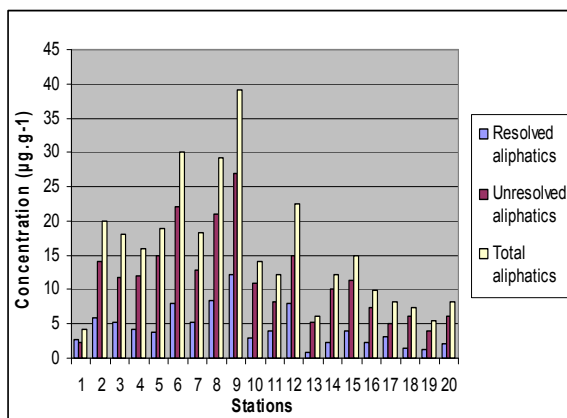
در مناطقی با آلودگی مزمین نفتی، توزیع غلظت‌های بالای UCM و پراکندگی زیاد همه آلکان‌های نرمال نفت در محدوده باز C15 تا C40 مبین حضور هیدروکربن‌های نفتی تجزیه شده در نمونه

شده در سایر نقاط گویای آن است که با وجود غلظت پایین این ترکیبات در سواحل ایران، هیدروکربن‌های آلیفاتیک در سواحل جنوبی خزر دارای غلظتی بالاتر از سواحل ترکمنستان و قزاقستان هستند و از این منظر با سواحل کشور روسیه قابل مقایسه‌اند.

مقادیر مشاهده شده از این نوع هیدروکربن همچنان بسیار پایین‌تر از مقادیر زمینه‌ای گزارش شده در قطب جنوب هستند که آن خود می‌تواند گویای عدم آلودگی این مناطق به این نوع از هیدروکربن‌ها باشد

#### غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک (AH) در رسوبات منطقه

هیدروکربن‌های آروماتیک (AH) در واقع به مجموعه‌ی هیدروکربن‌های حلقوی موجود در نفت خام اطلاق می‌شود که شامل ترکیباتی بسیار پیچیده از صدها هیدروکربن آروماتیک هستند. هیدروکربن‌های آروماتیک به عنوان گسترده‌ترین نوع آلاینده‌های آلی بیشتر سمی و دارای بو هستند. غلظت مشاهده شده از هیدروکربن‌های آروماتیک در مناطق مورد مطالعه در این تحقیق در محدوده ۳۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ میکروگرم در گرم مشاهده شده است. غلظت قسمت‌های محلول و نامحلول هیدروکربن‌های آروماتیک مشاهده شده در این نمونه‌ها نیز به ترتیب در محدوده ۵۶۰۰ تا ۱۲۰۰ و ۱۸۰۰ تا ۱۱۰۰۰ میکروگرم در کیلوگرم مشاهده شده است. غلظت‌های بیشتر از این ترکیبات در قسمت‌های غربی محدوده مورد مطالعه در مجاورت شهرهای نوشهر، چالوس و تنکابن مشاهده شده است. مقادیر این ترکیبات به تفکیک هر ایستگاه در شکل شماره (۴) قید شده است.



شکل شماره (۴): غلظت ترکیبات محلول، نامحلول و کل هیدروکربن‌های آلیفاتیک در ایستگاههای محدوده مورد مطالعه

بررسی منشاء PAHs مشاهده شده در منطقه صرف‌نظر شده و انجام این تحقیق به مطالعات آتی واگذار می‌شود.

#### بحث و نتیجه‌گیری

##### غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC) در رسوبات منطقه

هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC) ترکیباتی متشکل از هیدروژن و کربن بدون حلقه‌های آروماتیک هستند. در ترکیبات آلیفاتیک اتم‌های کربن به صورت رشته‌های شاخه‌ای، غیرشاخه‌ای و حلقه‌های غیرآروماتیک (سیکلیک) به یکدیگر متصل می‌شوند.

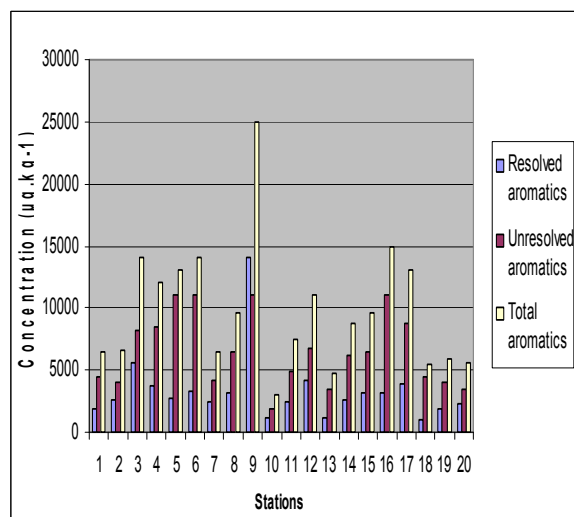
Tolosa و همکاران (2004) در مطالعات جامع خود در دریای خزر تغییرات غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC) در سواحل جنوبی خزر در مجاورت سواحل ایران در محدوده ۱۱۳ تا ۱۱۴ میکروگرم در گرم، در سواحل آذربایجان در محدوده ۳۹-۱۵۱۵ میکروگرم در گرم، در سواحل ترکمنستان در محدوده ۱۴ تا ۱۸ میکروگرم در گرم، در سواحل روسیه در محدوده ۱ تا ۴۲ میکروگرم در گرم و در سواحل قزاقستان در محدوده ۲ تا ۱۴ گزارش کرده‌اند.

