محیط شناسی، سال سی و هفتم، شمارهٔ ۶۰، زمستان ۹۰، صفحهٔ ۹۹-۱۰۶

غلظت و منشأ هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات بندر انزلی

ناصر حاجی‌زاده‌ذاکر[*1]، ایرج رحمانی[2]، مونا مقدم،[3] رامین شادی[4]، عزیر عابسی[5]

۱-دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکدهٔ محیط زیست، دانشگاه تهران

۲-استادیار، گروه حمل و نقل و تکنولوژی دریایی، پژوهشکدهٔ حمل و نقل وزارت راه و ترابری Iraj.Rahmani@gmail.com

۳-کارشناس پژوهشی، گروه حمل و نقل و تکنولوژی دریایی، پژوهشکدهٔ حمل و نقل وزارت راه و ترابری mona.maghaddam@yahoo.com

٤-کارشناس ارشد، دفتر ارزیابی اثرات زیست محیطی، سازمان حفاظت محیط زیست raminshadi@yahoo.com

۵- پژوهشگر، فوق دکترا، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، انستیتو تکنولوژی جورجیا، آمریکا Abessi@iust.ac.ir

تاریخ دریافت :۸۹/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش:۹۰/۱۰/۲۸

چکیده

فعالیت‌های بندری از راههای مختلف از جمله تخلیهٔ مواد زائد نفتی کشتی‌ها، تخلیهٔ آب توازن آلوده به مواد نفتی، نشت نفت در زمان بارگیری و تخلیهٔ نفت می‌توانند موجب وقوع لکه نفتی در محیط دریا، آلودگی دریایی و آسیب به محیط زیست دریایی شوند. بندر انزلی در کناره جنوبی دریای خزر از قدیمی‌ترین بنادر ایران است که همواره فعال و از حجم بالای فعالیت کشتیرانی برخوردار بوده است. در این مقاله از طریق نمونه‌برداری و تجزیه‌وتحلیل رسوبات سطحی بستر دریا، وضعیت کیفی منطقهٔ بندر انزلی از نظر آلودگی به هیدروکربن‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رسوب با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد همچنین با استفاده از مجموعه‌ای از شاخص‌های موجود، نسبت به تعیین منشأ ترکیبات آلیفاتیک موجود اقدام شد. غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات سطحی ناحیهٔ مورد مطالعه بین ۷/۶ تا ۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم مشاهده شد که مبین آلودگی کم تا متوسط این رسوبات به هیدروکربن‌های نفتی است. مجموع غلظت ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای در رسوبات ۰/۶۲ تا ۶/۱۲ نانوگرم در گرم مشاهده شد که نشان‌دهندهٔ عدم وجود آلودگی این ترکیبات در نمونه‌های رسوب برداشته شده در منطقهٔ بندر انزلی است. استفاده از شاخص‌های توسعه داده شده مبین حضور ترکیبات هیدروکربنی با منشأ نفتی در کنار حضور هیدروکربن‌هایی با منشأ آلی دریایی (فیتوپلانکتون‌ها و جلبک‌ها) و همچنین خشکی در سطح منطقهٔ مورد مطالعه است.

کلید واژه

محیط زیست دریایی، رسوبات، هیدروکربن‌های نفتی، TPH، PAH

سرآغاز

وقوع هر لکهٔ نفتی همراه با آسیب به محیط زیست دریایی است. با توجه به زمان و مکان، سمیت و غلظت لکه نفتی، قرارگیری در معرض لکهٔ نفتی می‌تواند منجر به مرگ ارگانیزم‌های مختلف و موجب آثار مضر از جمله کاهش تولید مثل، رشد غیرمناسب، مشکل در مکانیزم تغذیه و کاهش قدرت دفاعی در مقابل بیماری‌ها شود (Clark, 2005).

نفت خام حاوی صدها نوع ترکیب مختلف هیدروکربنی است و تاکنون بیش از ۱۷۵ هیدروکربن از نفت جداسازی شده است که از این تعداد ۱۰۸ مورد ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده و بقیهٔ آروماتیک هستند. هیدروکربن‌های آلیفاتیک ترکیبات شاخه‌ای و سادهٔ نفت محسوب شده که برحسب تعداد اتم‌های کربنشان دسته‌بندی می‌شوند. هیدروکربن‌های آروماتیک ترکیباتی حلقوی با ۲ الی ۶ حلقه بنزنی هستند که برحسب تعداد حلقه‌هایشان دسته‌بندی می‌شوند. ترکیبات آروماتیک از مهمترین آلاینده‌های موجود در نفت خام محسوب می‌شوند و اثار مخرب آنها بر سلامت انسان و محیطزیست چشمگیر است و چنانچه وارد زنجیرهٔ غذایی انسان شوند ممکن است موجب بروز انواع بیماری‌ها، سرطان و مشکلات ژنتیکی در انسان شوند. (Clark and Finley, 1973).