Nemirovskaya و همکارانش (2006) نیز در نتیجه تحقیق خود تغییرات غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در سواحل شمالی خزر را در محدوده ۲۰ تا ۱۴۲ میکروگرم در گرم و در کانال رودخانه ولگا ۳۸۸۱ میکروگرم در گرم گزارش کرده‌اند.

Brekhovskikh و Nemirovskaya (2008) نیز میزان غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک در قسمت‌های شمالی دریاچه خزر را در محدوده ۷۰ تا ۴۵۵۷ میکروگرم در گرم گزارش کرده‌اند. این در حالی است که Nemirovskaya (2004) مقدار هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC) زمینه‌ای را در محدوده قطب جنوب به عنوان منطقه‌ای دور از آلودگی‌های غیرطبیعی با منشاء انسانی را در حدود ۱۲ تا ۲۱۰ میکروگرم در گرم گزارش کرده است. بررسی غلظت کل هیدروکربن‌های آلیفاتیک در نمونه رسوبات سطحی مورد مطالعه در این تحقیق، گویای تغییرات غلظت این ترکیبات در بازه ۳/۳ تا ۳۹/۱ میکروگرم در گرم در سواحل مجاور استان‌های مازندران و گلستان با تمرکز بیشتر در قسمت‌های مرکزی ناحیه مورد مطالعه است (شکل شماره ۳). غلظت اجزای محلول و نامحلول هیدروکربن‌های آلیفاتیک در این رسوبات نیز به ترتیب در بازه ۷۸/۰ تا ۲/۲ و ۴/۲ تا ۲۷ میکروگرم در گرم در تغییر بوده است. بررسی مقایسه‌ای غلظت‌های یاد شده با مقادیر مشاهده

Nemirovskaya و همکارانش (۲۰۰۶) نیز غلظت ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای در سواحل شمالی خزر را در بازه ۶ تا ۷۶ میکروگرم در کیلوگرم و در کانال رودخانه ولگا را در بازه ۸ تا ۱۵۴ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده‌اند.

Brekhovskikh و Nemirovskaya (2008) نیز در نتیجه مطالعات خود غلظت این هیدروکربن‌ها در سواحل شمالی را در محدوده ۴ تا ۴۸۰۰ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده‌اند. Wang و همکاران (2001) غلظت PAHs در بندر Boston در ایالات متحده را در محدوده ۷۳۰۰ تا ۳۵۸۰۰ میکروگرم در کیلوگرم، Benlahcen و همکاران (۱۹۹۷) این مقدار را در خلیج Lazaret در کشور فرانسه در بازه ۱۶۰۰ تا ۴۸۰۹۰ میکروگرم در کیلوگرم، Baumard و همکاران (b1998) مقدار PAHs در خلیج Arcachon در کشور فرانسه را در محدوده ۹۰۰ تا ۴۱۰۰ میکروگرم در کیلوگرم، Budzinski و همکاران (1997) مقدار فوق را در خور Gironde در فرانسه ۶۲۲ تا ۴۸۸۸، Burt و Ebell (1995) این پارامتر را در شرق استرالیا در محدوده ۳۲۰۰ تا ۱ میکروگرم در کیلوگرم، Readman و همکارانش (2002) مقدار آن در سواحل دریای سیاه را در حدود ۷ تا ۶۳۸ میکروگرم در کیلوگرم، Magi و همکاران (2002) مقدار پارامتر فوق در سواحل دریای آدریاتیک را در محدوده ۲۴ تا ۵۰۱، Hong و همکاران (1995) آنرا در بندر ویکتوریای هنگ کنگ در بازه ۳۵۰ تا ۴۵۰ میکروگرم در کیلوگرم، Cripps (1994) آنرا در محدوده جزیره Orkney جنوبی در قطب جنوب ۸ تا ۲۸۰ میکروگرم در کیلوگرم و Winkels و همکاران (1998) این مشخصه را در دلتای رودخانه ولگا در حدود ۴۰ گزارش کرده‌اند. نتایج نمونه‌برداری‌های انجام شده در تحقیق حاضر گویای تغییرات غلظت کل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در رسوبات سطحی مورد مطالعه در بازه ۱۵۰ تا ۱۶۰۰ میکروگرم در کیلوگرم با غلظت بیشتر در قسمت‌های مرکزی استان مازندران است. این مقادیر به‌طور چشمگیری بیشتر از مقادیر گزارش شده در دیگر رسوبات ساحلی خزر در مجاورت کشورهای روسیه، ترکمنستان و قزاقستان است که این موضوع می‌تواند زنگ خطری برای آلودگی‌های حاد رسوبات منطقه به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در آینده باشد. میزان غلظت ترکیبات فوق به تفکیک هر ایستگاه در شکل شماره (۵) قید شده است.



شکل شماره (۴): غلظت ترکیبات محلول، نامحلول و کل هیدروکربن‌های آروماتیک در ایستگاههای محدوده مورد مطالعه

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در واقع به بخشی از هیدروکربن‌های آروماتیک نفت اطلاق می‌شود که از به هم پیوستن تعداد زیادی حلقه بنزنی به وجود می‌آیند.

ترکیبات گروه PAHs در میان هیدروکربن‌های آروماتیک، به دلیل سمی بودن بسیار زیاد از جمله آلاینده‌های اصلی محیط‌زیست تلقی می‌شوند.

این ترکیبات که از احتراق<sup>۱۶</sup> و اکسیداسیون ناقص مواد آلی، بویژه سوخت‌های فسیلی حاصل از بلوغ حرارتی حاصل می‌شوند، عواقب زیست‌محیطی شدیدی چون سمی کردن محیط زندگی جانوران، سرطانزایی و جهش ژنتیکی را به دنبال خواهند داشت (Law and Klungsoyr, 2000).

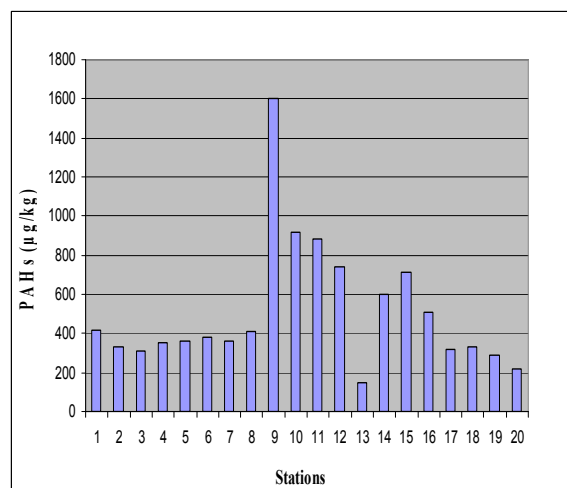
Tolosa و همکاران (۲۰۰۴) در نتیجه مطالعات خود در دریای خزر میزان غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در سواحل آذربایجان را در بازه ۳۳۸ تا ۲۹۸۸ میکروگرم در کیلوگرم، در سواحل ایران در محدوده ۹۴ تا ۱۷۸۹ میکروگرم در کیلوگرم، در سواحل روسیه در بازه ۶ تا ۳۴۵ میکروگرم در کیلوگرم، در سواحل قزاقستان در محدوده ۷ تا ۲۹۴ میکروگرم در کیلوگرم و در سواحل ترکمنستان در محدوده ۷ تا ۲۹۴ میکروگرم در کیلوگرم گزارش کرده‌اند.



نفت‌هایی با منشاء گیاهان عالی خشکی در سواحل ایران و قزاقستان را مورد تأکید قرار داده است. به دلیل عدم حضور غلظت‌های بالا از آلکان‌های نرمال ۱۵، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ کربنه و به‌طور اخص آلکان‌های ۱۷ کربنه، وجود هیدروکربن‌های منشاء گرفته از جلبک‌های دریایی، پلانکتون‌ها و سیانوباکترها در رسوبات این منطقه را می‌توان منتفی دانست. در ارتباط با نسبت هیدروکربن‌های با وزن مولکولی کم به هیدروکربن‌های با وزن مولکولی زیاد نیز می‌توان گفت میزان ناچیز هیدروکربن‌های سبک یا مقادیر پایین نسبت فوق در رسوبات این ناحیه به طور آشکار مبین منشاء غیرنفتی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای است. به اعتقاد Gearing و همکاران (1976) مقادیر ناچیز شاخص فوق در محدوده ۰/۰۷ تا ۰/۳ گویای منشاء احتمالی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای از حیوانات دریایی و گیاهان رده بالا است. مقادیر این نسبت برای آلکان‌های نرمال ۱۲ تا ۳۶ کربنه مورد اندازه‌گیری در نمونه‌های رسوب مورد مطالعه در جدول شماره (۲) نشان داده شده است.

در ارتباط با شاخص نسبت n-C16 نیز مشاهده شده است که نسبت غلظت‌های کل آلکان‌های نرمال موجود در رسوبات به میزان غلظت آلکان نرمالی با ۱۶ اتم کربن، در اکثر مناطق عددی بمراتب بزرگتر از ۵۰ بوده است. این نسبت به طور معنی‌داری در محدوده ۵۲-۱۴۷ تغییر می‌کند و فقط در دو ایستگاه ۱۸ و ۱۶ کمتر از ۵۰ است. نسبت بالای این شاخص (< ۵۰) و فراوانی حضور آلکان‌هایی با ۲۷، ۲۹، و ۳۱ اتم کربن در این رسوبات به طور آشکار گویای وجود نفت‌هایی با منشاء بیولوژیکی در منطقه است. مقدار کمی نسبت فوق و نحوه تغییر آن در ایستگاه‌های مختلف ناحیه مورد مطالعه در شکل شماره (۷) آورده شده است.

برای تعیین منشاء هیدروکربن مشاهده‌ای مقادیر کمی شاخص اولویت کربن (CPI) در ایستگاه‌های مورد بررسی براساس دو تعریف موجود محاسبه شده و در شکل شماره (۸) و جدول شماره (۲) آورده شده است. براساس موارد مورد اشاره در قسمت قبل تغییرات معنی‌دار این شاخص در بازه ۳ تا ۸ مبین منشاء غیرنفتی یا بیولوژیکی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در این ناحیه است. روند مشابه تغییرات این شاخص در ایستگاه‌های متفاوت منطقه مورد مطالعه، مبین الگوی تقریباً یکسان از پخش هیدروکربن‌های با منشاء بیولوژیکی در منطقه است.