هیدروکربن‌های موجود در محیط آب و رسوب یا دارای منشأ طبیعی بوده و یا ناشی از فعالیت‌های انسانی هستند. هیدروکربن‌های با منشأ طبیعی در محیط دریا بر اثر سنتز این ترکیبات توسط

نویسنده مسئول: تلفن: ۰۹۱۲۴۰۲۵۳۰۳ E-Mail: nhzaker@ut.ac.ir

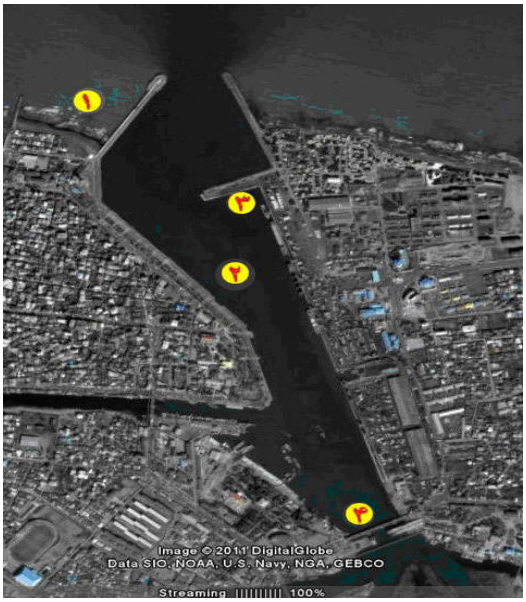
پلانکتون‌ها، گیاهان عالی و آوندی خشکی، باکتری‌ها، جلبک‌ها و سوخت و تجزیه زیست توده‌های جانوری و گیاهی تولید می‌شوند. هیدروکربن‌های نفتی با منشأ فعالیت‌های انسانی بر اثر نشت و ورود نفت خام و ترکیبات فراوری شده آن و یا ورود باقیمانده‌های ناشی از احتراق ناقص نفت وارد محیط می‌شوند. هیدروکربن‌های ناشی از لکه‌های نفتی با ورود به دریا با هیدروکربن‌های زمینه‌ای از پیش موجود در محیط مخلوط می‌شوند بنابراین در مطالعه آلودگی‌های نفتی رسوبات دریایی، علاوه بر تعیین غلظت و پراکندگی انواع هیدروکربن‌ها در محیط رسوبی، تشخیص و تفکیک منشأ هیدروکربن‌های مشاهده‌ای نیز ضروری است. در مطالعات آلودگی نفتی با تفکیک هیدروکربن‌های طبیعی و زمینه‌ای از هیدروکربن‌های با منشأ نفت‌های فسیلی امکان مطالعه منبع و نوع آلاینده‌های ورودی به رسوبات فراهم می‌شود (Commendatore, et al., 2000). به منظور تعیین نوع مواد آلی پایه تشکیل‌دهندهٔ هیدروکربن‌ها و سطح تجزیه زیستی و تخریب مولکولی لکه‌های نفتی، تاکنون مجموعه‌ای وسیع از نشانگرهای زیستی یا بیومارکرها توسعه داده شده‌اند. نشانگرهای زیستی، فسیل‌های مولکولی پیچیده‌ای هستند که از ارگانیسم‌های زنده مشتق می‌شوند و ساختمان شیمیایی اصلی آنها در طول مسیر تحول مادهٔ آلی به نفت یا اصلاً تغییر نکرده یا تغییرات اندکی دارد. محدودهٔ فراوانی هر یک از این ترکیبات و نسبت این بیومارک‌ها به یکدیگر وضعیت لکه نفتی از نظر سطح تجزیهٔ بیولوژیکی و منبع و منشأ هیدروکربن مشاهده شده در محیط را نشان خواهد داد (Tolosa, et al., 2004).

دریای خزر در معرض آلودگی‌های نفتی شدید ناشی از استخراج و حمل نفت است و در این رابطه بویژه مناطق حساس ساحلی در معرض آسیب هستند. با وجود این تحقیقات انجام شده در رابطه با آلودگی نفتی در دریای خزر محدود است. (Winkels, et al., 1998) اقدام به تحقیق بر روی میزان غلظت شش نوع PAH[1] در رسوبات رودخانه ولگا کردند.

نتایج تحقیقات نشان دهندهٔ میزان کم آلودگی در رسوبات دلتای ولگاست (۰/ ۰۴ ppm). همچنین تحقیقات انجام شده درمورد هیدروکربن‌های نفتی در شمال شرق دریای خزر سطوح آلودگی نسبتاً کمی را در رسوبات این منطقه نشان داد (Moore, et al., 2003). نتایج تحقیق تولوسا و همکاران (Tolosa, et al., 2004) نشان داد رسوبات قسمت شمالی دریای خزر از نظر آلودگی به کل هیدروکربن‌های نفتی(TPH[2])، غیرآلوده به شمار می‌آیند. این نتایج همچنین نشان داد که غلظت کل آلکان‌های نرمال در رسوبات شمال دریای خزر کمتر از ۱ ppm وزن خشک و در منطقه جنوبی دریای خزر، بین ۰/۵µg /g تا ۱۷ µg /g متغیر است و کمترین غلظت‌ها در این منطقه مربوط به ایران است. مطالعات همچنین مشخص کرد که ۹۵ – ۴۵ ٪ از PAH های دریای خزر از نفت ناشی می‌شوند و ۶۰ – ۵۰ ٪ آنها منشأ احتراقی دارند و PAH های طبیعی حاصل از فعالیت‌های بیولوژیکی، تنها در محدودهٔ کوچکی از مناطق، که تحت تأثیر رودخانه‌های ایران هستند، دارای اهمیت هستند.

در سواحل ایران با وجود آنکه در حال حاضر فعالیت استخراج نفت وجود ندارد ولی فعالیت‌های واردات مواد نفتی در دو دههٔ اخیر در این مناطق در دست انجام بوده است (سایت PMO) و این سواحل بویژه در مناطق بندری در معرض آلودگی نفتی ناشی از نشت نفت در پایانه‌های نفتی و نیز تخلیهٔ غیر مجاز مواد زائد نفتی شناورهای مختلف بوده‌اند.

بندر انزلی در بخش غربی سواحل جنوبی دریای خزر قدیمی‌ترین بندر ایران در این دریا بوده و بیش از ۱۲۰ سال از عمر آن می‌گذرد. این بندر در باریکه بین تالاب انزلی و دریای خزر قرار گرفته و دارای دو بازوی موج شکن سنگی است که حوضچهٔ بندر را تشکیل می‌دهند (شکل شمارهٔ ۱).



شکل شمارهٔ (۱):موقعیت ایستگاههای نمونه برداری در بندر انزلی (49°, 28’ E; 37°, 28’ N)

بندر انزلی بیشتر تجاری بوده ولی در این بندر فعالیت شیلاتی نیز انجام و بخش شرقی حوضچه بندر به فعالیت‌های بندری ماهیگیری اختصاص یافته است. فعالیت‌های تجاری در بندر انزلی از طریق ۱۰ اسکله تجاری این بندر انجام می‌شود که یکی از این اسکله‌ها دو منظوره (نفتی – کارگو ، تخلیه گازوییل و در مواردی بنزین) و بقیه جنرال کارگو و متفرقه هستند (سایت PMO).

بندر انزلی همواره فعال بوده و درحال حاضر فعال ترین بندر ایران در دریای خزر است. فعالیت‌های تجاری بندر بیشتر واردات کالاهای غیرنفتی بوده ولی واردات گازوییل و بنزین در سالهای اخیر در این بندر درحال انجام بوده است.

مجاورت این بندر با یکی از مهمترین تالاب‌های کشور یعنی تالاب انزلی بررسی‌های محیط زیستی این بندر را از اهمیت ویژه برخوردار کرده است (سایت PMO). در این مقاله با استفاده از نتایج آنالیز رسوبات نمونه‌برداری شده از محدودهٔ بندر انزلی، وضعیت آلودگی محدودهٔ این بندر به انواع هیدروکربن‌های نفتی و همچنین منشأ ترکیبات هیدروکربنی مشاهده شده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند.

مواد و روشها

نمونه‌برداری از رسوبات محوطه بندر انزلی در آذر ماه ۱۳۸۷ در ۳ ایستگاه در داخل بندر انزلی و یک ایستگاه به‌عنوان ایستگاه شاهد در خارج از این بندر انجام گرفت (شکل شمارهٔ ۱ و جدول شمارهٔ ۱). ایستگاه شمارهٔ ۱ به‌عنوان ایستگاه شاهد و برای مقایسهٔ شرایط داخل و خارج از بندر انتخاب شد. نتایج تحقیقات انجام شده در مورد هیدرودینامیک جریانات دریایی و امواج در مناطق ساحلی جنوب دریای خزر نشان‌دهندهٔ جهت این جریانات از غرب به شرق هستند (Zaker, et al., 2011; Golshani, et al., 2005).

جدول شمارهٔ (۱):موقعیت ایستگاههای نمونه برداری

شماره ایستگاه	مختصات جغرافیایی		موقعیت
	عرض شمالی	طول شرقی	
۱	۳۷ ۲۸ ۵۵	۴۹ ۲۷ ۲۱	خارج از حوضچه بندر
۲	۳۷ ۲۸ ۳۲	۴۹ ۲۷ ۴۲	وسط حوضچه بندر
۳	۳۷ ۲۸ ۴۰	۴۹ ۲۷ ۵۰	مجاور اسکله شمارهٔ ۱۰
۴	۳۷ ۲۷ ۵۷	۴۹ ۲۸ ۰۳	ورودی تالاب انزلی به حوضچه

بنابراین ایستگاه شمارهٔ ۱ در مسیر غالب ورود آلاینده‌های بندر به دریا نیست.

ایستگاه شمارهٔ ۲ در وسط حوضچه بندر به‌عنوان شاخص کلی محوطه حوضچه بندر،

ایستگاه شمارهٔ ۳ در مجاورت اسکله شماره ۱۰ که پایانه نفتی بندر است به‌عنوان یکی از مناطقی که در معرض شدیدترین آلودگی نفتی است و

ایستگاه شمارهٔ ۴ در ورودی تالاب به بندر در محلی که خارج از محدوده لایروبی بندر است و بیشتر تحت تأثیر آلاینده‌های ورودی به بندر از طریق تالاب است، انتخاب شدند.