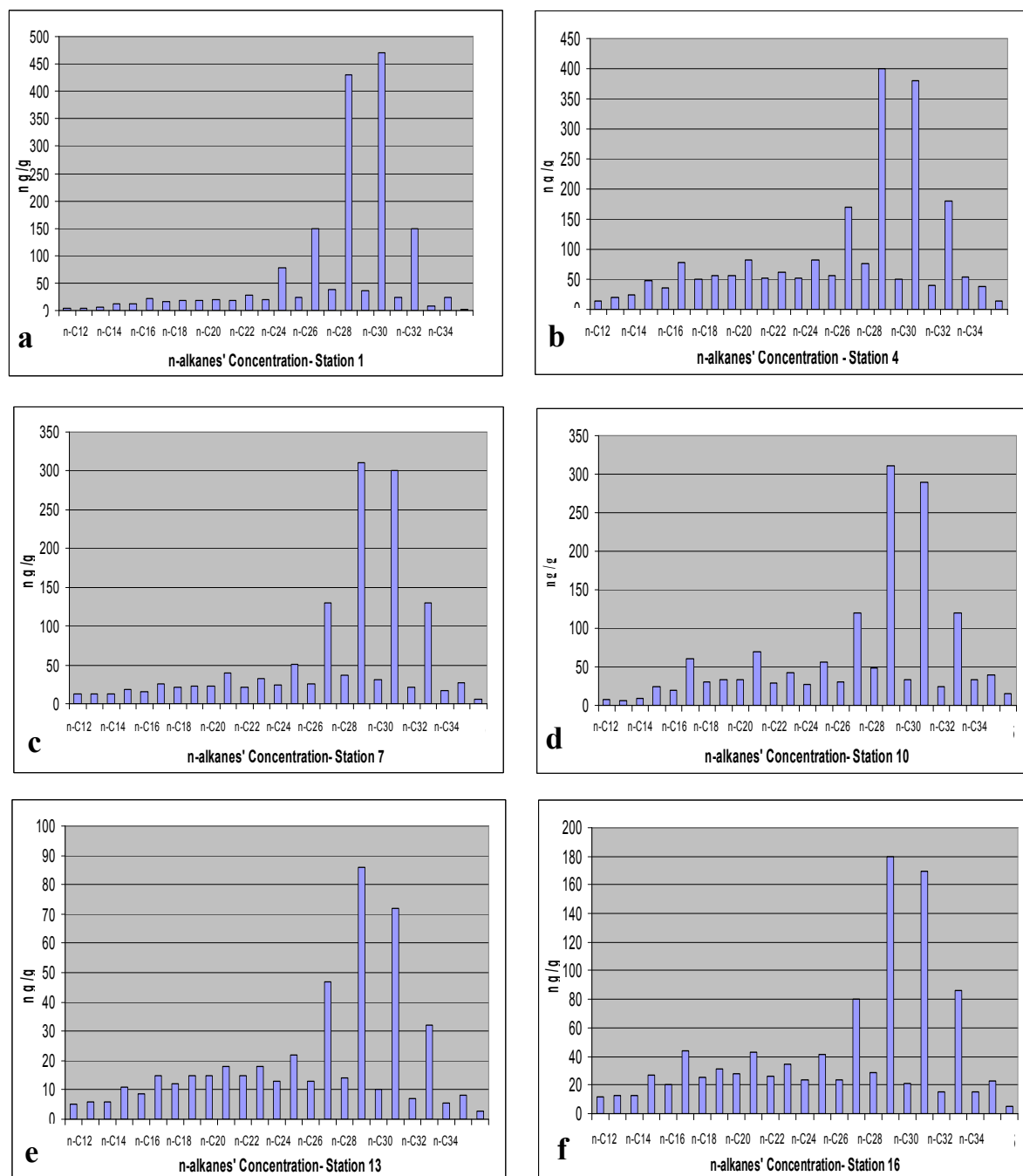
شکل شماره (۵): غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در ایستگاه‌های محدوده مورد مطالعه

#### منشاء و ماهیت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در منطقه

همان‌طور که بیان شده هیدروکربن‌های موجود در رسوبات ممکن است از منشاء نفت‌های فسیلی ناشی از فعالیت‌های انسانی و یا از منشاء فعالیت‌های بیولوژیکی جلبک‌ها، پلانکتون‌ها، باکتری‌ها، حیوانات دریایی و گیاهان آوندی خشکی باشد. در این بخش به منظور تعیین منشاء هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در رسوبات ناحیه مورد مطالعه از طریق توسعه مجموعه‌ای از شاخص‌های موجود نسبت به بررسی وضعیت آلاینده‌های مشاهده‌ای در هر ایستگاه اقدام می‌شود.