در هر ایستگاه یک نمونه رسوب و در مجموع ۴ نمونه رسوب از بندر انزلی و خارج از آن برداشت و برای آنالیز به آزمایشگاه انتقال یافت. برای نمونه‌برداری از رسوبات سطحی بستر به منظور اندازه‌گیری هیدروکربن‌های موجود، از روش شمارهٔ ۲۰ استاندارد UNEP/IOC/IAEA استفاده شد.

در فرایند نمونه‌برداری حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ گرم نمونه رسوب مرطوب از رسوبات سطحی با عمق حداکثرcm ۵ به‌وسیله نمونه‌بردار استاندارد Veen Grab Sampler با سطح مقطع cm ۲۵×۲۵ برداشت شده و در شیشه بوروسیلیکات شست‌وشو شده با ماده شوینده، آب داغ محلول استن و آب مقطر با درب پلی اتیلنی ریخته شد. نمونه‌های برداشت شده برای انتقال به آزمایشگاه و قرائت هیدروکربن‌های موجود با استفاده از روش استاندارد (USEPA-SW-846) بسته بندی و مورد محافظت قرار گرفتند.

برای استخراج و آماده‌سازی هیدروکربن‌های نفتی از فاز رسوب از روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA-SW-846#3540C) با عنوان روش SOXHLET استفاده شد. در این روش اندازه‌گیری غلظت هیدروکربن‌های نفتی بر روی رسوبات ریزدانه عبوری از الک ۶۳ میکرون (۶۳>) انجام می‌شود.

به منظور تعیین غلظت اجزای هیدروکربنی موجود در رسوبات اعم از ترکیبات آلیفاتیک و آروماتیک، از دستگاه کروماتوگرافی گازی از نوع آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (GC-FID) نوع VARRIAN استفاده شد.

با استفاده از این دستگاه علاوه بر تعیین غلظت کل هیدروکربن‌های موجود در رسوبات (TPH)، غلظت هر یک از آلکان‌های نرمال با تعداد کربن‌های مختلف (n-C10, n-C35) و فراوانی هر یک از ترکیبات PAHs تعیین و اندازه گیری شدند.

بحث و نتیجه‌گیری

غلظت و پراکندگی TPH در رسوبات سطحی بندر انزلی

شکل شمارهٔ (۲) نشان دهندهٔ میزان غلظت TPH در نمونه‌های رسوبات سطحی برداشته شده از محدوده بندر انزلی است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان غلظت TPH بین ۷/۶ تا ۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم تغییر کرده است.

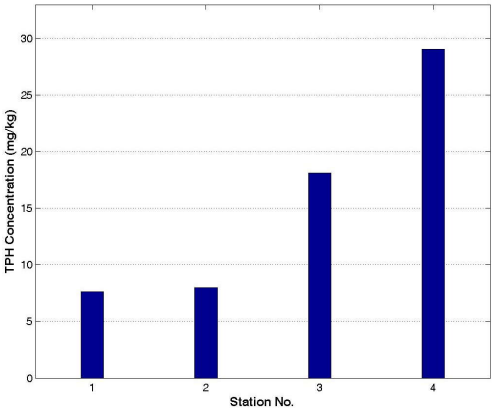
بیشترین میزان غلظت TPH مربوط به ایستگاه شمارهٔ ۴ است. این ایستگاه در محل ورودی تالاب انزلی به حوضچه بندر قرار دارد. بندر انزلی در محل حوضچهٔ بندر به‌صورت دوره‌ای لایروبی و مواد لایروبی به خارج از بندر منتقل می‌شوند.

انجام لایروبی بر روی میزان غلظت مواد هیدروکربنی در رسوبات کف اثر گذاشته و موجب کاهش غلظت این مواد در محل‌های لایروبی شده می‌شود. ایستگاه شمارهٔ ۴ در محدوده خارج از منطقهٔ لایروبی بندر قرار داشته و این موضوع می‌تواند دلیل بیشتر بودن غلظت مواد هیدروکربنی در این ایستگاه نسبت به سایر نقاط اندازه‌گیری شده در داخل بندر باشد.

ایستگاه شمارهٔ ۳ در کنار اسکله شمارهٔ ۱۰، که دارای کاربری تخلیه مواد واردات گازوییل و بنزین است، قرار داشته و دارای میزان غلظت TPH برابر با ۱۸ میلی‌گرم در کیلوگرم است. میزان TPH در ایستگاه ۳ کمتر از ایستگاه ۴ ولی به‌طور چشمگیری از میزان غلظت TPH در ایستگاه شمارهٔ ۲ واقع در میانه حوضچه (۸ میلی‌گرم در کیلوگرم) بیشتر است که علت این موضوع قرارگیری ایستگاه ۳ در کنار اسکلهٔ نفتی و نشت مواد نفتی در این اسکله است.

در ایستگاه شمارهٔ یک شاهد (خارج از بندر)، میزان TPH در رسوب برابر با ۷/۶ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. این مقدار تقریبا برابر با میزان TPH در ایستگاه ۲ در وسط حوضچهٔ بندر است. ولی لازم است توجه کرد که ایستگاه شمارهٔ ۲ مرتب در معرض لایروبی بوده و این موضوع در کاهش غلظت مواد هیدروکربن‌های نفتی در رسوبات این ایستگاه تأثیر اساسی دارد. به‌عبارت دیگر اگر لایروبی در ایستگاه ۲ انجام نمی‌شد میزان TPH در این ایستگاه بیشتر از ایستگاه شاهد در خارج از بندر مشاهده می‌شد.

Commendatore و Esteves در سال ۲۰۰۷ با استفاده از مطالعات خود، مناطق ساحلی را به لحاظ غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی TPH به سه دسته با غلظت کم (≤۱۰ mg/kg)، کم تا متوسط (۱۰۰-۱۰ mg/kg) و متوسط تا زیاد (۱۰۰۰-۱۰۰ mg/kg) تقسیم بندی کردند.



شکل شمارهٔ (۲): غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی TPH در نمونه‌های رسوب ایستگاههای بندر انزلی

Readman و همکاران در سال۱۹۹۶ در مطالعات خود شاخص آلودگی رسوبات به هیدروکربن‌ها را TPH بیشتر از ۱۰۰ mg/kg عنوان کرده‌اند.

Tolosa و همکاران در سال ۲۰۰۴ براساس مطالعات Volkman و همکاران (۱۹۹۲) غلظت‌های TPH بیشتر از ۵۰۰ mg/kg را به عنوان آلودگی شدید رسوبات و غلظت‌های TPH کمتر از ۱۰ mg/kg را شاخص رسوبات غیرآلوده عنوان کرده‌اند.

با توجه به معیارهای فوق و میزان غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی در بندر انزلی (TPH ۷/۶ تا ۲۹ میلی‌گرم در کیلوگرم)، وضعیت کیفی رسوبات محدوده داخلی بندر انزلی به لحاظ آلودگی نفتی را می‌توان با آلودگی کم تا متوسط ارزیابی کرد.

غلظت و پراکندگی PAHs در رسوبات سطحی بندر انزلی

تعداد ۹ ترکیب آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در رسوبات محدوده مورد مطالعه مورد شناسایی و اندازه‌گیری قرار گرفته‌اند. مجموع غلظت این ترکیبات در ایستگاههای نمونه‌برداری در محدودهٔ ۰/۶۲ تا ۶/۱۲ نانوگرم در گرم در تغییر است.

در میان ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای مشاهده شده در منطقه، ترکیباتAcenaphthylene ، florene، Phenanthrene، Anthracene، Feloranthene، Benzo(b) Benzo(k) و dibenzo ، Benzo (g,h,i) Perylene، Feloranthene indeno اصلی‌ترین ترکیبات محسوب می‌شوند.

در نمونه‌های ایستگاههای ۳ و ۴ کلیهٔ ترکیبات فوق وجود دارند. میزان کل غلظت ترکیبات آروماتیک‌ها در ایستگاه ۳، ng/g ۶/۱۲ و در ایستگاه ۴ برابر با ng/g ۵/۴۱ نانوگرم در گرم است. در

ایستگاه ۲ آروماتیک‌های Phenanthrene و Benzo (a) Perylene مشاهده شده‌اند و میزان کل غلظت آنها ۲/۹۷ ng/g است. در ایستگاه ۱ آروماتیک‌های Anthracene و Benzo (a) Perylene مشاهده شده‌اند و میزان کل غلظت آنها ۰/۶۲ ng/g است.

براساس رهنمود کیفیت رسوب NOAA غلظت ترکیبات $\sum PAHs$ بیش از مقدار ng/g ۴۰۰۰ وزن خشک بیانگر آلودگی شدید و وضعیت سمی محیط رسوبی است در حالی‌که مقادیر کمتر از ng/g ۱۰۰ مبین عدم آلودگی منطقه به ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای است (Long, et al., 1995).

Baumard و همکاران (1998a) برای طبقه‌بندی وضعیت آلودگی رسوبات به ترکیبات PAHs ، نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰–۱۰۰۰ng/g را در دسته رسوباتی با آلودگی متوسط دسته بندی کرده و رسوباتی با غلظت بیشتر از ng/g ۵۰۰۰ را در دسته رسوبات بسیار آلوده قرار داده‌اند.

Notar و همکاران (2001) محدوده غلظت PAHs بین ng/g ۲۵۰–۵۰۰ را شاخص آلودگی کم تا متوسط رسوبات و نمونه‌هایی با غلظت PAHs بیشتر از ng/g ۵۰۰ (Total PAH>500 ng/g) را نشان‌دهندهٔ رسوبات آلوده عنوان کرده‌اند.مقایسهٔ غلظت کل ترکیبات حلقوی (∑12PAH) در رسوبات منطقهٔ مورد مطالعه با معیارهای فوق نشان می‌دهد که غلظت ترکیبات حلقوی نفتی در محدودهٔ بندر انزلی بسیار ناچیز بوده و به این لحاظ آلودگی در این رسوبات مشاهده نشده است.