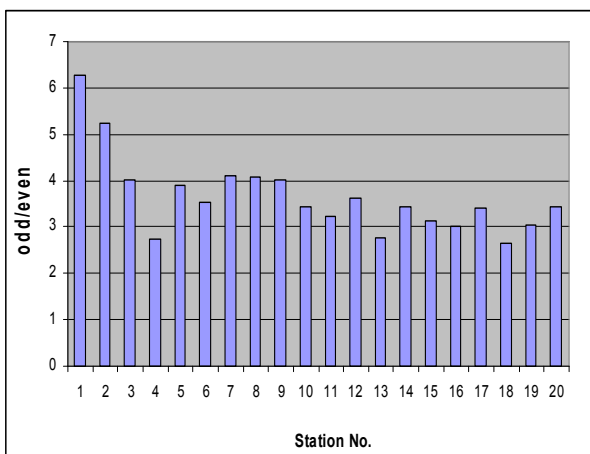
از منظر هیدروکربن‌های غالب، یا آلکان نرمالی با بیشترین غلظت مشاهده شده در هر ناحیه، در ادامه این بخش برای نمونه یکی از گرافهای نشان‌دهنده غلظت آلکان‌های نرمال در هر یک از ۶ ناحیه مورد بررسی در شکل شماره (۶) به‌نمایش گذاشته شده است.

روند تغییرات غلظت آلکان‌ها در عمده ایستگاه‌های نمونه‌برداری باوجود فاصله زیاد این ایستگاه‌ها دارای الگویی مشابه است. مشاهده وضعیت فراوانی آلکان‌های نرمال با تعداد کربن فرد و زوج مبین حضور شاخص آلکان‌های فرد کربن با تعداد کربن ۲۷، ۲۹، ۳۱ و ۳۳ در رسوبات منطقه مورد مطالعه است. با توجه به موارد برشمرده شده در بخش قبل، وجود مقادیر بالا از غلظت این آلکان‌ها بیانگر نفت مشتق شده از واکس‌های تولیدی با گیاهان عالی خشکی است. Tolosa و همکارانش (2004) نیز در مطالعات گسترده خود در دریای خزر غلبه

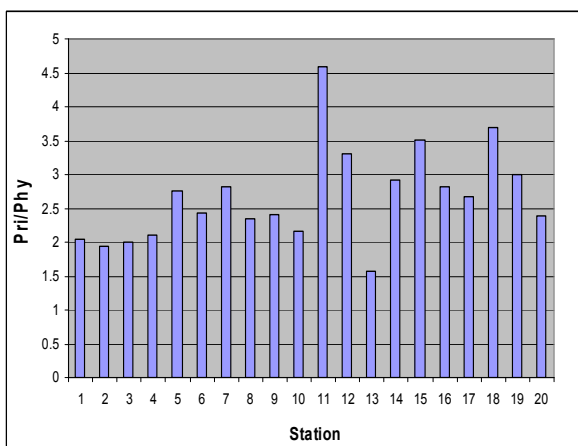


شکل شماره (۶): غلظت آلکان‌های نرمال با تعداد کربن ۱۳ الی ۳۶ (n-C12 تا n-C36) در ایستگاههای نماینده نواحی مورد بررسی (a) ایستگاه ۱ در ناحیه اول، (b) ایستگاه ۴ در ناحیه دوم، (c) ایستگاه ۷ در ناحیه سوم، (d) ایستگاه ۱۰ در ناحیه چهارم، (e) ایستگاه ۱۳ در ناحیه پنجم، (f) ایستگاه ۱۶ در ناحیه ششم

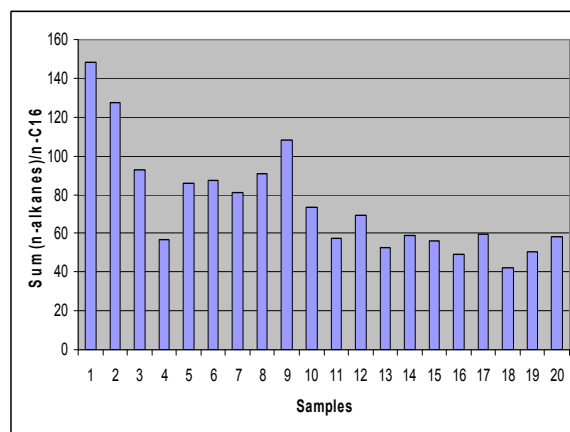
اندازه‌گیری میزان پرستان و فیتان که نشان‌دهنده منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در نمونه رسوب هستند مبین تغییرات نسبت این دو آلکان ایزوپروپنوید (Pri/Phy) در محدوده ۱/۶ تا ۴/۵ است (شکل شماره ۱۰). به‌طور میانگین فراوانی نسبی ۲/۶ برابری پرستان به فیتان در این نمونه‌ها شاخصی دیگر مبنی بر وجود هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیکی در رسوبات است. مقادیر محاسبه شده این نسبت در جدول شماره (۲) آورده شده است.