منشأ هیدروکربن‌های آلیفاتیک (AHC[4]) مشاهده‌ای در رسوبات ساحلی بندر انزلی

به منظور تعیین منشأ طبیعی و یا منشأ ناشی از فعالیت‌های انسانی هیدروکربن‌های آلیفاتیک مشاهده شده در رسوبات و با توجه به نوع و ماهیت ترکیبات موجود، تاکنون معیارها و شاخص‌های متعددی در این زمینه ایجاد شده‌اند.

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

فراوانی نسبی آلکان‌های نرمال با تعداد کربن‌های متفاوت یا غالب بودن حضور یک آلکان مشخص در رسوبات می‌تواند شاخص حضور نوع خاصی از هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های رسوبی باشد. در این رابطه حضور شاخص آلکان نرمال ۱۸ کربنه (n-C18) در نمونه‌های رسوبی نشان دهندهٔ منشأ نفتی هیدروکربن‌های مشاهده شده است (Clark and Finley, 1973).

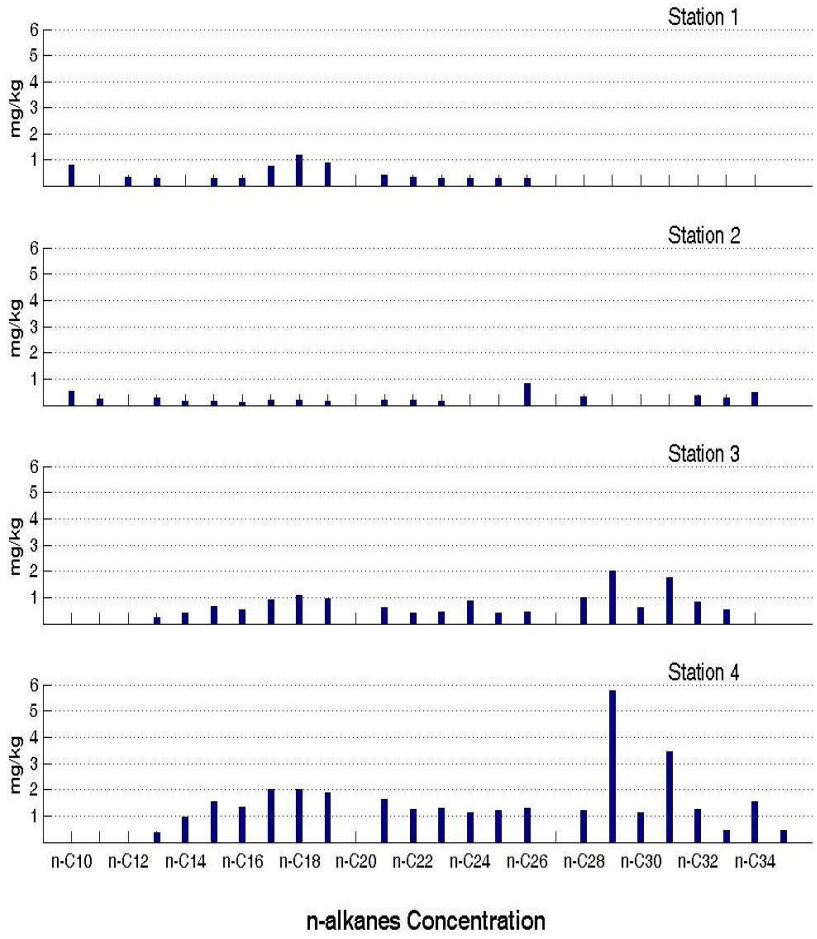
آلکان‌های نرمال فرد کربنه با تعداد اتم کربن پایین مانند آلکان نرمال ۱۷ کربنه (n-C17) به عنوان شاخص حضور هیدروکربن‌های فیتوپلانکتونی[3] شناخته شده‌اند (Tolosa, et al., 2004). آلکان‌های نرمال با تعداد فرد کربن ۲۷، ۲۹ و ۳۱ (n-C31, n-C29, n-C27) شاخص حضور واکس‌های گیاهی با منشأ گیاهان عالی خشکی عنوان شده‌اند (Tulloch, 1976).

هیدروکربن‌هایی با منشأ دریایی اعم از هیدروکربن‌هایی با منشأ جلبک‌های ریز مقیاس (میکرو) و درشت مقیاس (ماکرو) در رسوبات با غلظت نسبتاً بالای ترکیبات ۱۵، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ کربنه (n-C15, n-C17, n-C19, n-C21) مشخص می‌شوند (Colombo, et al., 1989).

Colombo و همکاران (۱۹۸۹) حضور آلکان‌های نرمال ۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۹ و ۳۱ کربنه (n-C23, n-C25, n-C27, n-C29, n-C31) را شاخص حضور هیدروکربن‌هایی با منشأ گیاهان آوندی خشکی عنوان کرده‌اند.

Tolosa و همکاران (۲۰۰۹) نیز آلکان‌های نرمال ۳۱ و ۳۳ کربنه (n-C31, n-C33) را به عنوان شاخص حضور هیدورکربن‌هایی با منشأ گیاهان خشکی‌زی و گیاهان مردابی در محیط‌های رسوبی عنوان کرده‌اند.