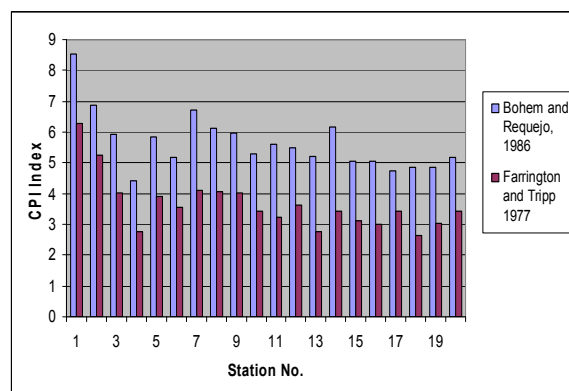
شکل شماره (۹): نسبت غلظت آلکان‌های نرمال فرد کربنه به آلکانهای با تعداد اتم کربن زوج



شکل شماره (۱۰): نسبت غلظت پرستان به فیتان در نمونه رسوبات مورد بررسی



شکل شماره (۷): نسبت غلظت‌های کل آلکان‌های نرمال به میزان غلظت آلکان نرمالی با ۱۶ اتم کربن در ایستگاههای مورد مطالعه



شکل شماره (۸): میزان شاخص CPI براساس دو تعریف مورد اشاره در نمونه رسوبات مورد بررسی

ارزیابی غلظت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای براساس شاخص نسبت آلکان‌های با تعداد اتم کربن فرد به زوج نیز مبین تغییر این نسبت در محدوده ۲/۷ تا ۶/۳ است. مقادیر محاسبه شده از این نسبت برای هر ایستگاه به‌طور مجزا در جدول شماره (۲) آورده شده است. میزان و نحوه تغییرات این شاخص در ایستگاه‌های مختلف ناحیه مورد مطالعه نیز در شکل شماره (۹) ترسیم گشته است. کمیت بالای شاخص فوق و غلظت بالای آلکان‌های نرمال فرد با تعداد کربن بالا بخوبی نشان‌دهنده منشأ بیولوژیکی هیدروکربن‌های مشاهده‌ای از واکنش‌های گیاهی است.

جدول شماره (۲): مقادیر شاخص های محاسبه شده برای آلودگی نفتی به تکنیک ایستگاههای مورد مطالعه

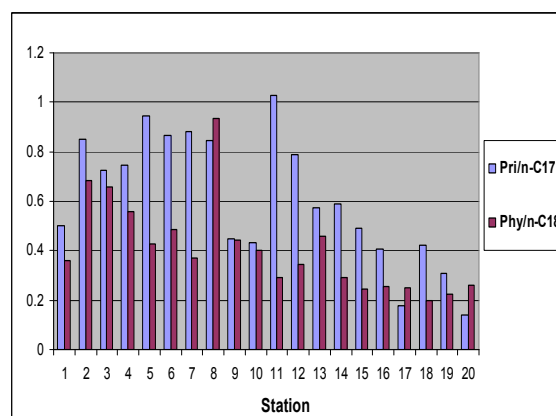
مشخصه	ایستگاههای نمونه برداری																			
	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	۱۹	۲۰
LMV/HMV	۰/۰۶۱	۰/۰۸۱	۰/۱۲۷	۰/۲۱۶	۰/۱۲۴	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۱۷	۰/۱۹۶	۰/۱۵۲	۰/۱۴	۰/۲۱	۰/۲۳	۰/۲۶	۰/۲۷	۰/۲۲	۰/۲۸	۰/۳۱
$\sum n$ - alkane / n-C16	۱۳۷/۹	۱۳۷/۸	۹۲/۸۵	۵۶/۶۶	۸۵/۶۱	۸۷	۸۱/۳	۹۰/۵	۱۰۰	۷۲/۷	۵۷/۶۹	۶۹/۲۳	۳/۵۲	۵۹/۱	۵۶	۴۹	۵۹/۳	۴۲/۵	۵۰/۷	۵۸/۵
CPI (Bohem 1986)	۸/۵۲	۶/۸۶	۵/۹۱	۴/۴۰	۵/۸۵	۵/۱۶	۶/۷۳	۶/۱	۵/۹۵	۵/۳۱	۵/۶۸	۵/۵	۵/۲۲	۶/۱۴	۵/۰۷	۵/۰۵	۴/۷۳	۴/۸۵	۴/۸۶	۵/۱۸
CPI(Farrington 1977)	۶/۲۷	۵/۲۴	۴/۱۰۴	۲/۷۵	۳/۹۰	۲/۵۴	۴/۱۲	۴/۰۸	۴/۰۳	۳/۲۴	۳/۲۴	۳/۶۲	۲/۷۷	۳/۴۵	۳/۱۳	۳/۰۱	۳/۲۲	۳/۶۶	۳/۰۴	۳/۴۲
Odd/Even	۶/۲۸	۵/۲۴	۴/۰۱	۲/۷۵	۳/۹۱	۲/۵۴	۴/۱۲	۴/۰۸	۴/۰۳	۳/۲۴	۳/۲۴	۳/۶۲	۲/۷۷	۳/۴۵	۳/۱۳	۳/۰۱	۳/۲۲	۳/۶۶	۳/۰۴	۳/۴۲
Pri/Phy	۲/۰۳۷	۱/۸۳	۲	۲/۱۰۷	۲/۷۵	۲/۴۴	۲/۸۲	۲/۳۶	۲/۴	۲/۱۷	۴/۵۸	۳/۳	۱/۵۶	۳/۹۱	۳/۵۱	۲/۸۱	۳/۶۷	۳/۶۸	۳	۲/۲۸
Pri/n-C17	۰/۵	۰/۸۵	۰/۲۲۴	۰/۲۴۷	۰/۹۴۳	۰/۸۷	۰/۸۸	۰/۸۵	۰/۴۵	۰/۴۳	۱/۰۲۶	۰/۷۸۶	۰/۵۷	۰/۵۹	۰/۴۹	۰/۴۱	۰/۱۸	۰/۴۲	۰/۳۱	۰/۱۴
Phy/n-C18	۰/۲۶	۰/۶۸	۰/۶۵۷	۰/۵۶	۰/۳۲۹	۰/۴۸	۰/۳۷	۰/۹۳	۰/۴۴	۰/۴	۰/۲۹۳	۰/۳۵	۰/۲۶	۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۲۶	۰/۲۵	۰/۲	۰/۲۲	۰/۲۶
UCM	۲/۴	۱/۴	۱/۱۸	۱/۲	۱/۵	۲/۲	۱/۲/۹	۲/۱	۲/۷	۱/۱	۸/۱	۱/۵	۵/۲	۱۰	۱/۱۳	۷/۴	۵/۱	۴/۱	۴/۱	۶

ملاحظات زیست محیطی مرتبط محسوب شده است. در این میان به دلیل تأثیرات متفاوت هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیک، یا نفت‌های فسیلی در آلوده‌سازی محیط دریا، بررسی ماهیت و منابع ورود این آلاینده‌ها به محیط دریا توجهات ویژه‌ای را در سالهای اخیر به خود جلب کرده است. در مطالعه حاضر بررسی مقایسه‌ای وضعیت جاری غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک در رسوبات منطقه وسیعی از سواحل جنوبی دریاچه خزر انجام گرفته است. با توجه به گسترش مشاهده آلودگی‌های هیدروکربنی، بویژه در سواحل مرکزی و جنوب غربی خزر در مجاورت کشور آذربایجان و مرزهای آبی شمال غربی ایران، در این مطالعه بررسی منشأ هیدروکربن‌های مشاهده شده در سواحل جنوبی و جنوب شرقی خزر در مجاورت استان‌های گلستان و مازندران نیز انجام پذیرفته است. مجموعه مشاهدات انجام گرفته مبین غلظت نسبتاً بالا، اما غیرآلوده هیدروکربن‌های آلیفاتیک در این محدوده بوده است. غلظت‌های مشاهده شده از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای نیز در این ناحیه به‌طور محسوسی بالا و در سطح هشدار مشاهده شده است. در این تحقیق همچنین بررسی مجموعه شاخص‌ها تجربی ارائه شده مبین منشأ بیولوژیک و غیرنفتی آلاینده‌های مشاهده‌ای در رسوبات منطقه است. منشأ بیولوژیک هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در این منطقه بیشتر واکس‌های ناشی از گیاهان آلی خشکی تشخیص داده شده است. این موضوع به‌طور آشکار گویای این حقیقت است که آلاینده‌های نفتی منشأ گرفته از تأسیسات ساحلی و فراساحلی سواحل آذربایجان، باوجود آلودگی سواحل غربی گیلان تاکنون اثرگذاری شاخصی بر رسوبات سواحل مرکزی و شرقی این ناحیه نداشته‌اند و هیدروکربن‌های این ناحیه همچنان دارای منابعی غیر از آلاینده‌های نفتی ورودی است.

نکته قابل توجه روند تقریباً مشابه تغییر شاخص‌های اصلی محاسبه شده در منطقه، باوجود فاصله گاهی چند صد کیلومتری ایستگاههای نمونه‌برداری است. توجه به این نکته نیز ضروری است که بررسی جزئی آلاینده‌های مشاهده‌ای در رسوبات در نهایت سیمایی جامع‌تر از وضعیت و ماهیت آلاینده‌های مشاهده‌ای در منطقه را در اختیار محققان و مهندسان محیط زیست قرار خواهد داد.

این موضوع به‌غیر از تعیین وضعیت آلودگی جاری سیستم، با تعیین منابع احتمالی آلاینده‌های مشاهده‌ای در منطقه، انجام اقدامات کاهش، یا فعالیت‌های مهندسی در منطقه را هدفمندتر و کارا تر خواهد ساخت.

ارزیابی وضعیت شاخص‌های Pristine/n-C17 و Phytane/n-C18 در رسوبات مورد بررسی گویای تغییر این نسبت‌ها در محدوده ۰/۲ تا ۰/۹۴ است. ترسیم این نسبت‌ها بر روی گراف ارائه شده توسط Shanmugam (1985) نشان‌دهنده منشأ بیولوژیک متفاوت هیدروکربن‌های مشاهده‌ای از مواد آلی خشکی، زغال‌های گیاهی تا مواد آلی دریایی است. روند عمومی منشأ غیرنفتی هیدروکربن‌های مشاهداتی در کنار روند غیرمشابه تغییرات این نسبت‌ها در مناطق مختلف ناحیه مورد مطالعه گویای منشأهای احتمالاً غیریکسان و آمیخته کربن آلی در هیدروکربن‌های مشاهده‌ای در این منطقه است. مقادیر محاسبه شده برای نسبت‌های فوق برای هر ایستگاه در شکل شماره (۱۱) و جدول شماره (۲) آورده شده است



شکل شماره (۱۱): نسبت غلظت Pristine/n-C17 و Phytane/n-C18 در نمونه رسوبات مورد بررسی