در شکل شمارهٔ ۳ پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال با تعداد اتم کربن متفاوت در ایستگاههای محدودهٔ مورد مطالعه ارائه شده‌اند. همان‌گونه که در پروفیل‌های فوق مشاهده می‌شود در ایستگاه یک در کل غلظت ترکیبات کم است ولی وجود آلکان نرمال ۱۸ که در بین ترکیبات بیشترین میزان را دارد، نشان دهندهٔ وجود هیدروکربن‌های نفتی است. در این ایستگاه تقریباً نیمی از ترکیبات را هیدروکربن‌های نفتی و نیمی دیگر را ترکیبات دریایی تشکیل می‌دهند و همچنین از ترکیبات با منشأ خشکی نیز آلکان‌های نرمال ۲۳ و ۲۵ به مقدار کم وجود دارند. این ایستگاه خارج از مسیر تالاب انزلی و در خارج از موج شکن قرار گرفته است و به این لحاظ نبود ترکیبات با منشأ خشکی زیاد و همچنین ترکیبات با کربن های خشکی بالای بیش از ۲۵ در آن قابل توجیه است. همچنین در این ایستگاه ترکیبات دریایی بین ترکیبات فیتوپلانکتونی و جلبکی توزیع شده است و هیچ ترکیب هیدروکربنی با تعداد کربن بیش از ۲۶ در آن مشاهده نمی‌شود.



شکل شماره (۳): پروفیل غلظت آلکان‌های نرمال در ایستگاههای محدودهٔ مورد مطالعه

در ایستگاه ۲ به‌طورکلی غلظت همه ترکیبات بسیار کم است که ناشی از لایروبی در محل این ایستگاه و فاصله آن از مناطق حاد آلودگی در بندر است. ترکیبات با منشأ نفتی، دریایی و اندکی نیز خشکی در نتایج این ایستگاه دیده می‌شوند. برخلاف ایستگاه یک آلکان‌های ۲۸، ۳۲، ۳۴ مشاهده می‌شود و حدود ۵۰٪ ترکیبات را شامل می‌شوند. آلکان‌های دریایی ۱۵ تا ۲۱ نیز مشاهده می‌شوند ولی همگی بسیار کم و در سطح یکسان هستند. همچنین آلکان‌های ۲۳ و ۳۳ با منشأ خشکی به میزان بسیار کم دیده می‌شوند. ایستگاه ۳ در مجاورت اسکله‌های نفتی قرار داشته و غلظت ترکیبات هیدروکربن‌ها در این ایستگاه در مقایسه با ایستگاه ۲ به مراتب بیشتر است. غلظت آلکان‌های ۱۸ و ۱۶ نشان‌دهندهٔ آلودگی کم نفتی هستند. انواع سایر ترکیبات وجود دارند و ترکیبی از انواع هیدروکربن‌های نفتی و دریایی و خشکی در آن دیده می‌شود. حضور مشهود آلکان‌های ۱۵تا۲۱ نشان‌دهندهٔ هیدروکربن‌های دریایی است. حضور آلکان‌های ۲۳ تا ۳۳ و به‌خصوص آلکان‌های ۲۹ و ۳۱ بسیار زیاد و این دو ترکیب اخیر هر کدام با غلظت حدود ۲ mg/kg نشان‌دهندهٔ حضور واکس‌های گیاهی با منشأ خشکی هستند.

ایستگاه ۴ قرار گرفته در ناحیه خارج از محدودهٔ لایروبی بندر انزلی دارای بیشترین غلظت ترکیبات هیدروکربنی در رسوبات است. آلکان ۱۸ در این ایستگاه با غلظت حدود ۲ mg/kg از همه ایستگاهها بیشتر و نشان دهندهٔ حضور هیدروکربن‌های نفتی است. همچنین حضور آلکان ۱۷ با غلظت حدود ۲ mg/kg نشان دهنده آلکان با منشا فیتوپلانکتونی و حضور سایر ترکیبات آلکانی ۱۵-۱۷ نشان دهندهٔ وجود هیدروکربن‌های با منشأ گیاهی دریایی در این ایستگاه است. قرارگیری این ایستگاه در مدخل ورودی تالاب انزلی همراه با درصد بالای ترکیبات هیدروکربنی با منشا گیاهان خشکی است که در این رابطه حضور آلکان ۲۹ با غلظت ۶ mg/kg و آلکان

۳۱ با غلظت mg/kg ۳/۳ که نشان دهندهٔ واکس‌های گیاهی هستند بسیار شاخص است. آلکان‌های ۲۳ و ۲۵ سایر آلکان‌های با منشا خشکی مشاهده شده در رسوبات این ایستگاه هستند. نسبت آلکان‌هایی با وزن مولکولی کم ($\sum n-C_{12-20}$) به آلکان‌هایی با وزن مولکولی زیاد ($\sum n-C_{20-36}$) (LMW/HMW) در باقیمانده نفتی موجود در رسوبات نیز به عنوان شاخصی دیگر جهت تعیین منشأ هیدورکربن‌های موجود در رسوبات دریایی، توسط Colombo و همکاران (۱۹۸۹) پیشنهاد شده است. مقادیر نزدیک به یک برای این شاخص بیانگر منشأ نفتی، فیتوپلانکتونی و یا جلبکی ترکیبات هیدروکربنی مشاهده شده است در صورتی‌که مقادیر کمتر از یک شاخص وجود نفت‌هایی با منشأ گیاهان عالی، حیوانی، باکتریایی و تبدیلات رسوبی این مواد زیستی است. این مقدار برای ایستگاه یک خارج از موج شکن که در معرض تخلیه‌های تالاب انزلی نیست برابر با ۲/۴ و برای ایستگاههای داخل موج شکن در معرض خروجی‌های تالاب انزلی برای ایستگاههای ۲ و ۳ برابر با ۰/۵ و برای ایستگاه ۴ برابر با ۰/۲۵است که نشان دهنده وجود نفت‌های با منشأ گیاهان عالی، حیوانی، باکتریایی و تبدیلات رسوبی مواد زیستی است.