در ارتباط با غلظت هیدروکربن‌های آلیفاتیک نامحلول (UCM) نیز که گویای وجود، یا عدم وجود ترکیبات نفتی در منطقه هستند، محدوده پایین غلظت مشاهده شده از UCM در بازه ۲/۴ تا ۲۷ میکروگرم در گرم و غلظت بیشتر آلکان‌های فرد کربن با تعداد کربن بالا می‌تواند گویای عدم حضور هیدروکربن‌های نفتی یا غلبه حضور هیدروکربن‌های با منشأ بیولوژیک در منطقه باشد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به نقش تخریبی آلاینده‌های نفتی در تهدید حیات بیولوژیک موجودات ساکن و متأثر از پیکره‌های آبی، بررسی و پایش وضعیت کیفی رسوبات دریاها و اقیانوس‌ها همواره از اهم

**یادداشت‌ها**

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1- Hydrophobic                      |   |
| 2- Biogenic                         | 10- Low molecular weight hydrocarbons(LMW)  |
| 3-Biomarkers                        | 11- High molecular weight hydrocarbons(HMW) |
| 4- Carbon preference indices        | 12- Isoprenoid alkanes                      |
| 5- Polycyclic aromatic hydrocarbons | 13- Unresolved Complex Mixture              |
| 6- Veen Grab Sampler                | 14- Pyrolytic PAHs                          |
| 7- Major hydrocarbon                | 15- Alkylated                               |
| 8- N-alkane                         | 16- Natural and/or diagenetic PAHs          |
| 9-Oily                              | 17- Pyrogenic                               |
|                                     | 18- Combustion                              |

**منابع مورد استفاده**

کاپلین، پ. ۱۳۷۴. وضعیت زیست محیطی دریای خزر در شرایط افزایش سطح آب دریا، ترجمه (جمانی ع، قدرت نما، ق)، مجله آب و توسعه، شماره ۱، سال سوم، ۱۹ صفحه.

مستقیم، ب. ۱۳۸۴. حفظ محیط زیست دریای خزر، راهکارهای دیپلماتیک، انتشارات وزارت امور خارجه، چاپ اول، پاییز

Baumard,P., et al. 1998a. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77–90.

Baumard,P., H.,Budzinski and P.,Garrigues. 1998b. PAHs in Arcachon Bay, France: origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin* 36, 577–586.

Benlahcen,K.T., et al .1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediment. *Marine Pollution Bulletin* 34, 298–305

Boehm,P. and 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, 29-58.

Broman,D., et al.1987. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. *Marine Pollution Bulletin* 18 (7), 380-388

Budzinski,H., et al.1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85–97

Burt,J.S., G.F.,Ebell.1995. Organic pollutants in mussels and sediments of the coastal waters off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30, 723–732

Clark,R.C.Jr. and J.S.,Finley. 1973. Techniques for analysis of paraffin 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, 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
- Cripps, G.C. 1994. Hydrocarbons in the Antarctic marine environment: monitoring and background. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 55, 3-13
- 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., et al. 2008. Assessment of the Oil Pollution Extent in the Offshore Sediments, Abu Dhabi, UAE, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2(3): 617-631
- Gearing, P., et al. 1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1005-1017
- Hong, H., et al. 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen harbor and Victoria harbor. *Marine Pollution Bulletin* 31, 229-236
- Karpinsky, M.G. 1992. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 24, 384-389
- Law, R.J., J., Klungsoyr. 2000. The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal of Environment and Pollution* 13, 262-283
- Lecaros, O.P., P., Alberti and M.S., Astorga. 1991. Hidrocarburos paraf\_õnicos en aguas del Estrecho de Magallanes. *Revista de Biología Marine* 26 (1), 61-74
- Magi, E., et al. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119, 91-98
- Nemirovskaya, I.A. 2004. Hydrocarbons in the Ocean (Snow- Ice-Water-Particulate Matter—Bottom Sediments) (Nauchn. mir, Moscow,) [in Russian].
- Nemirovskaya, I.A., V.F., Brekhovskikh, V.D., Kazmiruk. 2006. Aliphatic and Polyaromatic Hydrocarbons in Bottom Sediments of the Near-Mouth Seaside off the Volga River," *Vodn. Resur.* 33 (3), 300-310
- Nemirovskaya, I.A., V.F., Brekhovskikh. 2008. Origin of Hydrocarbons in the Particulate Matter and Bottom Sediments of the Northern Shelf of the Caspian Sea, *Oceanology*, 48, 1, pp. 43-53
- Readman, J.W. .2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44, 48-62.

- 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
- Shanmugam, G. 1985. Significance of coniferous rain forest and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland basin, Australia. *AAPG Bull.*, 69(8): 1241-1254
- Tolosa, I., et al. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments, *Marine Pollution Bulletin* 48, 44–60
- Venkatesan, M.I., et al. 1980. Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 789–802
- Venkatesan, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments—a review. *Marine Chemistry* 25, 1–27.
- 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.
- Volkman, J.K., et al. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of Total Environment* 112, 203–219
- Waseda, A., H., Nishita. 1998. Geochemical characteristics of terrigenous- and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. *Organic Geochemistry* 28, 27–41
- Wang, Z., et al. 1999. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs. *The 1994 Mobile Burn Study. Environmental Science and Technology* 33, 3100–3109
- Wang, X.C., Y.X., Zhang and R.F., Chen. 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1139–1149.
- Winkels, H.J., et al. 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