بنابراین وضعیت عمومی هیدروکربن‌های مشاهده شده در رسوبات بندر انزلی با استفاده از شاخص‌های ایجاد شده بیانگر وجود منشأ غیر طبیعی و همچنین طبیعی (دریایی و خشکی) این هیدروکربن‌ها است. بخصوص در مناطق لایروبی نشده مجاور تالاب انزلی که تحت اثر ورودی های این تالاب هستند، حضور هیدروکربن‌های بیولوژیکی با منشأ خشکی قابل توجه است.

جمع بندی

با استفاده از آنالیز هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های سطحی از رسوبات بندر انزلی و از طریق بررسی مقایسه‌ای این غلظت‌ها با رهنمودها و استانداردهای موجود، وضعیت آلودگی رسوبات این منطقه به هیدروکربن‌های نفتی کل (TPH) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات بر مبنای غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی TPH نشان دهنده آلودگی کم تا متوسط نفتی در رسوبات مورد مطالعه است. در داخل محوطه حوضچه بندر و در محدوده میانی این حوضچه غلظت هیدروکربن‌های نفتی به میزان کم مشاهده شد که به نظر می‌رسد ناشی از لایروبی در این منطقه است. غلظت هیدروکربن‌های نفتی درمجاورت اسکله‌های نفتی نسبت به میانه حوضچه بندر تحت تأثیر نشت‌های ناشی از تخلیه مواد نفتی افزایش نشان داده و در منطقهٔ ورودی بندر در مجاورت تالاب انزلی که خارج از محدودهٔ لایروبی است بیشترین میزان غلظت TPH مشاهده شد. مقادیر غلظت ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) مشاهده شده در رسوبات مورد مطالعه بسیار کم مشاهده شد. استفاده از شاخص‌های مرتبط نشان داد که هیدروکربن‌های مشاهده شده در رسوبات مورد مطالعه علاوه بر منشأ نفتی دارای منشأ طبیعی فیتوپلانکتونی و جلبکی هستند و به‌خصوص در منطقه مجاور تالاب انزلی درصد چشمگیری از هیدروکربن‌های با منشأ گیاهان خشکی مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت مالی پژوهشکدهٔ حمل و نقل وزارت راه و ترابری انجام شده است که بدین وسیله از آن پژوهشکده و اساتید و کارشناسان گروه حمل و نقل دریایی قدردانی به‌عمل می‌آید.

یادداشت‌ها

1-Polyaromatic hydrocarbons
2-Total petroleum hydrocarbons
3- Phytoplanktonic sources
4- Aliphatic hydrocarbons

منابع مورد استفاده

Baumard,P., H.,Budzinski, P.,Garrigues .1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. Environmental toxicology and chemistry 17, 765–776.

Commendatore,M.G., J.L.,Esteves, 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., J.L., Esteves .2007. An Assessment of Oil Pollution in the Coastal Zone of Patagonia, Argentina. Environmental Management 40, 814-821.

Clark,R.B.2005. Marine Pollution, book, Fifth edition, Oxford University Press.

Clark,R.C., 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.

Golshani,A., et al .2005. Wave hindcast study of the Caspian Sea. Journal of Marine Engineering, Vol.1, No.2, pp.19-25.

Long, E.R., et al .1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19, 18–97.

Moore,M.J., et al .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.

Notar, M., H.,Leskovsek, J.,Faganel .2001 Composition, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea, Marine Pollution Bulletin Vol. 42, No. 1, pp. 36-44.

PMO site, http://www.pmo.ir/

Readman,J.W., et al .1996. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war-related oil spills. Marine Pollution Bulletin 32, 493–498.

Tolosa,I., et al .2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. Marine Pollution Bulletin 48, 44–60.

Tolosa,I., M.,Mesa-Albernas, C.M.,Alonso-Hernandez .2009. Inputs and Sources of Hydrocarbons in Sediments from Cienfuegos Bay, Cuba. Marine Pollution Bulletin, in Press.

Tulloch,A.P. 1976. Chemistry of waxes of higher plants. In: Kolattukudy, P.E._Ed., Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam, pp. 236.

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

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.

Zaker,N.H., et al .2011. Currents on the Southern Continental Shelf of the Caspian Sea off Babolsar, Mazandaran, Iran. Journal of Coastal Research, SI 64, 1989-1997.